

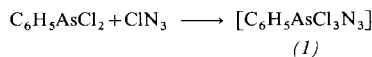
Chinonkathoden in wäßrigem Elektrolyten können mit Luft regeneriert werden. Normalerweise wird Hydrochinon nicht durch Sauerstoff oxidiert, aber in Kontakt mit katalytisch aktiver Kohle ließ sich die Kapazität von Chloranil und Durochinon nach der Entladung in verdünnter Schwefelsäure oder Ammoniumchloridlösung quantitativ wiedergewinnen, wenn durch Verwendung einer hydrophoben Elektrode Luftzutritt ermöglicht wurde^[8]. Da die aktive Masse hydrophil war, spielte sich die Oxidation des Hydrochinons nach einem elektrochemischen Mechanismus ab. Beim Redoxpotential des Chinons wird an derselben Elektrode der Sauerstoff kathodisch reduziert und das Hydrochinon gleichzeitig anodisch oxidiert. Die Regenerierung mit Wasserstoffperoxid ist ebenfalls möglich.

Eingegangen am 29. März 1971, ergänzt am 20. April 1971 [Z 427]

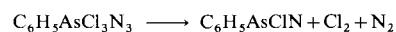
Phenylarsen(v)trichloridazid und Phenylarsen(v)chloridnitrid^[1]

Von Volker Krieg und Johann Weidlein^[*]

In CCl₄ gelöstes Phenylarsendichlorid reagiert mit gasförmigem Chlorazid^[2] exotherm nach



Nach Abziehen des Lösungsmittels sowie unumgesetzter Reaktanten hinterbleibt hochviskoses, orangerotes Phenylarsen(v)trichloridazid (1). Die Verbindung löst sich in Benzol nur mäßig, mit Wasser erfolgt Hydrolyse unter starker Erwärmung. Beim raschen Erhitzen zersetzt sie sich unter Schwarzfärbung ohne zu explodieren. (1) ist jedoch auch bei Raumtemperatur instabil, langsam wird Chlor und Stickstoff abgespalten; die thermische Zersetzung verläuft nach



und ist erst im Hochvakuum bei etwa 100°C vollständig. Phenylarsen(v)chloridnitrid (2) entsteht dabei als ein bei Raumtemperatur schwach bräunliches Glas, dessen Erweichungspunkt bei etwa 70°C liegt. Die hygroskopische Verbindung löst sich in organischen Lösungsmitteln und auch in schwachen Laugen. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol weisen das Molekül als dreifach assoziiert aus.

Im IR-Spektrum von (1) können die charakteristischen Absorptionen der Azidogruppe eindeutig zugeordnet werden: Sie liegen bei 2055 ($\nu_{\text{as}}\text{N}_3$), 1240 ($\nu_{\text{s}}\text{N}_3$), 470 cm⁻¹ (δN_3). Weitere Deformationsschwingungen der Azidogruppe werden wahrscheinlich von den starken Banden bei 670 (r) und 740 cm⁻¹ ($\gamma\text{C—H}$) überdeckt. Die „X-sensitiven“ Schwingungen q, r, t und y^[3] der C₆H₅As-Gruppierung sind im Vergleich zu C₆H₅AsCl₂^[4] nur um ca. 10 cm⁻¹ längerwellig verschoben. Auffallend ist dagegen eine sehr starke und wenig strukturierte Bande zwischen 960–1020 cm⁻¹, die im Spektrum von C₆H₅AsCl₂ nicht

auftritt. Unter dieser Liniengruppe ist zwar die Phenyl-Ringschwingung bei 1000 cm⁻¹ verborgen, doch müssen ihr vor allem As—N-Valenzschwingungen zugeordnet werden. Ihre Frequenzlage ist – entsprechend den Arsenitridverbindungen [(C₆H₅)₂AsN]₄^[5] und [C₆H₅AsClN]₃ (2), wo infolge der Assoziation As—N-Einfach- und -Dop-

Tabelle. Charakteristische IR-Frequenzen der Verbindungen (1) und (2).

Schwingungstyp	[C ₆ H ₅ AsCl ₃ N ₃] [a]	[C ₆ H ₅ AsClN] ₃ [a]
$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$	2055 sst [b]	—
$\nu_{\text{s}}\text{N}_3$	1240 m	—
q [c]	1070 st	1090 sst
$\nu\text{As—N—As}(\nu \text{ C}_6\text{H}_5)$	970 sst (br)	{ 945 sst 930 Sch
$r(+\delta\text{As—N—As})$ [c]	670 sst	640 sst
δN_3	{ 470 st-m 450 sst	—
y [c]	{ 470 st-m 450 sst	468 sst
$\nu\text{As—Cl}$	400 sst (br)	{ 390 sst 375 Sch
t [c]	290 sst (br)	330 sst

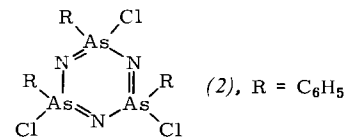
[a] Zuordnung unter Berücksichtigung des Schwingungsspektrums von C₆H₅AsCl₂.

[b] Zahlenwerte in cm⁻¹; sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, Sch = Schulter, br = breit.

[c] Bezeichnung „X-sensitiver“ Schwingungen (q, r, y, t) nach Whiffen^[3].

pelbindungen in alternierender Folge vorliegen – nur durch einen erheblichen As—N- π -Bindungsanteil zu erklären. Das α -N-Atom der Azidogruppe kann zwar aufgrund des freien Elektronenpaares, wie in den Organometallaziden von Elementen der III. Hauptgruppe^[2, 6], als Donoratom fungieren, doch sollte in (1), begünstigt durch den negativen, induktiven Effekt der drei Chloratome und des Phenylrests, die Wechselwirkung des freien Elektronenpaares mit einem leeren d-Orbital des Arsens bevorzugt sein. Auf diese Weise wird die As—N- σ -Bindung von einer ($p \rightarrow d$) π -Bindung überlagert.

Für das trimere Phenylarsen(v)chloridnitrid kann in Analogie zum tetrameren Diphenylarsennitrid^[5] eine Ringstruktur angenommen werden.



Das sechsgliedrige Ringsystem kann je nach Stellung der Liganden Cl und R die Symmetrie C_{3v}, C_s oder C₁ aufweisen. Eine Unterscheidung ebener oder gewellter As₃N₃-Ringe ist jedoch anhand des IR-Spektrums allein nicht möglich.

Eingegangen am 19. Februar 1971 [Z 433]

[*] Dr. V. Krieg und Dr. J. Weidlein
Institut für Anorganische Chemie der Universität
7 Stuttgart 1, Schellingstraße 26

[1] Teil der Dissertation V. Krieg, Universität Stuttgart 1970.

[2] V. Krieg u. J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem. 368, 44 (1969).

[3] D. H. Whiffen, J. Chem. Soc. 1956, 1350.

[4] H. Schindlbaur u. H. Stenzenberger, Spectrochim. Acta 26 A, 1707 (1970).

[5] W. T. Reichle, Tetrahedron Lett. 1962, 51.

[6] J. Müller u. K. Dehnicke, J. Organometal. Chem. 12, 37 (1968); s. dort zit. Lit.