

des α -Mangans mit dieser Schmelze entsteht bei 265° C die Phase MnHg. Durch eine weitere peritektische Umsetzung dieser Phase mit der Schmelze wird schließlich in Legierungen mit weniger als 50 Atomprozent Mangan bei 75° C die Phase Mn₂Hg₅ gebildet. Damit scheint nun auch das Zustandsdiagramm des Systems Quecksilber—Mangan im wesentlichen aufgeklärt zu sein. Eine Skizze dieses Diagramms, in welcher etwaige Homogenbereiche der Phasen nicht berücksichtigt sind, vermittelt Abb. 3.

Notiz über Metallkatalyse.

(Kurze Mitteilung.)

Von

E. Abel.*

(Eingelangt am 27. Dezember 1954.)

Vor kurzem wies ich darauf hin¹, daß Umsetzungen an kolloidalen Metallen und geeigneten Metallflächen nicht selten einen Verlauf nehmen, der in Abwesenheit solcher „Metallkatalyse“ nicht etwa nur verzögert vor sich geht, sondern praktisch überhaupt nicht in Erscheinung tritt. Die Selbstzersetzung von Hydrazin in Stickstoff und Wasserstoff gibt hierfür ein geeignetes Beispiel¹. Es liegt nahe, in derartigen an Metall auftretenden katalytischen Reaktionsablenkungen eine durch Metall bewirkte Ablenkung von electron transfers zu sehen, etwa im Zuge eines Mechanismus, in welchem Metall Elektron-Überträger ist: Das Metall übernimmt vom Elektron-Sender das Elektron und gibt an den Elektron-Empfänger ein Elektron aus seinem Elektroneninhalt ab. Ein durch solchen „Elektron-Transport“ bewirkter Elektronenübergang wird leicht hin ein ganz spezifischer sein, eben nur an die Gegenwart des Metalles, an seine Art und Struktur gebunden.

Nun stieß ich bei Durchsicht der Literatur in Richtung von Autoxydationsvorgängen auf eine so merkwürdige, durch Palladiumschwarz „katalysierte“ Reaktion, daß es nicht ohne Interesse sein mag, diese in Zusammenhang mit der eben genannten Hypothese in Erinnerung zu bringen. Es ist die von H. Wieland² aufgefundene „katalytische Umwandlung von Schwefeldioxyd in Schwefelsäure“ unter völligem Ausschluß von Sauerstoff.

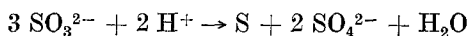
In dieser an Palladiumschwarz unter Schwefelabscheidung und Sulfat-

* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

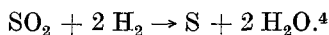
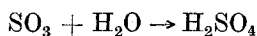
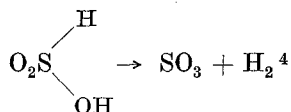
¹ Mh. Chem. 84, 527 (1953); siehe auch ebenda 83, 422 (1952).

² Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 685 (1912).

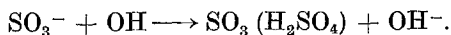
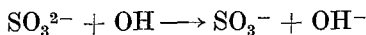
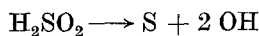
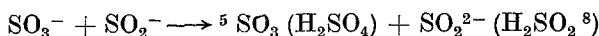
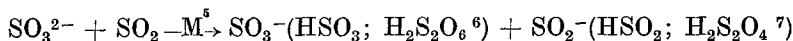
bildung vor sich gehenden Bruttoreaktion des „Zerfalles“ von schwefeliger Säure³ in Oxydationsstufen niedrigerer und höherer Wertigkeit:



sah *Wieland* einen Beleg für die von ihm vertretene und bekanntlich vielseitig fruchtbare Dehydrierungstheorie; in diesem Sinne vermutete er die Aufspaltung der genannten Reaktion in die Stufen:



Dieser Auffassung wird man heute wohl kaum mehr zustimmen können; man wird vielmehr vermuten müssen, daß sich obige Reaktion in Aufeinanderfolge von Elektronübergängen vollzieht. Nachstehendes Schema kennzeichne die offenbar durchschrittenen Stufen, wobei — behufs näherer Kennzeichnung — die den Zwischenprodukten der Elektron-Sendung und des Elektron-Empfanges entsprechenden Säuren in Klammern zugesetzt sind:



³ Schwefeldioxyd wurde in feuchtem Zustand eingeleitet.

⁴ Wasserstoff konnte nicht nachgewiesen werden. Daß, wie *Wieland* in besonderen Versuchen fand, wäßrige schwefelige Säure durch Palladiumwasserstoff zu Schwefel reduziert wird, steht der dargelegten Auffassung gewiß nicht entgegen; es liegt eben auch diesbezüglich Metallkatalyse vor, mit spezifischer, der geschilderten Hypothese entsprechender Wirksamkeit.

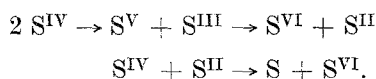
⁵ Dieses Symbol kennzeichne den „Elektron-Transport“ durch das *Metall* M; siehe Anm. 1; ob das gleiche Symbol auch für die folgenden Elektron-Übergänge berechtigt ist, muß unentschieden bleiben.

⁶ Dithionsäure.

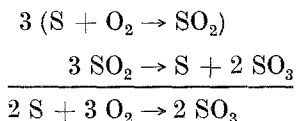
⁷ „Hydro- (oder Hypo-) schwefelige Säure“; nur ihre Salze sind beständig.

⁸ „Sulfoxylsäure“; nicht isolierbare, offenbar höchst unbeständige Säure, von der sich bekanntlich eine große Reihe organischer Derivate (Sulfinsäuren, Sulfone) ableiten. *E. Fromm* und *J. de Seixas Palma*, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 3317 (1906). — *J. Vogel* und *J. R. Partington*, J. Chem Soc. London **127**, 1514 (1925). — *H. Bassett* und *R. G. Durrant*, ebenda **1927** 1401.

Ein anderer Ausdruck für den durch diese Elektronübergänge umfaßten Reaktionsverlauf ist das Redoxsystem:



Im übrigen verdient die genannte Reaktion vielleicht auch in Zusammenhang mit der Reaktionsfolge:



Interesse, also — brutto gemäß — in Hinblick auf „Verbrennung“ von Schwefel direkt zu Schwefeltrioxyd; allerdings kommt, wie *Wieland* bemerkt, der SO_2 -Zerfall alsbald zum Stillstand, infolge von Vergiftung des Palladiumschwarz durch den ausgeschiedenen Schwefel; ob diese Vergiftung, wie manche andere¹, sich in den Rahmen der hier zum Ausdruck gebrachten Hypothese einfügt, bleibe dahingestellt.