

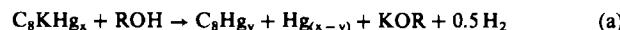
Autoren, die einen Beitrag in der Rubrik „Zuschriften“ veröffentlichen wollen, werden gebeten, sich bei der Abfassung ihres Manuskriptes an die Richtlinien zu halten, die am Anfang eines jeden Heftes nach dem Inhaltsverzeichnis wiedergegeben sind.

## Einlagerung von Quecksilber in Graphit über K/Hg-Intercalationsverbindungen\*\*

Von Mordecai Rabinovitz\*, Henry Selig und Jaakov Levy

Die Intercalation von Metallen und Salzen in Graphit verändert die chemischen Eigenschaften und das Verhalten der intercalierten Spezies<sup>[1,2]</sup>. So reagiert z. B. Kalium, in Graphit intercaliert, schon bei Raumtemperatur mit H<sub>2</sub> sehr schnell; freies Kalium setzt sich hingegen unterhalb von 200 °C mit H<sub>2</sub> nur langsam um<sup>[3]</sup>. Wir berichten hier über die Herstellung einer Reihe neuer Hg-Graphit-Gemische, die als Elektrodenmaterial oder als Reagentien von Interesse sind. Hg-Graphit-Intercalationsverbindungen konnten bisher nur als ternäre Spezies mit Alkalimetallen erhalten werden<sup>[4]</sup>. Die Synthese von binären Verbindungen oder von nicht-stöchiometrischen Graphit/Hg-Gemischen war bisher nicht gelungen.

C<sub>8</sub>K reagiert mit einem Äquivalent Hg zu C<sub>8</sub>KHg<sup>[4]</sup>; aus Graphit und KHg entsteht C<sub>4</sub>KHg. Wir fanden nun, daß sich C<sub>8</sub>K mit Hg auch in beliebigen Verhältnissen umsetzt, wobei eine Reihe von Verbindungen der Zusammensetzung C<sub>8</sub>KHg<sub>x</sub> entsteht. Wir stellten C<sub>8</sub>K unter Inertgas bei 200 °C her, indem die stöchiometrische Menge Kalium über Graphit verdampft wurde. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde zu C<sub>8</sub>K die berechnete Menge Hg gegeben; anschließend wurde das Gemisch 10 min auf 80 °C erhitzt. Bei der Hydrolyse von C<sub>8</sub>KHg<sub>x</sub> mit einem protischen Lösungsmittel entstand C<sub>8</sub>Hg, neben metallischem Hg.



Bisher wurde angenommen, daß C<sub>4</sub>KHg in zwei Stufen gebildet wird<sup>[4]</sup>: Zuerst lagert sich Kalium in Graphit ein, wobei C<sub>8</sub>K entsteht, das dann mit Hg zu C<sub>4</sub>KHg reagiert; die Hg-Atome bilden Schichten zwischen jeweils zwei K-Atomschichten. Obwohl wir bei unseren Umsetzungen von C<sub>8</sub>K ausgingen, erhielten wir kein C<sub>4</sub>KHg; dem Röntgenspektrum zufolge entstand vielmehr C<sub>8</sub>KHg<sup>[4]</sup> ( $D = 10.15 \text{ \AA}$ ). Dies ist plausibel, wenn man berücksichtigt, daß C<sub>4</sub>KHg in Gegenwart von KHg instabil ist und zu C<sub>8</sub>K, C<sub>8</sub>KHg sowie Hg zerfällt. Bei allen Umsetzungen von C<sub>8</sub>K mit Hg, selbst in Gegenwart eines großen Überschusses von Hg, beobachteten wir die Bildung von blauem C<sub>8</sub>KHg, das dann weiterreagiert.

