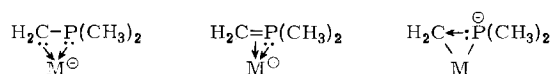
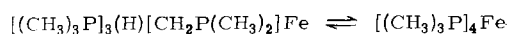


Das IR-Spektrum von (2) weist wie das von *cis*- $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_4\text{FeH}_2$ ^[8] eine intensive breite Bande bei 1835 cm^{-1} auf, die der $\nu(\text{FeH})$ -Schwingung zuzuordnen ist; im übrigen gleicht das Spektrum dem von (1). Die NMR-Spektren erlauben eine Festlegung der restlichen Struktureinheiten des orangefarbenen Feststoffs, der wie (1) bei 70°C/0.1 Torr sublimierbar ist (Zers.-Temp. 80°C). Die Lösungen in Benzol, Toluol sowie anderen Solventien neigen zur Zersetzung^[9].

Zur Deutung der Bindungsverhältnisse in (1) und (2) erscheinen folgende Grenzformeln geeignet:

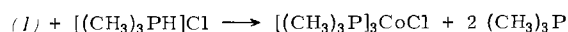


Tatsächlich lassen die Reaktionen von (2) ein Gleichgewicht der Art



erkennen (spektroskopisch konnte das Isomere nicht nachgewiesen werden). Die katalytische Aktivität dieses Systems wird zur Zeit geprüft.

(1) zeigt in seinen Reaktionen die erwartete Polarisierung



Der Komplex (2) ist inzwischen auch von einem anderen Arbeitskreis dargestellt worden^[10]. Die dort gesammelten Befunde führten zum gleichen Strukturvorschlag^[11].

Eingegangen am 28. April.
in veränderter Form am 20. Mai 1975 [Z 257]

CAS-Registry-Nummern:

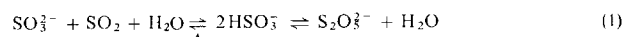
(1): 55853-14-0 / (2): 55853-15-1 / $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_3\text{CoCl}$: 26305-75-9 / $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$: 14580-91-7 / $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{FeCl}_2$: 55853-16-2 / $(\text{CH}_3)_3\text{P}$: 594-09-2 / $[(\text{CH}_3)_3\text{PH}]\text{Cl}$: 55903-13-4.

- [1] H. Schmidbaur, Acc. Chem. Res. 8, 62 (1975).
 [2] H. H. Karsch u. H.-F. Klein, Inorg. Chem. 14, 473 (1975).
 [3] H. H. Karsch u. H. F. Klein, Chem. Ber. 108, 944 (1975).
 [4] H. Schmidbaur u. W. Tronich, Chem. Ber. 101, 595 (1968).
 [5] H. H. Karsch, H.-F. Klein, C. G. Kreiter u. H. Schmidbaur, Chem. Ber. 107, 3692 (1974); H. H. Karsch, Dissertation, Universität Würzburg 1974.
 [6] ¹H-NMR (in Benzol bei 30°C, TMS int.): $\delta_{\text{CH}_3\text{P}_A}$ 1.31 ppm, d, ²J(P_AH) 9.6 Hz; $\delta_{\text{CH}_3\text{P}_B}$ 1.16, virtuelles t, A_nXX'A_n, N=4.5; δ_{CH_2} -0.54, dq, ²J(P_AH) 1.8, ³J(P_BH) 9.2. ³¹P-NMR (in Toluol bei -80°C, H₃PO₄ ext.): δ_{P_A} +30, q; δ_{P_B} -12.2, d; ²J(P_AP_B) 13; {¹H}.
 [7] E. L. Muettterties u. J. W. Rathke, J. C. S. Chem. Comm. 1974, 850.
 [8] H.-F. Klein, Angew. Chem. 82, 885 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 903 (1970).
 [9] ¹H-NMR (in Toluol bei -30°C, TMS int.): $\delta_{\text{CH}_3\text{P}_{A-D}}$ 1.27, m (wegen Überlagerung der Signale), 33 H; δ_{CH_2} -1.03, m, 2H; δ_{FeH} -14.7, ddt, ²J(P_{A,D}H) 63.2, ²J(P_{B,H}H) 75.4, ^{trans}-²J(P_{C,H}H) 27.0. (Partielle {³¹P} erzeugt eine d- bzw. q-Struktur). ³¹P-NMR (in Toluol bei -40°C, 85proz. H₃PO₄ ext.): δ_{P_A} -27.6, dt (br), ^{cis}-²J(P_{B-C}P_A) 40, ^{trans}-²J(P_BP_A) 11; δ_{P_B} -20.0, q, ^{cis}-²J(P_{A,C,D}P_B) 32; δ_{P_C} +19, q, ^{cis}-²J(P_{A,B,D}P_C) 36; δ_{P_D} -33.4, td (br), ^{cis}-²J(P_{B,C}P_D) 33.6, ^{trans}-²J(P_DP_A) 11.
 [10] E. L. Muettterties, persönliche Mitteilung.
 [11] Während dieser Untersuchungen wurde von anderer Seite ein Beispiel für eine M—P—C-Dreiringbildung der hier diskutierten Art röntgenographisch nachgewiesen (M = Pt): N. Bresciani, M. Calligaris, P. Delise, G. Nardin u. L. Randaccio, J. Amer. Chem. Soc. 96, 5642 (1974).

