

Krümmungsradius nach der bekannten Beziehung

$$\rho = \frac{y''}{\sqrt{(1+y'^2)^3}} \quad (3)$$

berechnet werden. Er beträgt – auf ein Magnetfeld von 1500 G umgerechnet – $\rho = 5,68 \text{ cm} \pm 5\%$, nach Formel (1) hingegen $\bar{\rho} = 7,4 \text{ cm} \pm 6\%$. Der Fehler von ρ wurde aus der Abweichung der Radien der drei Kreisbögen vom mittleren Radius berechnet. Der Fehler von $\bar{\rho}$ ist eine Abschätzung des Einflusses der Streuung nach (3). Die Werte von ρ und $\bar{\rho}$ stimmen jedoch nicht innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen miteinander überein, die Abweichung beträgt 30% von ρ . Diese Unstimmigkeit ist nicht nur zufällig bei dieser Bahn allein beobachtbar, sondern wurde auch an anderen eingehend untersuchten Elektronenbahnen festgestellt. Die Abweichung beträgt $30\text{--}76\%$ und läßt sich nur dadurch erklären, daß größere Streuwinkel häufiger sind als nach der Theorie angenommen wird. Die Summe der Quadrate der gemessenen Streuwinkel zwischen 1° und 15° pro Zentimeter Bahnlänge ist $10\text{--}100$ mal größer als der theoretische Wert.

Das neue Verfahren ist zwar mühsamer als das bisher übliche, bei dem nur Sehne und Bogenhöhe gemessen werden mußten, jedoch hat es den wesentlichen Vorteil, daß alle größeren Stöße erkannt und somit der magnetische Ablenkungsradius genauer bestimmt werden kann. Der gemessene mittlere Streuwinkel pro Längeneinheit kann als zusätzliches Bestimmungsstück neben Krümmung, Ionisation und Reichweite zur Energie- und Massenbestimmung von Teilchen herangezogen werden.

Eine ausführliche Mitteilung erscheint demnächst in *Acta physica Austriaca* und *Physical Review*.

J. RÜLING und H. GHERI

Physikalisches Institut der Universität Innsbruck,
den 14. März 1948.

Summary

A method is described which allows not only to determine the radius of curvature but also to recognize and eliminate impacts at angles larger than 1° , which the particle suffers in the cloud chamber gas. The size of the angles can be determined. It is shown, moreover, that the sum of the squares of the angles of scattering (for unit of length, calculated from the measured angles) is larger by a factor of $10\text{--}100$ than the one calculated according to theory.

Absolutberechnung heterogener Reaktionsgeschwindigkeiten

In der Abb. sind die Ergebnisse neuerer Messungen wiedergegeben, die die kinetische Verfolgung der heterogenen Spaltung von Äthylchlorid an festen Chloriden zum Gegenstand hatten. Durch verschiedene thermische Vorbehandlung der Katalysatoren erhielt man verschiedene Absolutgeschwindigkeiten und verschiedene Temperaturabhängigkeit. Die Reaktion verlief nach erster Ordnung.

Stellt man die gefundene Geschwindigkeitskonstante (k) nach der ARRHENIUSSEN Gleichung dar:

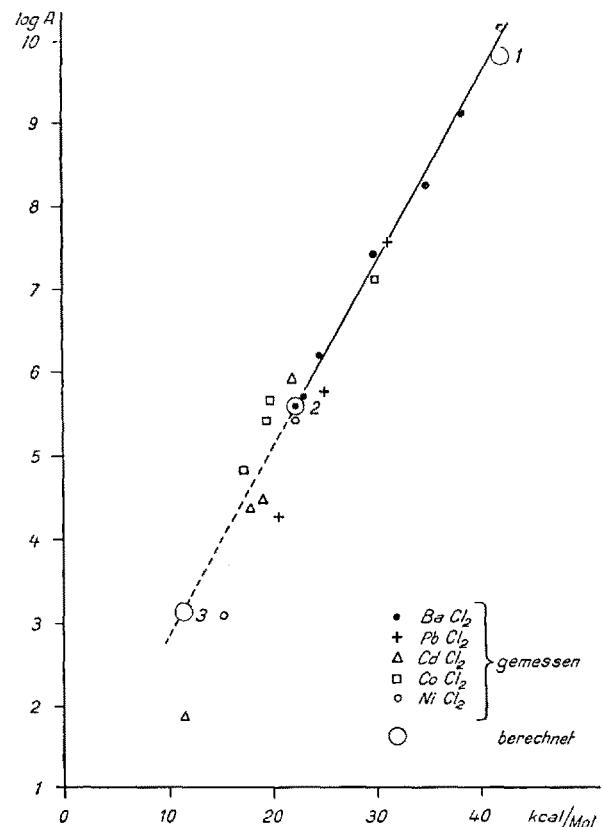
$$k = A \exp(-q/RT), \quad (1)$$

so erhält man die in die Abb. eingetragenen Werte für $\log A$ (A in min^{-1} pro 10 g BaCl_2) und q (in kcal pro Mol). Man sieht, daß über mehr als 8 Zehnerpotenzen in A

$$\log A \approx q/a + \text{const} \quad (2)$$

ist, d.h. eine Beziehung gilt, die bereits früher¹ gefunden und als eine für verschiedene Systeme gültige allgemeine Gesetzmäßigkeit aufgestellt worden war.

Die Auswertung der empirischen Adsorptionsgleichung², als Summe von Langmuir-Isothermen, ermöglicht es nun, sowohl über die Größe der an einem bestimmten Katalysator auftretenden minimalen und maximalen Adsorptionswärmen als auch über die Zahl der



zugehörigen Adsorptionszentren Aufschluß zu erhalten. Es lassen sich somit aus Adsorptionsmessungen³ Unterlagen für die Absolutberechnung heterogener Reaktionsgeschwindigkeiten gewinnen. Eine solche Berechnung wurde für die Äthylchloridspaltung an Bariumchlorid durchgeführt. Der Faktor A wurde hierbei dem Produkt aus der Zahl der aktiven Zentren z (ermittelt aus den Adsorptionskurven) und dem Ausdruck

$$\sigma = v c \exp(\lambda/RT)$$

(Bruchteil belegter Zentren nach LANGMUIR) proportional gesetzt, und der Proportionalitätsfaktor entsprechend der DUSHMANschen Formel⁴ größtenteilsmäßig zu 10^{13} angenommen. Es zeigt sich aber, daß dieser Ansatz nicht genügt, um der starken Abnahme des Faktors A mit sinkendem q , die durch die Gültigkeit der Beziehung (2) ihren Ausdruck findet, gerecht zu werden. Man muß vielmehr noch einen weiteren, an-

¹ E. CREMER, Z. phys. Chem. A 144, 231 (1929).

² E. CREMER, Angew. Chem. 51, 834 (1938); Mh. Chem. 77, 126 (1947); Chem. Ztg. 49, 1 (1948). – E. CREMER und S. FLÜGGE, Z. phys. Chem. B 41, 453 (1939).

³ Für Bariumchlorid wurden solche von CREMER und GRÜNER ausgeführt, vgl. Dissertation R. GRÜNER, 1947.

⁴ I. DUSHMAN, J. Am. Soc. 43, 397 (1921); M. POLANYI und E. WIGNER, Z. physik. Chem. 139, 439 (1928).

