

keit vom Potential der Elektrode werden anodische oder kathodische Ströme registriert, die Aufschluß über das Redox-Verhalten des Radikals geben. Das Carbonat-Radikalanion  $\text{CO}_3^-$  entsteht bei der Bestrahlung einer  $10^{-2} \text{ M}$  wäßrigen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung, die mit  $\text{N}_2\text{O}$  gesättigt ist; die OH-Radikale aus der Radiolyse des Wassers oxidieren Carbonat sofort nach  $\text{OH} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{OH}^- + \text{CO}_3^-$  [3].

Bei Potentialen  $< 0.25 \text{ V}$  werden kathodische Ströme beobachtet, die wegen des elektrochemischen Verbrauchs des Radikals nach



rasch abklingen (Abb. 1, rechts unten). In der Lösung erreicht  $\text{CO}_3^-$  eine Lebensdauer von mehr als 1 ms, wie aus dem Abklingen seiner Absorption bei 600 nm zu erkennen war. Bei positiverem Elektrodenpotential werden anodische Ströme beobachtet. Das 40  $\mu\text{s}$  nach seiner Erzeugung gemessene Polarogramm von  $\text{CO}_3^-$  in Abbildung 1 zeigt, daß der Übergang von der Reduktion nach Gleichung (1) zur Oxidation nach Gleichung (2)



innerhalb eines relativ engen Potentialbereichs stattfindet. Nach der Theorie der Polarographie freier Radikale [2] weist dies darauf hin, daß das Standard-Redoxpotential des Systems  $\text{CO}_3/\text{CO}_3^-$  positiver als das des Systems  $\text{CO}_3/\text{CO}_3^-$  ist.

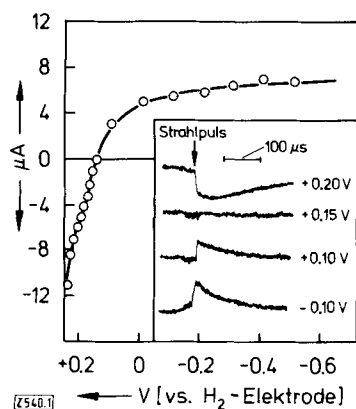
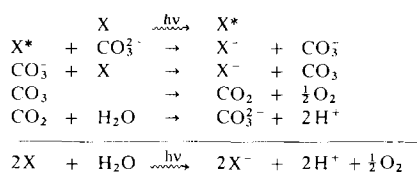


Abb. 1. Polarogramm des  $\text{CO}_3^-$ -Radikals; kathodische Ströme positiv, anodische Ströme negativ. Rechts unten: Strom-Zeit-Kurven bei verschiedenen Potentialen an der Elektrode (Potentiale gegen Standard-Wasserstoffelektrode).

$\text{CO}_3^-$  vermag vielen Substanzen, deren Redoxpotential kleiner als 1.0 V ist, ein Elektron zu entziehen. Andererseits konnte auch schon eine Elektronenübertragung von  $\text{CO}_3^-$  auf Durochinon nachgewiesen werden [4]; Durochinon hat ein Standard-Redoxpotential für Einelektronenübertragung von  $-0.235 \text{ V}$  [5]. Das bei dieser Reaktion gebildete Kohlenstofftrioxid,  $\text{CO}_3$ , zerfällt in Kohlendioxid und Sauerstoff.

Die Fähigkeit von  $\text{CO}_3^-$ , sowohl Donor als auch Acceptor eines Elektrons sein zu können, erscheint von besonderem Interesse für die lichtinduzierte, carbonatkatalysierte Zersetzung des Wassers unter Bildung von Sauerstoff. Wie kürzlich gezeigt worden ist, oxidieren Triplettzustände mancher Chinoone und Nitroverbindungen  $\text{CO}_3^{2-}$  zu  $\text{CO}_3^-$  [4, 6]. Aufgrund dieser Befunde läßt sich nun ein Reaktionszyklus für eine photoelektrochemische Halbzelle zur  $\text{O}_2$ -Erzeugung angeben:



Der Sauerstoff stammt hierbei zunächst aus dem Carbonat, das im Wasser gelöst ist, wie dies auch für das photosynthetische System postuliert wurde [7].