Selen-katalysierte Bildung von Sulfat und Schwefel aus Sulfit^[**]

Von Max Schmidt und Heinz-Peter Kopp^[*]

Trotz vieler Laboratoriumsversuche und erheblichen Aufwandes in Pilot-Anlagen und Großtechnik ist der Stand der Rauchgasentschwefelung – besonders in kohlebefeuerten Elektrizitätswerken – unbefriedigend^[2]. Sieht man von den „Wegwerfverfahren“ ab, bei denen feste Erdalkalimetalloxide oder (viel häufiger) wäßrige Aufschlämmungen der -hydroxide verwendet werden und das Problem der SO₂-haltigen Gase günstigstenfalls durch Neuschaffung des Problems riesiger Volumina fester oder schlammiger Abfälle „lösen“, so konzentriert sich das Interesse zur Zeit auf ein „Produkt erzeugendes“ Verfahren, dessen Varianten als „Wellman-Lord“-Prozeß bekannt wurden. Im Prinzip wird dabei das Schwefeldioxid nach



durch alkalisch reagierende Alkalimetallsulfitlösungen bei möglichst niedriger Temperatur aus dem Abgas „ausgewaschen“ und dann bei möglichst hoher Temperatur aus der so entstandenen Hydrogensulfitlösung unter Rückbildung der „Waschlauge“ ausgetrieben (und zweckmäßigerweise zu elementarem Schwefel weiterverarbeitet). Dieses Verfahren hat einen technisch und wirtschaftlich sehr großen Nachteil: die im Kreislauf geführten Schwefel(IV)-Verbindungen verändern teilweise ihre Oxidationsstufe, wodurch nicht nur dauernd neuer Basezusatz erforderlich wird, sondern auch Abwasserprobleme (Ausschleusen unbrauchbarer Waschlauge) und Leitungsverstopfungen (Ausscheidung von Salzen und Schwefel) verursacht werden. Die im Detail sehr komplizierten Disproportionierungsreaktionen von Sulfit zu thermodynamisch stabileren Produkten haben verschiedene Ursachen. Eine davon haben wir studiert.

Seit 1888 weiß man^[3], daß elementares Selen Sulfit in schwach saurem Bereich zu disproportionieren vermag. Obwohl dieses Phänomen später mehrfach untersucht wurde („abschließende“ Deutung, die heute allerdings nicht mehr aufrecht erhalten werden kann, bereits 1929)^[4], blieb es bei der Entwicklung der Wellman-Lord-Verfahren unberücksichtigt.

Aus dem Metallsulfidgehalt der Kohlen gelangt aber meistens Selen über das Rauchgas in die Waschlauge und reichert sich dort an. Seine Wirkung kann für den Ablauf der Entschwefelung und somit für deren Wirtschaftlichkeit prohibitiv werden. Es sei daher dringend vor der Errichtung entsprechender Anlagen gewarnt, wenn der Brennstoff Spuren an Selen enthält!

Aus einer langen Versuchsserie sei ein typisches Experiment skizziert und seine Deutung durch, teilweise vereinfachte, Summengleichungen [(2) bis (8)] angegeben.

