

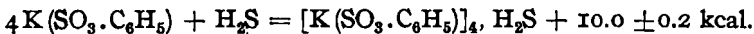
455. Willy Lange und Gerhard Lewin: Über die Sorption von Schwefelwasserstoff durch Kalium-benzolsulfonat (II).

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

(Eingegangen am 11. Oktober 1930.)

In einer ersten Mitteilung wurde gezeigt¹⁾, daß im Kalium-benzolsulfonat- $\frac{1}{2}$ -Hydrat, $K(SO_3 \cdot C_6H_5) \cdot \frac{1}{2}H_2O$, die Hälfte des Wassers zeolithisch gebunden ist, und daß das entwässerte Salz Schwefelwasserstoff nach Art eines Zeolithen in Mengen sorbiert, welche innerhalb gewisser Grenzen vom Druck des Gases und von der Temperatur abhängig sind. Dabei wird bei vollständiger Absättigung die Zusammensetzung eines $\frac{1}{4}$ -Thiohydrats erreicht nach $4K(SO_3 \cdot C_6H_5) + H_2S \rightleftharpoons [K(SO_3 \cdot C_6H_5)]_4, H_2S$. Für die Menge des gebundenen Gases und damit für das Gleichgewicht ist es ohne Bedeutung, ob eine Substanz benutzt wird, die derart entwässert wurde, daß die zeolithischen Hohlräume weitgehend erhalten blieben, oder ob ein Präparat zur Anwendung gelangt, welches aus dem Schmelzfluß der entwässerten Substanz beim Abkühlen auskristallisierte. Daß dieses Alkalisalz überhaupt Schwefelwasserstoff binden kann, ist wahrscheinlich in der Weise zu erklären, daß selbst in der nach dem Schmelzen kristallisierten reinen Ausgangs-Substanz ein Gitter vorliegt, welches zwischen den Ionen Hohlräume besitzt; in diese Lücken können Gasmolekeln eintreten, ohne daß eine bedeutende Energie zur Gitter-Aufweitung notwendig ist. In den Produkten, welche bei der Schwefelwasserstoff-Aufnahme die Zusammensetzung eines $\frac{1}{4}$ -Thiohydrats noch nicht erreicht haben, sind feste Lösungen dieses $\frac{1}{4}$ -Thiohydrats in reinem Kalium-benzolsulfonat anzunehmen, ohne daß für diese Ansicht ein eindeutiger Beweis zu erbringen ist.

Zur weiteren Charakterisierung der in Frage stehenden Reaktion bestimmten wir die Bildungswärme des $\frac{1}{4}$ -Thiohydrats im Eis-Calorimeter. Dazu wurde die bei der Anlagerung von 0.225 Mol. H_2S an 1 Mol. entwässertes, nicht umgeschmolzenes Kalium-benzolsulfonat gemessene Wärme-Tönung auf die Bindung von $\frac{1}{4}$ Mol. Schwefelwasserstoff umgerechnet, weil die zur Einstellung des endgültigen Gleichgewichts notwendige Zeit für diese Messungen zu lang war. Die Versuche ergaben die Reaktionsgleichung:



Die Bestimmung der differentialen Wärme-Tönungen ergab, daß bis zur Zusammensetzung eines $\frac{1}{8}$ -Thiohydrats bei der Bindung des Gases 10.5 ± 0.3 kcal. frei werden, berechnet für 1 Mol. H_2S . Sowie diese Zusammensetzung jedoch erreicht ist, fällt die auftretende Wärme-Menge auf 9.6 ± 0.3 kcal. pro 1 Mol. H_2S .

Während demnach bei der Bindung eines Mols Schwefelwasserstoff an die gealterte oder bei 200° entwässerte Substanz anfänglich 10.5 kcal. frei werden, tritt bei der Verwendung von umgeschmolzenem Salz nur eine Wärme-Tönung von 8.5 kcal. auf. Die Differenz von ca. 2 kcal. kann darauf zurückgeführt werden, daß zur Einlagerung des Schwefelwasserstoffs in die dichtere, aus dem Schmelzfluß kristallisierte Substanz mehr Energie verbraucht wird, wohingegen eine etwas höhere Wärme-Tönung bei der Gasbindung durch das vorsichtig entwässerte Salz zu beobachten ist, welches einen Teil seines Wassers nach den früher mitgeteilten Versuchen zeolithisch

¹⁾ B. 63, 2156 [1930].

gebunden enthielt und bei der Entwässerung in aufgelockertem Zustand zurückblieb.

