

330. Willy Lange und Gerhard Lewin: Über die Sorption von Schwefelwasserstoff durch Kalium-benzol- sulfonat und über ein Thiohydrat dieses Salzes (I.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. Juli 1930.)

Verbindungen, welche an Stelle von Krystall-Wasser Schwefelwasserstoff enthalten, werden als Thiohydrate bezeichnet. Sie sind in größerer Zahl beschrieben worden¹⁾. W. Biltz und E. Keunecke²⁾ stellten nun fest, daß die bei der Aufnahme von Schwefelwasserstoff freiwerdende Anlagerungs-Energie gering ist gegen jene, welche bei der Bindung von Wasser oder Ammoniak auftritt, und daß eine Anlagerung von Schwefelwasserstoff an feste Salze nur dann stattfindet, wenn diese ein Molekül-Gitter besitzen, wie z. B. die Aluminium-halogenide. Denn nur in diesen Fällen reicht die Anlagerungs-Energie hin, um das Gitter aufzuweiten und so für die eintretenden Gasmoleküle Platz zu schaffen. Die bei der Bindung von Schwefelwasserstoff freiwerdende Energie genügt aber nicht mehr, um die großen elektrostatischen Gitterkräfte der Ionen-Gitter zu überwinden, welche in den Alkalisalzen vorliegen. Aus diesem Grunde ist die Darstellung von Thiohydraten der Alkalisalze bisher nicht gelungen.

Wir unternahmen erneut Versuche, Schwefelwasserstoff in die festen Salze der Alkalien einzulagern. Zahlreiche feingepulverte und auch vorsichtig entwässerte Stoffe gelangten ohne Erzielung eines positiven Resultates zur Untersuchung. In den günstigsten Fällen wurde nicht mehr als $\frac{1}{500}$ Mol. H_2S auf 1 Mol. der Substanz aufgenommen, und diese geringe Gasmenge wurde von den aufgelockerten Stoffen nur an der großen Oberfläche adsorbiert. Das einzige Alkalisalz, welches bei diesen Versuchen mit gasförmigem Schwefelwasserstoff eine Verbindung einging, war das entwässerte Kalium-benzolsulfonat, das ein $\frac{1}{4}$ -Thiohydrat der Zusammensetzung $K(SO_3C_6H_5)$, $\frac{1}{4}H_2S$ lieferte.

Da jedoch die Bildung dieser Molekül-Verbindung in anderer Weise als jene der bisher bekannten Thiohydrate erfolgte, und da ferner zwischen der Bindungsart des Schwefelwasserstoffs und der des Wassers Beziehungen zu bestehen schienen, so wurde zunächst die Bindung von Wasser an Kalium-benzolsulfonat untersucht. Wir stellten fest, daß das sehr leicht lösliche Salz aus Wasser als $\frac{1}{2}$ -Hydrat, $K(SO_3C_6H_5)$, $\frac{1}{2}H_2O$, krystallisiert. An der Luft ist diese Verbindung vollkommen beständig, dagegen wird sie schon bei Raumtemperatur über einem Trockenmittel vollständig entwässert.

Zur Aufklärung der Art der Wasser-Bindung wurde die Abhängigkeit des Wasser-Gehaltes des Salzes vom Wasser-Dampfdruck der Umgebung bei 15° untersucht. Die ausgezogene Kurve der Fig. 1 zeigt die

