

Studien zum Vorgang der Wasserstoffübertragung, 75 [1]

Elektrochemische Untersuchungen von S- und P-vergiftetem Raney-Nickel (Ra-Ni) und Versuche zu dessen Reaktivierung

Studies on the Occurrence of Hydrogen Transfer, 75 [1]

Electrochemical Investigation of Raney-Nickel (Ra-Ni) Poisoned with S and P and Experiments for the Reactivation

Leopold Horner* und Christoph Franz

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz,
Johann-Joachim-Becher-Weg 18–20, D-6500 Mainz

F. L. Boschke zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **40b**, 814–821 (1985); eingegangen am 31. Januar 1985

Structural Bonded Hydrogen, Hydrogen Transfer, Raney-Nickel,
Electrochemical Investigation

Ra-Ni with an artificial rest potential of -1000 mV (vs SCE) is shifted with different rates to more positive values after the addition of thioethers and carbon disulfide. Only with $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a potential of -1100 mV (constant) is observed. Ra-Ni poisoned with sulfur is not reactivated neither cathodically nor anodically nor by the corrosive degradation at constant pH.

Hydrogen structurally incorporated into the lattice of Ra-Ni (structural bonded hydrogen) is consumed by poisoning with thioethers and trivalent phosphorus compounds in a stoichiometric way.

Ra-Ni-powder stepwise corrosively degraded up to 30% shows the same degree of desulfurization as the original Ra-Ni. Desactivated Ra-Ni (loss of structural bonded hydrogen) is reactivated (56%) by cathodical treatment.

In competing reactions the P-S, C-S, and C-P-bond in thiophosphinic esters, thioethers and trivalent P-compounds are hydrogenolyzed by Ra-Ni, the C-P-bond faster than the C-S-bond.

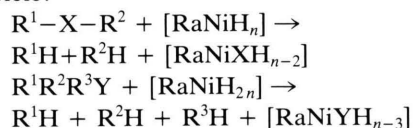
Raney-Nickel (Ra-Ni) ist ein Katalysator, der mit einer Vielfalt unterschiedlichster Eigenschaften ausgestattet ist. Er überträgt Wasserstoff auf π -Systeme ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}-\text{R}$, $\text{N}=\text{O}$), er spaltet die C-Halogen-Bindung (Cl , Br , I) durch Hydrogenolyse, er katalysiert Disproportionierungen ($3c\text{-C}_6\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 2c\text{-C}_6\text{H}_{12}$) und er bewirkt die Verschiebung von Doppelbindungen (Isomerisierung von Olefinen). Unter seiner Mitwirkung wird Wasserstoff in organischen Verbindungen ausgetauscht, a) über den Gasraum (mit D_2), b) in einer intramolekularen, aber auch intermolekularen Reaktion (nachgewiesen mit definiert deuterierten Verbindungen). Die bemerkenswerteste Reaktion ist jedoch die Hydrogenolyse von C-X-Bindungen ($\text{X} = \text{Chalkogen: S, Se, Te}$) und der C-Y-Bindungen ($\text{Y} = \text{P, As, Sb}$) bereits bei Raumtemperatur. Über einen Teil dieser Reaktionen wurde bereits 1969 zusammenfassend berichtet [2]. Über weitere Hydroge-

nolysestudien von Schwefel-, Selen-, Phosphor-, Arsen- und Antimon-organischen Verbindungen unterrichten zwei spätere Veröffentlichungen [3].

An folgende Fakten sei erinnert:

1. Thioether, Sulfoxide, Sulfone, organische Selenide und Telluride sowie dreibindige Phosphor-, Arsen- und Antimon-Verbindungen werden an der Grenzfläche von Ra-Ni bei Raumtemperatur hydrogenolytisch.

Beispiele:



2. Zur Spaltung ist nur Ra-Ni mit „strukturgebundenem“ Wasserstoff befähigt. Chemisorbierter Wasserstoff aus dem Gasraum ist wirkungslos.

3. $\text{X} = \text{S, Se, Te}$ aber auch $\text{Y} = \text{P, As}$ und Sb wird an der Grenzfläche des Ra-Ni covalent als Oberflächenverbindung gebunden. Bei der Einwirkung von Mineralsäuren werden die zu $\text{R}^1\text{H} + \text{R}^2\text{H}$ (bzw. $\text{R}^1\text{H} + \text{R}^2\text{H} + \text{R}^3\text{H}$) äquivalenten Mengen an Wasserstoffverbindungen XH_2 (bzw. YH_3) gefunden.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. L. Horner.

4. Die Verbindungen R^1R^2X und $R^1R^2R^3Y$ werden synchron gespalten.

5. Die Menge an „strukturegebundenem“ Wasserstoff im Ra—Ni kann nach verschiedenen Methoden bestimmt werden.

6. Mit R^1XR^2 bzw. $R^1R^2R^3Y$ vergiftetes Ra—Ni ist im Gegensatz zum „aktivierten“ Ra—Ni nicht mehr oder nur stark vermindert zur Isomerisierung, Disproportionierung und zum H—D-Austausch befähigt. Auch bei diesen Prozessen spielt offenbar der „strukturegebundene“ Wasserstoff in Ra—Ni eine wichtige Rolle.

