

Ähnlich dem Jodmonochlorid erwies sich geschmolzenes Jodbromid¹²⁷⁾ als ionisierendes Medium für Bromide. Da nur wenig Bromide von entsprechend hoher Bromid-Affinität gegenüber dem Solvens bekannt sind, ist nur in einigen Fällen die Bildung von Bromo-Komplexen möglich.

Alle bisher besprochenen bromidotropen Lösungsmittel sind bei Zimmertemperatur fest. In jüngster Zeit wurden Untersuchungen in Benzoylbromid^{128, 129)} in Angriff genommen. Die Lösungen von Bromiden verhalten sich ähnlich, wie die von Chloriden in Benzoylchlorid. Die Koordinationsverhältnisse sind durch die Gegenwart des Sauer-

stoffes in den Lösungen komplizierter als in Arsen(III)-bromid. Das System $\text{POBr}_3\text{-GaBr}_3$ ¹⁴⁰⁾, zeigt bemerkenswerte Ähnlichkeit mit dem System $\text{POCl}_3\text{-GaCl}_3$ ^{141, 142)}. Es ist zu vermuten, daß sich geschmolzenes Phosphoroxobromid und verflüssigtes Nitrosylbromid als ionisierende Lösungsmittel für Bromide erweisen werden. Wie auch bei den entsprechenden Chloriden wird eine Konkurrenz zwischen Bromidionen-Koordination und Sauerstoff-Koordination zu erwarten sein.

Eingegangen am 26. September 1958 [A 911]

¹²⁷⁾ V. Gutmann, Mh. Chem. 82, 156 [1951].

¹²⁸⁾ V. Gutmann u. K. Utvary, ebenda 89, 186 [1958].

¹²⁹⁾ V. Gutmann u. K. Utvary, unveröffentl.

¹⁴⁰⁾ N. N. Greenwood u. I. J. Worrall, J. Inorg. Nucl. Chem. 6, 34 [1958].

¹⁴¹⁾ N. N. Greenwood u. K. Wade, J. chem. Soc. [London] 1957, 1516.

¹⁴²⁾ N. N. Greenwood u. P. G. Perkins, J. Inorg. Nucl. Chem. 4, 291 [1957].

Die Messung von Gleichgewichtskonstanten des Deuterium-Austausches zwischen Schwefelwasserstoff und Wasser

Von Prof. Dr. R. HAUL, Dr. H. BEHNKE und Dipl.-Phys. H. DIETRICH

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

Eine statische Meßmethode wird beschrieben und als Beispiel die Gleichgewichtskonstante HDO (flüss.)/ H_2S (gasf.) bei $25,0 \pm 0,3^\circ\text{C}$ zu $K_1 = 2,35 \pm 0,04$ bestimmt.

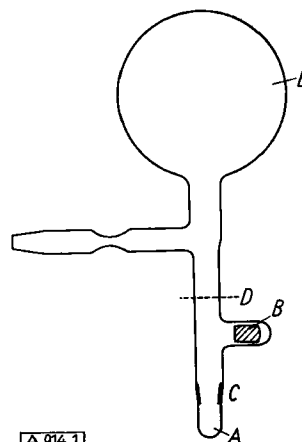
Im Zusammenhang mit Untersuchungen¹⁾ zur Schwerwasser-Gewinnung nach dem $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$ -Zweitemperatur-Verfahren, hatten wir uns mit Messungen der Gleichgewichtskonstanten dieser Isotopenaustauschreaktion beschäftigt. Da bald nach Beginn der Arbeiten J. Bigeleisen²⁾ auf dem Symposium über Isotopentrennung in Amsterdam 1957 die im Rahmen des „Manhattan Projektes“ gemessenen und neuerdings aus spektroskopischen Daten berechneten Werte bekanntgab, wurde von weiteren Messungen abgesehen. Nunmehr haben E. Roth und Mitarbeiter³⁾ anlässlich der zweiten Atomkonferenz für die Gleichgewichtskonstanten Zahlenwerte bis auf drei Dezimalen angegeben, die deutlich von den US-Werten abweichen. Die möglichen Fehler bei der experimentellen Bestimmung sind abgesehen von der Isotopenanalyse vor allem durch nachträgliche Verschiebungen des Gleichgewichtes während der Phasentrennung bedingt. Wir halten es daher für angebracht, kurz über die von uns verwendete Versuchsmethodik zu berichten, zumal experimentelle Einzelheiten von den verschiedenen Autoren bisher kaum veröffentlicht worden sind.