¹⁾ $AlCl_3, H_2S$, F. Wöhler, Pogg. Ann. Phys. Chem. **11**, 151 [1827]; E. Baud, Compt. rend. Acad. Sciences **134**, 1429 [1902]; $AlBr_3, H_2S$, R. Weber, Pogg. Ann. Phys. Chem. **103**, 268 [1858]; W. Plotnikow, C. **1913**, II 2095; $AlJ_3, 2H_2S$, $AlJ_3, 4H_2S$, $BeBr_2, 2H_2S$, $BeJ_2, 2H_2S$, $TiCl_4, H_2S$, $TiCl_4, 2H_2S$, $TiBr_4, H_2S$, $TiBr_4, 2H_2S$, $SuCl_4, 2H_2S$, $SuCl_4, 4H_2S$, W. Biltz u. E. Keunecke, Ztschr. anorgan. Chem. **147**, 171 [1925]; BF_3, H_2S , $BF_3, 7H_2S$, A. F. O. Germann u. H. S. Booth, Journ. physikal. Chem. **30**, 369 [1926]; CS_2, H_2S , $CS_2, 6H_2S$, W. Biltz u. M. Bräutigam, Ztschr. anorgan. Chem. **162**, 49 [1927]; $(CH_3)_2O, H_2S$, G. Baume u. F. L. Perrot, Journ. Chim. Phys. **12**, 225 [1914].

²⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **147**, 176 [1925].

dabei gewonnene Wässerungs-Isotherme, welche durch Einwirkung von Wasserdampf verschiedener Tension auf das entwässerte Salz gewonnen wurde. Die Knicke der Kurve lassen deutlich die Existenz zweier Hydrate erkennen, nämlich die des $\frac{1}{2}$ -Hydrats und die eines $\frac{1}{4}$ -Hydrats. Schon bei geringer Erhöhung des Wasser-Dampfdrucks über den des $\frac{1}{2}$ -Hydrats hinaus tritt eine Verflüssigung des Salzes ein. Während der Übergang vom $\frac{1}{4}$ - zum $\frac{1}{2}$ -Hydrat in normaler Weise sprunghaft erfolgt, geht die Aufnahme des Wassers bis zur Zusammensetzung des $\frac{1}{4}$ -Hydrats stetig in Abhängigkeit vom jeweiligen Dampfdruck unter Bildung fester Lösungen vor sich. Wie aus der punktierten Kurve ersichtlich ist, verläuft der isotherme Abbau des $\frac{1}{2}$ -Hydrats anders als der Aufbau. Der Übergang vom $\frac{1}{4}$ - zum $\frac{1}{2}$ -Hydrat erfolgt nämlich erst bei 10 mm Dampfdruck und erfährt demnach eine Verzögerung, die auf eine an dieser Stelle notwendige Gitteraufweitung zurückzuführen ist; dagegen ist das $\frac{1}{2}$ -Hydrat auf dem umgekehrten Reaktionswege herunter bis zu einem Druck von 7 mm oder weniger beständig. Versuche, bei denen die Molekular-Volumina des $\frac{1}{2}$ -Hydrats und der entwässerten Substanz bestimmt wurden, lassen es als sicher erscheinen, daß das Wasser des $\frac{1}{4}$ -Hydrats zeolithisch gebunden ist. Die Wässerung bis zu dieser Zusammensetzung und die Entwässerung vollziehen sich also, ohne daß das äußere Volumen der Substanz verändert wird.

In der gleichen Weise, wie das Wasser zum $\frac{1}{4}$ -Hydrat, wird nun auch der Schwefelwasserstoff an entwässertes Kalium-benzolsulfonat zum Thiohydrat angelagert. Hier zeigt sich ebenfalls innerhalb gewisser Grenzen von Druck und Temperatur eine Abhängigkeit der Zusammensetzung von diesen beiden Faktoren. Zur Untersuchung dieser Verhältnisse benutzten wir eine Apparatur, welche es erlaubte, die bei bestimmten Temperaturen und Gasdrucken vom Kaliumsalz sorbierten Schwefelwasserstoff-Mengen volumetrisch zu bestimmen.

Die Geschwindigkeit, mit welcher entwässertes Kalium-benzolsulfonat Schwefelwasserstoff bei konstant gehaltenem Druck aufnimmt, ist anfänglich sehr groß, sie wird aber schließlich stark verlangsamt, so daß sich die Schwefelwasserstoff-Aufnahme dem Gleichgewichtswert asymptotisch nähert. Zur Messung eines einzelnen Gleichgewichtsdruckes sind aus diesem Grunde mehrere Stunden erforderlich.

