ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

GY. BRUCKNER, A. BUZAGH, L. ERDEY, G. SCHAY, E. SCHULEK, J. VARGA, G. ZEMPLÉN

REDIGIT

Z. CSŰRÖS

TOMUS 3.

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

1953

ACTA CHIMICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK IDEGEN NYELVŰ KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI
CSŰRÖS ZOLTÁN

TECHNIKAI SZERKESZTŐ
FINÁLY ISTVÁN
BUDAPEST XI. MAGYARI ISTVÁN U. 10

Az Acta Chimica német, angol, francia és orosz nyelven közöl értekezéseket a kémiai tudományok köréből.

Az Acta Chimica változó terjedelmű füzetekben jelenik meg, egy-egy kötet négy füzetből áll. Évente átlag négy kötet jelenik meg.

A közlésre szánt kéziratok a technikai szerkesztő címére küldendők.

Ugyanerre a címre küldendő minden szerkesztőségi levelezés. A szerkesztőség kéziratokat nem ad vissza. A kéziratok elkészítésére vonatkozó „Tájékoztató"-t a szerkesztőség kívánatra díjmentesen elküldi az érdeklődőknek.

Az Acta Chimica előfizetési ára kötetenként belföldre 80 Ft, külföldre 110 Ft. Megrendelhető a belföld számára az „Akadémiai Kiadó"-nál (Budapest V. Alkotmány utca 21. Bankszámla 05-915-111-46), a külföld számára pedig a „Kultúra" Könyv- és Hírlap Külkereskedelmi Vállalatnál (Budapest I. Fő utca 32. Bankszámla: 43-790-057-181), vagy annak külföldi képviseleteinél és bizományosainál.

Die Acta Chimica veröffentlichen Abhandlungen aus dem Bereiche der chemischen Wissenschaften in deutscher, englischer, französischer und russischer Sprache.

Die Acta Chimica erscheinen in Heften wechselnden Umfanges. Vier Hefte bilden einen Band. Jährlich erscheinen 4 Bände.

Die zur Veröffentlichung bestimmten Manuskripte sind an folgende Adresse zu senden:

Acta Chimica
Budapest 502, Postafiók 24.

An die gleiche Anschrift ist auch jede für die Redaktion bestimmte Korrespondenz zu richten.

Abonnementspreis pro Band: 110 Forint. Bestellbar bei dem Buch- und Zeitungs-Außenhandels-Unternehmen »*Kultúra*« (Budapest I. Fő utca 32. Bankkonto No. 43-790-057-181) oder bei seinen Auslandsvertretungen und Kommissionären.

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

GY. BRUCKNER, A. BUZÁGH, L. ERDEY, G. SCHAY, E. SCHULEK,
J. VARGA, G. ZEMPLÉN

REDIGIT

Z. CSŰRÖS

TOMUS 3.

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
BUDAPEST, 1953

INDEX

Tomus III.

I. Bayer : **Kolorimetrische Bestimmung der Aktivität von Enzymen der Digipurpidase-Type. (Vorläufige Mitteilung.)** 515

M. T. Beck : **Data on inorganic paper chromatography.** — М. Т. Бек: Данные к применению бумажной хроматографии в неорганической химии..... 187

J. Berty **and** *L. Markó :* **Direct synthesis of alcohols from olefines with a mixture of carbon monoxide and hydrogen.** — Й. Берти и Л. Марко: Прямой синтез алкоголей из олефинов при помощи газовой смеси окиси углерода и водорода 177

M. Bodánszky : **Evericin, a new antibiotic** — М. Боданьски: Эверицин — новый антибиотик 237

R. Bognár, I. Farkas **und** *I. Békési :* **Umsetzungen monoarylierter und symm. diarylierter Harnstoffderivate. (Vorläufige Mitteilung.)**..... 255

V. Bruckner, J. Kovács **und** *K. Kovács :* **Die Synthese optisch reiner *a*-Polyglutaminsäure der L- und der D-Reihe.** — В. Брукнер, Й. Ковач и К. Ковач: Синтез L- и D-модификации оптически чистой О-полиглутаминовой кислоты..... 361

A. Buzágh und *J. Szőnyi :* **Über den Einfluss der dielektrischen Eigenschaften auf die Entwicklung der Gelstrukturen.** — А. Бузаг и Й. Сёни: Влияние диэлектрических свойств на образование гелевых структур 379

L. Erdey : **Lucigenin als Säure-Basen-Indikator. Untersuchungen über einen neuen Luminescenzindikator. I. Mitteilung.** — Л. Эрдеи: Люцигенин, как кислотнощелочный индикатор. Исследования в связи с новым светящимся индикатором. I. сообщение 81

L. Erdey : **Mechanismus der alkalischen Zersetzung des Wasserstoffperoxyds. Untersuchungen über einen neuen Luminescenzindikator. II. Mitteilung.** — Л. Эрдеи: Механизм щелочного разложения перекиси водорода. Исследования в связи с новым светящимся индикатором. Сообщение II. 95

L. Erdey : **Reaktionsmechanismus der Chemilumineszenz des Lucigenins. Untersuchungen über einen neuen Luminescenzindikator. III. Mitteilung.** — Л. Эрдеи: Механизм хемолюминесценции люцигенина. Исследования в связи с новым светящимся индикатором. Сообщение III. 105

L. Erdey und *É. Bányai :* **Anwendung von Jodat zur Bestimmung des Endpunktes bei merkurimetrischen Titrationen.** — Л. Эрдеи и Э. Баняи: Применение ионов иодата для обозначения конечной точки меркуриметрического титрования 437

L. Erdey und *L. Jankovits :* **Verfahren und Apparat zur Zestörung organischer Substanzen.** — Л. Эрдеи и Л. Янкович: Прием и прибор для разрушения органических веществ 57

L. Erdey und *L. Mázor :* **Vanadinbestimmung mit oxydierenden Masslösungen, II.** — Л. Эрдеи и Л. Мазор: Определение ванадия окислительными измирительными растворами. II. 469

L. Erdey, Gy. Rády und *L. Káplár :* **Eine schnelle Zinkbestimmung neben Proteinen.** — Л. Эрдеи, Дь. Ради и Л. Каплар: Быстрый метод для определения следов цинка в присутствии белков 315

Z. Földi : **Addition of thiol compounds to the double bond, II. Addition of hydrogen sulphide to azlactones.** — З. Фёльди: Присоединение тиоловых соединений к двойным связям. II. Присоединение сероводорода к азлактонам ... 371

Z. Földi : **Addition of thiol compounds to the double bond. Part III. Addition of hydrogen sulphide to azlactones.** — З. Фёлди: Присоединение тиоловых соединений к двойным связьям III. Присоединение сероводорода к азлактонам..... 501

M. Freund : **The formation of lubricating oil films on metal surfaces.** — М. Фрейнд: Образование слоев смазочных масел на металлических поверхностьях.... 1

Á. Gerecs, T. Széll und *M. Windholz:* Beiträge zur Rolle der Salzsäure bei der Fries-Reaktion. I. — А. Гереч, Т. Сел и М. Виндхольц: Данные о роли соляной кислоты в реакциях фрис I. 459

R. König, Á. Gerecs und *Z. Földi:* Beiträge zur Chemie des Furans. — Р. Кэниг, А. Гереч и З. Фелди: Данные к химии фурана 157

Z. Kőrös and *H. Hartmann:* Studies on the alkaline hydrolysis of gelatin. — З. Кёрёш и Г. Гартман: Изучение щелочного гидролиза желатины 267

Á. Kucsman: Über den Bau optisch aktiver Schwefelverbindungen. — А. Кучман: О структуре оптически активных сернистых соединений 47

S. Lengyel, E. Zöld, D. Dobos und Frl. *M. Déri:* Wirkung der Ionen auf die Dichte des Wassers in wässerigen Elektrolytlösungen. — Ш. Лендел, Э. Зэлд, Д. Добош и М. Дэри: Влияние ионов на плотность воды в водных растворах электролитов 13

P. Móritz: Calculation of equilibrium conversions starting from the equilibrium constant.—П. Моритз: Расчет равновесных конверсий при помощи постоянной равновесия 421

K. Nádor and *L. Issekutz-Küttel:* Attempts to find new compounds with curare-like effect. Part IV: Synthesis of bis-quaternary tropeines. — К. Надор и Л. Иш шекуц-Кюттель: Опыты по получению синтетических соединений кураринного действия. IV. Синтез бис-четвертичных тропеинов 71

K. Nádor, F. Herr and *B. Losonczy:* Quaternary adducts of bromóacetic ester with local anesthetic effects. (Preliminary communication.) 497

K. Nádor and *L. Gyermek:* Synthesis of compounds with ganglion blocking effects, II. Monoquaternary tropeines. — К. Надор и Л. Дьермек: Синтез соединений парализующих синапсис. II. Моночетвертичные тропеины.... 323

J. Nyilasi und *Z. Kováts:* Über die Biuretreaktion der Proteine, II. Untersuchung des Kupferkomplexes des Edestins.—Я. Нилаши и З. Ковач: О биуретовой реакции белков. II. Испытание медного комплекса эдестина 273

Gy. Oláh and *A. Pavláth:* Synthesis of organic fluorine compounds I. A new method for the preparation of aliphatic fluorine compounbs. — Г. Олах и А. Павлат: Получение фторорганически хсоединений. I. Новый метод получения фторалифатических соединений 191

Gy. Oláh and *A. Pavláth:* Synthesis of organic fluorine compounds II. The preparation of 2-fluoro-ethanol. — Г. Олах и А. Павлат: Получение фторорганических соединений. II. Получение 2-фтороэтанола 199

Gy. Oláh and *A. Pavláth:* Synthesis of organic fluorine compounds III. The preparation of fluoromethanol. — Г. Олах и А. Павлат: Получение фторорганических соединений, III. Получение фторометанола 203

Gy. Oláh and *A. Pavláth:* Synthesis of organic fluorine compounds IV. Investigation of fluoromethylation. — Дь. Олах и А. Павлат: Получение фторорганических соединений. IV. Исследование фторометилирования 425

Gy. Oláh and *A. Pavláth:* Synthesis of organic fluorine compounds V. Preparation of fluoro-acetaldehyde hydrate. — Дь. Олах и А. Павлат: Получение фторорганических соединений. V. Получение гидрата фторо-ацетальдегида 431

R. Pauncz and *F. Berencz:* The bond lengths of 1,12—benzoperylene. — Р. Паунц и Ф. Беренц: Расстояние связей 1,12-бензоперилена 261

J. Plank: Gravimetrische Bestimmung von Quecksilber mittels Adipinsäure. — Й. Планк: Гравиметрическое определение ртути адипиновой кислотой 387

J. Schawartz und *J. Ladik:* Über das Acylieren von phenolischen Hydroxylgruppen mit Hilfe des Methansulfonyl-(Mesyl-)radikals und die Anwendung dieser Methode zu einer neuartigen Darstellung des Mononitrophloroglucins. Der Reaktionsmechanismus des Chlorsulfonierens und des Mesylierens. — Й. Шаварц и Я. Ладик: Ацилирование фенольной гидроксильной группы метансульфонильным радикалом (мезилом) и применение его в новом методе получения мононитрофлороглюцина. Механизм реакции хлорсульфонирования и мезилирования 305