Wie in der ersten Mitteilung gezeigt werden konnte, hängt die Menge des von Kalium-benzolsulfonat gebundenen Schwefelwasserstoffs vom Druck und von der Temperatur ab. Es gelang jetzt, Gleichungen aufzustellen, welche diese Zusammenhänge befriedigend wiedergeben. Zunächst möge eine Isothermen-Gleichung abgeleitet werden.

Wir nehmen an, daß bei der Sorption einer kleineren Menge von Schwefelwasserstoff durch das Kaliumsalz eine Lösung zweier fester Stoffe ineinander entsteht. Die beiden Bestandteile sind reines Kalium-benzolsulfonat und das 1/4-Thio-hydrat, welche mit dem Gas im Gleichgewicht stehen. Bezeichnet man die Zahl der Mole des reinen Kalium-benzolsulfonats bei Beginn der Reaktion mit c₁, die Zahl der Mole des 1/4-Thio-hydrats, welches beim Gleichgewicht im Ausgangsstoff gelöst ist, mit c₂ und die Konzentration des Schwefelwasserstoffs im Gasraum beim Gleichgewicht mit m, so gelangt man durch Anwendung des Massenwirkungs-Gesetzes zu dem Ausdruck (c₁-c₂).m = k.c₂ oder c₂ = (c₁ · $\frac{1}{k}$ · m) : (1 + $\frac{1}{k}$ · m). Wird jetzt c₁ = 1 gesetzt, geht man also von 1 Mol. K(SO₃.C₆H₅) aus, so ist:

$$c'_2 = \left(\frac{1}{k} \cdot m\right) : \left(1 + \frac{1}{k} \cdot m\right) \dots \dots \dots (1),$$

wobei c'₂ angibt, wieviel Mol. der Verbindung aus 1 Mol. Ausgangsstoff bei einer Gas-Konzentration m im Gasraum entstehen. Nun sind aber zur stöchiometrischen Bindung von 1 Mol. H₂S nicht 1 Mol., sondern a Mol. Ausgangssubstanz notwendig, die als ein Ganzes reagieren, so daß 1 Mol. K(SO₃.C₆H₅) nur 1/a Mol. Gas bindet und c'₂ Mol. Verbindung demnach c'₂ · 1/a Mol. Schwefelwasserstoff enthalten. Setzt man c'₂ · 1/a = c und führt diesen Ausdruck in Gleichung (1) ein, so ist:

$$c = \frac{\frac{1}{a} \cdot \left(\frac{1}{k} \cdot m\right)}{1 + \left(\frac{1}{k} \cdot m\right)} \dots \dots \dots (2).$$

Wird 1/a = α gesetzt und wird berücksichtigt, daß m = p/RT, dann geht (2) über in:

$$c = \frac{\alpha \left(\frac{1}{k} \cdot \frac{p}{RT}\right)}{1 + \left(\frac{1}{k} \cdot \frac{p}{RT}\right)} \dots \dots \dots (3).$$

Gleichung (3) gibt an, wie die durch 1 Mol. K(SO₃.C₆H₅) aufgenommene Gasmenge c von dem variablen Druck p abhängt, wenn die absolute Temperatur T konstant ist. α ist dabei eine Konstante, welche angibt, wieviel Mol. Schwefelwasserstoff im Maximum mit 1 Mol. K(SO₃.C₆H₅) eine Verbindung eingehen. Zumeist ist c < α, es wird aber c = α,

wenn p sehr groß ist, denn dann ist in Gleichung (3) die Zahl 1 im Nenner gegen $\left(\frac{1}{k} \cdot \frac{p}{RT}\right)$

zu vernachlässigen. Wird $\left(\frac{1}{k} \cdot \frac{p}{RT}\right) = \beta$ (4) gesetzt, so ist:

$$c = \frac{\alpha \cdot \beta \cdot p}{1 + \beta \cdot p} \dots \dots \dots (5), \text{ oder } \frac{c}{p} = -\beta \cdot c + \alpha \cdot \beta \dots \dots \dots (6).$$