Zuerst wurde eine Isotherme bei -60.6° , einer Temperatur in der Nähe des Siedepunktes des Schwefelwasserstoffs, aufgenommen. Dazu wurde das Gas bei dieser Temperatur über dem entwässerten Salz im Verhältnis von 3.5 Mol. H_2S :1 Mol. $K(SO_3C_6H_5)$ verflüssigt. Dann wurde der Schwefelwasserstoff in gemessenen Portionen wieder abgepumpt und der Gleichgewichtsdruck festgestellt, der sich nach jedem Abpumpen einstellte. Dabei ergab sich, daß der Dampfdruck des flüssigen Schwefelwasserstoffs selbst nach mehrmaligem Abpumpen so lange erhalten bleibt, bis eine Zusammensetzung von genau $\frac{1}{4}$ Mol. H_2S auf 1 Mol. des Salzes erreicht ist. An diesem Punkt fällt der Druck bei weiterem Gasentzug plötzlich stark ab. Jetzt ist also der gesamte flüssige Schwefelwasserstoff verschwunden, und der Rest von $\frac{1}{4}$ Mol. H_2S liegt gebunden vor. Das $\frac{1}{4}$ -Thiohydrat wird bei weiterer Druckerniedrigung in ähnlicher Weise wie das $\frac{1}{4}$ -Hydrat abgebaut.

In einem neuen Versuch wurde durch Zuführung gemessener Portionen des Gases zu entwässertem Salz eine Isotherme bei 0° aufgenommen. Die

Isotherme (Fig. 2) zeigt die Abhängigkeit der Menge des sorbierten Schwefelwasserstoffs vom Gasdruck. Sie nähert sich offensichtlich asymptotisch einem Grenzwert, der einer Verbindung $K(\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_5)_4 \cdot \frac{1}{4} \text{H}_2\text{S}$ entspricht. Bei dem größten Druck von 1072 mm Hg werden 0.242 Mol. H_2S aufgenommen, bei 1857 mm — einem Wert, der nicht mehr in die Zeichnung aufgenommen werden konnte —

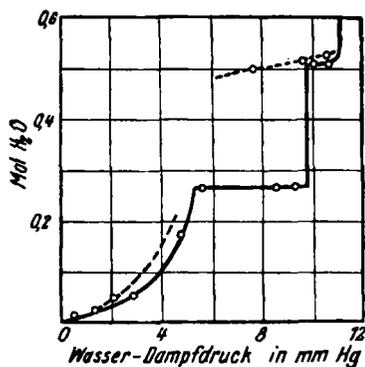


Fig. 1.

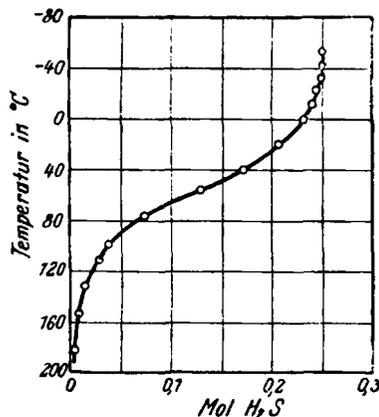


Fig. 3.

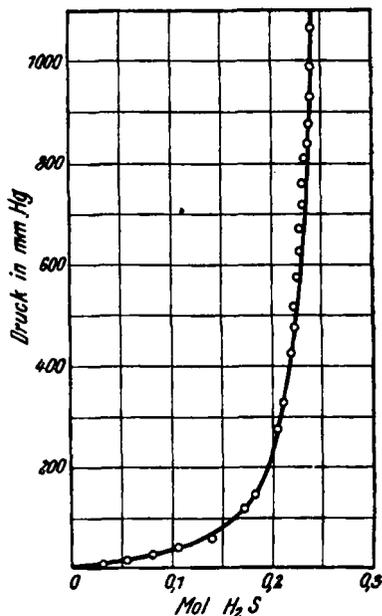
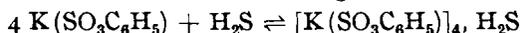


Fig. 2.

