

keit vom Potential der Elektrode werden anodische oder kathodische Ströme registriert, die Aufschluß über das Redox-Verhalten des Radikals geben. Das Carbonat-Radikalanion CO_3^- entsteht bei der Bestrahlung einer 10^{-2} M wäßrigen Na_2CO_3 -Lösung, die mit N_2O gesättigt ist; die OH-Radikale aus der Radiolyse des Wassers oxidieren Carbonat sofort nach $\text{OH} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{OH}^- + \text{CO}_3^{1-}$.

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 CO_3^- eine Lebensdauer von mehr als 1 ms, wie aus dem Abklingen seiner Absorption bei 600 nm zu erkennen war. Bei positivem Elektrodenpotential werden anodische Ströme beobachtet. Das 40 μs nach seiner Erzeugung gemessene Polarogramm von 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 $\text{CO}_3^-/\text{CO}_3^{1-}$ positiver als das des Systems $\text{CO}_3/\text{CO}_3^-$ ist.

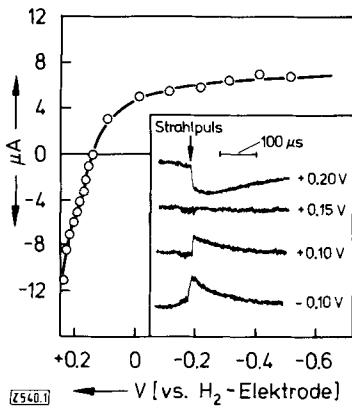
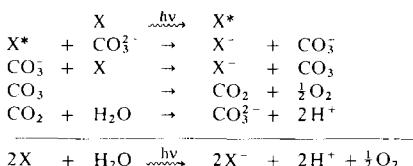


Abb. 1. Polarogramm des CO_3^- -Radikals; kathodische Ströme positiv, anodische Ströme negativ. Rechts unten: Strom-Zeit-Kurven bei verschiedenen Potentialen an der Elektrode (Potentiale gegen Standard-Wasserstoffelektrode).

CO_3^- vermag vielen Substanzen, deren Redoxpotential kleiner als 1.0 V ist, ein Elektron zu entziehen. Andererseits konnte auch schon eine Elektronenübertragung von CO_3^- auf Durochinon nachgewiesen werden^[4]; Durochinon hat ein Standard-Redoxpotential für Einelektronenübertragung von -0.235 V ^[5]. Das bei dieser Reaktion gebildete Kohlenstofftrioxid, CO_3 , zerfällt in Kohlendioxid und Sauerstoff.

Die Fähigkeit von 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 Tripletzustände mancher Chinone und Nitroverbindungen CO_3^{2-} zu CO_3^- ^[4, 6]. Aufgrund dieser Befunde läßt sich nun ein Reaktionszyklus für eine photoelektrochemische Halbzelle zur 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].

Ein gegangen am 24. Juni 1976 [Z 540]

CAS-Registry-Nummern:
 CO_3^- : 3812-32-6 / CO_3 : 16518-46-0.

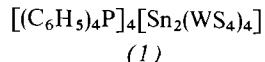
- [1] J. Lille, G. Beck u. A. Henglein, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 458 (1971).
- [2] A. Henglein, Ber. HMI-B 148 Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin GmbH, 1974; Electroanal. Chem. 9 (1976).
- [3] J. L. Weeks u. J. Rabani, J. Phys. Chem. 70, 2100 (1966).
- [4] M. Grätzel u. R. Scheerer, 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(tetrathiowolframatostannat, eine neuartige Koordinationsverbindung mit nicht äquivalenten und dreizähnigen Liganden WS_4^{2-}

Von Achim Müller, Irene Paulat-Böschen, Bernt Krebs und Horst Dornfeld^[*]

Mehrkerkomplexe mit Metall-Schwefel-Metall-Bindungen weisen häufig strukturreichere Aspekte auf^[1].

Es ist uns jetzt gelungen, durch Zusammengabe 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 $\bar{P}\bar{1}$ mit den Gitterparametern $a = 14.642(3) \text{ Å}$; $b = 14.240(3) \text{ Å}$; $c = 12.895(9) \text{ Å}$; $\alpha = 94.79(4)^\circ$; $\beta = 99.28(4)^\circ$; $\gamma = 106.08(2)^\circ$; $V = 2526.3 \text{ Å}^3$; $Z = 1$ $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Sn}(\text{WS}_4)_2]$. Zur Strukturbestimmung wurden die Intensitäten von 6470 nicht äquivalenten Reflexen (Datensatz bis $\sin \theta/\lambda = 0.528 \text{ Å}^{-1}$) 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 SnS_6 -Oktaeder, die mit den vier nicht äquivalenten WS_4^- -Tetraedern über gemeinsame Kanten verbunden sind. Bemerkenswert ist die Art der Koordination der Liganden. Zwei der WS_4^- -Ionen verhalten sich als zweizähnige Liganden zum Sn und besitzen zwei freie S-Atome. Die beiden anderen WS_4^- -Ionen koordinieren als dreizähnige Liganden und haben nur ein freies S-Atom. Bei den dreizähnigen WS_4^- -Liganden tritt ein Schwefelatom dreibindig auf. Im wesentlichen bedingt durch den stereochemischen Einfluß des freien Elektronenpaares am Sn^{II} sind die 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) Å , zu den zweibin-