Die letzte Gleichung ist die einer Geraden zwischen den Variablen c/p und c. Trägt man daher die aus den Versuchen erhaltenen Ergebnisse für das Verhältnis von c/p: c in ein Koordinaten-System ein, so müssen die gewonnenen Punkte auf einer Geraden liegen,

wenn die Gleichung (5) die Sorption richtig wiedergibt. Gleichzeitig ergeben sich dabei die Konstanten α und β , denn die Neigung der Geraden gegen die Abszisse ist gleich $-\beta$, und sie schneidet auf der Ordinate $\alpha \cdot \beta$ ab.

Wie die Auswertung der 0° -Isotherme ergibt, läßt sich durch die errechneten Punkte tatsächlich eine Gerade legen, und es ergibt sich $\alpha = 0.25\text{I}$. Dieser nach (6) ermittelte Grenzwert $\alpha = 1/4$ stimmt mit den früher experimentell gefundenen Zahlen überein, die ebenfalls zeigten, daß bei vollständiger Sättigung $1/4$ Mol. Schwefelwasserstoff gebunden wird. Setzt man die für α und β ermittelten Größen in (5) ein und berechnet daraus die Werte der Isotherme, so ergibt sich, daß die erhaltenen Zahlen mit den experimentell bestimmten bis auf 0.002 Mol. H_2S übereinstimmen. Nur in der Nähe der Zusammensetzung $\text{K}(\text{SO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$, $1/8 \text{H}_2\text{S}$ tritt eine einmalige größere Abweichung von 0.01 Mol. auf.

Gleichung (5) ist im Prinzip mit einer anderen identisch, die von Langmuir²⁾ für die Adsorption von Gasen an festen Körpern auf Grund anderer Überlegungen kinetisch abgeleitet wurde, wobei er annahm, daß die Adsorption durch chemische Bindung des Gases an den Molekeln des festen Körpers stattfindet. Versucht man, die Beziehung, welche nach Hückel³⁾ die Temperatur-Abhängigkeit der Langmuirschen Gleichung angibt, zur Berechnung der früher beschriebenen Isobare zu verwenden, so stimmen die errechneten mit den experimentell ermittelten Werten nicht überein. Nun ist in der Gleichung:

$$c = \frac{\alpha \cdot \left(\frac{1}{k} \cdot \frac{p}{RT} \right)}{1 + \left(\frac{1}{k} \cdot \frac{p}{RT} \right)} \dots \dots \dots (3)$$

die Konstante k nach der van't Hoff'schen Reaktions-Isochore folgendermaßen von der Temperatur abhängig: $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{U}{R \cdot T^2}$. Ist U konstant, so folgt bei der Integration zwischen den Grenzen T_1 und T_2 :

$$\ln k_2 = \frac{U}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \ln k_1 \dots \dots \dots (7).$$

Nach dem 1. Wärme-Satz ist in diesem Falle $U = Q - 0.5 \text{ kcal.}$, da die äußere Arbeit, die zur Überführung des gasförmigen $1/4$ Mol. H_2S in den gebundenen Zustand notwendig ist, berücksichtigt werden muß; Q ist die gemessene Wärme-Tönung der Reaktion; k_1 und k_2 sind die Konstanten der Massenwirkung, welche für die Temperaturen T_1 und T_2 gelten.

Gleichung (3) ist also als Isothermen-Gleichung anzuwenden, wenn p variabel ist. Dagegen ist sie als Isobaren-Gleichung zu benutzen, wenn T variabel und damit k nach (7) veränderlich ist. Dabei darf nicht nach (5) gerechnet werden, da jetzt T nicht mehr konstant ist. Die aus der vereinfachten Isothermen-Gleichung gewonnene Konstante β muß also nach (4) in $1/k$ übergeführt werden.