Bezeichnung	Dimension	Bedeutung	Ermittlung	Zahlenwerte für die Punkte		
				1	2	3
$\frac{d[C_2H_5Cl]}{dt}$	Anzahl der Moleküle/sec auf 1 g BaCl ₂ berechnet	Zerfallsgeschwindigkeit des Äthylchlorids	aus kinetischen Messungen von CREMER und BALDT ¹	2,4 · 10 ¹⁵	3,6 · 10 ¹⁵	7,6 · 10 ¹⁷
T	°K	Temperatur		683	558	548
R	kcal · Grad ⁻¹	Gaskonstante	—	1,98 · 10 ⁻³		
m	g	Ruhemasse d. Elektrons	—	9 · 10 ⁻²⁸		
h	erg.sec	Plancksche Konstante	—	6,6 · 10 ⁻²⁷		
v	sec ⁻¹	Schwingungszahl	$v = 1,4 \cdot 10^{-16} T/h$	1,3 · 10 ¹³		
v	cm ³ /Mol	Adsorptionsvolumen	Molvolumen der Flüssigkeit	22		
c	Mol/cm ³	Konzentration des Äthylchlorids im Gasraum	Messungen von CREMER und BALDT ¹	6,5 · 10 ⁻⁶	7,8 · 10 ⁻⁶	7,9 · 10 ⁻⁶
λ	kcal/Mol	Adsorptionswärme	berechnet aus Adsorptionsmessungen von CREMER und GRÜNER ² , bzw. abgeschätzt als höchster noch mit erster Ordnung verträglicher Wert	3	5	6,5
z	Anzahl der Zentren pro g BaCl ₂	Zahl der Adsorptionszentren mit der Adsorptionswärme λ	berechnet aus Messungen von CREMER und GRÜNER ²	3,6 · 10 ¹⁸	7,7 · 10 ¹⁷	5,9 · 10 ¹⁶
E	kcal/Mol	Energieniveau des Übergangszustandes ≈ wahre Aktivierungswärme der Reaktion	aus kinetischen Messungen von CREMER und BALDT ¹ als $q + \lambda \cdot q$ nach Gleichung (1)	45	27,5	18,1
U	kcal/Mol	Höhe der Energieschwelle zwischen Ausgangs- und Endzustand	nach CREMER u. BALDT ¹ als mindest. gleich dem höchsten gemessenen E	> 45		
r	Å = 10 ⁻⁸ cm	Breite der Energieschwelle beim Energieniveau E*	berechnet unter Einsetzung der aufgeführten Werte in Gleichung (3)	—**	< 8,6	< 7,3

* Wenn der Vollzug der Reaktion im gleichzeitigen Übertritt von zwei Elektronen besteht, ist der berechnete r-Wert halb so groß.

** Hier fällt der letzte Summand im Exponenten der Gleichung (3) fort, da U = E ist.

nähernd exponentiell mit q ansteigenden Faktor bei der Berechnung von A einführen.

Die in der Abbildung umrandeten, mit 1, 2 und 3 bezeichneten Punkte sind nun nach folgender Formel berechnet³:

$$\begin{aligned} d(C_2H_5Cl)/dt &= z v \cdot v c \exp(\lambda/RT - E/RT - \\ &- 4 \sqrt{2\pi} \sqrt{m(U-E)} \cdot r/h), \end{aligned} \quad (3)$$

wobei der letzte Summand im Exponenten⁴ physikalisch

als quantenmechanische Übergangswahrscheinlichkeit eines Elektrons durch die den Ausgangs- und Endzustand trennende Energieschwelle zu deuten wäre. Die Bedeutung der einzelnen Größen der Gleichung (3), ihre experimentelle Ermittlung und ihr Zahlenwert sind aus der Tabelle zu ersehen.

E. CREMER

Chemisches Institut der Universität Innsbruck, den 10. März 1948.

Summary

Experimental results are reported concerning the decomposition of C₂H₅Cl with some chlorides as catalysts. Activation energies were found between 12 and 42 kcal/M, and an exponential relation between activity and activation energy within 8 powers of ten could be verified. A measurement of the surface conditions by adsorption gives some indications of the

¹ Vgl. R. BALDT, Dissertation (Innsbruck 1947).

² E. CREMER, Mh. Chem. 77, 126 (1947); Chem. Ztg. 79, 1 (1948), sowie R. GRÜNER, I. c.

³ Es ist dabei angenommen, daß die Reaktion mit kleinster Aktivierungswärme an den Zentren mit größter Adsorptionswärme verläuft.