0.247 Mol.; die bedeutende Drucksteigerung verändert also die Zusammensetzung kaum noch.

Bei diesen Versuchen wurde gleichzeitig festgestellt, daß die Aufnahme von Schwefelwasserstoff zu wahren Gleichgewichten nach



führt, die von beiden Seiten zu erreichen sind. Die beim Abbau erhaltenen Werte für die gebundenen Gasmengen sind dabei durchweg um ca. 1% größer als die beim Aufbau gewonnenen. Es konnte nicht ermittelt werden, worauf diese Hysteresis zurückzuführen ist.

Während bei den vorhergehenden Untersuchungen die Temperatur gleich blieb und der Druck variierte, wurde nunmehr die Abhängigkeit der Gasaufnahme von wechselnder Temperatur bei dem gleichbleibenden Druck von 760 mm beobachtet. Die Isobare wird durch Fig. 3 wiedergegeben. Auch hier zeigt sich die asymptotische Annäherung an den Grenzwert, welcher der Zusammensetzung $\text{K}(\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_5)_4 \cdot \frac{1}{4} \text{H}_2\text{S}$ ent-

spricht und der kurz vor der Verflüssigung des Gases erreicht wird. Die kritische Temperatur des Schwefelwasserstoffs (+ 101°) tritt in keiner Weise in Erscheinung.

Es sei noch erwähnt, daß Kalium-benzolsulfonat bei 0° und 760 mm Druck eine Mehraufnahme von 0.010 Mol. H₂S über den sonst erhaltenen Wert von 0.234 Mol. zeigt, wenn es frisch bei Raumtemperatur entwässert benutzt wird. Bewahrt man das Präparat jedoch vor der Benutzung längere Zeit auf, oder wird es bei höheren Temperaturen entwässert, so nimmt es immer dieselbe normale Menge von Schwefelwasserstoff auf. Die Mehraufnahme ist auf Adsorption an der großen äußeren Oberfläche zurückzuführen, die nach den auch bei anderen Adsorbentien bekannten Verfahren verringert werden kann.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Isothermen und die Isobare die Existenz eines Thiohydrates der Zusammensetzung K(SO₃C₆H₅), $\frac{1}{4}$ H₂S erkennen lassen, welches innerhalb bestimmter Druck- und Temperatur-Gebiete beständig ist.

Immerhin wäre der Einwand möglich, daß es sich bei den untersuchten Vorgängen nicht um die Bildung einer echten Verbindung, sondern lediglich um eine Absorption in den zeolithischen Hohlräumen handle, welche aus räumlichen Gründen zufällig bei stöchiometrischen Verhältnissen haltmacht. Wir zerstörten daher diese durch den Austritt des Wassers entstandenen Hohlräume durch Schmelzen der Substanz, die beim Abkühlen wieder krystallin erstarrt. Dieses umgeschmolzene Produkt zeigt nun das vollkommen gleiche Gas-Bindungsvermögen wie die ursprüngliche Substanz und läßt keine Abweichung im Verhalten erkennen. Nur die Geschwindigkeit der Reaktionen erscheint bedeutend verlangsamt, so daß man für Messungen nur das nicht geschmolzene Produkt benutzen kann. Unabhängig vom Grad der Auflockerung des Kalium-benzolsulfonats wird also immer das $\frac{1}{4}$ -Thiohydrat erhalten.

Hier darf noch darauf hingewiesen werden, daß alle Zahlenwerte — mit Ausnahme der Reaktionsgeschwindigkeiten — mit großer Genauigkeit reproduzierbar sind, wenn die benutzten Präparate immer in gleicher Weise hergestellt werden.