Bei der Berechnung der experimentell bestimmten Isobare mit den bei der Berechnung der 0° -Isotherme gewonnenen Konstanten und den ermittelten Wärme-Tönungen ergab sich eine Übereinstimmung zwischen errechneten und gefundenen Werten bis auf 0.003 Mol. H_2S . Doch tritt auch hier wieder bei der Zusammensetzung eines $1/8$ -Thio-hydrats eine

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 40, 1401 [1918].

³⁾ Adsorption u. Capillar-kondensation, Leipzig 1928, S. 172.

größere Abweichung bis zu 0.01 Mol. auf. Die gleiche Erscheinung wird ja ebenfalls bei der Berechnung der Isotherme gefunden, und auch bei der Bestimmung der differentialen Wärme-Tönung treten bei dieser Zusammensetzung besondere Erscheinungen auf. Da das Volumen einer Schwefelwasserstoff-Molekel ungefähr doppelt so groß ist wie das einer Wasser-Molekel, so ist nach Eintritt von $\frac{1}{8}$ Mol. H_2S der Raum im Kalium-benzolsulfonat ausgefüllt, den vorher das zeolithisch gebundene $\frac{1}{4}$ Mol. H_2O inne hatte. Damit weiterer Schwefelwasserstoff in das Gitter eintreten kann, wird eine bestimmte Energie-Menge verbraucht, und hierdurch könnten die Anomalien hervorgerufen werden.

Die Untersuchungen werden auf andere Gase ausgedehnt.

Beschreibung der Versuche.

Die bei der Anlagerung von Schwefelwasserstoff an Kalium-benzolsulfonat freierwerdende Wärme wurde in einem Eis-Calorimeter gemessen, welches nach den Angaben von W. Hieber und F. Mühlbauer⁴⁾ gebaut worden war. Das Sorptionsgefäß befand sich dabei im Reaktionsrohr des Calorimeters. Die beim Auftreten von Wärme und beim dadurch bewirkten Schmelzen des Eises eingesaugte Menge Quecksilber wurde gewogen. Nach F. Fischer und W. Biltz⁵⁾ entsprechen 15.49 mg Hg einer kleinen Calorie.

Zuerst wurde die Gesamt-Wärme-Tönung bei 0° bestimmt:

2.5384 g einer bei Raum-Temperatur entwässerten und 1 $\frac{1}{2}$ Monate gealterten Substanz sorbierten in 7 Stdn. bei 0° und 755 mm Druck 64.40 ccm $H_2S = 0.2247$ Mol. H_2S auf 1 Mol. $K(SO_3 \cdot C_6H_5)$. Eingesaugt wurden 450.5 mg Hg, die 29.1 cal. entsprechen. Daraus errechnet sich für eine Anlagerung von 1 Mol. H_2S eine positive Wärme-Tönung von 10.0 ± 0.2 kcal.

Zur Bestimmung der differentialen Wärme-Tönung wurden der Substanz hintereinander kleine Gasmengen zugeführt, und die jedesmal auftretende Wärme-Tönung wurde gemessen.

Angewandt 1.9240 g der gleichen Substanz.

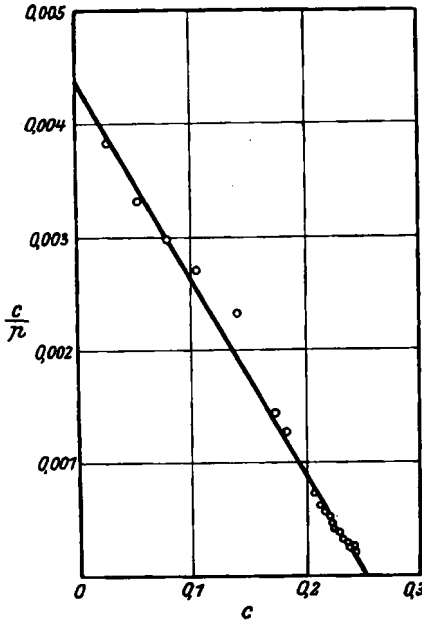
insgesamt aufgenommen H_2S		zusätzlich aufgenommen H_2S in ccm	ein-gesaugt Hg in mg	gef. cal.	kcal. auf 1 Mol. H_2S	Fehler \pm kcal.
in ccm	in Mol. pro 1 Mol. $K(SO_3 \cdot C_6H_5)$					
6.05	0.0279	6.05	44.7	2.88	10.5	0.2
11.85	0.0546	5.80	43.7	2.82	10.8	0.2
17.45	0.0804	5.60	41.1	2.65	10.5	0.2
22.85	0.1052	5.40	39.9	2.57	10.6	0.2
30.50	0.1404	7.65	51.4	3.32	9.6	0.2
37.15	0.1711	6.65	45.1	2.91	9.7	0.2
39.70	0.1828	2.55	17.4	1.12	9.7	0.4
44.70	0.2058	5.00	33.6	2.17	9.6	0.4

