

Das Verhalten des Mangantetrafluorids ist ähnlich dem von Silberdifluorid, Bleitetrafluorid, Kobalttrifluorid, Platintetrafluorid, Rutheniumpentafluorid, Osmiumoctofluorid⁶ und Rheniumtrifluorid⁷, die alle Fluor abspalten. Es ist jedoch nicht möglich, diese Reaktion zur Gewinnung von Fluor auf chemischem Wege heranzuziehen. Das entstehende Fluor reagiert sofort mit dem gleichzeitig entstehenden Wasserdampf oder auch mit der Platinauskleidung des Reaktionsgefäßes. In einer Reihe von Versuchen wurde an das Reaktionsrohr ein in flüssiger Luft gekühltes Kupfergefäß angeschlossen. Nach Zersetzung des hauptsächlich Fluorwasserstoff enthaltenden Kondensates mit wäßriger Kaliumjodidlösung konnte wohl qualitativ Jodausscheidung beobachtet werden; jedoch zeigte sich beim Versuch einer quantitativen Auswertung, daß sie um mehr als 2 Zehnerpotenzen unter dem berechneten Wert lag. Die Platinauskleidung des Reaktionsrohres zeigte an der Stelle, an der sich das Platinschiffchen mit der Manganverbindung befand, eine Schwärzung, die durch Angriff entstehenden Fluors auf das Platin bei 450° zurückgehen dürfte.

Versuche der Reaktion des Metalles mit Bromtrifluorid führten ebenso wie die von *Emeléus* und *Woolf*⁸ beschriebenen Reaktionen des Mangandioxyds mit Bromtrifluorid stets zu sehr unvollkommener Bildung der beiden bekannten niederen Fluoride des Mangans.

Die thermische Unbeständigkeit höherer Fluoride des Mangans schließt jedoch die noch nicht untersuchte Möglichkeit ihrer Existenz bei tiefen Temperaturen nicht aus.

Das Verhalten von Schlippeschem Salz und Natriumthioarsenat an der Quecksilbertropfkathode.

(Kurze Mitteilung.)

Von

N. Konopik und E. Werner.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 14. Nov. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 23. Nov. 1950.)

Im Verlauf der polarographischen Untersuchung von Antimonverbindungen beider Wertigkeitsstufen in Grundelektrolyten von verschiedenem pH wurde von uns auch das *Schlippesche Salz* (Sch. S.) $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in Alkalilauge aufgenommen. Die Reinheit der leicht

⁶ O. Ruff, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 187 (1936).

⁷ H. J. Emeléus und V. Gutmann, J. chem. Soc. London **1950**, 2116.

⁸ H. J. Emeléus und A. A. Woolf, J. chem. Soc. London **1950**, 164.

darstellbaren Verbindung wurde nach bekannten Analysenmethoden¹ geprüft. Wir erhielten oberhalb einer OH-Ionenkonzentration von 1,3 n des Grundelektrolyten eine wohlausgeprägte Stufe, deren Höhe der Konzentration an Sch. S. im Bereich zwischen 10^{-4} und 10^{-2} m streng proportional war und deren Halbstufenpotential $\mathcal{E}_{1/2}$, gemessen am Polarogramm², sich mit steigender Sch. S.-Konzentration zu etwas positiveren Potentialen verschob. Erhöhung der Laugenkonzentration bis 2,4 n änderte nichts Wesentliches an der Wellenform; Erniedrigung auf ≤ 1 n verschob die Stufe zu negativeren Potentialwerten, besonders bei kleinen Sch. S.-Konzentrationen. An Stelle des sonst wohlausgebildeten Diffusionsstromplateaus war dann nur noch ein mehr oder weniger deutlicher Knick knapp vor dem Stromanstieg des Grundelektrolyten zu beobachten. Zusatz von Gelatine (0,01%) verflachte die Welle und verschob sie ebenfalls zu negativeren Potentialen. — Die Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ der Wellen (gegen die gesättigte Kalomelektrode) lagen bei etwa $-1,4$ V (z. B. für $1 \cdot 10^{-3}$ m, $c_{\text{OH}} = 1,9$ n: $-1,42$ V). Trägt man $\log i/(i_a - i)$ gegen \mathcal{E} auf, so erhält man eine Gerade, deren reziproke Steigung 130 mV beträgt; das heißt der der Reduktion zugrunde liegende Vorgang ist als nicht reversibel anzusehen.