G. Schay: Statistical derivation of Langmuir's adsorption isotherm in the case of a completely mobile monolayer.—Г. Шай: Статистический вывод адсорбционной изотермы Ленгмюра в случае совершенно мобильного мономолекулярного слоя 511

E. Schulek und *E. Körös*: Bestimmung des Sulfidschwefels neben verschieden gebundenem Schwefel in anorganischen Verbindungen. — Э. Шулек и Э. Кэрэш: Определение содержания сульфидной серы в неорганических соединениях, содержащих серу в различной связи 511

E. Schulek und *E. Körös*: Studien über den Mechanismus der Bildung und Zersetzung der Sulfide, Polysulfide, Sulfite und Thiosulfate. — Э. Шулек и Э. Кёрёш: Исследование механизма образования и разложения сульфидов, полисульфидов, сульфитов и тиосульфатов 125

E. Schulek und *E. Körös*: Alkalimetrische Bestimmung von Natrium und Kalium nebeneinander. — Э. Шулек и Э. Кёрёш: Алкалиметрическое определение натрия и калия при одновременном их присутствии 281

E. Schulek und *E. Körös*: Über die Reduktion der Alkaliperchlorate und deren Umwandlung in Borate. — Э. Шулек и Э. Кёрёш: О восстановлении щелочных перхлоратов и их превращении на бораты 289

E. Schulek und *E. Körös*: Studium der Thermoreaktion von Alkaliverbindungen mit Borsäure. — Э. Шулек и Э. Кёрёш: Изучение термической реакции щелочных соединений с борной кислотой 301

P. Spanyár: The significance of reductones at the biological appraisal of foods. — П. Шпаняр: Значение редуктонов при биологической оценке продовольственных продуктов 395

Z. G. Szabó: Stabilization of free radicals; its importance in reaction kinetics. — З. Г. Сабо: Стабилизация свободных радикалов и ее значение в кинетике реакции 139

Z. G. Szabó, L. G. Bartha und *J. Simon—Fiala*: Stannometrische Bestimmung des Nitrations. — З. Г. Сабо, Л. Г. Барта и Й. Шимон—Фияла: Станнометрическое определение иона нитрата 231

M. T'egze: Titration and point indication with polarized electrodes. Polaropotentiometric titration. (Preliminary communication.) 391

G. Török: The structure of jelly-forming pectins and the mechanism of gelation. (Preliminary communication.) 173

T. Török and *O. Szakács*: Bestimmung von Kupferspuren in Penicillin-Nährböden mittels Lösungsspektralanalyse. — Т. Тёрёк и О. Сакач: Определение следов меди в питательных средах пенициллина спектрографическим анализом 413

J. Varga and *V. Hesp*: Conversion of natural gases containing carbon dioxide into synthesis gas. — Й. Варга и В. Хесп: Превращение природного газа, содержащего двуокись углерода в синтезный газ 209

L. Vargha and *Márta Rados*: Über die Synthese von neuen biologisch wirksamen Chromon-Derivaten. — Л. Варга и М. Радош: Синтез биологически эффективных новых производных хромона 223

Gy. Varsányi and *J. Ladik*: Ultraviolet absorption spectra of diphenyl sulphone and benzene sulphonic acid. — The nature of the S = O bond. — Д. Варшаный и Й. Ладик: Ультрафиолетовый спектр поглощения дифенилсульфона и бензосульфокислоты. Природа связи S = O. 243

K. Vas: New method for the study of pectolysis. — К. Ваш: Новый метод для исследования пектолиза 165

K. Vas: Über die Haltbarkeit der mit Ionenaustauschern behandelten Fruchtsäfte. — — К. Ваш: О сохраняемости фруктовых соков, обработанных ионообменными смолами 339

J. Vándor: Reaktionsmechanismus der katalytischen Dekarbonylierung des Furfurols zu Furan — (Vorläufige Mitteilung.) 169

G. Zemplén und *J. Schawartz*: Eine neue Synthese des 1, 2, 3, 5-Tetraoxybenzols und die Darstellung seiner Derivate, I. — Г. Земплен и Й. Шаварц: Новый синтез 1, 2, 3, 5-тетраоксибензола и получение его производных. I. 487

L. Zombory, G. Vigh-Somogyi und *T. Pintér*: Über die Schnellbestimmung des Sulfatgehaltes in Aluminatlaugen. — Л. Зомбори, А. Б. Шомодьи и Т. Пинтер: Быстрое определение содержания сульфата в алюминатных растворах 519

THE FORMATION OF LUBRICATING OIL FILMS ON METAL SURFACES

M. FREUND

(Hungarian Oil and Gas Research Institute, Budapest—Veszprém)

Received June 17, 1952.

The lubricating effect of lubricants is a property derived from many factors. Although manifold experiments have been performed in several countries for many years and a number of scientific papers published, the mechanism of this effect is still awaiting explanation. The lubricating effect is without doubt correlated — under given conditions — with the viscosity of the lubricating oils, with the

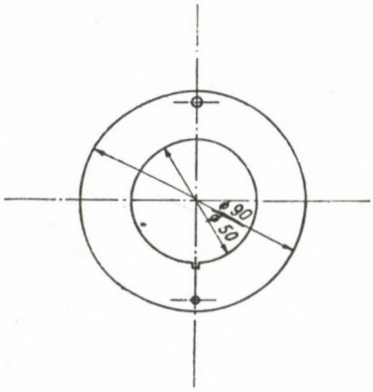


Fig. 1

viscosity-temperature and viscosity-pressure curves and, finally, with the adhesiveness, i. e. with phenomena of adsorption or chemisorption. Research in lubrication has concerned itself chiefly with the changes of the friction factor [1] and the question how to influence it ; only a few research workers [2] have investigated the process of the formation — free from any external influence — of the lubricating film itself, a point most important in the comprehension of lubrication.

We have studied this point for some considerable time and have reported on several occasions the results of our investigations and the method applied by us [3].

The method is as follows. A highly polished circular metal disk of measurements as shown in *Fig. 1*, from 0,1 to 0,2 mm thick, is dipped into the lubricating

oil to be examined. It is then put on the horizontal spindle of a special centrifuge and centrifuged to constant weight at a definite number of r. p. m. and temperature. For centrifuging an equipment must be used which does not touch either side of the disk and by this means a film of oil can form on both surfaces of the disk free from any external influence and owing to the state of equilibrium between the adsorption and the centrifugal forces. As both sides of the disk take part in this process, an acting surface of about 88 sq. cm compared with the very low weight of 4—6 g. of the disk makes accurate weighing of the very thin oil

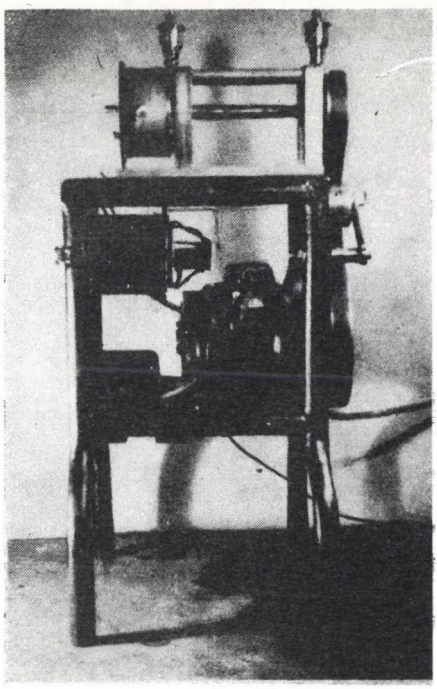


Fig. 2

film formed possible. The experimental error — calculated to average values — ranged in our new experiments about 5%, whereas the error in reproducibility was, in general, between 0,02 and 0,05 mg.

Our previous experiments were carried out at a maximum speed of 5500 r. p. m., as no suitable equipment was at our disposal. Later, we succeeded in constructing an apparatus whereby the above mentioned conditions could be adhered to and any speeds up to 30 000 r. p. m. could be adjusted as required. Accordingly, we carried out our new measurements after centrifuging at 5000, 10 000, 20 000 and 30 000 r. p. m., at a temperature of 50 C°, for one hour. This time proved sufficient in every case to attain constant weight.

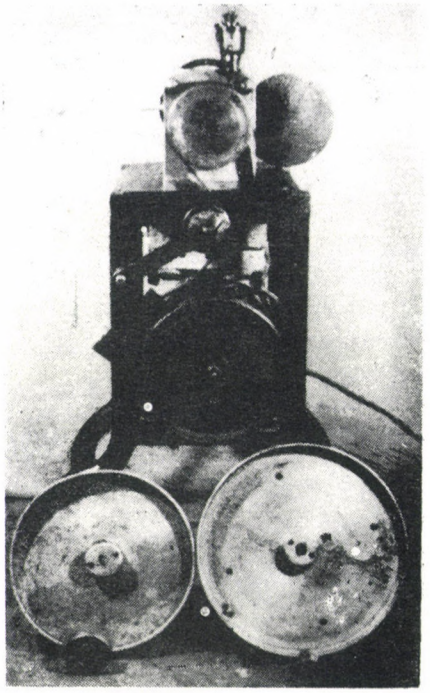


Fig. 3

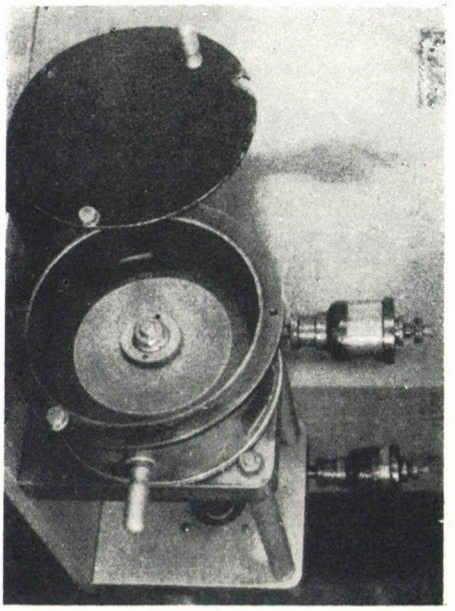


Fig. 4

The apparatus used in our previous experiments was described in a former paper [3]. The new one is shown in *Figures 2—6*. The principle of the apparatus is as follows. The centrifuge has a horizontal spindle and is belt-driven. The rotor is box-shaped and is provided with a lid. This rotor-container, which rotates in a protecting mantle and can be heated by an electric radiator or if necessary cooled by an air current, serves at the same time as a thermostat *(Fig 2)*. The circular, ring-shaped metal disk is fixed into the rotor. Within the rotor-container it is possible for the whole duration of centrifuging, i. e. one hour, to maintain the required temperature with an exactness of 0,5 C°. The change-pulleys to regulate different speeds are shown in *Fig. 3*. *Fig. 4* shows the rotor-

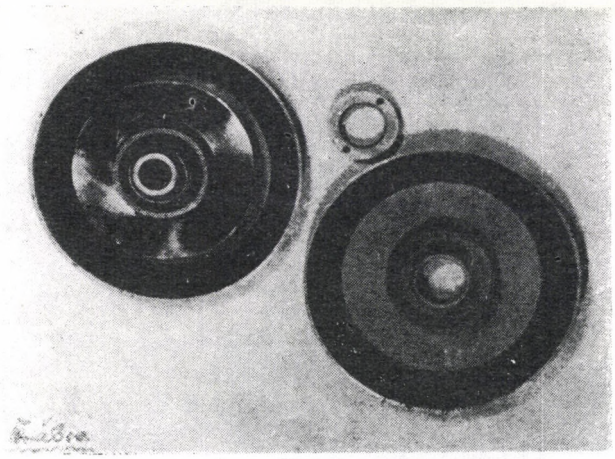


Fig. 5

container rotating in the protecting mantle, and *Fig. 5* shows it in the open state with the circular metal disk in place. *Fig. 6* is a cross-section of the disassembled rotor-container showing the disk *(a)* and the immersible thermometer *(b)*.