Die weitere Gasaufnahme erfolgte so langsam, daß den folgenden Wärme-Messungen keine Bedeutung mehr zukommt.

⁴⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **186**, 105 [1930].

⁵⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **176**, 97 [1928].

Die Wärme-Tönung bei der Anlagerung von Schwefelwasserstoff an aus dem Schmelzfluß krystallisiertes Kalium-benzolsulfonat konnte nur bis zu einer Aufnahme von 0.142 Mol. H₂S auf 1 Mol. K(SO₃.C₆H₅) bestimmt werden, da die Sorption nur langsam verlief.



Angewandt 2.4726 g eines entwässerten und dann umgeschmolzenen Salzes. Nach 6 Stdn. waren bei 750 mm Druck und 0° 39.50 ccm H₂S = 0.1416 Mol. H₂S auf 1 Mol. Stbst. sorbiert worden. Eingesaugt 237.2 mg Hg, entsprechend 15.3 cal. Daraus errechnen sich für die Aufnahme von 1 Mol. H₂S 8.6 ± 0.3 kcal.

Die Berechnung der bei der Aufnahme der 0°-Isotherme gewonnenen Versuchs-Ergebnisse, welche sich in der 1. Mitteilung befinden, erfolgt nach Gleichung (5):

$$c = \frac{\alpha \cdot \beta \cdot p}{1 + \beta \cdot p}$$

die Bestimmung der Konstanten α und β nach Gleichung (6): $c/p = -\beta \cdot c + \alpha \cdot \beta$ durch Eintragen der gefundenen Verhältnisse von $c/p : c$ in ein Koordinatensystem.

Die früher bei der Bestimmung der 0°-Isothermen ermittelten Drucke werden als p, die Menge des aufgenommenen Schwefelwasserstoffs in Mol. H₂S pro Mol.

K(SO₃.C₆H₅) als c bezeichnet. Der neben-

stehenden Figur ist zu entnehmen, daß die durch die gefundenen Punkte gelegte Gerade auf der Ordinate $\alpha \cdot \beta = 0.00437$ abschnidet, und daß sie eine Neigung gegen die Abszisse von $-\beta = -\frac{0.00437}{0.251} = -0.0174$ besitzt. α ist demnach gleich $\frac{\alpha \cdot \beta}{\beta} = 0.251$. Setzt man diese Werte in Gleichung (5) ein, so findet man für die Drucke p eine berechnete Aufnahme von c₁ Mol. H₂S, während früher experimentell c Mol. H₂S ermittelt worden waren:

p	328.5	425.5	471.5	517.0	573.5	624.0	669.5	715.0		
c ₁	0.214	0.221	0.224	0.226	0.228	0.230	0.231	0.232		
c	0.212	0.219	0.222	0.224	0.227	0.229	0.231	0.232		
p	761.5	808.0	838.0	876.0	935.5	993.0	1072			
c ₁	0.234	0.235	0.235	0.236	0.237	0.238	0.239			
c	0.234	0.235	0.236	0.237	0.239	0.240	0.242			
p	7.3	16.5	27.0	39.0	60.5	118.0	145.5	278.0	393.0	760.0
c ₁	0.028	0.056	0.080	0.102	0.130	0.169	0.181	0.208	0.219	0.234
c	0.028	0.055	0.080	0.105	0.140	0.171	0.183	0.206	0.217	0.235

Es sei daran erinnert, daß das Reaktions-Gleichgewicht von der Vorbehandlung des entwässerten Salzes unabhängig ist. Die aus der Schmelze erhaltenen Krystalle sorbieren das Gas jedoch langsamer, so daß für Gleichgewichts-Messungen mit Vorteil die nicht umgeschmolzene Substanz benutzt wird.