Für die Klärung, welchem Vorgang die Stufe zuzuschreiben ist, sind folgende Punkte zu beachten: Fünfwertiges Antimon in schwefelfreien Komplexen, z. B. in Form von $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ gelöst in KOH, ist an der Tropfkathode *nicht* reduzierbar. In Lage und Höhe zeigte die Sch. S.-Stufe, zumindest bei kleinen Konzentrationen, große Ähnlichkeit mit der von Sb^{3+} in alkalischer Lösung — offenbar zufällig, da bei Konzentrationen $> 10^{-3}$ m diese Übereinstimmung nicht erhalten bleibt; ganz abgesehen davon ist im Sch. S. nur Sb^{5+} anzunehmen.

Da uns mit diesen Befunden eine befriedigende Deutung des Reduktionsvorganges nicht möglich war, haben wir das analoge Thiosalz des Arsens $\text{Na}_3\text{AsS}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ dargestellt, analytisch auf Reinheit geprüft und unter gleichen Bedingungen wie das Sch. S. polarographisch aufgenommen. Auch dieses Salz gibt nun bei entsprechend hohem pH eine gut ausgebildete, konzentrationsrichtige Stufe, die etwas negativer als beim Thiosalz des Antimons liegt, nämlich bei $-1,6$ V (z. B. für $5 \cdot 10^{-3}$ m, $c_{\text{OH}} = 2,0$ n: $-1,66$ V gegen die gesättigte Kalomelektrode). Das

¹ N. Konopik und R. Fiala, Mh. Chem. 81, 500f. (1950).

² Das Potential des Bodenquecksilbers nahm je nach der Konzentration an Sch. S. stark negative Werte an (ähnlich wie in alkalischsulfidhaltigen Laugen). Da diese Werte zeitlich sehr wenig konstant waren, konnten die Halbstufenpotentiale nur am Polarogramm abgelesen ($\mathcal{E}_{1/2}$) oder direkt gegen die gesätt. Kalomelektrode gemessen werden ($E_{1/2}$). Alle auf das Bodenquecksilber bezogenen Potentiale werden im folgenden mit \mathcal{E} bezeichnet. Vgl. N. Konopik, Mh. Chem. 81, 778 (1950).

Diagramm $\log i/(i_a - i)$ gegen \mathcal{E} zeigt dieselbe reziproke Steigung wie für das Sch. S.: 130 mV. — Die Stufenhöhe, bezogen auf gleiche Molarität der beiden Thiosalze, war aber verschieden.

Nun kann man als sicher annehmen, daß weder das 3-, noch das 5wertige Arsen in NaOH als Grundelektrolyt an der Tropfkathode reduziert werden. Eigene Versuche mit As_2O_3 und As_2O_5 in Lauge bestätigen diesen Befund. Darüber hinaus haben wir As_2S_3 und das einfach geschwefelte Thiosalz des Arsens $\text{Na}_3\text{AsSO}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ in 2 n NaOH polarographisch untersucht und ebenfalls keine Stufen finden können.

Die Analogie der Ergebnisse am Natriumthioarsenat und Natriumthiostibiat weist unseres Erachtens darauf hin, daß die erhaltenen Stufen nichts mit dem Zentralatom zu tun zu haben brauchen, vielmehr höchstwahrscheinlich in beiden Fällen auf eine analoge Reaktion entweder des ganzen Thiokomplexes oder speziell des darin enthaltenen Schwefels zurückzuführen sind.