Zur Lösung von 45 g K₂S₂O₅ in 200 ml sauerstofffreiem Wasser wird elementares Selen gegeben (bei Mengen zwischen 50 mg und 8 g Selen verläuft die Reaktion prinzipiell gleich; die Intensität der intermediär auftretenden Farben hängt hingegen deutlich von der Selenmenge ab). Das Gemisch wird unter kontinuierlicher Kontrolle des pH-Wertes und unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Zwischen 20°C und 100°C steigt der pH-Wert innerhalb von ca. 60 min von 3.90 auf ein Maximum bei 5.05 (Entweichen von SO₂), wodurch die Konzentration an SO₃²⁻-Ionen zunimmt. Dies führt zur Auflösung des Selen in einer Reihe von Redoxgleichgewichten nach der Summengleichung

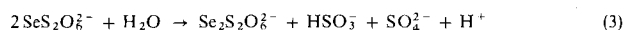
[*] Prof. Dr. M. Schmidt und Dr. H.-P. Kopp
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Am Hubland

[**] Zur Chemie der Rauchgasentschwefelung, 2. Mitteilung. – Als 1. Mitteilung gilt [1].

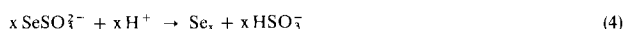


Dabei bilden sich die grünen, bisher nicht beschriebenen und den Sulfanmonosulfonsäuren^[5] entsprechenden Selenanmonosulfonsäuren.

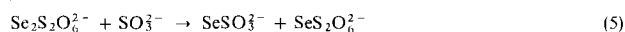
In komplizierten Gleichgewichtsreaktionen entstehen daraus Selenopolythionate wie $\text{SeS}_2\text{O}_6^{2-}$ und $\text{Se}_2\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ (kennzeichnend am allmählichen Farbwechsel von grün nach gelb). Dabei fällt der pH-Wert wieder, z. B. durch^[6]



Die in Gl. (2) zusammengefaßten Gleichgewichte verbrauchen unter Verschiebung nach rechts rascher Sulfit, als es nach Gl. (3) oder auch nach

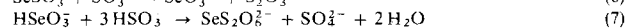


nachgeliefert wird. Unter fortwährendem pH-Abfall geht schließlich alles Selen in Lösung, im wesentlichen in Form von Selenopolythionaten. Die Reaktion



kann nur solange eine Rolle spielen, bis nach Gl. (3) und (4) kein Sulfit mehr nachgeliefert wird. Der pH-Wert sinkt so in ca. 2 h auf 3.70.

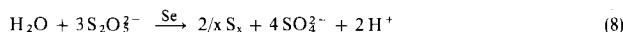
Das Reaktionsgemisch verändert sich jetzt innerhalb von 1–2 min drastisch; es wird farblos, schäumt auf (SO_2 - und H_2S -Entwicklung) und scheidet zuerst Selen und kurz danach Schwefel in elementarer Form ab. Der pH-Wert verringert sich auf 3.15 (100 °C) und 2.05 (20 °C). Beim Abkühlen fallen auch erhebliche Mengen KHSO_4 und K_2SO_4 aus. Dieser zweite Reaktionsabschnitt läßt sich anhand einiger schnell ablaufender Reaktionen deuten. Offensichtlich ist in dem angegebenen pH-Bereich das Selenotrithionat nicht mehr beständig und zerfällt in Sulfat, Schwefeldioxid und Selen, was in Einklang mit der älteren Literatur ist. In einer Reihe paralleler Reaktionen setzt sich das Selen mit dem überschüssigen Sulfit – über die äußerst kurzlebige Zwischenstufe des Selenosulfat-Ions – nach



zu Thiosulfat und Selenotrithionat um, wobei letzteres bei diesem pH-Wert sofort zerfällt. Diese Reaktionen laufen bis zur vollständigen Disulfit-Umwandlung sehr schnell ab. Für das Reaktionsschema spricht das starke Aufschäumen durch die SO_2 -Entwicklung beim Zerfall von Selenotrithionat. Ein schwacher Anstieg des pH-Wertes um 0.05–0.10 Einheiten zu diesem Zeitpunkt kann auf Nebenreaktionen der mit Schwefeldioxid gesättigten Lösung zurückgeführt werden. Außerdem kann durch Probenentnahme während der Reaktion gezeigt werden, daß nur in einem kleinen pH-Bereich von 3.68 ± 0.05 Thiosulfat in der Lösung vorhanden ist. Geklärt ist auch, warum sich zuerst Selen und dann Schwefel abscheidet. Mit sinkender Sulfitkonzentration wird das Selen nicht mehr aufgelöst und fällt aus. Der vollständige Verbrauch an Sulfit-Ionen führt die Reaktion in einen pH-Bereich, in dem auch das Thiosulfat nicht mehr stabil ist. Es zersetzt sich teils unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Sulfat-Ionen, teils in weiteren Redoxreaktionen nach gewohnter Weise in Schwefel und Sulfit, das im sauren Bereich entweichendes Schwefeldioxid abgibt. Die Hauptprodukte der durch das elementare Selen katalysierten Umwandlung von Disulfit sind danach elementarer Schwefel und Sulfat. Der niedrige pH-Wert am Ende der Reaktion verhindert das Vorliegen von Sulfit und

Thiosulfat. Relativ geringe Mengen von Tetrathionat und Dithionat, die in Nebenreaktionen gebildet werden, sind unter solchen Bedingungen stabil.