In der vorliegenden Publikation haben wir die Hydrogenolyse von Thioverbindungen an Ra—Ni-Pulver mit Hilfe elektrochemischer Methoden untersucht. Es sollte insbesondere versucht werden, das mit Schwefel (bzw. Phosphor) grenzflächenbedeckte Ra—Ni elektrochemisch zu regenerieren. Experimente dieser Art erschienen wegen des relativ hohen Preises von Ra—Ni lohnend.

Ruhepotentialmessungen an Raney-Nickel vor und nach der Vergiftung mit Schwefelverbindungen

Suspensionen von jeweils 0,5 g Ra—Ni in 7 ml 0,1 N KOH-Lösung (bzw. 0,1 N KCl-Lösung) werden in die elektrochemische Zelle mit nicht stationärem Ra—Ni-Pulver (Abb. 4) eingebracht und unter Stickstoff kathodisch über den Silberrührer mit 760 mV (KCl) bzw. 930 mV (KOH) beginnend schließlich ein Endruhepotential von -1000 mV (vs SCE) aufgeprägt. In Abständen von einigen Minuten wurde die äußere Spannung (rechte Ordinate) kurzzeitig

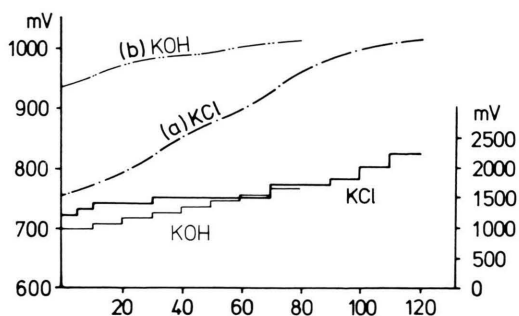


Abb. 1. Kathodische Aktivierung von 2 g Raney-Nickel
a) in 7 ml 0,1 N KCl-Lösung;
b) in 7 ml 0,1 N KOH-Lösung.

Den Ruhepotentialverlauf zeigen die strichpunktierten Kurven mit zugehöriger linker Ordinate; den Verlauf des angelegten Kathodenpotentials zeigen die durchgezogenen Treppenkurven mit zugehöriger rechter Ordinate.

abgeschaltet und das Ruhepotential (linke Ordinate) am Ra—Ni gemessen. Nachdem das Ra—Ni ein Ruhepotential von -1000 mV (vs SCE) erreicht hatte, wurde die elektrodenaktive Verbindung in 2 ml Elektrolytlösung eingespritzt und die Veränderung des Potentials verfolgt.

Abb. 1 zeigt die kathodische Aktivierung von Ra—Ni ohne Zugabe einer elektrodenaktiven Verbindung in KCl- bzw. KOH-Lösungen.

Um festzustellen, welchen Einfluß Schwefelverbindungen auf das Ruhepotential von Ra—Ni ausüben, das kathodisch auf ein Potential von -1000 mV (vs SCE) gebracht worden war, wurden ohne kathodische Belastung Lösungen der folgenden Verbindungen in jeweils 7 ml 0,1 N KOH-Lösung in Methanol/Wasser zugesetzt: Thiophen, Dibenzylsulfid, Schwefelkohlenstoff, Methylenblau und Natriumsulfid $\cdot 9H_2O$. Das Ergebnis zeigt Abb. 2.

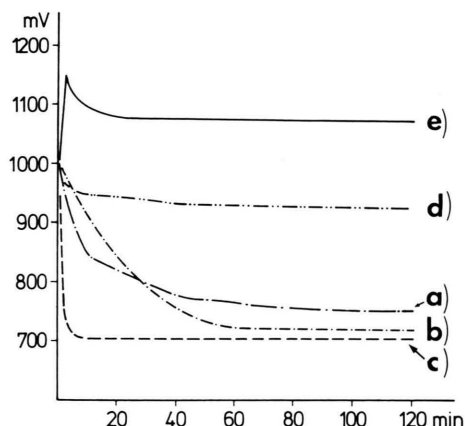


Abb. 2. Zeitliche Veränderung des Ruhepotentials von je 0,5 g Ra—Ni, dem zuerst kathodisch ein Potential von -950 bis -1000 mV (vs SCE) aufgeprägt worden war, nach Zugabe folgender Verbindungen:

a) Thiophen (2,5 mmol); b) Dibenzylsulfid (1,2 mmol); c) Schwefelkohlenstoff (2,5 mmol); d) Methylenblau (5 mmol); e) Natriumsulfid $\cdot 9H_2O$ (2,5 mmol).