Eingegangen am 24. Juni 1976 [Z 540]

CAS-Registry-Nummern:

$\text{CO}_3^{2-}$ : 3812-32-6 /  $\text{CO}_3^-$ : 16518-46-0.

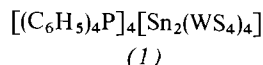
- [1] J. Lilie, G. Beck u. A. Henglein, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 458 (1971).
- [2] A. Henglein, Ber. HMI-B 148 Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin GmbH, 1974; Electroanal. Chem. 9 (1976).
- [3] J. L. Weeks u. J. Rabani, J. Phys. Chem. 70, 2100 (1966).
- [4] M. Grätzel u. R. Scheerer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., im Druck.
- [5] D. Meisel u. G. Czapski, J. Phys. Chem. 79, 1503 (1975).
- [6] M. Grätzel, A. Henglein u. R. Scheerer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., im Druck.
- [7] H. Metzner, J. Theor. Biol. 51, 201 (1975); H. Metzner, K. Fischer u. G. Lupp, Photosynthetica 9, 327 (1975).

## Dimeres Bis(tetrathio-wolframato)stannat, eine neuartige Koordinationsverbindung mit nicht äquivalenten und dreizähligen Liganden $\text{WS}_4^{2-}$

Von Achim Müller, Irene Paulat-Bösch, Bernt Krebs und Horst Dornfeld [1]

Mehrkernekomplexe mit Metall-Schwefel-Metall-Bindungen weisen häufig strukturellchemisch interessante Aspekte auf [1].

Es ist uns jetzt gelungen, durch Zusammengeben von Lösungen von  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2\text{WS}_4$  die orangefarbene Verbindung (1) darzustellen und durch Elementar- und Röntgenstrukturanalyse sowie durch Messung des Schwingungsspektrums zu charakterisieren. (1) weist Strukturdetails auf, die bisher nicht bekannt waren.



(1) kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  mit den Gitterparametern  $a = 14.642(3) \text{ \AA}$ ;  $b = 14.240(3) \text{ \AA}$ ;  $c = 12.895(9) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 94.79(4)^\circ$ ;  $\beta = 99.28(4)^\circ$ ;  $\gamma = 106.08(2)^\circ$ ;  $V = 2526.3 \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 1$   $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Sn}_2(\text{WS}_4)_2]$ . Zur Strukturbestimmung wurden die Intensitäten von 6470 nicht äquivalenten Reflexen (Datensatz bis  $\sin \theta/\lambda = 0.528 \text{ \AA}^{-1}$ ) mit einem Syntex-P 21-Vierkreisdiffraktometer gemessen. Die Struktur konnte mit Patterson- und Fouriermethoden bestimmt und bis zu einem R-Wert von 6.8 % verfeinert werden (W-, Sn-, S- und P-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren; C-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren).

Abb. 1 zeigt den Aufbau des Komplexes  $[\text{Sn}_2(\text{WS}_4)_4]^{4-}$ . Das Anion enthält formal zwei zentrale, über eine gemeinsame Kante verknüpfte  $\text{SnS}_6$ -Oktaeder, die mit den vier nicht äquivalenten  $\text{WS}_4$ -Tetraedern über gemeinsame Kanten verbunden sind. Bemerkenswert ist die Art der Koordination der Liganden. Zwei der  $\text{WS}_4^{2-}$ -Ionen verhalten sich als zweizählige Liganden zum Sn und besitzen zwei freie S-Atome. Die beiden anderen  $\text{WS}_4^{2-}$ -Ionen koordinieren als dreizählige Liganden und haben nur ein freies S-Atom. Bei den dreizähligen  $\text{WS}_4$ -Liganden tritt ein Schwefelatom dreibindig auf. Im wesentlichen bedingt durch den stereochemischen Einfluß des freien Elektronenpaares am  $\text{Sn}^{\text{II}}$  sind die  $\text{SnS}_6$ -Oktaeder stark verzerrt.

