NOTIZEN

Reduktion von Halogenen im Ultraschallfeld

WIKTOR WAWRZYCZEK und ZDZISLAW BIELIŃSKI

Institut für Allgemeine Chemie der Landwirtschaftlichen Hochschule, Olsztyn, Polen

(Z. Naturforschg. **20 b**, 595—596 [1965]; eingeg. am 18. Januar 1965)

Soweit bisher Arbeiten über das aktive Einwirken von Ultraschallwellen auf chemische Prozesse vorliegen, handelt es sich ausschließlich um Oxydations-Reaktionen von Halogeniden in wäßrigen Lösungen¹⁻³. Unter den Reaktionen

ist am gründlichsten die Oxydations-Reaktion der wäßrigen KJ-Lösungen bearbeitet.

In dieser Arbeit wird versucht, den umgekehrten Prozeß im Ultraschallfeld

darzustellen.

Hierzu wurden stets 50 ml wäßriger Chlor-, Brom- oder Jodlösungen verschiedener Konzentration eingesetzt. Zur Beschallung diente ein Ultraschall-Quarzgenerator, elektrische Leistung 2–7 W/cm², Frequenz 1000 kHz, Beschallungsdauer 3, 5, 10 und 15 Minuten. Das Reaktionsgefäß mit sehr dünnem Glasboden, dessen Durchmesser kleiner ist als der Durchmesser der schwingenden Quarzplatte, wurde laufend mit Wasser gekühlt. Die Temperatur der beschallten Flüssigkeit betrug etwa 21 °C. Die Beschallung erfolgte bei Atmosphärendruck entweder in Luftatmosphäre oder in Argon. Im letzteren Fall ließ man durch die Lösung, der zuvor die Luft entzogen wurde, etwa ± 50 Bläschen Argon pro Min. hindurchströmen. Das Reaktionsgefäß befand sich stets in derselben Entfernung (3 mm) von der Quarzplatte. Unmittelbar nach der Beschallung wurden nach der Mohr'schen Methode die Konzentrationen der Cl[⊖]- und Br[⊖]-Ionen bestimmt; die Konzentration der J[⊖]-Ionen wurde aus dem Mengenunterschied von Jod vor und nach der Beschallung ermittelt und zwar durch Titrieren von 20 ml 0,01-n. Na₂S₂O₃-Lösung in Gegenwart von Stärke. Die erhaltenen Ergebnisse wurden denen aus nicht beschallten Lösungen gegenübergestellt und verglichen.

Ergebnisse und Diskussion

Unter der Einwirkung von Ultraschallwellen zerfällt Wasser in H- und OH-Radikale, die in sonochemischen Prozessen von entscheidender Bedeutung sind. In An-

wesenheit von Sauerstoff bilden sich HO₂-Radikale mit schwacher Oxydationswirkung. Infolge von Ionisation (HO₂ = H[⊕] + O₂[⊖]) haben O₂[⊖]-Ione eine größere Reduktionswirkung. Die entstandenen Radikale reagieren entweder gegenseitig miteinander, indem sie eine ganze Reihe von Nebenprodukten liefern, oder mit in Wasser gelösten Substanzen. Je nach dem gegenseitigen Mengenverhältnis dieser Radikale und dem Oxydoredox-Potential der aufgelösten Substanz lassen sich während der Beschallung Reduktions- beziehungsweise Oxydationsprozesse beobachten.

1. Sofern die elektrische Leistung des Ultraschallfeldes ansteigt, nimmt die Reaktionsausbeute

bei sämtlichen Konzentrationen der untersuchten Halogene ab. Sobald ferner die Stärke der Ultraschallwelle unter den Schwellenwert der Kavitation sinkt, läßt sich kein sonochemischer Prozeß beobachten. Es existiert folglich eine optimale elektrische Leistung, welche die größte Menge von Kavitationsbläschen hervorzurufen vermag. Weitere Steigerung der elektrischen Leistung hat eine Verringerung der Bläschenbildung zur Folge. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in der Entziehung des Gases bis zu einem solchen Grad, daß der Gasrest nicht mehr imstande ist, Kavitationsbläschen zu bilden, die für das Zustandekommen des sonochemischen Effektes verantwortlich sind.

2. Die Reduktionsreaktion der Halogene im Ultraschallfeld kann man mittels der Gleichungen

und in Gegenwart von Sauerstoff mittels der Gleichung

darstellen.

Wie bereits a priori auf Grund der Kenntnis der Oxydationspotential-Werte von Halogenen vorauszu-sehen war, verläuft der Reduktionsprozeß mit dem An-wachsen des Atomgewichtes bei den Halogenen schwä-cher. Daraus geht hervor, daß die Cl[⊖]-Ionen schlech-tere Auffänger von OH-Radikalen sind als Br[⊖]- und J[⊖]-Ionen, die eine entgegengesetzte Reaktion hervor-rufen.

3. Die ausgeschiedene X[⊖]-Ionmenge wächst zugleich mit der Konzentration der entsprechenden Halogen-lösung an. Je größer die Konzentration, desto deut-

¹ H. H. RUST, Angew. Chem. **64**, 162 [1952].

² O. LINDSTRÖM, J. acoust. Soc. America **27**, 654 [1955].

³ H. GUEGUEN, Bull. Soc. chim. France **2**, 202 [1959]; **7**, 1254 [1959].

⁴ W. WAWRZYCZEK u. D. TYLZANOWSKA, Naturwissenschaften **49**, 58 [1962].