Diskussion der Ergebnisse

Wenn man von der Annahme ausgeht, daß das negative Potential am Ra—Ni mit der Anzahl der anionischen Zentren im Skelettbereich des Ra—Ni zusammenhängt (z. B. $>AlO^{(-)}$), dann erhält man ein Verständnis für die Kurven a) und b) in Abb. 1.

In KCl-Lösung wird elektrochemisch nur langsam ein Zustand erreicht, der sich sofort in 0,1 N KOH-Lösung einstellt. Durch Zugabe der Schwefelverbin-

dungen a), b) und c) (Abb. 2) bildet sich an der Grenzfläche des Ra–Ni unter Verbrauch von „strukturgebundenem“ Wasserstoff ein Oberflächensulfid aus, das mit einer unterschiedlich schnellen Verschiebung des Potentials zu positiven Werten einhergeht. Schwefelkohlenstoff reagiert sehr schnell, Thiophen und Dibenzylsulfid deutlich langsamer.

Mit Natriumsulfid schnellst das Potential zunächst auf einen Wert von -1150 mV hoch und pendelt sich dann bei ca. -1100 mV (vs SCE) ein. Dieses Verhalten spricht dafür, daß sowohl die Elektronendichte als auch die Zahl der anionischen Zentren an der Grenzfläche des Ra–Ni zunimmt und während der Meßzeit stabil bleibt. Das Verhalten von Methylenblau (d) kann nicht interpretiert werden, da dessen stoffliche Veränderung am Ra–Ni noch unbekannt ist.

Versuche zur elektrochemischen Reaktivierung von vergiftetem Raney-Nickel

Um die in der Überschrift dieses Kapitels genannten Versuche durchzuführen, haben wir in bekannter Weise [3] Ra–Ni-Pulver durch Behandeln mit Lösungen von Organoschwefelverbindungen R^1R^2S vergiftet. Die Verbindungen R^1H und R^2H können gaschromatographisch bestimmt und die Belegung der Grenzfläche des Ra–Ni als Oberflächen-Nickelsulfid über Schwefelwasserstoff bestimmt werden, der mit Mineralsäuren freigesetzt wird.

Wie wir bereits früher festgestellt haben [3], hängt der Umfang der Desulfurierung (bzw. Dephosphorierung) von der Struktur der mit S (bzw. P) verknüpften Liganden ab. Mit kurzkettigen Thioethern ist die Desulfurierungsausbeute größer als mit

langkettigen Resten. Diese Regel gilt auch für die Thiole, wie folgende Reihenfolge zeigt (in Klammern mmol Schwefel/g Ra–Ni).

Methyl (0,97); 1-Propyl (0,87); 2-Butyl (0,6); *tert*-Butyl (0,64); Benzyl (0,69); 2-Phenylethyl (0,66); 1-Dodecyl (0,09); 1-Oktadecyl (0,08); 1,4-Butyldimercaptan (0,91).

Diese Ergebnisse bestätigen die Vorstellung, daß Raney-Nickel eine porenreiche Oberfläche hat, die zwischen kleineren und größeren Molekülen zu unterscheiden vermag.

Kann schwefelvergiftetes Raney-Nickel elektrochemisch oder chemisch regeneriert werden?

Die experimentelle Lösung dieser Frage hätte bei dem relativ hohen Preis für Ra–Ni eine erhebliche praktische Bedeutung.

Kathodische Regenerierungsversuche

Zur Durchführung dieser Versuche war die von uns entwickelte elektrochemische Zelle (Abb. 5) mit stationärer Ra–Ni-Pulver-Elektrode besonders geeignet.

Jeweils 2 g schwefelvergiftetes Ra–Ni wurde auf der Kohlenstoff-Filz-Kathode von 0,5 l einer 0,1 N wäßrigen Natronlauge durchströmt und gleichzeitig das Kathodenpotential langsam erhöht. Die Potential- und Stromwerte können Abb. 3 entnommen werden. Aber auch nach acht Stunden Stromdurchgang konnte keine Abspaltung von Schwefel beobachtet werden. Es wurde lediglich Wasserstoff entwickelt.

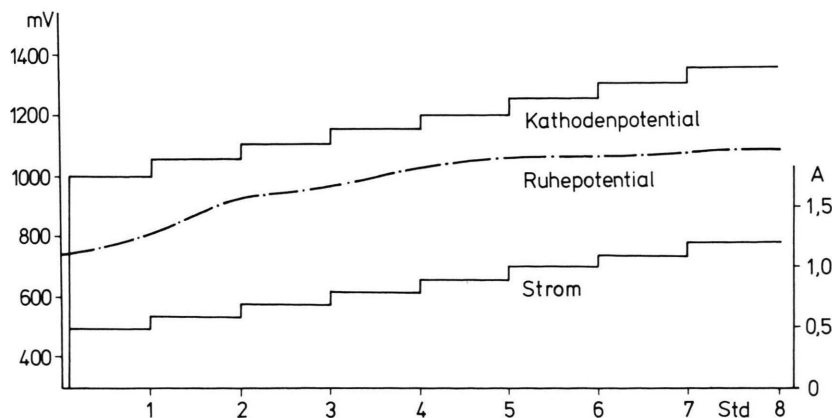


Abb. 3. Versuch der Regenerierung von 2 g Raney-Nickel, das mit 1 g Diphenylsulfid in 10 ml Methanol vergiftet, gewaschen, danach kathodisch belastet und von 0,1 N Natriumhydroxidlösung in Wasser durchströmt wurde.

