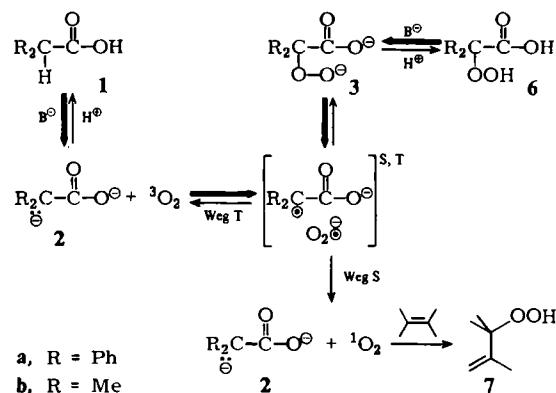


oxid- und Carbonsäure-Radikal anion anzunehmen (Schema 1). Nach Käfigrekombination und Protonierung entsteht die  $\alpha$ -Hydroperoxycarbonsäure 6. Das Radikalpaar kann jedoch auch unter Freisetzung von  $^3\text{O}_2$  (Weg T) oder  $^1\text{O}_2$  (Weg S) zerfallen. Das Käfig-Radikalpaar entsteht ebenfalls, wenn die  $\alpha$ -Hydroperoxycarbonsäure 6 doppelt deprotoniert wird.



Die Reversibilität der  $\alpha$ -Oxygenierung von Carbonsäure-Radikalanionen und die Bildung von  $^1\text{O}_2$  in der Rückreaktion läßt es möglich erscheinen, daß enzymatische Autoxidationen eine Quelle für  $^1\text{O}_2$  sind; dies nachzuweisen ist von Bedeutung, da  $^1\text{O}_2$  toxisch ist.

Ein eingegangen am 17. Juli 1981 [Z 947]

- [1] G. Cilento, *Photochem. Photobiol.* 5 (1980) 199.  
 [2] O. Shimomura, F. H. Johnson, *Photochem. Photobiol.* 30 (1979) 89.  
 [3] W. Adam, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 2591.  
 [4] W. Adam, O. Cueto, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 38.

## Reversible elektrochemische Bildung von Graphitfluorid aus wässriger Fluorwasserstoffsäure\*\*

Von Fritz Beck\*, Werner Kaiser und Holger Krohn

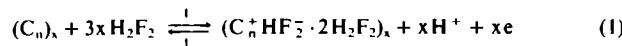
Seit den Arbeiten von Ruff sowie Rüdorff ist bekannt, daß Graphit mit Fluor Intercalationsverbindungen der Zusammensetzung  $(\text{CF})_x$ ,  $(\text{C}_n\text{F})_x$  und  $(\text{C}_n^+\text{HF}_2^- \cdot 2\text{H}_2\text{F}_2)_x$  mit  $n \geq 24$  bilden kann<sup>[1a, 4]</sup>. Sie enthalten locker gebundenes Fluor; ihre gute Elektronenleitfähigkeit ändert sich wenig mit dem Beladungsgrad bis in die Nähe der Sättigung, und die Komponenten sind billig und verfügbar. Deshalb interessieren derartige Verbindungen als positive Aktivmassen in galvanischen Zellen. Einer praktischen Anwendung stand bisher entgegen, daß Graphitfluoride für hydrolyseempfindlich gehalten wurden.

Wir haben gefunden, daß eine reversible elektrochemische Bildung der Graphit-Fluor-Intercalationsverbindungen vom „Salztyp“  $(\text{C}_n^+\text{HF}_2^- \cdot 2\text{H}_2\text{F}_2)_x$  aus wässriger Fluorwasserstoffsäure im Konzentrationsbereich 5–50 mol/L (10–100 Gew.-%) möglich ist. Bisher scheint dieses Graphitsalz nur in Abwesenheit von Wasser hergestellt worden zu sein<sup>[4]</sup>.