Schwefelwasserstoff ersetzt beim Leiten über krystallwasserhaltiges Kalium-benzolsulfonat das Wasser, und bei dieser Versuchsanordnung wird die gleiche Menge von Schwefelwasserstoff aufgenommen wie bei den früheren Versuchen mit entwässertem Salz. Das $\frac{1}{4}$ -Thiohydrat ist ein farbloses Pulver, das stark nach Schwefelwasserstoff riecht und welches beim Übergießen mit Wasser das gebundene Gas unter Aufschäumen abgibt.

Aus einer großen Zahl von untersuchten Alkalisalzen bildet allein das Kalium-benzolsulfonat ein Thiohydrat und folgt dabei nicht der eingangs erwähnten Biltzschens Feststellung. Zur Erklärung kann man annehmen, daß nur in diesem Fall kein dicht gepacktes Gitter vorliegt, das zur Aufweitung einen bedeutenden Energieaufwand verlangt, sondern eine Anordnung, welche wegen des Größen-Mißverhältnisses von K⁺ zu [SO₃C₆H₅]⁻ noch freie Räume zwischen den Ionen besitzt, die dann durch Neutralteile ausgefüllt werden können, ohne daß eine weitgehende Auflockerung des Gitters notwendig ist. Der Eintritt der Liganden erfolgt dabei unter Bildung fester Lösungen zwischen der Molekül-Verbindung und dem Ausgangsstoff.

Kalium-benzolsulfonat bindet außer Schwefelwasserstoff noch andere Gase. So wird z. B. Äthylen bei 0° und 760 mm zu 0.290 Mol. auf 1 Mol. der Substanz aufgenommen. Dabei wird seine Doppelbindung so weit aufgelockert, daß beim gleichzeitigen Überleiten von Schwefelwasserstoff und Äthylen über das wasser-freie Salz bei Raumtemperatur sofort ein intensiver Mercaptan-Geruch auftritt. Es handelt sich hierbei offenbar um eine katalytische Beschleunigung der Reaktion $H_2C:CH_2 + H_2S = CH_3.CH_2.SH$.

Beschreibung der Versuche³⁾.

Die Bindung des Wassers durch Kalium-benzolsulfonat.

Das Kalium-benzolsulfonat, $K(SO_3C_6H_5)$, ist in Wasser sehr leicht löslich. Es kristallisiert in dünnen, farblosen Blättchen⁴⁾, welche beim Entwässern etwas von ihrem Glanz verlieren und schwach getrübt erscheinen, ihre äußere Form jedoch behalten. Die Entwässerung ist bei 200° im Vakuum der Wasserstrahlpumpe über P_2O_5 in 2–3 Stdn. beendet, bei Raumtemperatur im Hochvakuum in 24–48 Stdn.

Kurze Zeit auf Ton getrocknete Krystalle wurden entwässert.

1.4129 g Sbst.: 0.0635 g $H_2O = 0.513$ Mol. H_2O .

Krystalle, die 2 Monate an der Luft aufbewahrt worden waren, enthielten 0.490 Mol. H_2O . Dagegen nahm ein bei 200° entwässertes Produkt bei 14-tägigem Liegen an der Luft 0.261 Mol. H_2O auf.

Die isotherme Wasser-Bindung des Salzes bei 15° und wechselndem Wasser-Dampfdruck wurde nach der Methode von van Bemmelen⁵⁾ bestimmt. Man stellte dazu die Gewichts-Änderung eines entwässerten Salzes fest, welches sich in einem offenen Wägegläschen über Schwefelsäure verschiedener Konzentration und damit in einer Atmosphäre von verschiedenem Wasser-Dampfdruck befand. Die Apparatur stand in einem Thermostaten. Das Gleichgewicht wurde bei den Versuchen als erreicht und damit die Wasser-Aufnahme oder -Abgabe als beendet angesehen, wenn das Gewicht der Substanz sich innerhalb einer Woche um nicht mehr als 0.2 mg änderte.