Die elektroreduktive Entfernung des oberflächen- gebundenen Schwefels an Ra–Ni gelingt auch dann nicht, wenn man in einem aprotischen polaren Medium, z. B. Propylencarbonat und Tetrabutylammoniumperchlorat als Leitsalz, arbeitet. Weitere Angaben können der Dissertation von Ch. Franz entnommen werden [4].

Anodische Regenerierungsversuche

Eine Suspension von schwefelvergiftetem Ra–Ni, die in der Zelle mit Kohlenstoff-Filz (Abb. 5) als Anode geschaltet war (+500 mV (vs SCE)), wurde 1 h lang mit 1 l 0,1 N wäßriger Natronlauge bei einer Stromstärke von 0,3 bis 0,5 Ampere durchströmt. Im Anolyten konnten keine Sulfationen nachgewiesen werden. Auch hatte sich die Sulfidmenge an Ra–Ni nicht verändert.

Regenerierungsversuche durch chemische Oxidation

Jeweils 1 g Ra–Ni mit einer Bedeckung von 0,6 mmol Schwefel/g wurden a) mit Ammoniumpermolybdat, hergestellt aus 1,2 g (1 mmol) Ammoniumheptamolybdat ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) und 10 ml (0,1 mol) Wasserstoffperoxid, b) mit 0,375 g (5 mmol) Natriumhypochlorit und c) 0,48 g (10 mmol) Ozon im Sauerstoffstrom behandelt. Bei allen Versuchen konnte in der Reaktionslösung kein Sulfat als Oxidationsprodukt nachgewiesen werden. Der Schwefelgehalt der Ra–Ni-Proben betrug wie zu Anfang 0,6 mmol S/g Ra–Ni.

1977 haben wir ein Verfahren beschrieben, das unter schonenden Bedingungen den oxidativen Abbau von Metallwerkstoffen und Metallpulvern erlaubt, die „pH-statisch kontrollierte Korrosion“ von Metallen [5]. Im vorliegenden Fall wird mit Schwefel vergiftetes Ra–Ni in 5-proz. wäßriger NaCl-Lösung bei pH 3 unter Sauerstoff intensiv gerührt und a) die Menge an verbrauchter Salzsäure und/oder die Aufnahme an Sauerstoff bestimmt. Aber auch bei einem 20-proz. korrosiven Abbau konnten in der Reaktionslösung keine Sulfationen nachgewiesen werden. Das so behandelte Ra–Ni hatte seine Fähigkeit zur Desulfurierung von Diphenylsulfid verloren.

Untersuchungen zur morphologischen Lokalisierung der Desulfurierungsaktivität

In vorausgehenden Versuchen haben wir gezeigt, daß die Fähigkeit zur Desulfurierung, z. B. eines

Thioethers oder Mercaptans, abhängt a) von Art und Größe der mit dem Schwefelatom verknüpften Liganden und b) von der Menge und Verfügbarkeit des sogenannten „strukturegebundenen“ Wasserstoffs im Ra–Ni. Das gleiche gilt auch für dreibindige Phosphorverbindungen, die noch schneller als Schwefelverbindungen vergleichbarer Struktur mit der Oberfläche des Ra–Ni zu Oberflächenphosphiden reagieren [2, 3].

Im vorliegenden Kapitel soll die Frage geklärt werden, ob die Desulfurierung in einzelnen aktiven Bereichen des Ra–Ni stattfindet, weil nur dort der „strukturegebundene“ Wasserstoff zur Verfügung steht, oder ob der „strukturegebundene“ Wasserstoff ein essentieller Bestandteil des Nickelgitters im Ramey-Nickel ist.

Wir haben mit Hilfe des Verfahrens der „pH-statistisch kontrollierten Korrosion“ von Metallen Ra–Ni schrittweise bis zu 40% von der Oberfläche her abgebaut und die korrodierten Ra–Ni-Proben dann auf ihr Desulfurierungsvermögen mit Diphenylsulfid überprüft. Die bei der Desulfurierung entstehende Menge an Benzol wurde nach je 5 min gaschromatographisch bestimmt. Schließlich wurde der an der Grenzfläche des Ra–Ni gebundene Schwefel in üblicher Weise bestimmt. Über die erhaltenen Ergebnisse unterrichtet Tab. I.

Tab. I. Partielle Korrosion von je 1 g Ra–Ni mit anschließender Prüfung des Desulfurierungsvermögens mit 2 mmol Diphenylsulfid.