In our opinion, further thorough investigations are necessary to verify the assumption that upon the formation of the oil film the chemical composition of neither the lubricant nor the metal surface of the disk has any essential influence owing to the surface forces prevailing, at the utmost, on a film of only a few molecules in thickness [4]. Thus it was found necessary to extend our former experiments carried out at 5000 r. p. m. to the higher speeds mentioned above, seeing that at 5000 r. p. m. a centrifugal force corresponding to a pressure of the order of only 1 kg/sq. cm acts parallel to the surface of the disk on each gram of the oil which is imagined to be evenly distributed over a circle having a radius of 3,5 cm, whereas at 30 000 r. p. m. this force increases to 35 kg/sq. cm. To the formation of lubricant films, however, interest attaches primarily from the point of view of semi-dry friction, i. e. where the lubricant is subjected to the effects of high

pressures and great shearing forces, respectively. The 35 kg pressure would correspond to a fairly high bearing-pressure, but since the conditions of semi-dry friction usually set in at pressures in the order of 1000 kg/sq. cm [5] it would have been desirable for our experiments to attain this acting force. This, in its turn,

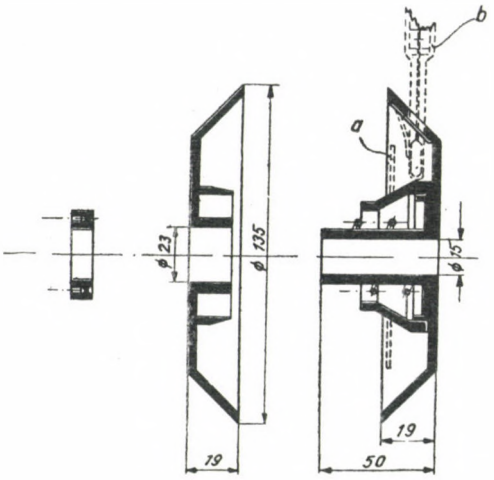


Fig. 6

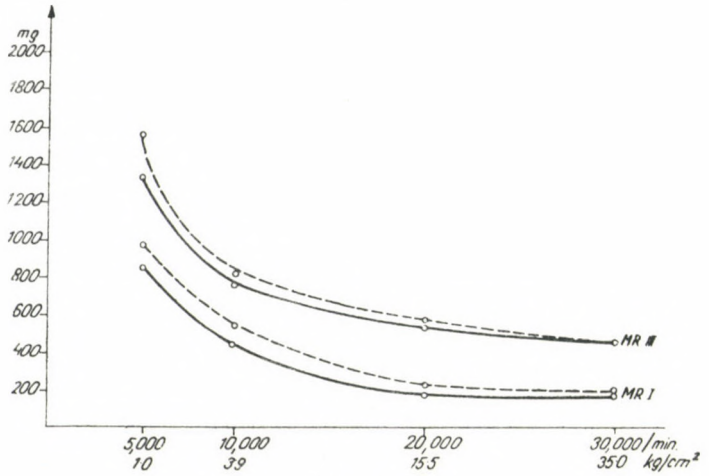


Fig. 7

would have made it necessary to centrifuge at 150 000—200 000 r. p. m. in the case of the 3,5 cm mean radius of our small disks of 9 cm diameter. However, so far we have failed in constructing such an apparatus.

Notwithstanding, in the course of our experiments the speed of 30 000 r. p. m. proved to be sufficient for the study of the formation of lubricant films. In addition, it should be mentioned that in practice a component of the pressure

acts parallel to the friction surface, and this corresponds exactly to the conditions prevailing in our model experiments.

In the course of our latest experiments it transpired that if we mix an additive of polar character, as e. g. 1% stearic, oleic or ricinoleic acid, to the

TABLE 1

Effect of additives on the quantity of adhering oil, at 50 C° in mg.

Designation and type of oil	Material of disk	R. p. m. 5,000	10,000	20,000	30,000
		Relative index of centrifugal force, expressed in kg./sq.cm			
		1,0	3,9	15,5	35,0
«MRI» (2 E⁰ at 50 C⁰)	copper	0,85	0,45	0,18	0,18
«MRI» and 1% stearic acid	»	0,97	0,55	0,23	0,19
«MRIII» (9 E⁰ at 50 C⁰)	»	1,34	0,76	0,54	0,45
«MRIII» and 1% stearic acid	»	1,57	0,79	0,57	0,45
«MRI» (2 E⁰ at 50 C⁰)	brass			0,23	0,17
«MRI» and 1% stearic acid	»			0,25	0,18

TABLE 2

Properties of oils

Designation of oil	MRI	MRIII
Specific gravity at 15 C⁰	0,888	0,918
Viscosity, 50 C⁰, cSt	12,68	70,6
E⁰	2,1	9,3
Conradson number	0,06	0,40
Acid number	0,03	0,08
Saponification number	0,48	0,55

lubricants, this slightly increases the amount of oil sticking to the disk, at least when centrifuging at lower speeds. Yet, on raising the speed, not only will the amount of oil without any additive asymptotically decrease, but at the same time the difference in the adhering quantity between the oil without and the oil with the additive will gradually disappear. *Table 1* and *Fig. 7* show these results obtained on our »MR I« and »MR III« oils having a viscosity of 2 E⁰ and 9 E⁰/50 C°, respectively. All other properties of the oils are given in *Table 2*.

As *Table 1* shows, using a copper disk, at 50 C⁰ and 5000 r.p.m. the difference between the adhering quantities of oil with and without an additive calculated for the total surface of both sides of thk dise amounts to 0,12 mg, at 10 000 r. p. m. it is 0,10 mg, at 20 000 r. p. m. only 0,05 mg and, finally, at 30 000 r. p. m. the difference in weight disappears altogether. The same can be observed in the case of the thicker »MR III« type oil, moreover the few data referring to a brass disk given in the table tend to confirm this.

TABLE 3

Experiments with various metals

Oil: MRI (2 E⁰ at 50 C⁰), 20 000 r. p. m., 50 C⁰, in mg

Disk out of	Additive	Pure oil	Oil with 1 per cent of additive
Copper	Stearic acid	0,18	0,23
Brass	» »	0,23	0,25
Silver	Oleic acid	0,25	0,25
Gold	» »	0,22	0,22
Gold	Ricinoleic acid	0,22	0,22

The data in *Table 3* referring to different metal surfaces and additives show similar results. It can be seen, that with precious metals already at the lower speed of 20 000 r. p. m., the only speed applied in this case, there is no difference in the amounts of adhering oil with or without additives. From the same table it would appear that in this respect there is no specific difference between any of the additives as e. g. oleic or ricinoleic acids.

On the basis of many instances described in literature [4] it was to be expected that the influence of additives of a polar character would affect a film to, at the utmost, a few molecules in thickness calculated from the metal surface and, consequently, would not affect our oil films of a thickness in the order of 100 molecules [3]. In fact, our experimental results at high speeds and using precious metals confirm this expectation. To this stands in striking contrast the surplus in weight of adhering oil containing additives when centrifuged at lower speeds.

In order to decide this contrasting point we made, with a metallographic apparatus, microphotographs of 500× enlargement of the bare copper surface of the disks, and the same with the adhering straight and additive-containing oil after centrifuging. (See *Figures 8, 9, 10).*

Fig. 8/A shows the bare metal surface on which many scratches can be seen. As a rule, and to assure comparability, we always used disks of a high finish, the surfaces of which proved fairly even, when controlled by the »Talysurf«-type profilograph. *Fig. 8/B* shows a copper surface covered with straight oil after centrifuging at 5000 r. p. m. This is covered by a comparatively thick oil film, in respect of which the photo does not furnish any special particulars.

As against this, *Figs. 8/C* and *8/D* show the photographs of a disk covered with additive-containing oil taken from two different depths. Here the whole surface is covered by a network of evenly distributed oil islets, which under the microscope show a reddish-brown colour. Finally, in *Fig 8/E* one may observe the top layer of the oil film showing that it is formed of drops.

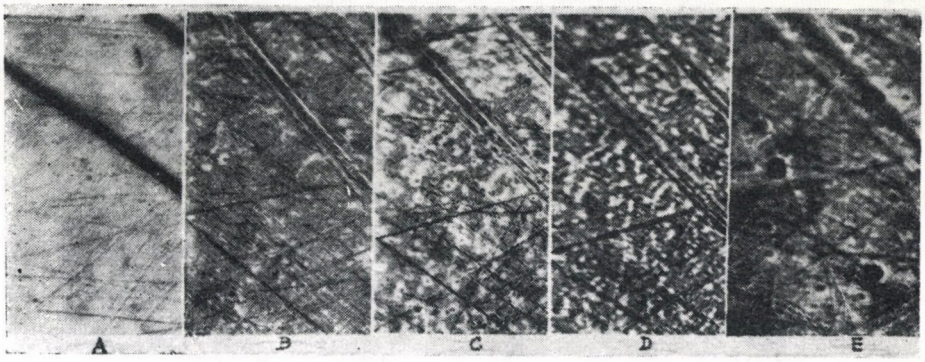


Fig. 8

Fig. 9/A again shows a bare copper surface. *Fig. 9/B* is the copper surface with straight oil after centrifuging at 20 000 r. p. m. and *Fig. 9/C* the same but with oil containing additive. From these it can be seen, that, also at this higher

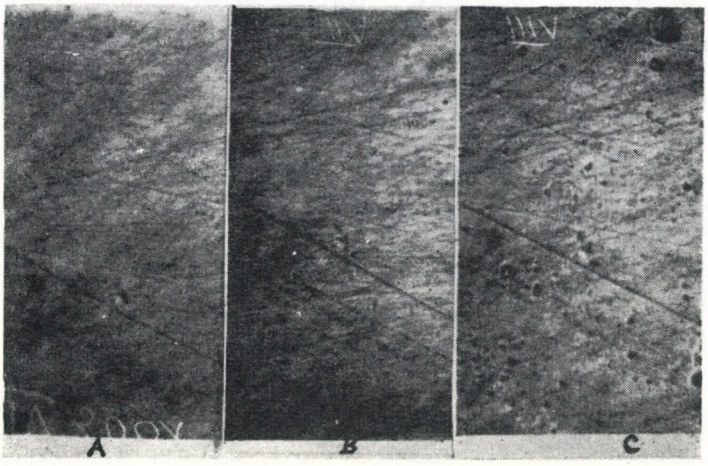


Fig. 9

speed oil drops or islets are more numerous with additive-containing oil than with straight oil. *Figures 10/A* and *10/B* of surfaces covered by oil without and with additives after centrifuging at 30 000 r. p. m. show, on the other hand, that there is no longer any difference between the microscopic pictures of the two

surfaces, and this actually does confirm the data in *Table 1*, according to which, at this highest speed, the difference in the weights of the adhering oil films disappears.