Versuchsmethodik

Es wurde nach einer statischen Methode gemessen, bei der nach der Gleichgewichtseinstellung die Phasen bei der Meßtemperatur getrennt wurden. Hierzu diente der in Abb. 1 skizzierte Glaskolben, in welchem bekannte Mengen von Schwefelwasserstoff mit natürlicher Isotopenzusammensetzung und von Wasser mit etwa 2% Deuterium unter sauberen Hochvakuumbedingungen eingeschmolzen wurden. Das Reaktionsgefäß wurde unter gelegentlichem Drehen einige Stunden in einem Thermostaten bei der Meßtemperatur belassen. Da sich das Gleichgewicht bekanntlich sehr rasch einstellt, ist die Versuchsdauer unwesentlich. Anschließend wurde der Kolben im Thermo-

staten so gedreht, daß das Wasser sich im Glasrohr bei A sammelte und der im seitlichen Ansatzrohr B befindliche Schliffstopfen in den Schliff C fiel. Diese Arbeitsweise gewährleistete, daß bei der Trennung der Phasen keine Verschiebung des Isotopengleichgewichtes eintrat, wie dies bei einigen Versuchen von anderer Seite mit Rücksicht auf die große Geschwindigkeit der Austauschreaktion zu befürchten ist.

Nach dem Herausnehmen des Reaktionsgefäßes aus dem Thermostaten wurde das Ansatzrohr bei D abgeschnitten⁴⁾ und mit einer Gummikappe verschlossen. Dann wurde der Schliffstopfen durch Schütteln bzw. leichtes Erwärmen gelockert und das Wasser mit einer Injektionsspritze durch den Gummiverschluß aufgezo-



[A 914.1]

gen. Unter Zusatz von Abb. 1. Reaktionsgefäß. Volumen von E: 1 bis 4 l, Volumen von A: 1 bis 1,5 cm³. Näheres s. Text getrocknetem Quecksilberoxyd zur Bindung der geringen Mengen gelösten Schwefelwasserstoffs wurde die Wasserprobe im Hochvakuum destilliert und dann zur massenspektrometrischen Analyse in üblicher Weise an erhitztem Zink zu Wasserstoff zersetzt. Um „Memory“-Effekte möglichst zu vermeiden, wurden drei Wasserproben zersetzt bevor Proben zur Analyse entnommen wurden. Diese wurde mit einem Universal-Massenspektrometer Typ CH₃ der Firma Atlas, Bremen, das durch einige Änderungen speziell für die Analyse von Wasserstoff eingerichtet war, vorgenommen.

Der Schwefelwasserstoff wurde nach A. Kruis und K. Clusius⁵⁾ durch Zersetzung von Aluminiumsulfid mit Wasser hergestellt und durch Messung des Tripelpunktdruckes nach K. Clusius und A. Frank⁶⁾ auf Reinheit geprüft.

⁴⁾ Durch Anbringen eines Zerschlagventils kann der H_2S vorher aus dem Reaktionsgefäß zurückkondensiert werden.

⁵⁾ A. Kruis u. K. Clusius, Z. physik. Chem. 38, 156 [1938].

⁶⁾ K. Clusius u. A. Frank, ebenda 34, 420 [1936].

¹⁾ Die Untersuchungen wurden im Rahmen einer Zusammenarbeit mit der Pintsch-Bamag AG. ausgeführt. Vgl. G. Weiss, Chem.-Ing.-Technik 30, 433 [1958]. Frühere Messungen von K. H. Geib sowie Berechnungen von H. F. Suess, Fiat Rev. German Science 30, 19 [1939–1946].