Korrosionsrate [%]	Benzol [mmol]	S-Gehalt des Ra–Ni [mmol]	Reaktionsdauer [min]
0 ^a	1,1	0,6	10
5(13,2) ^b	1,1	0,6	10
10(26,4)	1,1	0,6	25
15(39,6)	1,1	0,6	55
20(52,8)	1,1	0,6	80
25(66,0)	1,1	0,6	100
30(79,2)	1,1	0,6	120
32,5(85,8)	0,45	0,31	
35(92,4)	0,01	0,02	
40(105,6)	0,0	0,0	

^a Unvorbehandelt;

^b Verbrauch an 1 N HCl pro 6 g Ra–Ni.

Tab. I zeigt, daß Ra–Ni-Proben, die bis zu 30% korrosiv abgebaut worden sind, noch ihr volles Desulfurierungsvermögen bewahrt haben. Bei weitergehendem Abbau nimmt dann die Fähigkeit zur Desulfurierung überraschend schnell ab. Diese mit der

Desulfurierung kombinierten Korrosionsversuche lehren, daß a) der für die Desulfurierung notwendige „strukturgebundene“ Wasserstoff im Ra–Ni beim oxidativen Abbau nicht angetastet wird und b) daß zumindest die Desulfurierung (und Dephosphorylierung) nicht an aktiven Zentren abläuft. Der „strukturgebundene“ Wasserstoff im Ra–Ni könnte, einer Legierung vergleichbar, Bestandteil des Kristallgitters sein. Beim korrosiven Abbau geht, der Spannungsreihe entsprechend, das im Vergleich zum Wasserstoff unedlere Nickel bevorzugt als Kation in Lösung.

Versuche zur Charakterisierung des im Raney-Nickel „strukturgebundenen“ Wasserstoffs

Wie wir bereits früher gezeigt haben [2], kann der sogenannte „strukturgebundene“ Wasserstoff dem Ra–Ni durch Schütteln mit Hexen-1 in einer Stickstoffatmosphäre entzogen werden, wobei sich Hexan bildet. Das so behandelte Ra–Ni hat seine Fähigkeit zur Hydrogenolyse einer C–S- und C–P-Bindung verloren. Auch die Disproportionierung und Isomerisierung ist stark beeinträchtigt, da der strukturgebundene Wasserstoff auch an diesen Prozessen maßgeblich beteiligt ist. Es erhebt sich daher die Frage, ob Ra–Ni, dem mit Hexen-1 der strukturgebundene Wasserstoff entzogen worden war, kathodisch regeneriert werden kann. Zur Prüfung dieser Frage wurde in der elektrochemischen Zelle mit dem Kohlenstoff-Filz (Abb. 5) desaktiviertes Ra–Ni als Kathode mit 0,1 N Natronlauge durchströmt. Das Ruhepotential lag zu Anfang bei –770 mV (vs SCE). Bei einem angelegten Kathodenpotential von –1200 mV (vs SCE) floß ein Strom von 500 bis 600 mA. Die Temperatur stieg auf 60 °C, und die Dauer der kathodischen Regenerierung betrug 4, 6 und 10 h. Je 1 g des kathodisch behandelten Ra–Ni wurde in 200 ml Methanol suspendiert und mit je 0,37 g (2 mmol) Diphenylsulfid einen Tag geschüttelt. Bei der anschließenden Schwefelbestimmung wurden 0,25 mmol Schwefel pro 1 g Ra–Ni gefunden. Dies entspricht einer Desulfurierungsausbeute von 42% gegenüber dem nicht mit Hexen-1 behandelten Ra–Ni. Dieser Versuch zeigt, daß desaktiviertes Ra–Ni kathodisch wenigstens teilweise wieder regeneriert werden kann. Hierbei ist eine kathodische Behandlung von 4 h voll ausreichend. Die Verlängerung der Regenerierung auf 10 h erbrachte kein besseres Ergebnis.

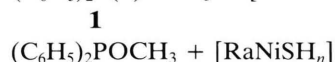
Die oben mit Diphenylsulfid erhaltenen Ergebnisse wurden mit Triphenylphosphin bestätigt.

1 g unbehandeltes Ra–Ni hatte nach eintägigem Schütteln unter Standardbedingungen aus 0,49 g (2 mmol) Triphenylphosphin 0,43 mmol dephosphoriert. Dabei waren 1,22 mmol Benzol entstanden, d.h. 1,22 mmol des strukturgebundenen Wasserstoffs im Ra–Ni sind verbraucht worden. Untersuchte man unter Standardbedingungen kathodisch regeneriertes Ra–Ni auf seine Dephosphoryierungskapazität, so fand man 0,24 mmol Phosphor/Gramm Ra–Ni. Dies entsprach einer Dephosphoryierungsausbeute von 56% bezogen auf unbehandeltes Ra–Ni. Auch bei diesen Versuchen wurden nach 4 h die gleichen Ergebnisse erhalten wie nach einer kathodischen Behandlung von 10 h.