[\*] Prof. Dr. F. Beck, W. Kaiser, Dr. H. Krohn  
 Fachbereich 6 – Elektrochemie der Universität – Gesamthochschule  
 Lotharstraße 63, D-4100 Duisburg 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt. Der BASF AG, besonders Dr. Boehlke und Dr. Theyson, danken wir für CPP-Material, Prof. Dr. Sartori und Dr. Habel, Duisburg, für Fluorwasserstoffsäure höherer Konzentration.

In der Bruttogleichung (1) bedeuten L und E „Laden“ und „Entladen“ (bezogen auf die potentielle Anwendung als positive Elektroden in Akkumulatoren):



Wir führten langsame cyclische Stromspannungsmessungen (Spannungsvorschub 1 mV/s) mit CPP-Elektroden durch, die aus 80% Naturgraphitflocken (94proz., „Kropfmühl Normalflocke“) und 20% Polypropylen bestanden. Bei den Messungen in 10 M und 25 M HF ergab sich folgendes:

Steiler Stromanstieg nach Erreichen eines kritischen Anodenpotentials („Intercalationspotential“  $E_I$ ), wobei anodisch Intercalation stattfindet.

Begrenzung der Ladestromdichte auf ca. 5 mA/cm<sup>2</sup> durch Transportlimitierung im CPP.

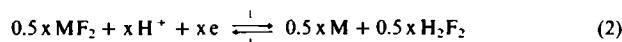
Kleine Überspannung bei der kathodischen Desintercalation, falls die anodische Einlagerung bei Überspannungen unter 200 mV abgelaufen ist.

Reversible Cyclisierbarkeit bei Flächenladungen von 0.03–0.3 Ah/dm<sup>2</sup> an einer 3 mm dicken CPP-Elektrode, wobei in den ersten Cyclen ein Formiereffekt beobachtet wird.

Ah-Ausbeuten von 90–100%.

Ein ähnliches Verhalten beobachteten wir bereits bei den Säuren  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$  und  $\text{HBF}_4$  in Wasser<sup>[6]</sup>. Neu ist im HF-System, daß das Intercalationspotential zwar wie bei den anderen Säuren *linear* mit der Konzentration der Säure abnimmt, aber viel schwächer. Deshalb erhält man bei HF besonders positive Intercalationspotentiale; bei  $c = 10 \text{ mol/L}$  ist  $E_I = 1.82 \text{ V}$  (vs. SHE), während bei den anderen Säuren das Potential bei derselben Konzentration schon auf 1.24–1.43 V gefallen ist. Weiter werden in 70–90% HF überraschend auch bei höheren Überspannungen reversible Prozesse gefunden, die bei den anderen Säuren fehlen. Dies könnte eine Beladung über  $\text{C}_{24}\text{F}$  hinaus bedeuten.

Unsere Befunde haben beträchtliche praktische Implikationen für die Entwicklung neuartiger Sekundärzellen mit HF-Elektrolyten. Die Batteriemetalle  $M = \text{Cu, Pb, Fe, Cd, Zn}$  und  $\text{Mn}$  bilden in diesem Elektrolyten negative Elektroden zweiter Art. Die Bruttoreaktion beim Cyclisieren lautet:



Die Summe von Gleichung (1) und (2) zeigt, daß beim Laden der Zelle pro Faraday 2.5 mol  $\text{H}_2\text{F}_2$  (als Solvatsäure) verbraucht werden. Wegen des reversiblen Verhaltens der Elektroden in einem weiten Konzentrationsbereich ist dieser Verbrauch jedoch nicht limitierend. Cyclisierversuche mit Batteriezellen ( $\text{Cu, Pb}$ ) ergaben bisher bei kleinen bis mittleren Umsätzen über 1000 Cyclen (1 h Laden bei 3 mA/cm<sup>2</sup>)<sup>[8]</sup>. Mit Zink als negativer Elektrode wurden stationäre Entladespannungen von 2.2 V ohne Passivierungstendenz beobachtet.