Um einen Schwefelkomplex ohne Hetero-Zentralatom zu prüfen, wurden als nächster Schritt daher *Alkalipolysulfide* in Lauge aufgenommen, über die wir in der Literatur keine Angaben finden konnten. Reinste Natriummonosulfidlösungen in NaOH als Grundelektrolyten, sorgfältig unter Luftausschluß polarographiert, gaben *keine* kathodische Stufe (die anodische Stufe erhält man wegen der stark negativen Potentialwerte des Bodenquecksilbers nur bei Aufnahme gegen eine Bezugselektrode). Mit Natriumdisulfid in NaOH zeigt das Polarogramm jedoch eine kathodische Stufe, der ein hohes Maximum vorangeht, das aber durch Gelatine oder Farbstoffzusatz weitgehend unterdrückt werden kann (übrigens treten auch vor den Stufen der beiden Thiosalze kleine Maxima auf, die auf gleiche Weise beseitigt werden können). Die Na_2S_2 -Stufenhöhe ist der Konzentration des Polysulfidions — soweit von uns bereits untersucht — proportional. Das Halbstufenpotential liegt nahe bei dem vom Sch. S., nämlich bei zirka — 1,35 V (gegen die gesättigte Kalomelektrode). Die reziproke Steigung im Diagramm $\log i/(i_a - i)$ gegen \mathcal{E} beträgt 140 mV.

Tabelle 1.

Salz	Halbstufenpotential [V]	Reziproke Steigung [mV]
Schlippersches Salz	— 1,4	130
Natriumthioarsenat	— 1,6	130
Natriumdisulfid	— 1,35	140

Die Ähnlichkeit der Daten der Stufen der beiden Thiosalze einerseits sowie der des Polysulfids andererseits erkennt man aus der Tabelle 1. Für die Na_2S_2 -Stufe kommt wohl nur die Reduktion des locker gebundenen

Polysulfidschwefelatoms in Betracht. Der Vergleich der Stufen der beiden Thiokomplexe mit der Stufe des S_2^- -Ions führt zu der Auffassung, daß die ersteren ebenfalls Stufen eines — eventuell auch locker gebundenen — Schwefelatoms im Komplex sind. Zur Prüfung dieser Auffassung wird von uns untersucht, ob auch die Thiosalze weiterer Zentralatome unter vergleichbaren Bedingungen Stufen liefern, welche der des Na_2S_2 entsprechend ähnlich sind.

Beziehung zwischen den Konstanten der Arrheniusschen Gleichung bei heterogener Katalyse.

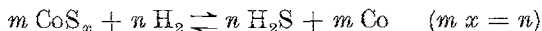
(Kurze Mitteilung.)

Von

H. Herglotz.¹

Aus dem Institut für Experimentalphysik der Technischen Hochschule Wien.
(Eingelangt am 15. Nov. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 23. Nov. 1950.)

Bei der Untersuchung von *Raney*-Kobalt auf seine Tauglichkeit als Katalysator bei der Überführung organisch gebundenen Schwefels in Schwefelwasserstoff zeigte sich, daß am Kontakt ein heterogenes Gleichgewicht



existiert, das erst oberhalb 400°C meßbare Schwefelwasserstoffdrucke ergibt^{2, 3}. Diese Tatsache ließ die Möglichkeit zu, den Kontakt bei 400°C mit einer gewissen Menge Schwefels zu beladen und anschließend oberhalb 400° durch Bestimmen der pro Zeiteinheit gebildeten Schwefelwasserstoffmenge die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Schwefelwasserstoffbildung, die nach der ersten Ordnung verläuft, zu messen. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten befolgt im Meßintervall 770 bis 1000°K die *Arrheniussche* Beziehung.

Wiederholung der Meßreihen mit *Raney*-Kobalt verschiedenen Gehalts an aktiver Komponente zeigt, daß die Steilheit der $\log k$ -Geraden als Funktion der reziproken Temperatur um so größer ist, je mehr aktive Komponente der Katalysator enthält. Die $\log k$ -Geraden aller vier untersuchten Mischkatalysatoren schneiden sich in einem Punkt, der in diesem Fall bei $1/T = 1,215 \cdot 10^{-3}$ (entsprechend $\Theta = 823^\circ\text{K}$ oder 550°C) liegt.

Verlängert man die $\log k$ -Geraden über den Meßbereich hinaus bis

¹ Derzeitige Anschrift: Wien-Rodaun, Kaisersteiggasse 1.

² H. Herglotz und A. Lissner, Z. anorg. allg. Chem. **260**, 141 (1949).

³ H. Herglotz und A. Lissner, Z. anorg. allg. Chem. **261**, 237 (1950).