Die Regenerierung von desaktiviertem Ra–Ni gelingt dagegen nicht mit elementarem Wasserstoff, der bei Normaldruck und 25 °C durch viertägiges Schütteln dem Ra–Ni angeboten worden war.

Hydrogenolysestudien von Phosphor-Schwefel-Verbindungen mit Raney-Nickel

Bereits 1958 haben wir gezeigt, daß Triphenylphosphinsulfid mit Ra–Ni, wenn auch in mäßigen Ausbeuten (29%), zu Triphenylphosphin desulfuriert werden kann [6]. Wie wir bereits wissen, ist die geringe Ausbeute auf die im Vergleich zur Desulfurierung bevorzugte Dephosphoryierung zurückzuführen. Aus dieser Sicht erscheint die stereoselektive Desulfurierung optisch aktiver Thiophosphinsäuren $R^1R^2P(S)OH$ zu optisch aktiven Phosphinigsäuren R^1R^2POH einerseits naheliegend [7, 8], andererseits problematisch. Im eigenen Arbeitskreis ist uns diese Umsetzung im präparativen Maßstab auch nach unterschiedlicher Desaktivierung von Ra–Ni nicht gelungen. Um weitere Erfahrungen zu gewinnen, haben wir Diphenylthiophosphinsäuremethylester (**1**) als Modellverbindung mit desaktiviertem Ra–Ni umgesetzt.



2



3

Über das Ergebnis einiger Versuche mit desaktiviertem Ra—Ni orientiert Tab. II.

Tab. II. Ergebnis der Versuche zur selektiven Desulfurierung von 0,24 g (1 mmol) **1** mit je 1 g desaktiviertem Ra—Ni in 10 ml Methanol (alle Werte in Prozent; die nach den angegebenen Zeiten vorhandenen Mengen an den Verbindungen **1**, **2** und **3** wurden gaschromatographisch ermittelt).

Art der Desaktivierung	Nach 10 min			Nach 24 h		
	1	2	3	1	2	3
H ₂ O ₂	70	8	14	63	3	19
Eisessig	71	9	12	34	2	14
Korrosion [%]						
10	87	0	0	89	0	0
5	82	2	6	80	2	10
2,5	59	15	18	57	15	19

Tab. II zeigt, daß die Reaktionen a) und b) mit annähernd gleicher Geschwindigkeit ablaufen (10-Minuten-Werte), daß aber mit zunehmender Reaktionsdauer die Folgereaktion b) an Bedeutung gewinnt.

Konkurrenzversuche zur Desulfurierung und Dephosphorierung

Suspensionen von je 1 g Ra—Ni wurden in 50 ml Methanol mit gleichmolaren Mengen an Diphenylsulfid und Triphenylphosphin (je 2 mmol), die entweder gleichzeitig oder zu unterschiedlichen Zeiten zugesetzt wurden, geschüttelt. Nach den angegebenen Zeiten wurden die am Ra—Ni gebundenen Mengen an Schwefel bzw. Phosphor analytisch bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse zeigt Tab. III.

Die in Tab. III niedergelegten Werte lassen folgende Rückschlüsse zu.

1. Diphenylsulfid und Triphenylphosphin konkurrieren um die gleichen Plätze an der Grenzfläche des Ra—Ni.
2. Triphenylphosphin reagiert schneller mit Ra—Ni als Diphenylsulfid.
3. Die Summe der für beide Reaktionen benötigten Mengen an „strukturegebundenem“ Wasserstoff errechnet sich zu 1,08 bis 1,2 mmol pro Gramm Ra—Ni, ein Wert, der unseren bisherigen Erfahrungen entspricht.

Tab. III. Konkurrenzversuche zur Desulfurierung und Dephosphorierung mit Suspensionen von je 1 g Raney-Nickel in 50 ml Methanol. Versuche 1 bis 3: getrennte Zugabe von Ph₂S und Ph₃P; Versuche 4 bis 8: Zugabe von Lösungen, die Ph₂S und Ph₃P enthalten.

Versuch	Erstzugabe von	Schütteldauer	Zweitzugabe von	Schütteldauer [h]	S- bzw. P-Werte im Ra—Ni S (mmol und % des Maximalwertes)	
1	Ph ₂ S 0,37 g 2 mmol	18 h	Ph ₃ P 0,49 g 2 mmol	18	0,57 mmol 95%	0,009 mmol 2,1%
2	Ph ₃ P 0,49 g 2 mmol	18 h	Ph ₂ S 0,37 g 2 mmol	18	0,0 mmol 0,0%	0,42 mmol 97,7%
3	Ph ₃ P 0,49 g 2 mmol	2 min	Ph ₂ S 0,37 g 2 mmol	18	0,05 mmol 8%	0,40 mmol 93%
4	Ph ₂ S 0,25 g 1 mmol	gemeinsame Zugabe	Ph ₃ P 0,93 g 5 mmol	18	0,00 mmol 0,0%	0,43 mmol 100%
5	0,49 g 2 mmol	gemeinsame Zugabe	0,75 g 4 mmol	18	0,00 mmol 0,0%	0,43 mmol 100%
6	0,74 g	gemeinsame Zugabe	0,56 g 3 mmol	18	0,00 mmol 0,0%	0,43 mmol 97,7%
7	0,99 g 4 mmol	gemeinsame Zugabe	0,37 g 2 mmol	18	0,12 mmol 20%	0,30 mmol 69,8%
8	1,23 g 5 mmol	gemeinsame Zugabe	0,19 g 1 mmol	18	0,42 mmol 70,0%	0,05 mmol 11,6%