²⁾ J. Bigeleisen, Proceedings of the International Symposium on Isotope Separation held in Amsterdam, April 1957. North Holland Publ. Comp. 1958, S. 131.

³⁾ E. Roth, L. Stouls, G. Divian, B. Lazard u. G. Nief, 2. Internat. Konf. d. Vereinten Nationen über die friedliche Verwendung der Atomenergie, Genf Sept. 1958. P/1261.

Auswertung

Folgende Gleichgewichte sind bei niedrigen Deuterium-Gehalten zu berücksichtigen (f = flüssig, g = gas):

$$1) K_1 = \frac{(HDO)_f (H_2S)_g}{(H_2O)_f (HDS)_g} \quad (1)$$

$$2) K_2 = \frac{(HDO)_g (H_2S)_g}{(H_2O)_g (HDS)_g} \quad (2)$$

$$3) K_3 = \frac{(H_2O)_f (HDO)_g}{(HDO)_f (H_2O)_g} = \text{Dampfdruckverhältnis} = \alpha \quad (3)$$

$$\text{Somit: } K_1 = \frac{K_2}{\alpha}$$

Bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten aus den Versuchsdaten ist zu berücksichtigen, daß außer flüssigem Wasser und gasförmigem Schwefelwasserstoff noch Wasserdampf und gelöster Schwefelwasserstoff anwesend sind. Folgende Bezeichnungen werden eingeführt:

(H₂O), (HDO), (H₂S) (HDS) = Molenbruch der betr. Molekel

a = Mole Wasser in flüss. Phase mit Molenbruch Deuterium = p

b = Mole Wasser in Gasphase mit Molenbruch Deuterium = q

c = Mole Schwefelwasserstoff in flüss. Phase Molenbruch Deuterium = j

d = Mole Schwefelwasserstoff in Gasphase Molenbruch Deuterium = l

Index 1 vor, Index 2 nach Gleichgewichtseinstellung.

Da definitionsgemäß:

$$p = \frac{1}{2} \frac{(HDO)_f}{(HDO)_f + (H_2O)_f} \quad \text{u.} \quad 1 = \frac{1}{2} \frac{(HDS)_g}{(HDS)_g + (H_2S)_g}$$

$$\text{und } (HDO)_f + (H_2O)_f = 1$$

$$\text{folgt } (HDO)_f = 2p$$

$$(HDS)_g = 2l \quad (H_2O)_f = 1-2p \quad (H_2S)_g = 1-2l$$

$$\text{somit } K_1 = \frac{p_2 (1-2l_2)}{l_2 (1-2p_2)} \quad (4)$$

Während p₂ massenspektrometrisch gemessen wird, ergibt sich l₂ aus folgenden Bilanzgleichungen:

Für die Wassereinwaage (a₁) gilt:

$$a_1 = a_2 + b_2$$

wobei b₂ aus Reaktionsvolumen und Wasserdampfdruck resultiert. Entsprechend gilt für die Schwefelwasserstoff-Menge (d₁)

$$d_1 = c_2 + d_2$$

Da höchstens 0,3% des vorhandenen Schwefelwasserstoffs im Wasser gelöst war, wurde dieser Anteil mit Rücksicht auf die Genauigkeit der Bestimmung der Schwefelwasserstoff-Menge vernachlässigt. Für Deuterium gilt dann die Bilanzgleichung:

$$a_1 p_1 + d_1 l_1 = a_2 p_2 + b_2 q_2 + d_2 l_2$$

p₁, der Deuterium-Gehalt des Ausgangswassers wird gemessen, l₁, der natürliche Deuterium-Gehalt (1,48·10⁻⁴) ist bekannt, p₂ wird gemessen und q₂ läßt sich nach Gleichung (3) berechnen. Daraus ergibt sich l₂, so daß schließlich für die Berechnung von K₁ resultiert:

$$K_1 = \frac{d_1 p_1 (1-2l_1) - 2 \left\{ a_1 (p_1 - p_2) + b_2 p_2 \frac{(\alpha-1)(1-2p_2)}{\alpha-2p_2(\alpha-1)} \right\}}{a_1 (1-2p_2)(p_1 - p_2) + d_1 l_1 + b_2 p_2 \frac{(\alpha-1)(1-2p_2)}{\alpha-2p_2(\alpha-1)}} \quad (5)$$