From the above results it would appear that the increase in weight of additive-containing oil is caused in our experiments by the oil drops and islets adhering to the surface of the oil film which is probably evenly distributed over the metal surface. Further, it is likely, that in their formation phenomena connected with the change in surface tension play a role, and not adsorption and chemisorption, respectively.

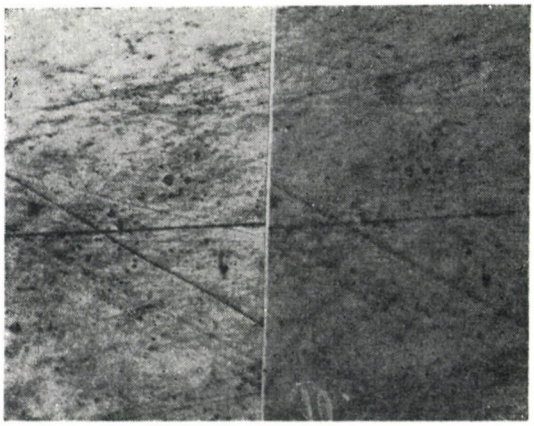


Fig. 10

It may be possible that the lower, evenly distributed oil film could always form on the metal surface, also at lower r. p. m. speeds, and that the centrifugal force increasing as it does with the r. p. m. merely brushes off the top laying oil drops and islets. It is a fact that against any increase in the speed, i. e. in the centrifugal force, the gradually thinning oil film will offer an ever increasing resistance. Accordingly, *Table 1* shows that raising the proportional number of power effect by four, and then by sixteen, the weight of the oil film will only decrease to one half, then to one quarter and, finally, will not alter at all. Consequently, we can, in fact, talk about an oil film more strongly bound by the adhesive-cohesive forces and about another, a top layer, more loosely bound.

Another fact is, that when we dipped newly polished disks into unused experimental oil and then removed the oil films after centrifuging, by washing in petroleum ether, exact weighings showed no provable losses in weight of the disks, which most certainly would have manifested themselves had any chemisorption process of deeper penetration taken place. For, one will witness rather peculiar phenomena whenever one uses, instead of newly polished disks, disks that had already been used, and instead of fresh oil, used, oxidized oil.The follow-

ing is an example. We treat a disk for half an hour in a stream of oil at 50 C° and then centrifuge it. After this first stage of the experiment we attain results similar to those already described. If, however, we treat the same disk in the same oil in this manner repeatedly, washing off the oil film after every centrifuging, then the amount of oil adhering to the disk each time, will be found to increase rapidly at a rate parallel with the saponification . number of the oil, the acid number changing but slightly. Consequently, there is no doubt that here we are facing phenomena of chemisorption, as a result of which metal soaps are dissolving in the oil and pre-treated surfaces become suitable for the adhesion of increasing amount of oil. In this respect different metals and oils behave differently.

Some additional data concerning these experiments are shown in *Table 4*

TABLE 4

Effect of aging of oil on the quantity of adhering oil

Oil : MRI, 50 000 r. p. m., 50 C°

Number of treatments	Total period	Material of disk	Quantity of adhering oil mg	Saponification number	Acid number
1	1 hour	copper	0,87	0,5	0,03
13	13 hours	»	1,34	0,9	0,04

I wish to express my thanks to my collaborators *Dr. Gy. Nyul*, Departmental Chief o Research, *G. Földiák*, Research Engineer, and to *I. Bábinszky*, Laboratory Technician, fo assistance in carrying out the numerous delicate experiments requiring special skill.

SUMMARY

The phenomena of adhesion of oil films were studied on metal disks dipped in minera lubricants and centrifuged at speeds of 5000—30 000 r. p. m.

Experimental data and microphotographs after centrifuging at different speeds showed that the structure and the thickness of the oil films forming in straight oil and in additive-containing oil differ from each other under certain conditions.

LITERATURE

1. *I. P. Baxter, C. I. Snow, I. T. Pierce :* J. Inst. Pet. **25**, 761 (1939).
F. Morgan, M. Muskat, D. W. Reed : J. Appl. Phys. **11**, 541 (1940) ; **12**, 743 (1941) ; **14**, 234 (1943).
H. L. West : J. Inst. Pet. **32**, 6 (1946).
F. T. Barwell, A. A. Milne : J. Inst. Pet. **35**, 3 (1949).
J. T. Burwell, C. D. Strang : J. Appl. Phys. **20**, 79 (1949).
E. A. Smith : Aircraft Prod. **5**, 11, 127, 179 (1949).
L. V. Elin : Трение и износ в машинах (Akad. N.S.S.S.R. Moscow-Leningrad, 1950) 5—17.
2. *A. Boutaric, R. Amiot :* Ann. Off. Combust. Liqu. **6**, 443 (1931).
H. J. Parish, L. Cammen : Petroleum Times **28**, 493 (1932).

F. W. Breth, L. Liberthson : Oil and Gas J. **34**, Nr. 51 (1936).
A. K. Zaitsev : Основы учения о трении, износе и смазке машин (Машгиз, Москва—Лени град 1948), 47—48.
3. *M. Freund :* Műegyetemi Közl. 1. sz., 15 (1949) ; Magyar Kémiai Folyóirat **56**, 149 (1950) ; Petroleum (London) **12**, 29 (1949).
4. *I. Langmuir :* J. Am. Chem. Soc. **38**, 2269 (1916).
M. Devaux : Bull. Soc. Phys. **5**, 84 (1924).
J. J. Trillat : Bull. Assoc. Franc. Tech. Pétrole **69**, 17 (1948).
5. *S. Kyropoulos :* Refiner **19**, 85 (1940).
A. Marcelin : C. R. Acad. Science 225 (1947).
J. T. Burwell : see 1.

ОБРАЗОВАНИЕ СЛОЕВ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЬЯХ

М. Фрейнд

(Венгерский Исследовательский Институт Нефти и природного газа)

Будапешт—Веспрем.)

Поступило : 17. VI. 1952.

Р е з ю м е

Мы исследовали явления адхезии (липкости) масляного слоя, образующегося на металлическом диске, погруженном в масло и центрифугированном с числом оборотов 5000—30 000.

Измерения, произведенные в связи с центрифугированием с различным числом оборотов, и микроскопические снимки подтвердили, что структура слоя, образующегося из смешанных масел, отличается от структуры масляных слоев, образующихся из чистого масла.

BILDUNG VON SCHMIERÖLSCHICHTEN AN METALLOBERFLÄCHEN

M. FREUND

(Versuchsinstitut für Mineralöle und Erdgas, Budapest—Veszprém)

Eingegangen am 17. Juni 1952

ZUSAMMENFASSUNG

Die Adsorptionserscheinungen der Ölschicht wurden an mittels einem vom Verfasser bereits früher ausgearbeitetem Verfahren an Metallscheiben untersucht, die in Mineralölen eingetaucht und nachher bei einer Umdrehungszahl von 500 —30 000 zentrifugiert wurden. Wägungen dieser Scheiben nach Zentrifugieren bei verschiedenen Umdrehungszahlen sowie mikroskopische Aufnahmen bestätigten, dass die aus additivhältigem Öl ausgebildete Schicht eine andere Struktur aufweist, als die aus reinem Öl ausgebildete.

Prof. Dr. Mihály *Freund*, Budapest, V., Vörösmarty-tér 5.

WIRKUNG DER IONEN AUF DIE DICHTE DES WASSERS IN WÄSSERIGEN ELEKTROLYTLÖSUNGEN

S. LENGYEL, E. ZÖLD, D. DOBOS und Frl. M. DÉRI

(Institut der elektrochemischen Industrie der Universität für chemische Industrie, Veszprém und Institut für Elektrochemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 3. Juli 1952.

Die Verfasser hatten sich die Aufgabe gestellt, die einfache Beobachtung dass beim Auflösen der meisten Elektrolyte in Wasser eine unter Umständen recht beträchtliche Volumenveränderung (Kontraktion) stattfindet, näher zu untersuchen: ein Beispiel hierfür liefert Tabelle 1 für den Fall einer 10 prozentigen NaCl-Lösung.

TABELLE 1

Die beim Darstellen einer 10-prozentigen NaCl-Lösung stattfindende Kontraktion

Volumen von 1000 g H_2O bei 25°	1002,938 ml
Volumen von 1,901 Mol (111,111 g) festem NaCl bei 25°	51,431 ml
Summe der Volumina beider reiner Komponenten	1054,369 ml
Volumen der Lösung bei einer Konzentration m=1,901 Mol/1000 g H_2O bei 25° (s=1,06879)	1039,597 ml
Volumenverminderung (Kontraktion)	14,772 ml

Die meisten Elektrolyte verhalten sich wie NaCl: ihre Auflösung im, Wasser wird also von einer Kontraktion begleitet. Es gibt aber auch Elektrolyte, bei deren Auflösung nicht Kontraktion, sondern Volumenvergrösserung (Dilatation) beobachtet wird. Zu dieser Gruppe gehören z. B. CsCl, CsBr und CsJ. Die Dilatationserscheinung wird getrennt behandelt.

Mit dem Problem der beim Auflösen von Elektrolyten im Wasser stattfindenden Volumenveränderungen bzw., allgemeiner gefasst, mit den Volumenverhältnissen der Elektrolytlösungen hat sich bereits eine ganze Reihe von Forschern befasst, und es wurden diesbezüglich zahlreiche Theorien aufgestellt, die sich in folgende Gruppen einteilen lassen (1):

a) Die eine Gruppe dieser Theorien geht an das Problem des Volumens der Elektrolytlösungen, also des Volumens von Systemen mit zwei (oder mehr) Komponenten (Lösungen) bloss mit chemisch-thermodynamischen Methoden heran und definiert als »partielles Molvolumen« eine solche Volumenverände-

rung des ganzen Systems, die stattfindet, wenn — unter Ausschluss aller anderen Arten von Veränderungen — die Konzentration des Elektrolyts um eine Einheit verändert wird $\frac{\partial V}{\partial n}$. Diese Theorien stellen empirische Gleichungen zwischen dem partiellen Molvolumen und der Konzentration des Elektrolyts auf.