Abhängigkeit des Schwefelbindevermögens vom Alter des Raney-Nickels

Die nachstehend beschriebenen Versuche zeigen, daß die Kapazität an strukturgebundenem Wasserstoff als Voraussetzung zur C–S-Bindungsspaltung mit zunehmendem Alter des Ra–Ni abnimmt.

Versuch 1: An Ra–Ni, das in Gegenwart der Schwefelkomponente (3 g (20 mmol) 2,2'-Thiodiessigsäure) aus der Ni–Al-Legierung (4 g) mit 100 ml 6 N Natronlauge im Laufe von 24 h erzeugt wird, ist der Schwefelgehalt mit 1,1 mmol S/g Ra–Ni am höchsten.

Versuch 2: Stellt man zunächst in üblicher Weise aus 4 g Ni–Al-Legierung Ra–Ni her und gibt dann die gleiche Menge an 2,2'-Thiodiessigsäure wie im Versuch 1 zu, dann nimmt der grenzflächengebundene Schwefel nach einer Schütteldauer von 24 h auf 0,65 mmol S/g Ra–Ni ab.

Versuch 3: Der Wert für mehrwöchig gelagertes Ra–Ni beträgt unter analogen Bedingungen 0,6 mmol S/g Ra–Ni.

Versuch 4: Zur Kontrolle wurde eine Mischung aus 2 g Aluminiumpulver und 2 g Nickelpulver in einer Lösung von 3 g (20 mmol) 2,2'-Thiodiessigsäure in 100 ml 6 N Natronlauge zersetzt und 24 h geschüttelt. Die Desulfurierungsausbeute beträgt dann nur 0,01 mmol S/g Ni.

Experimenteller Teil

Raney-Nickel sowie Raney-Nickel-Legierung (1:1) wurde uns freundlicherweise von der Degussa zur Verfügung gestellt.

Als Spannungsgeber für die an die Potentialmeßzelle angelegte äußere Spannung diente der High-Power-Potentiostat Wenking HP 72 Nr. 10250. Die am Ra–Ni-Pulver anliegenden Potentiale wurden mit dem Präzisions-Potentialmeter Wenking PPT 70 gemessen.

Die gaschromatographischen Analysen wurden mit einem Shimadzu GC-3BT-Gerät durchgeführt. Folgende Säulenmaterialien wurden verwendet, angeordnet nach steigender Polarität: Methylsilikon (SE-30), Methylphenylsilikon (OV-17), Methylcyanoethylsilikon (XE-60), Polyethylenglykol 20000.

Eingesetzte Verbindungen:

Diphenylthionophosphinsäuremethylester, [9] – 2,2'-Thiodiessigsäure [10].

Propylencarbonat wurde nach einer Literaturvorschrift getrocknet [11].

Der Sulfidgehalt in mit Schwefel vergiftetem Ra–Ni wurde über Schwefelwasserstoff nach W. Zimmermann [12] bestimmt. Der Phosphorgehalt im Ra–Ni wurde analog zur Phosphorbestimmung in Stahl ermittelt [13].

Entfernung des „strukturgebundenen“ Wasserstoffs aus Ra–Ni [14].

Aus einer Suspension von jeweils 1 g Raney-Nickel in Wasser wurde mit Hilfe eines außen angelegten Magneten das Wasser vom Raney-Nickel so weit wie möglich abdekantiert. Der Rest des Wassers wurde bei 100 °C im Laufe von 40 min im Wasserstrahlvakuum entfernt, nachdem vorher ein Tropftrichter mit trockenem *n*-Hexan auf dem 50-ml-Rundkolben angebracht worden war. Nach dem Abkühlen des Kolbens läßt man in den noch evakuierten Kolben soviel trockenes Hexan zufließen, daß das getrocknete Raney-Nickel gut davon bedeckt war. Die so bereiteten Suspensionen wurden mit jeweils 1,2 ml (12 mmol) Hexen-1 unter Stickstoffatmosphäre 3 Tage lang geschüttelt. Danach wurde gründlich mit Methanol, dann mit Wasser gewaschen.

