

- [3] Eines der weiteren durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisierten Produkte ist $S_2N^{\oplus}AlCl_4^{\ominus}$.
 [4] C. H. Chan, F. P. Olsen, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 2836.
 [5] Kristalldaten: $P2_1/n$ mit $Z=2$; Gitterkonstanten: $a=8.964(4)$, $b=9.636(7)$, $c=7.309(4)$ Å, $\beta=110.45(3)$ °. Messung mit $MoK\alpha$ -Strahlung, $\lambda=0.71069$ Å; Struktur bis $R=0.042$ unter Benutzung aller 1030 für $\theta \leq 25^\circ$ erfaßten Reflexe verfeinert; Einheitsgewichte.
 [6] a) M. J. Cohen, A. F. Garito, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, C. M. Mikulski, M. S. Saran, J. Kleppinger, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3844; b) U. Thewalt, B. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 462 (1980) 214.

H₂S als Promotor für die CO-Konvertierung**

Von *Virgil I. Stenberg*, K. Raman, V. R. Srinivas, R. J. Baltisberger und N. F. Woolsey*

Wir fanden, daß H₂S als erster gasförmiger Promotor die CO-Konvertierung fördert. H₂S, ein Abfallprodukt bei der Reinigung von Erdgas, Rohöl oder Kohle, dient bei manchen chemischen Prozessen als Wasserstoffquelle; eine Mischung von CO und H₂S begünstigt die Kohleverflüssigung zu Ethylacetat-löslichem Material^[1]. Eine Mischung von Synthesegas und H₂S ist für die Umwandlung von Lignit zu Tetrahydrofuran-löslichem Material am besten geeignet^[2]. Um diese Effekte zu erklären, haben wir den Einfluß von H₂S auf die CO-Konvertierung bei Verflüssigungstemperaturen (425 °C) untersucht.

Tabelle 1. CO-Konvertierung in Gegenwart von H₂S. In einem 12 mL fassenden Autoklav aus Edelstahl 316 wurden jeweils 48 bar (23 mmol) CO und 0.42 g (23 mmol) H₂O 2 h bei 425 °C umgesetzt [3].

Versuch Nr.	H ₂ S [mmol]	Produkte	
		H ₂ [mmol]	CO ₂ [mmol]
1	0.00	0.43	0.46
2	1.66	5.64	5.27
3	2.50	6.71	5.92
4	3.33	5.23	4.95
5	4.17	5.59	5.54
6	5.01	5.83	5.54
7	[a]	0.70	4.20
8	[b]	9.50	9.72

[a] Metallsulfidschicht. [b] G-3-Hochtemperaturkatalysator von United Catalysts, Inc., Louisville, KY (USA), 10 Gew.-% von CO.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Ohne H₂S-Zusatz bilden sich in 2 h wenig H₂ und CO₂ (Versuch 1). Zusatz von H₂S erhöht den Anteil an H₂ und CO₂ unter den gleichen Bedingungen jedoch auf etwa das 13fache (vgl. Versuche 1 und 2). Weitere Änderungen der H₂S-Konzentration beeinflussen die CO-Konvertierung nicht wesentlich (vgl. Versuche 2–6). Die Reaktionen wurden in Edelstahlautoklaven für chargenweisen Betrieb durchgeführt. Während des Betriebs in Gegenwart von H₂S bildete sich eine schwarze Metallsulfidschicht. Dieser Überzug katalysiert die CO-Konvertierung nicht so gut wie H₂S (vgl. Versuche 2–6 und 7). In Versuch 7 entstehen ungleiche Anteile an H₂ und CO₂; dies kann auf die direkte Reaktion von H₂ mit dem Metallsulfid nach Gl. (1) zurückgeführt werden.



Da CO bekanntlich mit H₂S zu COS reagiert und COS schnell von H₂O hydrolysiert wird [Gl. (2) und (3)]^[4], läßt

sich die Wirkung von H₂S durch diese beiden Gleichungen erklären.