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

[+] 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

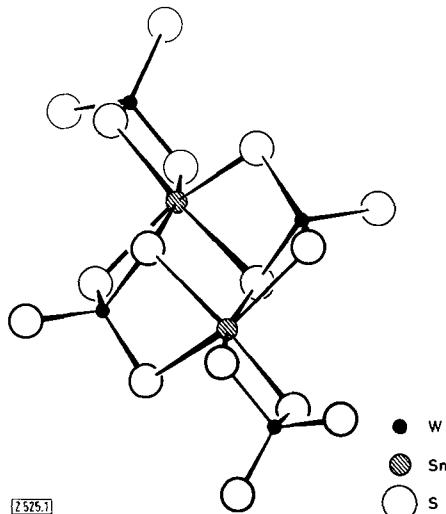
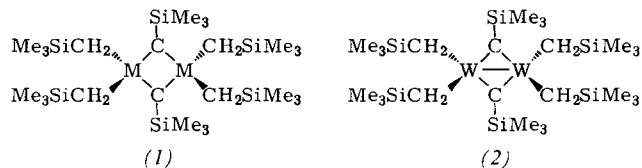


Abb. 1. Struktur des dimeren Anions $[\text{Sn}_2(\text{WS}_4)_4]^{4-}$.

$\text{CR}_2\text{M}(\text{CH}_2\text{R})_2$, $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{R} = \text{SiMe}_3$, durch Umsetzung von MCl_5 mit $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ in Diethylether/Petrolether erhalten^[1]. Ihre NMR-Spektren legten die Struktur (1) nahe, die durch Röntgen-Strukturanalyse des Niobkomplexes bewiesen wurde^[2]. Der viergliedrige M_2C_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^[3]. Im ^1H -



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 $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\text{W}$. Charakteristisch für die Struktur (2) ist das ^{13}C -NMR-Spektrum (Tabelle 1), insbesondere die starke Ent-

Tabelle 1. ^{13}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	354
$(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Nb}_2(\text{CSiMe}_3)_2$	3.41	3.98	406
$(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{Ta}_2(\text{CSiMe}_3)_2$	3.63	4.97	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 C_6D_6 ; δ -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 WS_2Sn und SnS_2Sn sind eben.

Das Schwingungsspektrum von (1) ist infolge der nicht äquivalenten WS_4^- -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 cm^{-1} [$\nu(\text{WS}_{\text{Brücke}})$].

Eingegangen am 29. Juli 1976 [Z 525]

CAS-Registry-Nummern:
(1) : 60364-01-4.

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

Tetrakis(trimethylsilylmethyl)bis(μ -trimethylsilylmethyldin)diwolfram^[**]

von Richard A. Andersen, A. Lee Galyer und Geoffrey Wilkinson^[*]

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

[*] 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^[4] aufgeführt. Der neue Wolframkomplex, in dem die Metallatome wie in den entsprechenden Niob- und Tantalkomplexen 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 D_2O nicht angegriffen, reagiert aber mit 6 M D_2SO_4 unter Bildung von Me_4Si (76 % D_1 , 8.8 % D_2 , 14 % D_3 ; massenspektrometrisch bestimmt). Der Tantalkomplex reagiert bereits mit D_2O zu Me_4Si (74 % D_1 , 8.8 % D_2 , 16 % D_3). Der Niobkomplex ist gegen Wasser beständig, bildet aber mit Chlor $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ und Me_3SiCl ^[1].

Setzt man WCl_6 , WCl_5 oder 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 WCl_6 und $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Mg}$ ein rotes Öl, das nach seinem ^1H -NMR-Spektrum sowohl $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_6\text{W}_2$ als auch den Carbinkomplex enthält; Chromatographie in Petrolether an neutralem Al_2O_3 ergibt aber nur das erstgenannte Produkt.

Für die Deprotonierung der Me_3SiCH_2 -Gruppe erscheinen Ether aufgrund ihrer Basizität als Solvens besonders geeignet. Eine Deprotonierung von Methylengruppen wurde auch bei