%-Gehalt der Schwefelsäure	Wasser-Dampfdruck in mm Hg	Wasser-Aufnahme in mg H_2O	Wasser-Aufnahme in Mol. H_2O
Angewandt 2.2726 g eines bei 220° entw. Salzes.			
74.6	0.5	3.4	0.016
49.0	4.8	36.5	0.175
27.2	10.1	106.4	0.510
13.0	11.9		Verflüssigung
Angewandt 4.2098 g einer bei Raumtemperatur entw. Sbst.			
80.9	< 0.1	0.6	0.002
56.4	2.9	22.0	0.057
23.7	10.7	196.5	0.508
18.0	11.4		Verflüssigung

³⁾ Bezüglich experimenteller Einzelheiten muß auf die Dissertation von G. Lewin verwiesen werden, die der Philos. Fakultät der Universität am 11. Juli 1930 vorgelegt wurde.

⁴⁾ P. Groth, Chemische Krystallographie, IV. Bd., S. 298.

⁵⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **13**, 233 [1897].

Angewandt 4.8303 g der gleichen Subst.

66.2	1.4	10.9	0.025
45.8	5.6	116.9	0.264
34.9	8.6	118.7	0.268
31.1	9.4	120.1	0.271
23.7	10.7	224.6	0.506
20.2	11.2	langsame Verflüssigung	

Zur Aufnahme der Entwässerungs-Isotherme bei 15° wurden 3.6609 g des bei Raumtemperatur entwässerten Salzes über 24.2-proz. Schwefelsäure mit Wasserdampf ins Gleichgewicht gebracht und enthielten dann 0.529 Mol. H₂O. Darauf wurde durch Erhöhung der Säure-Konzentration der Wasser-Dampfdruck verringert.

% - Gehalt der Schwefelsäure	Wasser-Dampfdruck in mm Hg	Wasser-Aufnahme	
		in mg H ₂ O	in Mol. H ₂ O
24.2	10.6	177.7	0.529
29.3	9.7	171.7	0.511
37.8	7.7	168.3	0.501
51.1	4.4	?	?
60.1	2.1	16.5	0.049

Über der 51.1-proz. Säure hätte die Einstellung des Gleichgewichts Monate erfordert, so daß sie nicht abgewartet werden konnte.

Die Bestimmung der spezif. Gewichte des 1/2-Hydrats und der wasser-freien Substanz erfolgte nach der Schwebemethode. Als Flüssigkeit diente ein Gemisch von Xylol und Äthylenbromid.

K(SO₃C₆H₅), 1/2 H₂O. $d_4^{18} = 1.604$; MV = 128.0.

K(SO₃C₆H₅). $d_4^{18} = 1.576$; MV = 124.5.

Die Schrumpfung beim Austritt des halben Mols Wasser betrug demnach 3.5 ccm, während sich theoretisch 6.8 errechnen⁶⁾. Die Hälfte des Kristallwassers ist also ausgetreten, ohne daß eine entsprechende Volumenverringeringerung der Kristalle stattfand, woraus auf zeolithische Bindung geschlossen werden muß.

Die Bindung von Schwefelwasserstoff durch Kalium-benzolsulfonat

wurde auf volumetrischem Wege untersucht.

Ein Kölbchen von bekanntem Volumen enthielt eine gewogene Menge des entwässerten Salzes und befand sich in einem Thermostaten. Das Gefäß wurde auf Hochvakuum ausgepumpt und dann durch eine Hahnumdrehung mit einer Gasbürette in Verbindung gebracht, die mit reinstem Schwefelwasserstoff gefüllt war. Wurde der Hahn weiter gedreht, so war das Kölbchen abgeschlossen, und die Bürette konnte aus der Gasentwicklungsapparatur nachgefüllt werden. Da die Bürette gleichzeitig als Manometer diente, waren die sorbierte Gasmenge und der Druck, welcher nach der Einstellung des Gleichgewichtes herrschte, leicht zu bestimmen. Durch Heben und Senken eines mit Quecksilber gefüllten Niveaurohres konnten beliebige Drucke erzielt werden. Für kleine Drucke war ein besonderes Manometer angebracht. Die ganze Glasapparatur war, soweit es anging, verschmolzen. Die Ablesungen von Druck und Volumen wurden stündlich

⁶⁾ Hertz, Ztschr. anorgan. Chem. **119**, 221 [1921], W. Biltz, Ztschr. anorgan. Chem. **143**, 231 [1925].

wiederholt, bis die Werte konstant waren. Die Meßgenauigkeit betrug $1-2\%$, bei langen Versuchsreihen war der Fehler nicht größer als 5% .