⁴ Vgl. z.B. R. FÜRTH, Einführung in die theoretische Physik, S. 205 (Springer-Verlag, Wien 1936).

number of the centres of minimum and maximum activity. On the assumption of a quantum-mechanical leakage of an electron as the rate-determining step the experiments can be evaluated quantitatively in a satisfactory way.

Eine Feldmethode zur Wasseruntersuchung mit Ionenaustauschern

Bekanntlich ermöglichen es die neuartigen Kunstharz-ionenaustauscher, Kationen in relativ hohen Konzentrationen quantitativ gegen H⁺-Ionen auszutauschen.

Es schien uns naheliegend, auf dieser Grundlage eine Feldmethode zur Bestimmung des Gesamtkationengehaltes von natürlichen Wässern aufzubauen. Im folgenden sei darüber berichtet.

Das Wasser wird nach p_H -Bestimmung und Messung der Temperatur mit 0,1 n HCl auf den p_H -Wert 5,1 eingestellt. (Mischindikator Bromkresolgrün-Methylrot¹) Der hierbei gefundene Verbrauch in cm³/100 cm³ Wasser entspricht der Alkalität des Wassers in mval/l.

Die so erhaltene Lösung läßt man durch eine mit H⁺-Ionen beladene Kunstharzsäule fließen; alle Kationen werden gegen H⁺-Ionen ausgetauscht; diese werden durch Rücktitration mit 0,1 n NaOH auf p_H 5,1 erfaßt. Aus dem Verbrauch berechnet sich der Gesamtkationengehalt in mval/l.

Die drei so erhaltenen Werte p_H , Alkalität und Gesamtkationengehalt ermöglichen die Berechnung einer Anzahl weiterer Angaben.

Bei einer Feldbestimmung muß man darauf verzichten, die in der Säule verbliebene Menge H⁺-Ionen durch Auswaschen mit dest. Wasser zu gewinnen. Wir gehen so vor, daß wir die Säule mit 50 cm³ der auf p_H 5,1 eingestellten Lösung vorwaschen. Dann geben wir weitere 50 cm³ auf und fangen sie gesondert zur Bestimmung auf.

In einer Versuchsreihe stellten wir fest, daß bei Salzkonzentrationen von natürlichen Wässern und einem Harzvolumen von 18 cm³ schon nach Spülung mit 15 cm³ sich die Säurekonzentration der ausfließenden Lösung nicht mehr ändert.

Die Kationenmenge, die durch das verwendete Harz Ionac-C-200² quantitativ gegen H⁺-Ionen ausgetauscht wird, beträgt unter unseren Versuchsbedingungen 24 mval/100 cm³ Harz, das entspricht 60 Analysen von je 100 cm³ Wasser mit 20 französischen Härtegraden.

100 cm³ Harz können in vier Säulen zu 25 cm³ untergebracht werden.

Wir konnten zeigen, daß der Bestimmungsfehler 1% nicht übersteigt.

Das Gerät zur Feldbestimmung

In ein Glasrohr (20 × 120 mm), das mit einem Glashahn verschließbar ist, werden ca. 25 cm³ eines leistungsfähigen Kationenaustauschers eingefüllt. Das Harz wird nach bekanntem Verfahren mit H⁺-Ionen beladen und nach Gebrauch regeneriert.

Das Rohr trägt dicht eingepaßt einen Trichter von 60 cm³ Fassungsvermögen. An seinem möglichst engen Ablaufrohr ist eine Marke angebracht.

In eine tragbare Kiste werden folgende Geräte und Reagenzien untergebracht:

- 4 Kunstharzsäulen (siehe oben), 1 Einfülltrichter mit Marke;
- 1 Meßzylinder 100 cm³, 2 Erlenmeyerkolben 250 cm³;
- 2 Büretten 10 cm³, unterteilt in 0,1 cm³;
- 1 Quellthermometer, Watte, 20 cm³ Universalindikator oder Folienkolorimeter;
- 50 cm³ Mischindikator, je 250 cm³ 0,1 n HCl und NaOH.