In den letzten Jahren fanden Intercalationsverbindungen für Batterieelektroden, z. B.  $\text{Li}_2\text{TiS}_2$ , zunehmendes Interesse. Beispiele für intercalierte Anionen sind relativ selten<sup>[13]</sup>. Die Möglichkeit, wässrige Elektrolyte zu benutzen, kommt der praktischen Anwendung entgegen.

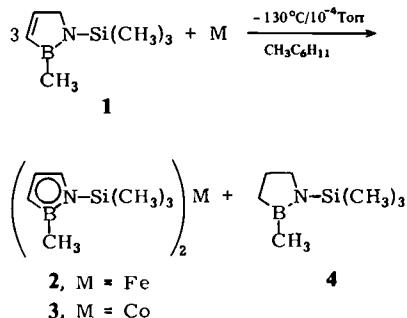
Ein eingegangen am 25. August 1981 [Z 955]  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 57

- [1] a) W. Rüdorff, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1 (1959) 223.  
 [4] a) W. Rüdorff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 254 (1974) 319; b) *Angew. Chem.* 60 (1948) 74.  
 [6] F. Beck, H. Junge, H. Krohn, *Electrochim. Acta* 26 (1981) 799.  
 [8] F. Beck, H. Krohn, *DECHEMA-Monogr.*, noch unveröffentlicht.  
 [13] R. Schöllhorn, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1015; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 983.

## Azaborolinyl-Eisen- und -Cobalt-Sandwich-Komplexe durch Metallatomsynthese\*\*

Von Saeid Amirkhalili, Uwe Höhner und Günter Schmid\*

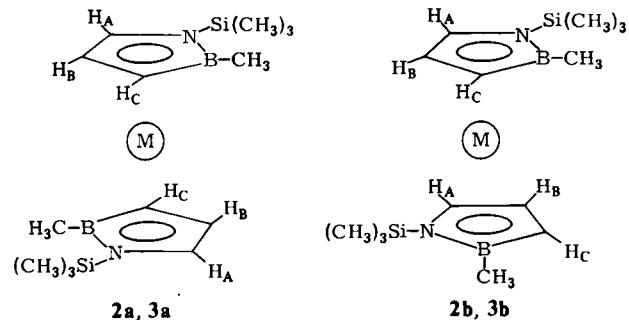
Anionen der mit Cyclopentadien isoelektronischen 1,2-Azaboroline konnten in mehreren Carbonyleisen-Komplexen als  $6\pi$ -Elektronendonoren verwendet werden<sup>[1-4]</sup>; Sandwich-Verbindungen waren bisher nicht zugänglich. Wir haben nun erstmals aus **1**<sup>[3]</sup> durch Metallatomsynthese die Ferrocen- bzw. Cobaltocen-Analoga **2** und **3** hergestellt.



[\*] Prof. Dr. G. Schmid, Dr. S. Amirkhalili, U. Höhner  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Universitätsstraße 5-7, D-4300 Essen 1

[\*\*] 5. Mitteilung über Azaborolinyl-Metallkomplexe. Diese Arbeit wurde vom Landesamt für Forschung in Nordrhein-Westfalen und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 1-4. Mitteilung: [1]-[4].

Das rotbraune, diamagnetische **2** und das paramagnetische, grüne **3** lassen sich durch fraktionierende Sublimation im Vakuum jeweils in zwei Isomere trennen, die durch Röntgen-Strukturanalyse als gestaffelte (staggered) Form **a** und als verdeckte (eclipsed) Form **b** charakterisiert werden konnten.



