

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.

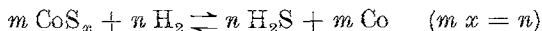
(Kurze Mitteilung.)

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).

$1/T = 0$ ($T = \infty$), so ist der Abschnitt auf der y -Achse gleich dem Logarithmus der Katalysatoraktivität A . In der Tabelle 1 sind Aktivierungswärmen q , Aktivitäten A und deren Logarithmen zusammengestellt. Ähnliche Verhältnisse wurden von *E. Cremer* bereits bei der

Tabelle 1.

% Co	q (kcal)	A (sec $^{-1}$)	Log A
100,00	≈ 34	$2,7 \cdot 10^5$	5,43
90,51	≈ 30	$2,5 \cdot 10^4$	4,40
46,04	≈ 14	$1,7 \cdot 10^0$	0,23
0,68	≈ 6	$2,0 \cdot 10^{-2}$	-1,7

Konstanten der Gleichung II:

$$a = 2,3 \cdot R \cdot \Theta \cong 3,8 \text{ kcal};$$

$$\text{const.} \cong -3,5.$$

Untersuchung des Alkoholzerfalls an III-Oxyden gefunden⁴. Der damals gegebene Deutungsversuch⁵ wurde später auf Grund weiteren experimentellen Materials von *Cremer* und *Baldt*⁶ einer Revision unterzogen. Die Versuchsergebnisse dieser Autoren widersprechen der Ansicht, daß die Abszisse des Schnittpunktes der $\log k$ -Geraden mit der reziproken Herstellungstemperatur identisch sei, was im Falle des Alkoholzerfalls an III-Oxyden zufällig zutraf; außerdem wird, wie von *Cremer* schon früher⁴, die Vermutung ausgesprochen, daß es sich hier um ein allgemeines, extreme Verhältnisse ausgleichendes Prinzip der heterogenen Katalyse handle.

Im Falle des *Raney*-Kobalts liegt der Punkt, für den dieser Ausgleich vollkommen ist, der sogenannte Kompensationspunkt, mitten innerhalb des Meßintervalls, während die Herstellungstemperatur weit außerhalb liegt. Die miteinander verglichenen Katalysatoren unterscheiden sich lediglich durch ihren Gehalt an aktiver Komponente. Für den Kompensationspunkt ($\Theta = 823^\circ \text{K}$) gilt dann, da hier die $\log k$ -Werte der Katalysatoren verschiedenen Kobaltgehalts — bei unterschiedlichen Werten von A und q — gleich sind:

$$\log k = \text{const.} = \log A - q/2,3 R \Theta \quad (\text{I})$$

oder wenn man $2,3 R \Theta = a$ setzt (vgl. Tabelle 1, letzte Zeile):

$$\log A = q/a + \text{const.}, \quad (\text{II})$$

ein Zusammenhang, wie er zwischen den Größen der *Arrheniusschen*

⁴ *E. Cremer*, Z. physik. Chem., Abt. A 144, 231 (1929).

⁵ *E. Cremer* und *G. M. Schwab*, Z. physik. Chem., Abt. A 144, 243 (1929), sowie *G. M. Schwab*, Z. physik. Chem., Abt. B 5, 406 (1929).

⁶ *E. Cremer* und *R. Baldt*, Mh. Chem. 79, 439 (1948); Z. Naturforsch. 4 a, 337 (1949).

Gleichung immer vorliegt, wenn ein Kompensationspunkt existiert. (II) ist also der mathematische Ausdruck für das weiter oben erwähnte, extreme Verhältnisse ausgleichende Prinzip. — Eine Zusammenfassung der auf diesem Gebiet vorliegenden Ergebnisse wurde kürzlich von *E. Cremer*⁷ gegeben.

Der Verfasser möchte an dieser Stelle dem Verbands der Freunde der Technischen Hochschule dafür danken, daß ihm durch finanzielle Unterstützung diese Arbeit ermöglicht wurde.

Die Kristallstrukturen von PtZn, PtCd und PdCd.

(Kurze Mitteilung.)

Von

H. Nowotny, E. Bauer und A. Stempf.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 20. Nov. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 23. Nov. 1950.)

Kürzlich wurde das Bestehen der Phase PdZn nachgewiesen und gezeigt¹, daß diese im $L1_0$ -Typ² kristallisiert. Es war daher anzunehmen, daß die dazu isotype Verbindung auch in den Systemen: Pt — Zn, Pt — Cd und Pd — Cd auftritt. Bei einer ausführlichen Untersuchung der genannten Paare, worüber in dieser Zeitschrift noch berichtet wird, gelang die Herstellung derartigen Phasen in einem Druckofen.

Pulveraufnahmen an praktisch homogenen Legierungen der Zusammensetzung AB führten zu dem erwarteten Ergebnis. PtZn, PtCd und PdCd besitzen das Gitter der $L1_0$ -Struktur:

Die Gitterkonstanten sind:

$$\text{PtZn} \quad a = 4,04 \text{ kX.E.}, \quad c = 3,50 \text{ kX.E.}, \quad c/a = 0,866$$

$$\text{PtCd} \quad a = 4,24 \text{ kX.E.}, \quad c = 3,91 \text{ kX.E.}, \quad c/a = 0,922$$

$$\text{PdCd} \quad a = 4,31 \text{ kX.E.}, \quad c = 3,65 \text{ kX.E.}, \quad c/a = 0,847$$

⁷ *E. Cremer*, Z. Elektrochem. **53**, 269 (1949).

¹ *H. Nowotny, H. Bittner*, Mh. Chem., **81**, 679 (1950).

² Bezeichnung nach Strukturbericht.

Erratum.

In der Arbeit „Eine automatische Kristallisationseinrichtung für industrielle Zwecke“ von *D. v. Klobusitzky* (Mh. **81**, 129 (1950), *Pauli*-Festheft) sind auf S. 130 und 131 statt der Schmelzpunkte der Dehydrocholsäure versehentlich die der Cholsäure angegeben. Es soll also auf S. 130, Zeile 5 von unten, statt 182 bis 185° richtig 232 bis 233° und auf S. 131, Zeilen 3 und 4 von unten, statt 197 bis 198° richtig 238 bis 239° heißen.