Die Untersuchung des Zusammenhangs von anfangs eingesetztem Hg zum Hg-Anteil im Graphit nach der Hy-

drolyse ergab Folgendes: Bei K/Hg-Mol-Verhältnissen von 1:1 bis 1:22.5 reagierte das Quecksilber immer vollständig mit C<sub>8</sub>K, und es entstand jeweils ein grau-metallisches Pulver. Figur 1 zeigt, daß bei 0.120 mol Hg ein Sättigungswert erreicht wird; dies entspricht der Zusammensetzung C<sub>8</sub>Hg<sub>6</sub>. Alle C<sub>8</sub>KHg<sub>x</sub> ( $x \neq 1$ ) und C<sub>8</sub>Hg<sub>y</sub>-Verbindungen absorbieren Röntgenstrahlung stark. Das könnte auf eine zufällige Verteilung der Hg-Atome zwischen den C-Schichten deuten.

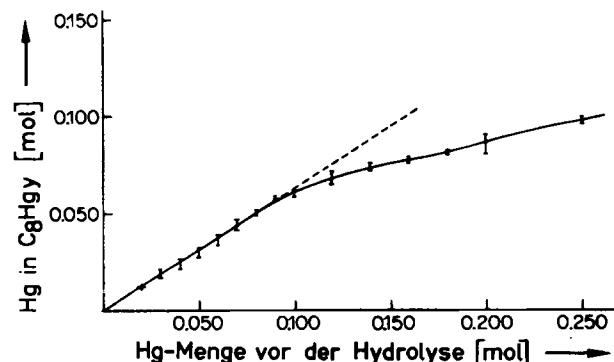


Fig. 1. Hg in C<sub>8</sub>Hg, nach der Hydrolyse von C<sub>8</sub>KHg<sub>x</sub> im Verhältnis zur ursprünglich eingesetzten Hg-Menge.

Eine Thermogravimetrie-Analyse (TGA) von C<sub>8</sub>Hg, ergibt einen vollständigen Verlust von Hg bei 400 °C; demnach liegt Hg intercaliert als Hg<sup>0</sup> vor. Der Rückstand ist nach einem Röntgenspektrum reiner Graphit mit normalen Abständen zwischen den Schichten.

Eingegangen am 10. August 1981,  
in veränderter Fassung am 28. Oktober 1982 [Z 410]

- [1] A. McKillop, D. W. Young, *Synthesis* 1979, 401, 481.
- [2] H. Selig, L. Ebert, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 23 (1980) 281.
- [3] H. Remy: *Treatise on Inorganic Chemistry*, Vol. 1, Elsevier, New York 1956, S. 156 ff.
- [4] P. Lagrange, M. El Makrini, D. Guerard, A. Herold, *Synth. Metals* 2 (1980) 19, 197.

## Ungewöhnliche NMR-Phänomene bei Anthracen- und Phenanthren-Dianionen – Thermische Anregung von Triplet-Zuständen bei antiaromatischen Systemen

Von Abraham Minsky, Amatzya Y. Meyer und Mordecai Rabinovitz\*

Viele aromatische polycyclische Kohlenwasserstoffe lassen sich mit elektropositiven Metallen leicht zu Dianionen reduzieren; deren <sup>1</sup>H-NMR-Spektren weisen charakteristische Signale bei hohem Feld auf, ein Hinweis auf Paratropie und somit Antiaromatizität<sup>[1-3]</sup>. Wir berichten hier über einige ungewöhnliche NMR-Phänomene bei der Reduktion von Anthracen **1** und Phenanthren **2** unter verschiedenen Bedingungen.

Wird Anthracen **1** in Tetrahydrofuran (THF) mit Lithium reduziert<sup>[1,2]</sup>, so zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der grünblauen Lösung des Dianions bei hohem Feld ein gut

- [\*] Prof. Dr. M. Rabinovitz, Prof. Dr. H. Selig, J. Levy  
Department of Organic Chemistry  
The Hebrew University of Jerusalem  
Jerusalem 91904 (Israel)
- [\*\*] Diese Arbeit wurde von der Israel Commision for Basic Research der Israel Academy of Science and Humanities unterstützt.
- [\*] Prof. Dr. M. Rabinovitz, A. Y. Meyer, A. Minsky  
Department of Organic Chemistry  
The Hebrew University of Jerusalem  
Jerusalem 91904 (Israel)