Die thermische Zersetzung von COS in CO und S ist bekannt^[5]. Daß bei H₂S-katalysierten Reaktionen etwas mehr H₂ als CO₂ entsteht, ist vermutlich auf Zersetzung von COS in Konkurrenz zur Hydrolyse zu erklären (Versuche 2–6, Abweichung vom Molverhältnis 1:1). Versuch 8 wurde mit einem kommerziellen Hochtemperatur-Heterogenkatalysator durchgeführt. H₂S ist zwar nicht so wirkungsvoll wie dieser feste Katalysator, jedoch vielversprechend, weil es billig, pumpbar, rückgewinnbar und gasförmig ist.

Eingegangen am 2. September 1981,
in gekürzter Form am 19. Mai 1982 [Z 157]

CAS-Registry-Nummern:
H₂S: 7783-06-4 / CO: 630-08-0.

- [1] M. B. Abdel-Baset, C. T. Ratcliffe, *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr.* 25 (1980) 1.
 [2] R. J. Baltisberger, V. I. Stenberg, K. J. Klabunde, N. F. Woolsey, Annual Report, DOE/FC/02101-T1, National Technical Information Service, U. S. Department of Commerce, Springfield, VA 22161.
 [3] R. Van Buren, V. I. Stenberg, *Chem. Ind. (London)* 1980, 569.
 [4] D. K. Beavon, DBP 2817837 (1979).
 [5] G. N. Lewis, W. N. Lacey, *J. Am. Chem. Soc.* 37 (1915) 1976.

Ferromagnetische Wechselwirkung zwischen orthogonalen „magnetischen“ Orbitalen in zweikernigen Cu^{II}Cr^{III}-Komplexen

Von *Yves Journaux, Olivier Kahn* und Hubert Coudanne*

Um eine Synthesestrategie für Heterozweikernkomplexe mit intramolekularer ferromagnetischer Wechselwirkung zu entwickeln, hatten wir schon früher die Komplexe CuVO(fsa)₂en·CH₃OH^[1] und CoCu(fsa)₂en·3H₂O^[2] hergestellt [(fsa)₂en]⁴⁻ ist ein Bischelat-Ligand, der sich von der Schiff-Base 3,3'-Ethylenbis(nitrilomethylidin)disalicylsäure ableitet]. In beiden Fällen sind die „magnetischen“ Orbitale^[3] – das sind einfach besetzte Orbitale von Übergangsmetallionen, die teilweise in Richtung der umgebenden Liganden delokalisiert sind – der beiden Metallionen streng orthogonal angeordnet. Jetzt synthetisierten^[4] wir einen entsprechenden Heterozweikernkomplex, bei dem eines der Metallionen mehr als ein ungepaartes Elektron hat.

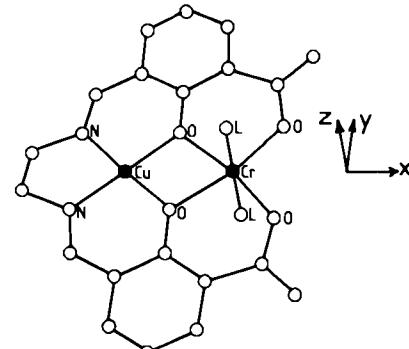


Fig. 1. Schematische Darstellung der Struktur von $[Cu^{II}Cr^{III}(fsa)_2enL_2]^+$.

- [*] Prof. Dr. O. Kahn, Y. Journaux, H. Coudanne
 Laboratoire de Spectrochimie des Éléments de Transition
 ERA 672, Université de Paris Sud
 F-91405 Orsay (Frankreich)

In $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{fsa})_2\text{en}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ 1, dem ersten $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}$ -Komplex, befindet sich Cu^{II} in einer planaren N_2O_2 -Umgebung, und Cr^{III} ist pseudooktaedrisch ($\text{O}_2\text{O}_2\text{L}_2$) koordiniert (Fig. 1); die lokale Symmetrie beider Zentren ist angenähert C_{2v} . Das ungepaarte Elektron an Cu^{II} besetzt ein xy -Orbital (b_1), die drei ungepaarten Elektronen an Cr^{III} besetzen $x^2 - y^2$, xz - und yz -Orbitale (a_1 , b_2 bzw. a_2); daher erscheint eine Elektronenpaarung in MOs niedriger Energie ausgeschlossen, und der $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}$ -Komplex sollte eine starke intramolekulare ferromagnetische Wechselwirkung aufweisen.