Die in den nachfolgenden Versuchen angegebenen Gasmengen sind schon auf 0° und 760 mm umgerechnet. Die in Molen ausgedrückte Menge des aufgenommenen Schwefelwasserstoffs ist immer auf 1 Mol. Kalium-benzolsulfonat bezogen.

Die Isotherme bei -60.6° wurde mit einem bei Raumtemperatur entwässerten Präparat aufgenommen, so daß, wie spätere Versuche zeigten, von den gefundenen Werten 0.010 Mol. H_2S abzuziehen waren. Schwefelwasserstoff wurde bei der angewandten Temperatur im Verhältnis von 3.5 Mol. H_2S :1 Mol. Substanz über dem Salz kondensiert, wobei dieses sich nicht in dem verflüssigten Schwefelwasserstoff löste. Dann wurden gemessene Gasmengen abgepumpt, und der sich nunmehr einstellende Druck p wurde festgestellt. Er schwankte zwischen 738 und 727 mm, entsprach also dem Dampfdruck des flüssigen Schwefelwasserstoffs bei dieser Temperatur, bis die Zusammensetzung von $\frac{1}{4}$ Mol. H_2S :1 Mol. Substanz erreicht war. Bei weiterem Gasentzug fiel der Druck stark.

Angewandt 3.0745 g Sbst., die den Reaktionsraum vollkommen füllten.

p in mm Hg	738	731	728	727	686	612	546
noch vorhanden H_2S							
in ccm	670.7	208.65	159.40	124.25	89.25	85.05	83.55
in korr. Mol.	1.933	0.601	0.459	0.358	0.247	0.235	0.231

Für die Bestimmung der Isotherme bei 0° wurde das Gas in gemessenen Portionen zugeführt, und der sich jedesmal einstellende Druck p wurde gemessen. Nach Erreichung von 1072 mm Druck wurde der Schwefelwasserstoff in bestimmten Mengen wieder abgepumpt.

Angewandt 9.6880 g einer bei 200° entwässerten Substanz.

p in mm Hg.	328.5	425.5	471.5	517.0	573.5	624.0	669.5	715.0	761.5	808.0	838.0
aufgenomm.											
H_2S in ccm	231.7	239.9	242.7	245.2	248.1	250.3	252.2	253.8	255.5	257.4	258.1
in Mol.	0.2119	0.2194	0.2220	0.2242	0.2269	0.2289	0.2307	0.2322	0.2337	0.2354	0.2361

p in mm Hg. 876.0 935.5 993.0 1072 964.0 862.0 756.0 645.5 560.0 471.2 366.0
aufgenomm.

H_2S in ccm 259.6 261.4 262.8 264.6 262.9 259.9 257.7 252.9 249.6 245.5 238.0
in Mol. 0.2375 0.2391 0.2404 0.2420 0.2405 0.2377 0.2357 0.2313 0.2282 0.2245 0.2177

Angewandt 1.9240 g einer gealterten Substanz.

p in mm Hg. 7.3 16.5 27.0 39.0 60.5 118.0 145.5 278.0 393.0 760.0
aufgenomm.

H_2S in ccm 6.05 11.85 17.45 22.85 30.50 37.15 39.70 44.70 47.05 51.15
in Mol. 0.0279 0.0546 0.0804 0.1052 0.1404 0.1711 0.1828 0.2058 0.2167 0.2355

Nunmehr wurde die Isobare für $p = 760$ mm aufgenommen; es wurde bei den absoluten Temperaturen T beobachtet.