Die von W ausgehenden Bindungen haben folgende Längen: zu den freien S-Atomen 2.148(7) bis 2.168(7)  $\text{\AA}$ , zu den zweibin-

[\*] Prof. Dr. A. Müller [1], Dipl.-Chem. H. Dornfeld  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität  
Postfach 500500, D-4600 Dortmund 50  
Prof. Dr. B. Krebs, Dr. I. Paulat-Bösch  
Fakultät für Chemie der Universität  
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld

[1] Korrespondenzautor.

digen Brücken-S-Atomen 2.178(6) bis 2.239(6) Å, zum dreibindigen S-Atom 2.212(6) Å. Die Abstände von Sn zu den zweibindigen S-Atomen sind mit 2.710(8) bis 3.047(8) Å kürzer als die zum dreibindigen S-Atom [2.956(6) und 3.093(6) Å]. Die W...Sn- und Sn...Sn-Abstände betragen 3.508(2) und

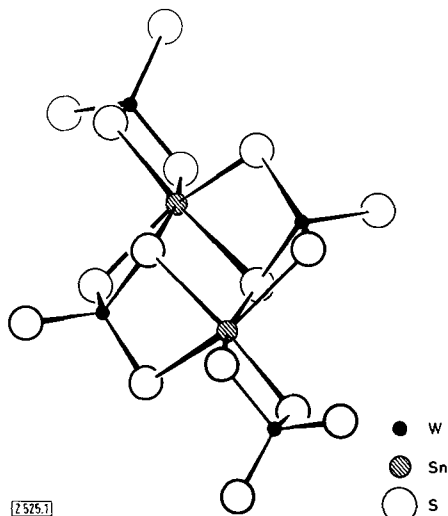
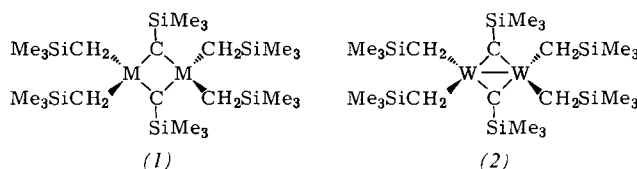


Abb. 1. Struktur des dimeren Anions  $[\text{Sn}_2(\text{WS}_4)_4]^{4-}$ .

$\text{CR})_2\text{M}(\text{CH}_2\text{R})_2$ ,  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{R} = \text{SiMe}_3$ , durch Umsetzung von  $\text{MCl}_5$  mit  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$  in Diethylether/Petrolether erhalten<sup>[1]</sup>. Ihre NMR-Spektren legten die Struktur (1) nahe, die durch Röntgen-Strukturanalyse des Niobkomplexes bewiesen wurde<sup>[2]</sup>. Der viergliedrige  $\text{M}_2\text{C}_2$ -Ring kann als quasiaromatisch angesehen werden, eine direkte Metall-Metall-Bindung ist nicht erforderlich.

Wir haben nun eine neue Alkylmetallverbindung dieses Typs durch Umsetzung von Wolfram(IV)-chlorid mit  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Mg}$  in Tetrahydrofuran synthetisiert<sup>[3]</sup>. Im  $^1\text{H}$ -



NMR-Spektrum des rotbraunen, polykristallinen Komplexes  $(\text{RCH}_2)_2\text{W}(\mu\text{-CR})_2\text{W}(\text{CH}_2\text{R})_2$ ,  $\text{R} = \text{SiMe}_3$ , beobachtet man drei Signale bei  $\tau = 9.72, 9.87$  und  $9.45$  (Intensitätsverhältnis 18:4:9) für  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{W}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{W}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCW}$ . Charakteristisch für die Struktur (2) ist das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Tabelle 1), insbesondere die starke Ent-

Tabelle 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von Alkylmetallverbindungen [a].

	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2$		$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiC}$
$(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{W}_2(\text{CSiMe}_3)_2$ [b]	2.20	3.00	69.0	354
$(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Nb}_2(\text{CSiMe}_3)_2$	3.41	3.98	64.2	406
$(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ta}_2(\text{CSiMe}_3)_2$	3.63	4.97	79.3	406
$(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_6\text{Mo}_2$		4.60	65.0	
$(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_6\text{W}_2$ [c]		4.70	79.6	

[a] Varian XL-100, 25.14 MHz; Lösung in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ;  $\delta$ -Werte (in ppm,  $\delta_{\text{C}_6\text{D}_6} = 129$  ppm).

