

- [3] Eines der weiteren durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisierten Produkte ist  $S_2N^{\oplus}AlCl_4^-$ .  
[4] C. H. Chan, F. P. Olsen, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 2836.  
[5] Kristalldaten:  $P_{2_1}/n$  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.

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

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

| Versuch<br>Nr. | H <sub>2</sub> S [mmol] | Produkte              |                        |
|----------------|-------------------------|-----------------------|------------------------|
|                |                         | H <sub>2</sub> [mmol] | CO <sub>2</sub> [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                   |

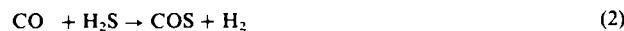
[a] Metallsulfidschicht. [b] G-3-Hochtemperaturkatalysator von United Catalysts, Inc., Louisville, KY (USA), 10 Gew.-% von CO.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Ohne H<sub>2</sub>S-Zusatz bilden sich in 2 h wenig H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> (Versuch 1). Zusatz von H<sub>2</sub>S erhöht den Anteil an H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> unter den gleichen Bedingungen jedoch auf etwa das 13fache (vgl. Versuche 1 und 2). Weitere Änderungen der H<sub>2</sub>S-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 H<sub>2</sub>S bildete sich eine schwarze Metallsulfidschicht. Dieser Überzug katalysiert die CO-Konvertierung nicht so gut wie H<sub>2</sub>S (vgl. Versuche 2–6 und 7). In Versuch 7 entstehen ungleiche Anteile an H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>; dies kann auf die direkte Reaktion von H<sub>2</sub> mit dem Metallsulfid nach Gl. (1) zurückgeführt werden.



Da CO bekanntlich mit H<sub>2</sub>S zu COS reagiert und COS schnell von H<sub>2</sub>O hydrolysiert wird [Gl. (2) und (3)]<sup>[4]</sup>, läßt

sich die Wirkung von H<sub>2</sub>S durch diese beiden Gleichungen erklären.



Die thermische Zersetzung von COS in CO und S ist bekannt<sup>[5]</sup>. Daß bei H<sub>2</sub>S-katalysierten Reaktionen etwas mehr H<sub>2</sub> als CO<sub>2</sub> 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. H<sub>2</sub>S 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:  
H<sub>2</sub>S: 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<sup>II</sup>Cr<sup>III</sup>-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)<sub>2</sub>en·CH<sub>3</sub>OH<sup>[1]</sup> und CoCu(fsa)<sub>2</sub>en·3H<sub>2</sub>O<sup>[2]</sup> hergestellt [(fsa)<sub>2</sub>en]<sup>4-</sup> ist ein Bischelat-Ligand, der sich von der Schiff-Base 3,3'-Ethylenbis(nitrilomethylidin)disalicylsäure ableitet]. In beiden Fällen sind die „magnetischen“ Orbitale<sup>[3]</sup> – das sind einfach besetzte Orbitale von Übergangsmetallionen, die teilweise in Richtung der umgebenden Liganden delokalisiert sind – der beiden Metallionen streng orthogonal angeordnet. Jetzt synthetisierten<sup>[4]</sup> wir einen entsprechenden Heterozweikernkomplex, bei dem eines der Metallionen mehr als ein ungepaartes Elektron hat.

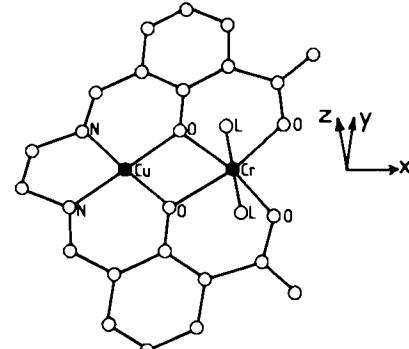


Fig. 1. Schematische Darstellung der Struktur von  $[Cu^{II}Cr^{III}(fsa)_2enL_2]^+$ .

- [\*] 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)