Versuche zur konkurrierenden Desulfurierung und Dephosphorierung

Es wurden jeweils Suspensionen von 1 g Raney-Nickel in 50 ml Methanol nach mengenmäßig und zeitlich unterschiedlichen Zusätzen von Diphenylsulfid und Triphenylphosphin geschüttelt. Anschließend wurde vom Lösungsmittel abdekantiert und gründlich mit Methanol, danach mit Wasser gewa-

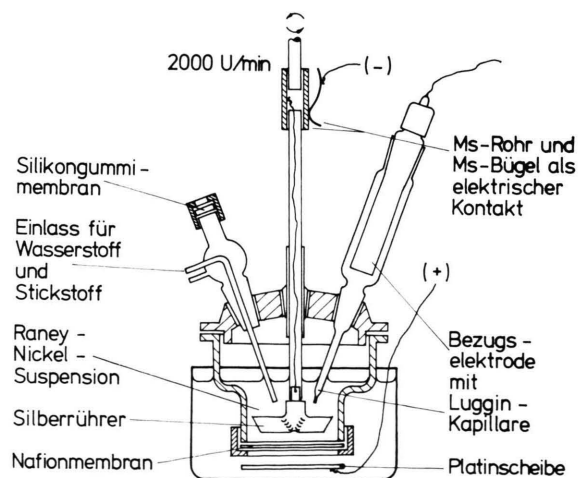


Abb. 4. Elektrochemische Zelle mit nicht stationärer Ra–Ni-Pulver-Elektrode.

schen. Beim Abdekantieren wurde wiederum das Raney-Nickel mit Hilfe eines außen angelegten Magneten an der Gefäßinnenwand festgehalten. Dadurch konnten jegliche Verluste an Raney-Nickel vermieden werden.

Die elektrochemische Zelle mit nicht stationärer Ra—Ni-Pulver-Elektrode zeigt Abb. 4.

Die apparative Anordnung mit stationärer Ra—Ni-Pulver-Elektrode ist Abb. 5 zu entnehmen.

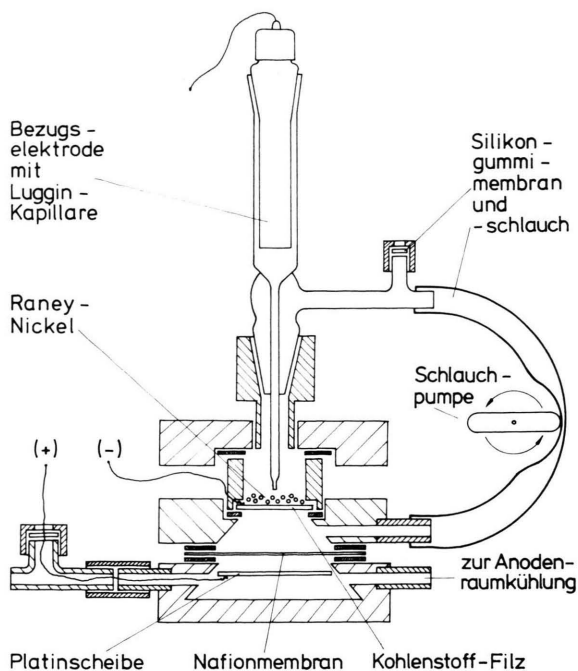


Abb. 5. Apparative Anordnung mit stationärer Ra—Ni-Pulver-Elektrode.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung unserer Untersuchungen.

- [1] 74. Mitteilung. L. Horner und Ch. Franz, Z. Naturforsch. **40b**, 808 (1985).
- [2] L. Horner, Annales of the New York Academy of Sciences **158**, 456 (1969).
- [3] L. Horner und W. Heupt, Phosphorus **5**, 139 (1975); L. Horner und G. Doms, Phosphorus and Sulfur **4**, 259 (1978).
- [4] Dissertation Chr. Franz, Universität Mainz 1978.
- [5] L. Horner, E. Pliefke und K. Meisel, Werkstoffe und Korrosion **28**, 607 (1977).
- [6] L. Horner, H. Hoffmann und P. Beck, Chem. Ber. **91**, 1583 (1958).
- [7] L. J. Szafraniec, L. P. Reiff und H. S. Aaron, J. Am. Chem. Soc. **91**, 5776 (1970).
- [8] J. Michalski und Z. Skrzypynski, J. Organomet. Chem. **97**, C 31 (1975).
- [9] T. A. Mastryukova, T. A. Metent'eva und M. J. Kabachnik, Zh. Obshch. Kim. **35**, 1197 (1965).
- [10] L. R. M. Pitombo und G. de Oliveira Neto, Anal. Chim. Acta **75**, 391 (1975); J. M. Loven, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**, 2818 (1884).
- [11] R. J. Jasinski und S. Kirkland, Analyt. Chem. **39**, 1663 (1967).
- [12] F. Pregl und H. Roth, Quantitative organische Mikroanalyse, 7. Aufl. Wien **1958**, S. 153.
- [13] W. Fresenius und G. Jander (Herausg.): Handbuch der analyt. Chem. 3. Teil, Band V, Springer-Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg 1953, S. 32.
- [14] W. Seidenstücker, Dissertation Universität Mainz 1965.