[b]  $J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C}) = 74$  Hz.

[c]  $J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C}) = 79$  Hz.

4.647(2) Å. Die viergliedrigen Ringsysteme  $\text{WS}_2\text{Sn}$  und  $\text{SnS}_2\text{Sn}$  sind eben.

Das Schwingungsspektrum von (1) ist infolge der nicht äquivalenten  $\text{WS}_4^{2-}$ -Liganden kompliziert und konnte daher nicht zur Strukturermittlung verwendet werden. Im IR-Spektrum treten im Bereich der WS-Valenzschwingung starke und charakteristische Banden auf bei 491 und 485  $[\nu(\text{WS}_{\text{frei}})]$  sowie 462, 440, 434 und 422  $\text{cm}^{-1}$   $[\nu(\text{WS}_{\text{Brücke}})]$ .

Eingegangen am 29. Juli 1976 [Z 525]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 60364-01-4.

[1] H. Vaahrenkamp, Angew. Chem. 87, 363 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 322 (1975).

### Tetrakis(trimethylsilylmethyl)bis( $\mu$ -trimethylsilylmethylidindi)wolfram<sup>[\*\*]</sup>

Von Richard A. Andersen, A. Lee Galyer und Geoffrey Wilkinson<sup>[\*]</sup>

Als erste Metallkomplexe mit brückenbildenden Carbinliganden wurden die Verbindungen  $(\text{RCH}_2)_2\text{M}(\mu\text{-}$

[\*] Prof. Dr. G. Wilkinson, Dr. R. A. Andersen und Dr. A. L. Galyer  
Department of Chemistry  
Imperial College of Science and Technology  
South Kensington, London SW7 2AY (England)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Hercules Inc. sowie vom Petroleum Research Fund der American Chemical Society unterstützt.

schirmung der Brücken-Carbinkohlenstoffatome. In Tabelle 1 sind zum Vergleich auch die Daten der Verbindungen  $(\text{RCH}_2)_3\text{M}\equiv\text{M}(\text{CH}_2\text{R})_3$ ,  $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{R} = \text{SiMe}_3$ , mit Metall-Metall-Bindung<sup>[4]</sup> aufgeführt. Der neue Wolframkomplex, in dem die Metallatome wie in den entsprechenden Niob- und Tantalokomplexen formal fünfwertig sind, ist diamagnetisch, was auf eine zusätzliche W—W-Einfachbindung schließen läßt.

Daß das Molekül sowohl Alkyl- als auch Alkylidengruppen enthält, wird durch das Ergebnis der Deuteriolyse bestätigt. Der Wolframkomplex wird im festen Zustand oder in Dekalin-Lösung von  $\text{D}_2\text{O}$  nicht angegriffen, reagiert aber mit 6 M  $\text{D}_2\text{SO}_4$  unter Bildung von  $\text{Me}_4\text{Si}$  (76 %  $\text{D}_1$ , 8.8 %  $\text{D}_2$ , 14 %  $\text{D}_3$ ; massenspektrometrisch bestimmt). Der Tantalokomplex reagiert bereits mit  $\text{D}_2\text{O}$  zu  $\text{Me}_4\text{Si}$  (74 %  $\text{D}_1$ , 8.8 %  $\text{D}_2$ , 16 %  $\text{D}_3$ ). Der Niobkomplex ist gegen Wasser beständig, bildet aber mit Chlor  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$  und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ <sup>[1]</sup>.

Setzt man  $\text{WCl}_6$ ,  $\text{WCl}_5$  oder  $\text{WCl}_4$  mit  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Mg}$  in Petrolether um, so erhält man nicht den Carbinkomplex, sondern nur  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_6\text{W}_2$ . Hingegen entsteht in Tetrahydrofuran aus  $\text{WCl}_6$  und  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Mg}$  ein rotes Öl, das nach seinem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sowohl  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_6\text{W}_2$  als auch den Carbinkomplex enthält; Chromatographie in Petrolether an neutralem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ergibt aber nur das erstgenannte Produkt.

Für die Deprotonierung der  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$ -Gruppe erscheinen Ether aufgrund ihrer Basizität als Solvens besonders geeignet. Eine Deprotonierung von Methylengruppen wurde auch bei