Figur 2 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Produkts aus molarer magnetischer Suszeptibilität χ_M und Temperatur T zwischen 4 und 300 K. Beim Abkühlen von 1 steigt $\chi_M T$ und erreicht bei etwa 45 K ein Maximum ($3.19 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$); unterhalb dieser Temperatur sinkt $\chi_M T$ stark.

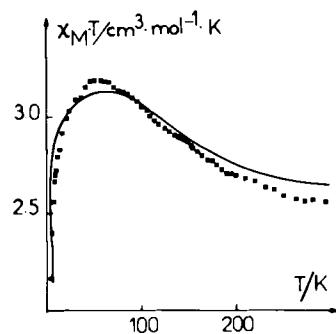
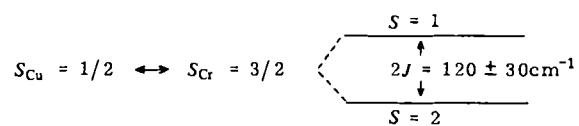


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ für 1. ■: experimentelle Werte; —: berechnete Kurve.

Qualitativ lässt sich der Kurvenverlauf folgendermaßen erklären: Die Wechselwirkung zwischen dem Cu^{II} -Dublettzustand und dem Cr^{III} -Quartettzustand führt zu zwei Spinzuständen, $S=1$ und $S=2$, wovon der zweite energetisch niedriger liegt. Das Maximum von $\chi_M T$ stimmt mit einem Wert überein, der für einen vollständig besetzten Quintett-Grundzustand erwartet wird. Die Abnahme von $\chi_M T$ unterhalb von 45 K könnte auf einen kombinierten Effekt von intermolekularer Wechselwirkung und Nullfeldaufspaltung des Quintett-Grundzustands zurückzuführen sein. Quantitativ lassen sich berechnete^[6] und beobachtete $\chi_M T$ -Werte in Übereinstimmung bringen, wenn die Energiedifferenz $2J$ zwischen Triplet- und Quintettzustand $120 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ beträgt (Schema 1).



Schema 1.

Die beobachtete intramolekulare ferromagnetische Wechselwirkung im $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}$ -Paar bestätigt unser Konzept der Orthogonalität der magnetischen Orbitale.

Eingegangen am 18. Mai 1981,
in veränderter Fassung am 25. Februar 1982 [Z 155]

[1] O. Kahn, J. Galy, P. Tola, H. Coudanne, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3931; O. Kahn, J. Galy, Y. Journaux, J. Jaud, I. Morgenstern-Badarau, *ibid.* **104** (1982) 2165.

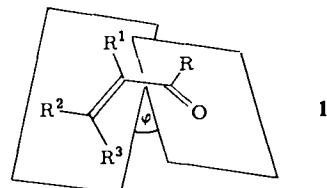
[2] O. Kahn, R. Claude, H. Coudanne, *Nouv. J. Chim.* **4** (1980) 167.
[3] O. Kahn, M. F. Charlot, *Nouv. J. Chim.* **4** (1980) 567.

