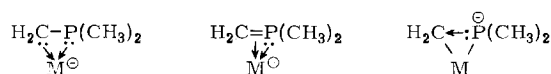
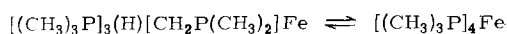


Das IR-Spektrum von (2) weist wie das von *cis*-[(CH₃)₃P]₄FeH₂^[8] eine intensive breite Bande bei 1835 cm⁻¹ auf, die der ν(FeH)-Schwingung zuzuordnen ist; im übrigen gleicht das Spektrum dem von (1). Die NMR-Spektren erlauben eine Festlegung der restlichen Struktureinheiten des orangegelben Feststoffs, 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:

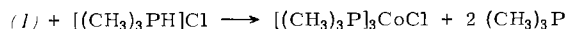


Tatsächlich lassen die Reaktionen von (2) ein Gleichgewicht der Art



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:

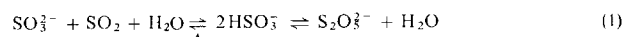
(1): 55853-14-0 / (2): 55853-15-1 / $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_3\text{CoCl}$: 26305-75-9 / $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$: 14580-91-7 / $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{FeCl}_2$: 55853-16-2 / $(\text{CH}_3)_3\text{P}$: 594-09-2 / $[(\text{CH}_3)_3\text{PH}]\text{Cl}$: 55903-13-4.

- [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.): $\delta\text{CH}_3\text{P}_\text{A}$ 1.31 ppm, d, $^2\text{J}(\text{P}_\text{A}\text{H})$ 9.6 Hz; $\delta\text{CH}_3\text{P}_\text{B}$ 1.16, virtuelles t, $\text{A}_\text{A}'\text{X}'\text{A}_\text{A}'$, $\text{N}=4.5$; δCH_2 -0.54, dq, $^2\text{J}(\text{P}_\text{A}\text{H})$ 1.8, $^2\text{J}(\text{P}_\text{B}\text{H})$ 9.2, ^3J -NMR (in Toluol bei -80°C , H_3PO_4 ext.): δP_A +30, q; δP_B -12.2, d; $^2\text{J}(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B})$ 13; $\{^1\text{H}\}$.
- [7] E. L. Muetterties 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.): $\delta\text{CH}_3\text{P}_{\text{A-D}}$ 1.27, m (wegen Überlagerung der Signale), 33 H; δCH_2 -1.03, m, 2H; δFeH -14.7, ddt, $^{\text{cis}}_2\text{J}(\text{P}_{\text{A,D}}\text{H})$ 63.2, $^{\text{cis}}_2\text{J}(\text{P}_{\text{B}}\text{H})$ 75.4, $^{\text{trans}}_2\text{J}(\text{P}_{\text{C}}\text{H})$ 27.0. (Partielle $\{^3\text{J}\}$ erzeugt eine d- bzw. q-Struktur). ^3J -NMR (in Toluol bei -40°C , 85proz. H_3PO_4 ext.): δP_A -27.6, dt (br), $^2\text{J}(\text{P}_\text{B,C}\text{P}_\text{A})$ 40, $^{\text{trans}}_2\text{J}(\text{P}_{\text{D}}\text{P}_\text{A})$ 11; δP_B -20.0, q, $^{\text{cis}}_2\text{J}(\text{P}_{\text{A,C,D}}\text{P}_\text{B})$ 32; δP_C +19, q, $^{\text{cis}}_2\text{J}(\text{P}_{\text{A,B,D}}\text{P}_\text{C})$ 36; δP_D -33.4, td (br), $^{\text{cis}}_2\text{J}(\text{P}_{\text{B,C}}\text{P}_\text{D})$ 33.6, $^{\text{trans}}_2\text{J}(\text{P}_{\text{D}}\text{P}_\text{A})$ 11.
- [10] E. L. Muetterties, persönliche Mitteilung.
- [11] Während dieser Untersuchungen wurde von anderer Seite ein Beispiel für eine $\text{M}-\text{P}-\text{C}$ -Dreiringbildung der hier diskutierten Art röntgenographisch nachgewiesen ($\text{M}=\text{Pt}$): 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 Sulfid^[**]

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 Hydrosulfitlösung 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 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 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 SO_2), wodurch die Konzentration an SO_3^{2-} -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].