Die Berechnung der theoretischen Isobaren-Werte erfolgt nach den Gleichungen:

$$c = \frac{\alpha \cdot \frac{1}{k} \cdot \frac{p}{RT}}{1 + \frac{1}{k} \cdot \frac{p}{RT}} \dots \dots \dots (3)$$

$$\text{und } \ln k_2 = \frac{U}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \ln k_1 \dots \dots \dots (7).$$

Es wird mit der Wärme-Tönung gerechnet, welche bei der Gasbindung an die aus dem Schmelzfluß kristallisierte Substanz auftritt. Die Benutzung der Werte, welche mit der aufgelockerten Substanz erhalten wurden, erscheint nicht als zulässig. Aus der Isotherme bei 0° folgte $\alpha = 0.251$ und $\beta = 0.0174$ bei $T_1 = 273^\circ$. R ist in Gleichung (3) für Schwefelwasserstoff gleich 61660 (berechnet aus $pV = RT$, wobei v_{H_2S} bei $T = 273^\circ$ und $p = 760$ mm gleich 22150 ist). Nach (4) ist $1/k_1 = \beta \cdot R \cdot T_1 = 292900$; U ist gleich 8000 cal., R in (7) gleich 2 cal., $T_1 = 273^\circ$. Die Gleichungen lauten also:

$$c = \frac{0.251 \cdot \frac{1}{k_2} \cdot \frac{760}{61660 \cdot T_2}}{1 + \frac{1}{k_2} \cdot \frac{760}{61660 \cdot T_2}} \dots \dots \dots (3)$$

$$\text{und } \ln k_2 = \frac{8000}{2} \left(\frac{1}{273} - \frac{1}{T_2} \right) + \ln \frac{1}{292900} \dots \dots \dots (7).$$

Bezeichnet man die Versuchs-Temperaturen mit T_{abs} , die berechneten Mol. H_2S mit c_1 und die früher experimentell gefundenen mit c, so erhält man die folgende Aufstellung:

T_{abs}	221.5	231.3	241.2	251.2	261.4	273.0	241.1	221.4
c_1	0.250	0.249	0.248	0.245	0.241	0.233	0.248	0.250
c	0.250	0.250	0.249	0.243	0.240	0.235	0.249	0.252
T_{abs}	273.0	292.8	313.0	329.8	350.2	373.1	385.0	404.1
c_1	0.234	0.206	0.160	0.117	0.073	0.039	0.028	0.017
c	0.235	0.205	0.172	0.129	0.074	0.036	0.026	0.014

Für die leihweise Überlassung von Materialien sei der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft ergebenster Dank ausgesprochen.

456. K. Warnat: Über den Schmelzpunkt des reinen Yohimbins (Bemerkung zu der Mitteilung von G. Hahn und W. Schuch¹⁾).

[Aus d. Laborat. d. F. Hoffmann-La Roche & Co. A.-G., Basel.]
(Eingegangen am 23. Oktober 1930.)

Der von Spiegel und Thoms angegebene Schmelzpunkt des Yohimbins 231° bzw. 234° ist auch bei der Aufnahme dieses Alkaloids in das Deutsche Arzneibuch, 6. Ausgabe, übernommen worden und wird dort als wichtiges Kriterium angeführt ($230-235^\circ$). Nun behaupten plötzlich G. Hahn und W. Schuch in ihrer letzten Mitteilung über Yohimbe-Alkaloide¹⁾, reines Yohimbin habe den Schmp. $215-216^\circ$. Dadurch ist eine gewisse Unsicherheit in die Reihen der Hersteller und Verbraucher des Yohimbins getragen worden.

¹⁾ G. Hahn u. W. Schuch, B. 68, 1638 [1930].