In den Massenspektren von **2** und **3** treten die Molekülionen bei  $m/z$  360 (100%) bzw. 363 (100%) auf. Die Ringprotonen  $\text{H}_A$ ,  $\text{H}_B$  und  $\text{H}_C$  von **2a** und **2b** ergeben getrennte  $^1\text{H-NMR}$ -Signale. Die  $^{11}\text{B-NMR}$ -Signale von **2** ( $\delta = 24 \pm 1$ ) und **3** ( $\delta = 22 \pm 1$ ) sind gegenüber dem Signal von **1** ( $\delta = 38$ ) erwartungsgemäß hochfeldverschoben. Nach der Kristallstrukturanalyse sind die *pentahapto*-gebundenen Heteroringe planar; dieser Befund und die  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektren dokumentieren die Einbeziehung der Boratome in die Wechselwirkung der Ringe mit den Metallatomen.

Eingegangen am 8. Januar,  
 ergänzt am 25. Juni 1981 [Z 953]  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 49

- [1] J. Schulze, G. Schmid, *Angew. Chem.* 92 (1980) 61; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 54.  
 [2] J. Schulze, R. Boese, G. Schmid, *Chem. Ber.* 113 (1980) 2348.  
 [3] J. Schulze, G. Schmid, *J. Organomet. Chem.* 193 (1980) 83.  
 [4] J. Schulze, R. Boese, G. Schmid, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1297.

## NEUE BÜCHER

**Chemie – eine lebendige und anschauliche Einführung.** Von R. E. Dickerson und I. Geis. Übersetzt von B. Schröder und J. Rudolph. Verlag Chemie, Weinheim 1981. XV, 688 S., geb. DM 66.00.

Wer das erste gemeinsame Buch von *Dickerson*, dem Chemiker, und *Geis*, dem Graphiker, über Struktur und Funktion der Proteine kennt, hat mit freudiger Erwartung ihrem zweiten gemeinsamen Werk entgegengesehen. Dieses erschien 1976 in den USA unter dem Titel „Chemistry, Matter, and the Universe“; es liegt nun mit einem ähnlich anspruchsvollen Titel in deutscher Sprache vor. Dieses Buch erfüllt die Erwartungen. Den Autoren, den Übersetzern und den Verlagen ist es gelungen, ein Buch zu schaffen, an dem der in den Niederungen der Allgemeinen Chemie ergraute Hochschullehrer wie der davon völlig unbedeckte Laie gleichermaßen beim Durchblättern hängenbleiben. Und zwar an dem, was das Buch auszeichnet, den Abbildungen. 776 sind es, mehr als das Buch Seiten hat. In ihnen steckt die didaktische Leistung dieses Buches, genauer gesagt in der Kombination von *Dickersons* Begabung zur Anschaulichkeit und *Geis* chemischem Verständnis, in der

Phantasie der Zeichnungen, ihren ungewöhnlichen Vergleichen und ihrem Humor. Es macht einfach Spaß, den chemischen „Western“ auf Seite 159 zu begreifen, den großen Holzapfelkrieg auf den Seiten 321 bis 325 zu verfolgen, sich die Wasser-Bibliothek auf Seite 385 vorzustellen oder die vollsynthetische Rückkehr zur Natur auf Seite 473 zu genießen.

Die Anschaulichkeit ist das Besondere an diesem Buch, seine Gliederung ist eher konventionell als ungewöhnlich. In der Einleitung wird zugegeben, aber dann nicht wieder erwähnt, daß nacheinander Kapitel der Allgemeinen und Anorganischen Chemie, der Physikalischen Chemie, der Organischen Chemie und der Biochemie behandelt werden. Davor, dazwischen und danach finden sich drei kleine Kapitel über das Universum, über Größenordnungen im Mikro- und Makrokosmos und über den Ursprung des Lebens. Wie in amerikanischen Büchern üblich, werden die meisten Kapitel mit Fragen abgeschlossen, zu denen am Ende des Buches die Antworten stehen.

Die Tatsache, daß das Layout hier eine mindestens ebenso große Bedeutung hat wie der Text, stellte hohe An-