Einige Theorien dieser Gruppe behandeln das sogenannte »scheinbare Molvolumen« als Funktion der Konzentration des Elektrolyts ebenfalls empirisch. Unter »scheinbarem Molvolumen« wird das Volumen verstanden, welches ein Mol Elektrolyt einnehmen würde, wenn sich beim Auflösen das Volumen des Wassers nicht veränderte und die ganze Volumenveränderung (Kontraktion oder Dilatation) allein zu Lasten des Elektrolyts vor sich ginge.

b) Von der Debye-Hückelschen Theorie der gegenseitigen elektrostatischen Wechselwirkung der Ionen ausgehend, leitet eine andere Gruppe von Theorien Zusammenhänge zwischen dem partiellen (bzw. scheinbaren) Molvolumen und der Konzentration (ferner anderen Parametern, wie Druck, Temperatur usw.) des Elektrolyts ab, und ist bestrebt diese Zusammenhänge mit der Erfahrung in Einklang zu bringen.

c) Die dritte Gruppe von Theorien sucht die Zusammenhänge zwischen der Hydratation der Ionen und dem Volumen der Elektrolytlösungen zu erforschen, indem sie den Ionen und den diese unmittelbar umgebenden Hydratwassermolekülen verschiedene Eigenschaften zuschreibt. Ein Teil der zu dieser Gruppe gehörenden Theorien berücksichtigt auch die durch die Ionen auf die polymere Struktur des Wassers ausgeübte Wirkung.

d) Die vierte Gruppe der Theorien beruht auf der von *P. Drude* und *W. Nernst* (2) vertretenen Ansicht, dass die Ionen infolge der Wirkung ihres elektrostatischen Feldes die Wassermoleküle in ihrer eigenen Umgebung derart konzentrieren, als ob das Wasser einem besonderen Druck unterworfen wäre. Dieser Auffassung entsprechend rührt die Kontraktion der Elektrolytlösungen davon her, dass das Wasser unter der Wirkung der Ionen zusammengedrückt wird und hierbei der Raumbedarf der Ionen selbst unverändert bleibt.

Die Verfasser haben die *Drude-Nernst*sche Vorstellung als Ausgangspunkt ihrer Untersuchungen gewählt und als erste Annäherung angenommen, dass die erwähnte Volumenverminderung der Elektrolytlösungen ausschliesslich auf die durch das elektrostatische Feld der Ionen verursachte Kontraktion des Wassers zurückzuführen ist.

Als erster Schritt der theoretischen Untersuchungen wurde für zahlreiche Elektrolytlösungen unterschiedlicher Konzentrationen das Volumen errechnet, welches in diesen Lösungen von 1000 g »komprimiertem« Wasser eingenommen wird. Um anzudeuten, dass dieses Volumen eine Funktion der

Konzentration (m) ist, wurde dieses Volumen mit V (m) bezeichnet. Zur Errechnung von V (m) diente folgende Formel:

$$V(m) = \frac{1000 + mM}{s} - \frac{mM}{d} \tag{1}$$

Hierbei bedeutet:

m : die Raoultsche Konzentration der Lösung (Gramm-Mol Elektrolyt pro 1000 g H_2O);

M : Das Molekulargewicht des festen Elektrolyts;

d : die Dichte des festen Elektrolyts;

s : die Dichte der Lösung bei gleicher Temperatur;

$\frac{1000 + mM}{s}$: das Volumen der aus 1000 g H_2O und m Gramm-Mol Elektrolyt bestehenden Lösung;

$\frac{M}{d}$; das Molekularvolumen des festen Elektrolyts.

Abb. 1 zeigt V(m) als Funktion von m für einige Elektrolytlösungen bei 25°.

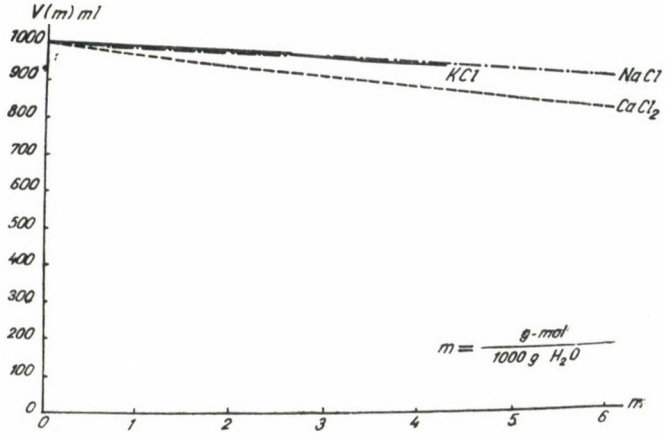


Abb. 1

»Komprimiertes« Volumen — V(m) — des Wassers als Funktion der Konzentration bei 25°.

Des weiteren wurde untersucht, wie sich die auf *ein* Mol entfallende Kontraktion (oder, was zu dieser proportional ist: die auf ein Molekül entfallende Kontraktion) mit der Konzentration des Elektrolyts verändert. Es wurden also die

$$\frac{\Delta V}{m} = \frac{V_0 - V(m)}{m} \tag{2}$$

Werte für etliche Elektrolyte bei verschiedenen Konzentrationen ihrer Lösung errechnet. V_0 bedeutet hier das Volumen von 1000 g Wasser bei der gleichen Temperatur, bei der die Dichte der Lösungen gemessen wurde. ΔV ist also die durch den gelösten Elektrolyt verursachte Volumenverminderung von 1000 g Wasser.

Aus Abb. 2 ist zu ersehen, wie sich $\frac{\Delta V}{m}$ in Abhängigkeit von der Konzentration in NaCl-, $SrCl_2$- und $CdSO_4$-Lösungen bei 25° verändert. Alle Elektrolyte, bei welchen Kontraktion und nicht Dilatation beobachtet wird, zeigen ähnlich verlaufende $\frac{\Delta V}{m} - m$ Kurven. Es ist für diese Kurven charakteristisch,

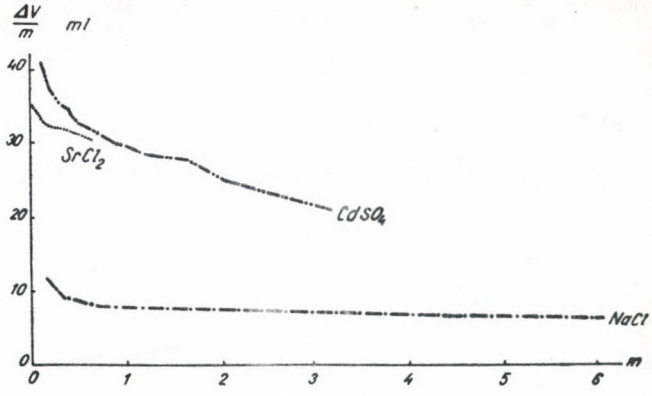


Abb. 2

Die *einem* Mol Elektrolyten entsprechende Volumenverminderung— $\frac{\Delta V}{m}$ — als Funktion der Konzentration bei 25°.

dass die auf *ein* Mol Elektrolyt entfallende Kontraktion umso grösser wird, je verdünnter die Lösung ist. Ausserdem steigt diese Wirkung mit zunehmender Wertigkeit der Ionen an.

Die Kurve des NaCl (Abb. 3) erreicht bei einer gewissen — ziemlich starken — Verdünnung ein Maximum. Die auf der Abszisse angegebenen R-Werte bedeuten den Radius des auf *ein* Ion entfallenden Lösungsvolumens, das als eine Kugel um den Ion verteilt gedacht wird.

R wurde auf folgende Weise berechnet. Das kugelförmige Volumen der Lösungsmenge, die durchschnittlich auf *ein* Ion fällt, wenn dass gesamte Lösungsvolumen durch die Zahl der Ionen geteilt wird, ist

$$\frac{4\ R^3\pi}{3} = \frac{1000 + mM}{smvL} \tag{3}$$

Hierbei bedeutet :

ν : die Zahl der Ionen, welche aus *einem* Molekül des Elektrolyts gebildet werden (bei NaCl ist $(\nu) = 2$, bei $SrCl_2$ $\nu = 3$).

L : die Loschmidtsche Zahl $(= 6{,}02 \cdot 10^{23})$

Aus (3) ergibt sich für R :

$$R = \sqrt[3]{\frac{3\,(1000 + mM)}{4\,\pi\; sm\nu L}} \tag{4}$$

R ist der mittleren gegenseitigen Entfernung der Ionen in der Lösung angenähert gleich.

Aus Abb. 2 und 3 ist ersichtlich, dass die wasserkontrahierende Wirkung der Ionen bei weiterer Verdünnung selbst in ziemlich verdünnten Lösungen

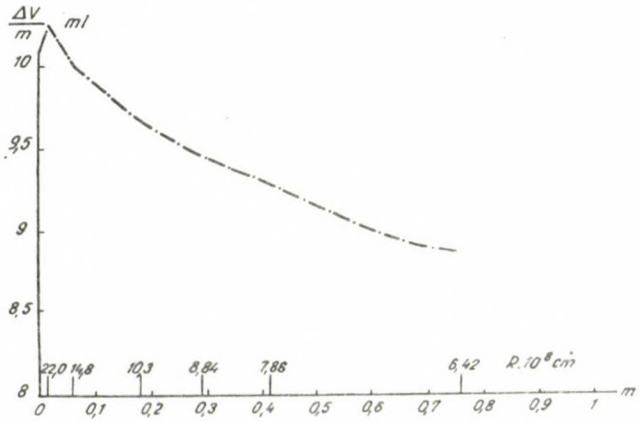


Abb. 3

Die *einem* Mol NaCl entsprechende Kontraktion — $\frac{\Delta V}{m}$ — als Funktion der Konzentration bei 25°.

(0,05—0,1 Mol pro 1000 g Wasser) wächst, und dass dieses Wachstum im Falle des NaCl erst bei einer Verdünnung von 0,01—0,02 Mol/1000 g H_2O aufhört. Diese Verdünnung entspricht einem R-Wert von etwa $20 \cdot 10^{-8}$ cm. Entspricht also die als Grundlage angenommene Vorstellung von *Drude* und *Nernst* der Wirklichkeit, dann bedeutet dies, dass die Ionen eine im Verhältnis zu ihren eigenen Dimensionen sehr grosse wasserkontrahierende Wirkungssphäre besitzen.* Nach Abb. 3 hat also die Wirkungssphäre der »mittleren Ionen«**

* Im Falle der beiden anderen Elektrolyte konnte das erwähnte Maximum von $\frac{\Delta V}{m}$ nicht beobachtet werden, da hierfür keine Dichtemessungen genügender Genauigkeit zur Verfügung standen.

** Solange die tatsächliche (unter sich unterschiedliche) wasserkontrahierende Wirkung der einzelnen Ionen nicht berechnet werden kann, ist mit fiktiven »mittleren Ionen« des Elektrolyts zu rechnen, die unter sich gleiche kontrahierende Wirkung besitzen.

des NaCl einen Radius von etwa 20Å. Es ist bemerkenswert, dass eine solche Kugel nahezu tausend H_2O Moleküle enthält.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass die die Dichte des sie umgebenden Wassers erhöhende Wirkung der Ionen in einer ziemlich grossen Kugel ausgeübt wird. Es soll noch begründet werden, warum das auf ein Ion entfallende Lösungsvolumen mit der Wirkungssphäre des Ions gleichgesetzt werden kann. Laut der Theorie von *Debye* und *Hückel* ist jedes Ion von einer Ionenatmosphäre umgeben, in welcher die Ionen nach einer gewissen Gesätzmässigkeit verteilt sind und in welcher die Ionen mit dem des ausgewählten Ions entgegengesetzten Vorzeichen in Überschuss vorhanden sind. Die Ionenatmosphäre kann mit ihrem Radius $1/\varkappa$ charakterisiert werden. $1/\varkappa$ ist grössenordnungsmässig gleich R, dem oben definierten Radius der Wirkungssphäre. Die Wirkung des Ions überschreitet offensichtlich die Grenze R. Sie wird im Inneren der Kugel unmittelbar in Rechnung genommen, aber selbst ausserhalb der Kugel wird sie nicht vernachlässigt. Hier spielt aber ein anderes Ion die Rolle des Mittelpunktes, und unser ursprünglich ins Auge gefasstes Ion ist als Mitglied der Atmosphäre des neuen Mittelpunktes aufzufassen.