- [4] *Arbeitsvorschrift*: Eine Suspension von 124.8 mg (0.47 mmol) $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ und 200 mg (0.47 mmol) $[\text{CuH}_2(\text{fsa})_2\text{en} \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}]$ [5] in 150 mL CH_3OH wurde unter Rückfluß erhitzt. Nach ca. 3 Wochen war eine klare dunkelblaue Lösung entstanden, aus der sich durch langsames Verdampfen des Solvens analysenreine blaue Kristalle von 1 isolieren ließen.
- [5] M. Tanaka, K. Kitaoka, H. Okawa, S. Kida, *Bull. Soc. Chim. Jpn.* **49** (1976) 2469.
- [6] Die theoretische magnetische Suszeptibilität wurde aus dem Spin-Hamilton-Operator $[\mathcal{H} = g_{\text{Cu}}\hat{S}_{\text{Cu}} + g_{\text{Cr}}\hat{S}_{\text{Cr}} + \mu_0(\hat{S}_{\text{Cu}}\hat{S}_{\text{Cr}} - J\hat{S}_{\text{Cu}}\hat{S}_{\text{Cr}}) - ZJ\langle S_{\text{Cu}} \rangle \langle S_{\text{Cr}} \rangle]$; der letzte Term berücksichtigt intermolekulare Wechselwirkung abgeleitet.

Ermittlung der Konformation offenkettiger α,β -ungesättigter Aldehyde und Ketone aus ihren Infrarot- und Raman-Spektren – Ergebnisse und Grenzen von Modellrechnungen**

Von Hans-Joachim Oelichmann, Daniel Bougeard und Bernhard Schrader*

Die α,β -ungesättigten Aldehyde ($\text{R}=\text{H}$) und Ketone ($\text{R}=\text{Alkyl}$) 1 können in zwei planaren Konformationen existieren, der *s-cis*- ($\varphi=0^\circ$) und der *s-trans*-Konformation ($\varphi=180^\circ$), sowie in nicht-planaren Konformationen.



Unter den spektroskopischen Methoden zur Ermittlung des Diederwinkels φ erscheinen IR- und Raman-Spektrometrie besonders geeignet. Bekannte empirische Beobachtungen^[3, 8] wurden ergänzt durch Modellrechnungen^[11] der Frequenzen sowie IR- und Raman-Intensitäten von *s-cis*- und *s-trans*-Acrolein, *trans*- und *cis*-Crotonaldehyd, Methacrolein sowie *s-cis*- und *s-trans*-Methylvinylketon^[12, 13]. Die dabei ermittelten übertragbaren Sätze von Kraftkonstanten ermöglichen die Berechnung der Frequenzen von einem Modellmolekül 1, $\text{R}, \text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ mit Punktmassen, $m=15$, für $\varphi=0, 30, \dots, 180^\circ$. Weiterhin haben wir die IR- und Raman-Intensitäten für Methylvinylketon für $\varphi=0, 30, \dots, 180^\circ$ berechnet. Diese Modellrechnungen erlauben zusammen mit alten und neuen experimentellen Daten die folgenden allgemeinen Aussagen aus den IR- und Raman-Spektren von 1:

Im IR- und Raman-Spektrum ist die Frequenz der $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung höher als 1670 cm^{-1} , die der $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung kleiner als 1670 cm^{-1} ; dabei liegt die Schwingungsenergie zu 65–85% auf der betreffenden Bindung. Trotz Konjugation ist die Kopplung der $\text{C}=\text{O}$ - und $\text{C}=\text{C}$ -Schwingung kleiner als 10%; wie bei den konjugierten Dienen^[15] hat bei den *s-trans*-Konformeren die Schwingung mit der höheren Frequenz Gleichtakt-Charakter, bei den *s-cis*-Konformeren die mit der niedrigen Frequenz.

Es zeigte sich, daß die (leicht aus den Spektren zugänglichen) Relativwerte der $\text{C}=\text{O}$ - und $\text{C}=\text{C}$ -Frequenzen und

[*] Prof. Dr. B. Schrader, Dr. H.-J. Oelichmann [*],
Priv.-Doz. Dr. D. Bougeard
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
der Universität - GHS
Universitätsstraße 5-7, D-4300 Essen

[+] Neue Anschrift: Carl Zeiss, Zentralbereich Forschung, Postfach 1369/
1380, D-7082 Oberkochen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und
vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.