⁵ W. WAWRZYCZEK u. A. PRZYBYLSKI, Z. anorg. allg. Chem. **314**, 285 [1962].

licher macht sich der Einfluß des Gases geltend; je schwächer die Konzentration, desto unscheinbarer ist die Rolle des aufgelösten Gases. Die Effekte der sonochemischen Reaktion ähneln sich in diesen Fällen sowohl in Anwesenheit von Luft als auch von Argon. Chlor desoxydiert in Gegenwart von Luft am besten, Jod dagegen am schlechtesten, da es unter den Halogenen zu den schwächsten Oxydanten zählt. In Gegenwart von Argon beobachtet man die umgekehrte Erscheinung. Nach VIRTANEN und ELLFOLK⁶ bilden sich während der Beschallung der Lösung im Beisein von Luft verschiedene Produkte der Stickstoffoxydation. In unserem Fall verhindert die Reaktion

deutlich die Reaktion

Brom reduziert besser als Jod, jedoch schlechter als Chlor, was seinem Oxydationspotential-Wert entspricht. Argonatmosphäre begünstigt die Reaktion

da in Gegenwart von Argon eine Rekombination von OH-Radikalen in H_2O_2 -Moleküle nach der Gleichung

vor sich geht. H_2O_2 -Moleküle im entsprechenden Verhältnis $[\text{J}]:[\text{J}^\ominus]$ können zusätzlich eine bestimmte Menge von Jod gemäß nachfolgender Gleichung reduzieren:

oder

⁶ A. I. VIRTANEN u. N. ELLFOLK, Acta chem. scand. 4, 93 [1950].

NMR-Untersuchungen über Selen- und Tellurwasserstoffe

H. SCHMIDBAUR und W. SIEBERT

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Marburg/Lahn

(Z. Naturforschg. 20 b, 596—597 [1965]; eingeg. am 7. Januar 1965)

Zur Klärung vieler Probleme der Chemie der Polyschwefelwasserstoffe ist die NMR-Spektroskopie besonders geeignet, da sie eine einfache qualitative und quantitative Registrierung der einzelnen Homologen H_2S_x ermöglicht^{1,2}. Wir haben jetzt versucht, mit dieser Methode auch die bisher unsichere Existenz der Polyselen- und -tellurwasserstoffe nachzuweisen. Dies ist uns jedoch trotz mehrfacher Variation der Versuchsbedingungen nicht gelungen. Alle Experimente zur Freisetzung von H_2Se_x und H_2Te_x aus Alkalipolyseleniden bzw. -telluriden mit wäßrigen Säuren wechselnder Kon-

¹ H. SCHMIDBAUR u. W. SIEBERT, Chem. Ber. 97, 2090 [1964].

Abb. 1. Beziehung zwischen Beschallungszeit und Entstehung von $\text{Cl}^\ominus$, $\text{Br}^\ominus$ - und $\text{J}^\ominus$ -Ionen.

4. In gesättigten wäßrigen Chlorlösungen in einer Temperatur von 21 °C wächst die Menge der ausgeschiedenen $\text{Cl}^\ominus$ -Ionen fast proportional zur Beschallungszeit (3, 5, 10 und 15 Min.) an (s. Abb. 1, Kurve 1).

In Lösungen, die 0,1, 0,2 und 0,5% Br enthalten, beobachtet man bis zu einer Beschallungsdauer von 10 Min. ein ständiges Anwachsen der Konzentration von $\text{Br}^\ominus$. Bei länger wählender Beschallung tritt Reduktionsschwund und sogar teilweise Verringern der $\text{Br}^\ominus$ -Menge ein (Abb. 1, Kurve 2, 3 und 4).

Lösungen, die 0,24% J enthalten, liefern $\text{J}^\ominus$ -Mengen, die in Proportion zur Beschallungszeit stehen. Stärker verdünnte Lösungen (0,0008%) verhalten sich ähnlich wie Bromlösungen.

zentration bei -25 bis $+25^\circ$ lieferten nur H_2Se und Selen bzw. H_2Te und Tellur.

Bei diesen Untersuchungen haben wir aber die bislang unbekannten Werte der Chemischen Verschiebung des H_2Se und H_2Te sowie ihrer monodeutierten Derivate HSeD und HTeD in Schwefelkohlenstoff bestimmt (Tab. 1).

	δ_{H}	$\Delta\delta_{\text{H}}$	$J(\text{H}-\text{X}-\text{D})$	$J(\text{H}-\text{X}-\text{H})$
HSeH	+63,7	+2,10	—	13,7
HSeD	+65,8		$\pm 2,10$	—
HTeH	+323,5	+2,10	—	13,7
HTeD	+325,6		$\pm 2,10$	—

Tab. 1. Chemische Verschiebungen δ_{H} , H/D-Isotopeneffekt $\Delta\delta_{\text{H}}$, und Kopplungskonstanten $J(\text{HXH})$ und $J(\text{HXD})$ bei schweren Chalkogenwasserstoffen. [Alle Daten in Hz bei 60 MHz. Gemessen an (bei 0°) gesättigten Lösungen in CS_2 bei 35° unter Eigendruck. TMS als int. Std., positive δ -Werte für zunehmende Feldstärken. Fehlergrenzen $\pm 0,1$ Hz für J und $\Delta\delta$, $\pm 2,0$ für δ_{H} . X = Se, Te.]

² H. SCHMIDBAUR, M. SCHMIDT u. W. SIEBERT, Chem. Ber. 97, 3374 [1964].