Es soll noch bemerkt werden, dass — wie in einer späteren Mitteilung gezeigt werden wird — die in vorliegender Mitteilung empirisch bestimmten $d(R)$ Funktionen auch theoretisch aus den elektrostatischen Wechselwirkungen der Partikeln abgeleitet werden können.

Als nächster Schritt der theoretischen Untersuchungen wurde für gewisse Elektrolyte die wasserdichteerhöhende Wirkung der mittleren Ionen als empirische Funktion der vom Mittelpunkt des Ions aus gerechneten Entfernung aus den Dichtewerten der Lösungen verschiedener Konzentration errechnet. Die Berechnung beruht auf folgenden Erwägungen:

$V(m)$ ist das Volumen von 1000 g Wasser in der m g-Mol Elektrolyt enthaltenden Lösung. Das auf ein Ion entfallende Wasservolumen beträgt also;

$$\frac{4\,R^3\pi}{3} - \frac{4\,r^3\pi}{3} = \frac{V(m)}{m\nu L} \tag{5}$$

Hierin bedeutet r den Radius des Ions.

Die Masse der auf ein Ion entfallenden Wassermenge ist:

$$\int_r^R d(R)\,4\,R^2\pi dR = \frac{1000}{m\nu L} \tag{6}$$

wobei:

$d(R)$ = die Dichte des Wassers als Funktion der vom Ionenmittelpunkt gerechneten Entfernung, und

$4\,R^2\,\pi\,dR$ das Volumen der elementaren Kugelschale bedeutet, die sich in R cm Entfernung vom Ionenmittelpunkt befindet und eine Dicke von dR cm aufweist.

$d = d(R)$ ist also die Funktion, deren Werte bestimmt werden sollen.*

Gleichung (6) ist selbstverständlich für alle Werte der Konzentration gültig. Für zwei Konzentrationswerte m_1 und m_2 gilt

$$\int_r^{R_1} d(R,m_1)\,4\,R^2\pi dR = \frac{1000}{m_1 \nu L} \tag{7}$$

und

$$\int_r^{R_2} d(R,m_2)\,4\,R^2\pi dR = \frac{1000}{m_2 \nu L} \tag{8}$$

worin R_1 bzw. R_2 die zu den Konzentrationen m_1 bzw. m_2 gehörigen Radien bedeuten.

Die Substraktion von Gleichung (8) aus (7) ergibt

* Selbstverständlich kann $d=d(R)$ und dem Integral in (6) für ein einzelnes herausgegriffenes Ion keine physikalische Bedeutung beigemessen werden, da unter derartigen Verhältnissen eine makroskopische Grösse, wie die Dichte des Wassers den Sinn *verliert*. Aus diesem Grunde werden die Funktion $d=d(R)$ und das Integral $\int_r^R d(R)\;4R^2\pi\;dR$ als Mittelwerte für eine sehr grosse Anzahl von Ionen definiert.

Die elementare Kugelschale $4\,R^2\,\pi\,dR$ umschliesst im allgemeinen nicht eine ganze Zahl von Molekülen, sondern sie durchschneidet manche. Unter diesen Umständen hätte es keinen Sinn von Masse und Dichte des Wassergehaltes dieses Elementarvolumens zu sprechen. In jedem Zeitpunkt kann aber ein Elementarvolumen dV gefunden werden, das von unregelmässigen Flächen gebildet ist und eine ganze Zahl (evtl. nur eins) von Molekülen umfasst. Die Volumina der durch die beiden Flächen begrenzten Körpern sind: V und $V+dV$. In diesem Falle ist es sinnvoll von Masse und Dichte des Wassers im Volumen dV zu sprechen. Infolge der Wärmebewegung verändert sich etwas die Lage der Moleküle in der Umgebung des Ions. In jedem Zeitpunkt können aber solche Volumina V und $V+dV$ gefunden werden, die sich kaum von den zum erstenmale gefundenen unterscheiden und eine ganze Zahl von Molekülen umschliessen. Unter dem R-Werte der Formel $4\,R^2\pi$ wird nun der Radius derjenigen Kugeln verstanden, deren Volumen gleich dem Mittelwerte der Volumina V ist, dR wird in ähnlicher Weise durch den Mittelwert der $V+dV$ Werte bestimmt. So ist es also zu verstehen, dass $d(R)$, R, dR und selbst die Formel

$$\int_r^R d(R)\;4\,R^2\pi dR$$

statistische Mittelwerte sind.

$$\int_{r}^{R_1} d(R, m_1)\ 4\ R^2\pi dR - \int_{r}^{R_2} d(R, m_2)\, 4\ R^2\pi dR \Big|_{r}^{R_1} = \int_{R_2}^{R_1} d(R, m_1)\ 4\ R^2\pi dR = \tag{9}$$

$$= \frac{1000}{\nu L}\left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2}\right)^*$$

Sind m_1 und m_2 nahe aneinander liegende Werte, dann unterscheiden sich auch R_1 un R_2 nicht wesentlich voneinander. Die Kugeln mit den Radien R_1 und R_2 begrenzen also eine Kugelschale gleicher Dichte. Als nächster Schritt des Rechnungsganges stellt sich die Aufgabe die mittlere Wasserdichte in dieser Kugelschale zu bestimmen. Für diese gilt:

$$d_k\left(\frac{4\ R_1^3\pi}{3} - \frac{4\ R_2^3\pi}{3}\right) = \int_{R}^{R_1} d(R)\, 4R^2\,\pi dR = \frac{1000}{\nu L}\left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2}\right) \tag{10}$$

also

$$d_k = \frac{3000\left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2}\right)}{4\ \pi\nu L(R_1^3 - R_2^3)} \tag{11}$$

* Diese Gleichung gilt nur, wenn

$$\int_{r}^{R} [d(R, m_1) - d(R, m_2)]\ 4R^2\pi dR$$

neben

$$\int_{R_2}^{R_1} d(R, m_1)\, 4\, R^2\pi dR$$

vernachlässigt werden darf.

Die obere Schranke des begangenen Fehlers kann mit Hilfe der angegebenen Tabellen abgeschätzt werden, wenn man statt $d\ (R, m_2)$ die Dichte des reinen Wassers in die Formel einsetzt. Damit wird der Fehler weit überschätzt. Mit dieser Methode ergibt sich für KF bei $R = 3{,}398.\ 10^{-8}$, dass

$$\int_{r}^{R_2} [d(R, m_1) - d(R, m_2)]\ 4R^2\pi dR$$

viel kleiner ist als 20% von

$$\int_{R_2}^{R_1} d(R, m_1)\, 4R^2\pi dR$$

Bei $R = 10{,}455 \cdot 10^{-8}$ ist diese obere Schranke 2%.

für $R_1^3 - R_2^3$ ergibt Gleichung (5):

$$R_1^3 - R_2^3 = \frac{3}{4\,\pi\nu L}\left[\frac{V(m_1)}{m_1} - \frac{V(m_2)}{m_2}\right] \tag{12}$$

Wird (12) in (11) ersetzt und werden die notwendigen Vereinfachungen durchgeführt, dann ergibt sich für die mittlere Dichte des Wassers in der Kugelschale:

$$d_k = 1000\,\frac{m_2 - m_1}{m_2\,V(m_1) - m_1\,V(m_2)} \tag{13}$$

Mittels dieser Formel lässt sich berechnen, welche mittlere Dichte das Wasser in einer vom Ionenmittelpunkt in bestimmter Entfernung befindlichen Kugelschale besitzt. Zu diesem Zweck müssen die zu den verschiedenen Konzentrationen gehörenden $V(m)$-Werte mittels Formel (1) berechnet, und dann aus je zwei benachbarten m — und $V(m)$ — Wertepaaren die in den einzelnen einander angrenzenden Kugelschalen herrschende Dichte des Wassers mit Hilfe von Formel (13) bestimmt werden. Die zugehörigen R-Werte werden durch Formel (4) erhalten.

Mit dieser Methode haben die Verfasser die mittlere Dichte des Wassers als Funktion der vom Mittelpunkt der mittleren Ionen aus gerechneten Entfernung nicht nur für zahlreiche Elektrolyte, sondern in manchen Fällen sogar auch für verschiedene Temperaturen berechnet. In allen Fällen (mit Ausnahme von extrem hohen Konzentrationen gewisser Elektrolyte) ergab sich, dass diese Dichte des Wassers in der Nähe des Ions beträchtlich grösser ist, als die Dichte des reinen Wassers bei derselben Temperatur, und dass die Wasserdichte um das Ion mit wachsender Entfernung sinkt, um in einer gewissen Entfernung schliesslich die Dichte des reinen Wassers zu erreichen.*

* Es ist zu bemerken, dass die durch das geschilderte Verfahren bestimmten $d(R)$-Funktionen weder mit den *einem* m Werte entsprechenden $d(R, m)$ Funktionen, noch mit der Wasserdichteverteilung um das Ion in unendlicher Verdünnung identisch sind. Die Wasserdichte ist nämlich eine Funktion von zwei unabhängigen Veränderlichen $d = d(R, m)$ so dass einem jeden m Wert eine andere Wasserdichteverteilung entspricht. Diese Funktionen können mit dem oben geschilderten Verfahren nicht bestimmt werden. Die beschriebene Rechnungsmethode ergibt diejenige Kurve, die bei Kenntnis einer Reihe von $d(R, m)$ Funktionen gewonnen werden könnte, wenn man die zu den

$$R = \sqrt[3]{\frac{3}{4\,\pi}\,\frac{1000 + mM}{sm\nu L}}$$

Werten gehörende Punkte der einzelnen Funktionen untereinander verbinden würde. Es handelt sich also um die Kurve, die die der Wasserdichte in den jeweiligen äussersten Kugelschalen entsprechende Punkte verbindet, d. h. um die Werte der Funktionen $d(R, m)$ von zwei unabhängigen Veränderlichen, die zu den Werten m_i, R_i gehören, wobei

$$R_i = \sqrt[3]{\frac{3}{4\,\pi}\,\frac{1000 + m_i}{s_i m_i \nu}\,\frac{M}{L}}$$

TABELLE 2

Dichte des Wassers als empirische Funktion der vom Mittelpunkt des »mittleren Ions« des NaCl gemessenen Entfernung, aus den Dichte-Daten der Lösungen verschiedener Konzentrationen berechnet. Temperatur 25°

m	R	d_k	$d_k - d_o$
6,0101	3,284	1,008706	0,011635
5,4018	3,393	1,008547	0,011476
4,8247	3,544	1,005148	0,008077
3,7549	3,807	1,003653	0,006582
3,2582	3,983	1,002254	0,005183
2,7846	4,189	1,001223	0,004152
2,3326	4,435	1,000467	0,003396
1,9006	4,741	0,999401	0,002330
1,4875	5,138	0,998632	0,001561
1,0918	5,686	0,997505	0,000434
0,7526	6,424	0,997748	0,000677
0,6796	6,644	0,997544	0,000473
0,6162	6,864	0,997401	0,000330
0,4098	7,860	0,997267	0,000196
0,2878	8,840	0,997179	0,000108
0,1817	10,30	0,997111	0,000040
0,1036	12,41	0,997101	0,000030
0,0736	13,92	0,997083	0,000012
0,0614	14,78	0,997077	0,000006
0,0186	22,00	0,997070	— 0.000001
0,0026	42,65		

Tabelle 2 zeigt d_k als Funktion von R für NaCl bei 25°. In der Tabelle sind auch die zu den R-Werten gehörigen Konzentrationswerte (m) (Spalte 1), sowie die Dichteerhöhung ($d_k - d_o$), welche der Dichte des reinen Wassers (d_o) gegenüber durch die Wirkung des mittleren Ions in den einzelnen Kugelschalen verursacht wird, (Spalte 4) aufgenommen. Abb. 4 zeigt die Werte der Tabelle 2.