Wie eine Abschätzung zeigt, gilt bei niedrigen Deuterium-Konzentrationen in erster Näherung

$$K_1 = \frac{p_2 d_1}{a_1 (p_1 - p_2)}$$

Beispiel:

$$t = 25,0^\circ \text{C}; V_{\text{Reakt.}} = 4271 \text{ cm}^3; a_1 = 0,09028 \text{ Mol};$$

$$d_1 = 0,1800 \text{ Mol}; b_2 = 0,00544 \text{ Mol}; p_1 = 0,0289;$$

$$p_2 = 0,0156. \text{ Somit nach (5) } K_1 = 2,31.$$

Mit einem Fehler der massenspektroskopischen Messung von 1%, ergibt eine Fehlerabschätzung für den relativen Fehler der Gleichgewichtskonstanten maximal 4%. Aus drei Messungen bei 25,0 ± 0,3 °C ergab sich K₁ = 2,35 ± 0,04. Dieser Wert stimmt mit dem aus der Bigeleisenschen Formel⁷⁾ resultierenden überein (2,34), liegt aber deutlich oberhalb des von Roth und Mitarbeitern angegebenen Wertes von 2,259. Zu der Frage der Richtigkeit dieser Werte kann jedoch nicht kritisch Stellung genommen werden, weil aus den schon genannten Gründen keine weiteren Messungen von uns mehr ausgeführt und experimentelle Einzelheiten der französischen Messungen noch nicht veröffentlicht wurden.

Eingegangen am 24. September 1958 [A 914]

⁷⁾ K₁ = 1,051 exp. (218 ± 2)/T.

Analytisch-technische Untersuchungen

Bestimmung der spezifischen Oberfläche hydrophiler Stoffe aus der Phenol-Adsorption

Von Dr. H.-P. BOEHM und Dr. W. GROMES

Eduard-Zintl-Institut, Technische Hochschule Darmstadt

Die BET-Gleichung der Mehrschichtenadsorption läßt sich auch auf die Adsorption von in unpolaren Lösungsmitteln gelöstem Phenol an hydrophilen Oberflächen anwenden. Die aus der Phenol-Adsorptionsisotherme erhaltenen spezifischen Oberflächen stimmen überein mit den aus der Stickstoff-Adsorption berechneten Werten. Die Konstante der BET-Gleichung hat im gleichen Lösungsmittel für gleich geartete Oberflächen stets nahezu den gleichen Wert. Es ist daher möglich, die spezifische Oberfläche aus einem Adsorptionswert zu bestimmen.

Einleitung

Die Größe der spezifischen Oberfläche ist von grundlegender Bedeutung für viele wichtige Vorgänge wie die Adsorption, den Ionenaustausch, die heterogene Katalyse u.a.m. Zu ihrer Bestimmung können verschiedenartige Methoden herangezogen werden. Bei dichten, kugelförmigen Teilchen, wie z. B. vielen Rußen und Kieselsäurefüllstoffen, ist eine direkte Ausmessung im Elektronenmikroskop möglich. Bei relativ groben, kugelförmigen Teilchen von einheitlicher Größe gibt die Berechnung der spezifischen

Oberfläche aus dem Strömungswiderstand für Gase¹⁾ einigermaßen richtige Werte.

Allgemeiner anwendbar ist die Bestimmung der spezifischen Oberfläche aus der Stickstoff-Adsorptionsisotherme nach Brunauer, Emmett und Teller (BET)²⁾. Trotz vieler Mängel in den Voraussetzungen bei der Ab-

¹⁾ F. M. Lea u. R. W. Nurse, J. Soc. chem. Ind. 58, 277 [1939]; E. L. Gooden u. C. M. Smith, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 12, 479 [1940]; R. L. Blaine, Amer. Soc. Testing Mater. Bull. No. 108, 17 [1941].

²⁾ S. Brunauer, P. H. Emmett u. E. Teller, J. Amer. chem. Soc. 60, 309 [1938].