Die Bestimmung

1. *Wasserstoffionenkonzentration*. Die p_H -Messung erfolgt mit einer Lösung eines Universalindikators oder mit Hilfe eines Folienkolorimeters¹.

2. *Alkalität*. In einer Mensur werden 100 cm³ des Wassers (evtl. nach Filtrieren durch Watte) abgemessen. Man gießt sie in einen der Erlenmeyerkolben, versetzt mit 2 Tropfen des Mischindikators und titriert mit 0,1 n HCl bis zum bleibenden Umschlag (Schütteln!). Die ausgetrierte Lösung wird zur Bestimmung des Gesamtkationengehalts aufbewahrt. — Verbrauch in cm³ = n_1 .

3. *Gesamtkationengehalt*. Mit 45–50 cm³ der austitrierten Lösung spült man Mensur und Säule. (Durchflußgeschwindigkeit 2 Tropfen/Sek.). Man stellt das Niveau der Lösung auf die Marke im Einfülltrichter ein. In der Mensur mißt man nun 50 + $n_1/2$ cm³ der austitrierten Lösung ab, gibt sie auf die Säule, läßt mit konstanter Geschwindigkeit durchfließen und fängt in einem Kolben auf. Man stellt das Niveau wieder auf die Marke ein. Die ausgetauschte Lösung wird mit 2 Tropfen Mischindikator versetzt und bis zum Umschlag titriert.

Verbrauch in cm³ = n_2 .

Die Berechnung. Aus n_1 läßt sich berechnen:

$$\text{Alkalität} = n_1 \text{ mval}/\text{HCO}_3'/\text{l}$$

$$\text{Bikarbonathärte } \} = 5 n_1 \text{ französische Härtegrade}$$

$$\text{Gebundenes CO}_2 = 22 n_1 \text{ mg/l}$$

Aus dem p_H und n_1 läßt sich berechnen¹:

$$\text{freies CO}_2 \text{ bei } p_H 8,3 = 0 \text{ mg/l}$$

$$7,5 = 2,2 n_1 \text{ mg/l}$$

$$7,0 = 7,3 n_1 \text{ mg/l}$$

$$6,5 = 22 n_1 \text{ mg/l}$$

$$6,0 = 66 n_1 \text{ mg/l}$$

$$5,7 = 130 n_1 \text{ mg/l}$$

Aus n_2 läßt sich berechnen:

$$\text{Gesamtkationengehalt} = n_2 \text{ mval/l}$$

$$\text{Gesamthärte ca. } 5 n_2 \text{ französische Härtegrade}$$

Aus n_1 und n_2 lassen sich abschätzen:

$$\text{SO}_4^{2-} (+ \text{Cl}^- + \text{NO}_3^-) \text{ ca. } n_2 - n_1 \text{ mval/l}$$

Permanente Härte ca. 5 ($n_2 - n_1$) französische Härtegrade

$$\text{Trockensubstanz}^2 \text{ ca. } 49 n_1 + 67 (n_2 - n_1) \text{ mg/l}$$

Herrn Prof. Dr. H. ERLENMEYER danke ich für das Interesse, das er der Arbeit entgegenbrachte.

M. BLUMER

Anstalt für anorganische Chemie, Universität Basel, den 27. Mai 1948.

Summary

A procedure for rapid investigations of water is described. After measurement of the p_H and determination of the alkalinity the cations are exchanged for H-ions in a bed of a synthetic resin exchanger. These are determined by titration with NaOH. Further data may be calculated approximately.

¹ W. KORDATZKI, Taschenbuch der praktischen p_H -Messung (München 1938).

² Berechnet für ein durchschnittliches Ca/Mg-Verhältnis natürlicher Wässer mit geringem Alkaligehalt.

¹ I. M. KOLTHOFF und V. E. STENGER, Volumetric Analysis 2nd Ed. Vol. II. (New York, 1947).

² Das Kunstharz wurde uns von der Firma Zuberbühler & Co., Zürich, zur Verfügung gestellt, wofür wir auch hier bestens danken.