Bei den beschriebenen Erwägungen wurde als Grundlage der Berechnungen als erste Annäherung angenommen, dass die Volumenverminderung beim

Auflösen der Elektrolyte in Wasser ausschliesslich aus der durch die Wirkung der Ionen verursachten Kontraktion des Wassers besteht. Wie auch aus Formel (1) ersichtlich, wurde also angenommen, dass der Raumbedarf der Ionen in der Lösung gleich dem Volumen des Kristallgitters des festen Elektrolyts ist. Diese Annahme ist jedoch offensichtlich nicht stichhaltig. Dahingegen ist es wahrscheinlicher, dass der Raum um das Ion durch die Wassermoleküle anders ausgefüllt wird, als durch die übrigen Ionen im Kristallgitter. Es soll z. B. — ebenfalls als grobe, doch anschauliche Annäherung — angenommen werden, dass die Wassermoleküle, ohne »Zwischenräume« zu lassen, die Ionen in einer solchen kompakten Dichte umgeben, als ob der Raumbedarf eines Ions mit dem Radius r^* in der Lösung tatsächlich nur $\frac{4\ r^3\ \pi}{3}$ wäre. Ein solches Ion weist im

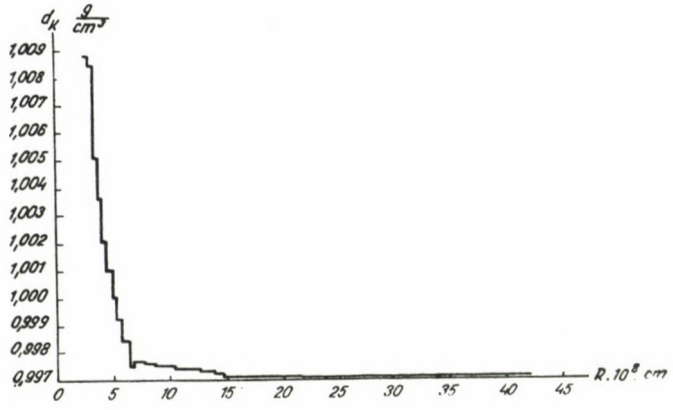


Abb. 4

Dichte des Wassers als empirische Funktion der vom Mittelpunkt des »mittleren« Ions des NaCl gemessenen Entfernung aus den Dichten der Lösungen verschiedener Konzentration bei 25° berechnet.

Kristalgitter ebenfalls den Radius r auf, das Volumen des ganzen Gitters (eines Mols Elektrolyt) ist jedoch bedeutend grösser als $L\frac{4r^3\ \pi}{3}$, da es zwischen den sich berührenden »Ionenkugeln« auch »leere Räume« gibt. Diese leeren Räume haben z. B. beim NaCl ein Gesamtvolumen von etwa 9,8 ml pro Mol (aus den geometrischen Daten des NaCl Gitters berechnet). Diese Volumendifferenz wurde bisher ausser Acht gelassen. Sie konnte allerdings nicht genau in Rechnung gestellt werden, da der tatsächliche Raumbedarf der Ionen in der Lösung unbekannt war. Der Versuch jedoch, die eventuellen Raumbedarfsveränderun-

* Sowohl hier als auch an den anderen Stellen des Textes sind unter Ionen-Radien die aus den Kristallgitterdimensionen abgeleiteten Ionenradien zu verstehen. Es wurden die *V. M. Goldschmidt*schen Radien verwendet. Siehe z. B. *Landolt—Börnstein*, Physikalisch-Chemische Tabellen: Erg. Bd. II, S. 68—69.

gen in den Berechnungen zu berücksichtigen, führte zu äusserst wichtigen Folgerungen.

Es soll z. B. angenommen werden, dass diese Veränderung — α ml, d.h. der Raumbedarf der Ionen in der Lösung um α ml pro Mol geringer ist als das Molvolumen des festen Elektrolyts. In diesem Falle entsprechen die mit Formel (1) berechneten V(m)-Werte nicht mehr ihrer ursprünglichen physikalischen Bedeutung, V(m) bedeutet nicht mehr das »komprimierte« Volumen von 1000 g Wasser, da die beim Auflösen auftretende Kontraktion *zum Teil* dadurch verursacht wird, dass jedes Mol des Elektrolyts in der Lösung einen um α ml kleineren Raum ausfüllt als im festen Zustande.

Die gesamte Volumenverminderung ist dem um das Lösungsvolumen verminderten Gesamtvolumen der reinen Komponenten gleich, d. h.

$$\Delta V = \frac{1000}{d_0} + \frac{mM}{d} - \frac{1000 + mM}{s} \tag{14}$$

oder, unter Berücksichtigung von Gleichung (1),

$$\Delta V = \frac{1000}{d_0} - V(m)$$

Hier bedeutet d_0 die Dichte des reinen Wassers. Diese Volumenverminderung setzt sich aus zwei Teilen zusammen: 1. aus der wirklichen Volumenverminderung des Wassers:

$$\Delta V' = \frac{1000}{d_0} - V'(m) \tag{15}$$

und 2. aus der Verminderung des Raumbedarfs des Elektrolyts $m\ \alpha$. Es ist also

$$\Delta V = \Delta V' + m\alpha \tag{16}$$

d.h.

$$\frac{1000}{d_0} - V(m) = \frac{1000}{d_0} - V'(m) + m\alpha$$

Hieraus folgt die Gleichung:

$$V(m) = V'(m) - m\alpha \tag{17}$$

die, in (13) eingesetzt, zu einem sehr wichtigen Resultat führt:

$$d_k = 1000\ \frac{m_2 - m_1}{m_2 V(m_1) - m_1 V(m_2)} = 1000\ \frac{m_2 - m_1}{m_2 V'(m_1) - m_1 V'(m_2)} \tag{18}$$

Gleichung (18) hat folgende physikalische Bedeutung. Obwohl Formel (1) wahrscheinlich zu V(m)-Werten führt, die, da die Veränderung des Eigenvolumens des Elektrolyten bei der Berechnung nicht berücksichtigt wurde, nicht das richtige Volumen angeben, welches 1000 g, durch die Ionen von m Mol des Elektrolyten komprimiertes Wasser einnimmt, ergibt Formel (13) dennoch stichhaltige Resultate, d. h. die mit Formel (1) errechneten, unrichtigen V(m)-Werte können zur Bestimmung der mittleren Dichte des Wassers in den das Ion umgebenden Kugelschalen herausgezogen werden und führen hierbei zu korrekten d_k-Werten, obwohl die V(m)-Werte selbst falsch sind. Ausser den bereits beschriebenen Grundvoraussetzungen ist jedoch zusätzlich noch anzunehmen, dass α von der Konzentration unabhängig ist.

Wenn dem so ist, dann können die mittels Formel (1) gewonnenen V(m)-Werte selbst in dem Falle zur Bestimmung der d_k-Werte mit Formel (13), benutzt werden,wenn beim Auflösen des festen Elektrolyts keine Verminderung, sondern eine Vergrösserung des Raumbedarfs der Ionen eintritt. Es wird sich weiter unten herausstellen, dass dies bei Elektrolyten, bei welchen die in der Einleitung erwähnte Dilatation beobachtet wird, der Fall ist. Zu diesen gehören z. B. — wenigstens zwischen gewissen Konzentrationsgrenzen — CsCl, CsBr und CsJ. Tabelle 3 zeigt die Dilatation einer 30%-igen CsCl-Lösung bei 25°.

TABELLE 3

Die beim Darstellen einer 30-prozentigen CsCl-Lösung stattfindende Dilatation

Volumen von 1000 g H_2O bei 25°	1002,938 ml
Volumen von 2,545 Mol (= 428,571 g) festem CsCl bei 25°	107,546 ml
Summe der Volumina beider reiner Komponenten	1110,484 ml
Volumen der Lösung bei einer Konzentration m = 2,545 Mol/1000 g H_2O bei 25° (s = 1,28581)	1111,028 ml
Volumenvermehrung (Dilatation)	0,544 ml

In dieser Lösung ergibt sich mittels Formel (1) ein $V(m)$-Wert von

$V(m_1) = 1003{,}482$ Milliliter,

worin $m_1 = 2{,}545457$ g-Mol/1000 g H_2O ist.

Für eine etwas konzentriertere Lösung ($m_2 = 3, 198145$) ergibt sich unter gleichen Umständen

$V\ (m_2) = 1004{,}817$ ml.

Beide Werte sind grösser als das Volumen von 1000 g Wasser bei 25° (= 1002,938 ml). Diese Tatsache lässt sich auf zwei Arten deuten. Entweder dehnt sich das Wasser unter der Wirkung der Ionen des CsCl tatsächlich

aus, und die $V(m)$-Werte sind deshalb grösser als 1002,938, oder aber die beim Auflösen eintretende Dilatation hat eine andere Ursache, u. zw. die, dass die Ionen des Elektrolyts in der Lösung einen grösseren Raumbedarf haben als das Volumen des festen kristallisierten CsCl. Ausserdem kann das Wasser unter der Einwirkung der Ionen eine Volumenverringerung erleiden, vorausgesetzt, dass im gegebenem Fall die Kontraktion kleiner ist als die Vergrösserung des Raumbedarfs der Ionen, so dass die Dilatation überwiegt, und derart die Gesamtvolumenveränderung (= Volumenvergrösserung des Elektrolyten — Volumenverminderung des Wassers) letzten Endes eine Dilatation ergibt. Von diesen zwei Auslegungen bewahrheitete sich die letztere als zutreffend. Wird nämlich d_k z. B. aus den angegebenen m_1, m_2, $V(m_1)$ und $V(m_2)$-Werten mittels Formel (13) berechnet, dann ergibt sich ein höherer Wert als die Dichte des reinen Wassers bei 25° (= 0,997071) :

$$d_k = \frac{3{,}198145 - 2{,}545457}{3{,}198145.1003{,}482 - 2{,}545457.1004{,}817} = 1{,}001727.$$

Angenommen, dass das mittlere Ion des CsCl durch die zu ihm gehörige Wassermenge kugelförmig umgeben wird, und der Übergang von der verdünnteren Lösung zur konzentrierteren derart vor sich geht, dass eine Kugelschale Wasser von gegebener Stärke abgeschält wird, dann bedeutet der Wert $d_k = 1{,}001727$ die mittlere Dichte des Wassergehaltes dieser Kugelschale. Diese Dichte ist jedoch grösser als die des reinen Wassers bei der gleichen Temperatur. Dementsprechend üben also auch die mittleren Ionen des CsCl in ihrer Umgebung eine wasserkomprimierende Wirkung aus.