Das eingesetzte Selen kann praktisch zu 100 % wieder in elementarer Form isoliert werden. Vom Schwefel (als $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$) sind ca. 80 % disproportioniert nach



Der Rest ist gasförmig als SO_2 und H_2S entwichen oder befindet sich als $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ und $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ in der „verbrauchten Waschlauge“. (Die beschriebenen Reaktionen laufen erst ab ca. 8 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ pro 200 ml Wasser vollständig ab, doch wird diese Konzentration in der Praxis immer weit überschritten.)

Rauchgasentschwefelungsanlagen sollten also so geplant werden, daß im Kreislauf geführte Waschlauge so wenig Schwefel(IV)-Verbindungen wie möglich enthalten.

Eingegangen am 23. Mai 1975 [Z 260]

CAS-Registry-Nummern:

$\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$: 23134-05-6 / Se: 7782-49-2 / SO_2 : 7446-09-5 /

SO_3^{2-} : 14265-45-3.

- [1] M. Schmidt, Int. J. Sulfur Chem. B7, 11 (1972).
- [2] Vgl. z. B. Proc. Flue Gas Desulfurization Symp. 1973, EPA-650/2-73-038 (1154 Seiten); Systemanalyse Entschwefelungsverfahren (im Auftrag der Bundesregierung) VGB-Techn. Ver. Großkraftwerksbetreiber e. V., Essen, Nov. 1974 (1018 Seiten).
- [3] H. Debus, Liebigs Ann. Chem. 244, 76 (1888).
- [4] F. Förster u. E. Haufe, Z. Anorg. Allg. Chem. 177, 17 (1929).
- [5] M. Schmidt, Z. Anorg. Allg. Chem. 289, 158 (1957).
- [6] V. Zelionkaite, J. Janickis u. J. Suliakiene, Khim. Khim. Tekhnol. 3, 93 (1963); Chem. Abstr. 59, 10787 (1963).

Theoretische Untersuchung der Stabilisierung von Carbenium-Ionen durch Trifluoressigsäure

Von Joseph J. Dannenberg^[*]

Durch INDO-MO-Berechnungen erhaltene Energiehyperflächen legen nahe, daß sich Carbenium-Ionen durch Trifluoressigsäure aufgrund von Wechselwirkungen zwischen der CF_3 -Gruppe und dem Kation stabilisieren lassen.

Das einzigartige Verhalten von Trifluoressigsäure (TFA) und verwandten Lösungsmitteln als solvolytische Agentien ist aus vielen Untersuchungen bekannt. Solche Lösungsmittel beschleunigen die Solvolyse, sind aber nicht sehr nucleophil^[1]. Während die Solvolyse von Cyclohexyltosylat in Essigsäure oder Ameisensäure unter Inversion der Konfiguration verläuft, ist das in TFA nicht der Fall^[2]. Die „innere Rückkehr“ (internal return) in TFA wird als ungewöhnlich leicht beschrieben^[3]. Arylgeförderte Reaktionswege (k_A) werden bei der Solvolyse von Spezies wie 1-Methyl-2-phenyläthyltosylat viel rascher beschritten als solvensgeförderte Reaktionswege (k_S)^[4]. Das 1-Methylpropyl-Kation weist in TFA symmetrische Wasserstoffbrücken auf^[5].

Ein großer Teil dieser Befunde wird erklärbar, wenn man annimmt, daß TFA in seiner Fähigkeit zur Stabilisierung (Solvation) von Carbenium-Ionen ambident ist, aber nur ein nucleophiles Zentrum hat. So könnte TFA ein Kation durch Wechselwirkung mit dem CF_3 - oder COOH -Ende stabilisieren, jedoch kann nur das COOH -Ende nucleophil sein^[6].

[*] Prof. Dr. J. J. Dannenberg

Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée CNRS

Université de Paris VI

23, Rue du Maroc

F-75019 Paris (Frankreich)

Ständige Adresse:

Department of Chemistry, Hunter College of the City University of New York, N. Y. 10021 (USA)