Angewandt 11.2517 g eines bei 200° entwässerten Salzes.

T° absol. . . . 273.0 292.8 313.0 329.8 350.2 373.1 385.0 404.1 427.7 456.0
aufgenomm.

H_2S in ccm 298.2 260.4 218.2 164.0 94.50 46.30 33.10 18.30 9.70 4.50
in Mol. 0.2348 0.2050 0.1718 0.1292 0.0744 0.0360 0.0261 0.0144 0.0076 0.0035

Angewandt 3.0745 g einer bei Raumtemperatur entw. Substanz. Es müßten daher 0.010 Mol. H_2S abgezogen werden.

T^0 absol. . . . 221.5 231.3 241.2 251.2 261.4 273.0 241.1 221.4
aufgenomm.

H_2S in ccm 90.30 90.10 89.95 87.95 86.85 85.10 89.85 90.85
in korr. Mol. 0.250 0.250 0.249 0.243 0.240 0.235 0.249 0.252

Die Geschwindigkeit der Gas-Aufnahme wurde bestimmt, indem zu bei 200^0 entwässertem Salz Schwefelwasserstoff gelassen wurde und das Niveauröhr mit fortschreitender Sorption so gehoben wurde, daß der Druck immer 755 mm betrug. Das Reaktionsgefäß befand sich in stark gerührtem, schmelzendem Eis.

Angewandt 0.9898 g Substanz.

Zeit in Min. . . 0.367 0.967 0.835 1.30 1.97 2.98 4.49 5.81 6.82 8.55 9.98
aufgenomm.

H_2S in ccm 6.10 7.02 7.94 8.86 9.78 10.70 11.62 12.17 12.54 13.09 13.45
in Mol. 0.0546 0.0628 0.0711 0.0793 0.0875 0.0958 0.1040 0.1089 0.1122 0.1171 0.1204

Zeit in Min. . . 12.66 14.68 18.97 21.43 27.10 31.64 40.17 47.17 59.78 70.45 107.3
aufgenomm.

H_2S in ccm 14.00 14.37 14.92 15.29 15.84 16.21 16.76 17.13 17.68 18.05 18.96
in Mol. 0.1253 0.1286 0.1335 0.1368 0.1418 0.1451 0.1500 0.1533 0.1582 0.1616 0.1697

Nach Beendigung des Versuches wurde ein größerer Überdruck angewandt. Bei 0^0 und 1857 mm Druck wurden 27.60 ccm = 0.247 Mol. H_2S sorbiert.

Die Bindung von Schwefelwasserstoff durch umgeschmolzenes Salz wurde durch Wägung verfolgt. Bei 200^0 entwässertes Kalium-benzolsulfonat wurde geschmolzen (bei 408^0 nach Norton⁷⁾). Nach dem Erkalten wurde das krystalline Produkt gepulvert. Über das so behandelte Salz wurde Schwefelwasserstoff geleitet, bis keine Gewichtsänderung mehr stattfand.

1.6033 g Sbst. sorbierten bei 765 mm und 17^0 0.0594 g H_2S = 0.213 Mol.

Verschieden vorbehandelte Präparate von Kalium-benzolsulfonat wurden auf ihre Sorptionsfähigkeit bei 0^0 und 760 mm untersucht.

Frisch bei Raumtemperatur entwässerte Salze sorbierten 0.245 Mol., 0.245 Mol. Schwefelwasserstoff; auf 200^0 erhitzte Substanzen nahmen 0.234 Mol., 0.235 Mol. auf; bei Raumtemperatur entwässerte, aber 1—1½ Monate gealterte Präparate sorbierten 0.236 Mol., 0.234 Mol.; umgeschmolzenes Salz nahm 0.234 Mol. Schwefelwasserstoff auf.

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft sei für die leihweise Überlassung von Materialien ergebenster Dank ausgesprochen.

⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **19**, 837 [1897].