Die durch den Auflösungsvorgang hervorgerufene Dilatation kann demnach nur davon herrühren, dass zwischen dem Raumbedarf der Ionen in der Lösung und dem Volumen des festen CsCl eine starke Erhöhung einsetzt, welche die durch die wasserkomprimierende Wirkung der Ionen hervorgerufene Wasservolumenverminderung überschreitet. Beim CsBr und CsJ liegen die Verhältnisse ganz ähnlich. Eine Dilatation kann allerdings im Falle von CsCl und CsBr nur bei der Herstellung konzentrierterer Lösungen festgestellt werden ; bei verdünnteren Lösungen wird auch im Falle von CsCl und CsBr eine Kontraktion beobachtet.

Es gelang bisher noch nicht die Erhöhung des Raumbedarfs dieser Elektrolyte auf zufriedenstellende Weise zu klären. Es kann als wahrscheinlich angenommen werden, dass die Ionen in der Lösung eine kleinere Koordinationszahl als im raumzentrierten kubischen Kristallgitter besitzen. Das ist jedoch vorläufig eine noch ungenügend begründete Hypothese.

Die bisherigen Ergebnisse der Untersuchungen können folgendermassen zusammengefasst werden. Wie bekannt unterscheidet sich im allgemeinen das Volumen wässeriger Elektrolytlösungen von der Summe der Volumina beider

Komponenten. Das Volumen der fertigen Lösung ist in den meisten Fällen kleiner als diese Summe, im Falle einiger Elektrolyte (z. B. CsCl) ist sie jedoch — wenigstens innerhalb gewisser Konzentrationsgrenzen — grösser. Die Volumenveränderung setzt sich aus zwei Teilen zusammen: 1.gestaltet sich der Raumbedarf der Ionen in der Lösung vom Gesamtvolumen des festen Kristallgitters verschieden ; hier kann entweder eine Verminderung oder eine Erhöhung eintreten ; das Ausmass dieser Veränderung pro Mol Elektrolyt ist jedoch von der Konzentration des Elektrolyts unabhängig; 2. erhöhen die Ionen ihrer Ladung und Dimension entsprechend in ihrer Umgebung die Dichte des Wassers, so dass diese Zunahme der Dichte des Wassers eine Funktion der Entfernung vom Ion selbst darstellt. Aus diesem Grunde ist daher die zweite Komponente der Volumenveränderung zur Konzentration des gelösten Elektrolyts nicht direkt proportional, sondern eine kompliziertere Funktion derselben.

Die Dichte des Wassers in den Kugelschalen um die mittleren Ionen kann auch ohne die V(m)-Werte unmittelbar aus der Dichte der Lösungen errechnet werden. Das auf ein Ion entfallende Lösungsvolumen beträgt nämlich :

$$\frac{4\,R^3\pi}{3} = \frac{1000 + mM}{m\nu Ls} \tag{3}$$

Aus (3) folgt ;

$$R_1^3 = \frac{3}{4\pi\nu L}\,\frac{1000 + m_1 M}{m_1 s_1}$$

und

$$R_2^3 = \frac{3}{4\pi\nu L}\,\frac{1000 + m_2 M}{m_2 s_2}$$

Diese Ausdrücke in (11) einsetzend ergibt sich für d_k die Formel

$$d_k = 1000\,\frac{s_1 s_2 (m_2 - m_1)}{1000(m_2 s_2 - m_1 s_1) + M m_1 m_2 (s_2 - s_1)} \tag{19}$$

welche natürlich dieselben Werte liefert wie (13). Formel (19) schliesst jedoch den Vorteil in sich, dass sie nicht die Kenntnis der Dichte des festen Elektrolyts, welche zur Berechnung der V(m)-Werte notwendig ist, voraussetzt.

Als vorbereitender Schritt zu einer weiter unten zu behandelnden Berechnungsart soll auch noch eine dritte Berechnungsmethode der Funktionen-Werte d_k erwähnt werden. Dieses Verfahren besteht aus folgenden Phasen. Für jede Konzentration wird der Wert des Integrals

$$\int_r^R d(R) 4\,R^2\pi\,dR = \frac{1000}{\nu m\,L} \tag{6}$$

d. h. die Wassermenge, von welcher das Ion in einer Kugel mit dem Radius R umgeben ist, berechnet. Dann wird ebenfalls für alle Konzentrationen der Wert

$$\frac{4\,R^3\pi}{3} = \frac{1000 + mM}{s\nu m\,L} \tag{3}$$

d. h. das Volumen einer Kugel mit dem Radius R, berechnet. Für zwei einander nahestehende Konzentrationen gilt dann

$$d_k = \frac{\int_{R_2}^{R_1} d(R)\; 4R^2\pi dR}{\frac{4R_1^3\pi}{3} - \frac{4R_2^3\pi}{3}} = \frac{\frac{1000}{\nu L m_1} - \frac{1000}{\nu L m_2}}{\frac{1000 + m_1 M}{s_1 \nu L m_1} - \frac{1000 + m_2 M}{s_2 \nu L m_2}} \tag{20}$$

Im Zähler von (20) figuriert demnach die Masse des in den durch die Radien R_1 und R_2 begrenzten Kugelschalen befindlichen Wassers, im Nenner hingegen das Volumen dieser Kugelschale.

TABELLE 4

Kugelvolumina, Masse des Wassergehaltes und mittlere Dichte des Wassers in den einzelnen Kugelschalen als empirische Funktion der Konzentration für wässrige Lösungen von KF bei 25°

m	R	$\frac{4\,R^3\pi}{3}$	$\int_r^R d(R) 4R^2\pi\,dR$	d_k
6,047766	3,290	149,19734	137,33409	
				1,0177855
5,435641	3,398	164,39279	152,79985	
				1,0127369
4,854913	3,518	182,44040	171,07732	
				1,0103510
4,303222	3,653	204,14854	193,01012	
				1,0089917
3,778436	3,805	230,71638	219,81691	
				1,0057167
3,278642	3,980	264,03310	253,32607	
				1,0041296
2,802030	4,184	306,93794	296,40805	
				1,0027540
2,347212	4,430	364,22513	353,85202	
				1,0015810
1,912543	4,734	333,51943	434,27327	
				0,9997814
1,496772	5,129	565,17754	554,90489	
				0,9990290
1,098695	5,674	766,42041	755,95249	
				0,9979442
0,717203	6,512	1169,3623	1158,0612	
				0,9975696
0,351285	8,278	2378,6002	2364,3623	
				0,9972435
0,173867	10,455	4797,9179	4777,0135	

Tabelle 4 und Abb. 5 zeigen die mit Hilfe dieses Berechnungsverfahrens errechneten Werte für KF bei 25°. Diese $\frac{4\,R^3\pi}{3}$, $\int_r^R d(R)\ 4\ R^2\,\pi\ dR$ und d_k-Werte dienen als Grundlage für die Berechnung der Eigenwirkung der einzelnen Ionen (also nicht mehr der mittleren Ionen).

Mit Hilfe der Formeln (13) bzw. (19) oder (20) kann also in der Umgebung der mittleren Ionen der verschiedenen Elektrolyte die Dichte des Wassers als empirische* Funktion der vom Ionenmittelpunkt gemessenen Entfernung berechnet werden.**

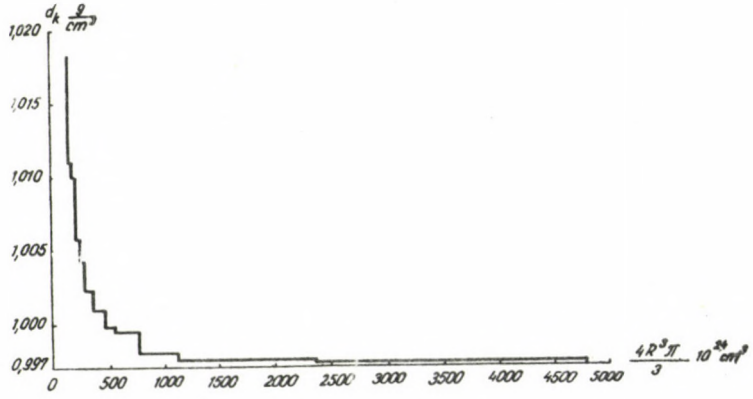


Abb. 5

Mittlere Dichte des Wassers in den das »mittlere Ion« des KF umgebenden Kugelschalen als empirische Funktion der Grenzkugelvolumina aus den Dichten der Lösungen bei 25° berechnet

Diese Funktion gestaltet sich für die verschiedenen Ionenarten höchstwahrscheinlich sehr unterschiedlich. Es ist z. B. kaum anzunehmen, dass das zweiwertige Ion Sr^{++} dieselbe wasserdichteerhöhende Wirkung besitzt, wie das Ion Cl^- mit entgegengesetztem Vorzeichen, welches nur die Hälfte der des Ions Ladung Sr^{++} aufweist. Demnach entsprechen also die für die mittleren Ionen des $SrCl_2$ berechneten d_k-Werte weder den tatsächlichen Dichtedaten des Wassers um das Ion Sr^{++}, noch denen um das Ion Cl^-. Weiter unten wird sich herausstellen, dass die fragliche Wirkung der Ionen von den Dimensionen des Ions, vom absoluten Betrage und vom Vorzeichen seiner Ladung abhängt.

* Mit dem Wort »empirisch« soll ausgedrückt werden, dass es sich hier um aus makroskopischen Daten (d. h. Dichtewerten) berechnete Funktionenwerte und nicht um Werte von aus den Wechselwirkungen der Korpuskeln berechneten Funktionen handelt.

** Diese Berechnungen erfordern ganz genau bestimmte Konzentrations- und Dichtewerte. Der Einfluss der Fehler dieser Werte auf die berechneten d_k-Werte hängt von der Konzentration ab. Ist $\delta s = 0{,}000010$, dann liegt bei kleinem Molekulargewicht des Elektrolyts (z. B. bei LiCl) $\delta\ d_k$ etwa 0,000010 und 0,000100, bei Elektrolyten grösseren Molekulargewichtes ist $5d_k$ kleiner. Ein Fehler von 0,01% bei der Bestimmung der Konzentration des Elektrolyts verursacht einen Fehler zwischen ungefähr $\delta dk = 0{,}000100$.

Es wurde daher der Versuch unternommen, die wasserdichteerhöhende Wirkung der mittleren Ionen in die Eigenwirkung der einzelnen Ionenarten zu zerlegen, d. h. d_k als empirische Funktion von R^3 (bzw. von $\frac{4\,R^3\pi}{3}$ für die einzelnen Ionen zu bestimmen. Als Ausgangspunkt dieser Berechnungen wurde angenommen, dass wenn die Ionen gleiche Dimensionen und dem absoluten Betrage nach gleiche Ladungen haben, die Funktionen solcher zwei Ionenarten identisch sind. Es wurde deshalb weiters auch vorausgesetzt, dass die Wirkung vom Vorzeichen der Ladung unabhängig ist.*

Wenn dem so ist, dann stellen die für die mittleren Ionen des KF berechneten Werte (Tabelle 4 und Abb. 5) auch die Werte für die beiden einzelnen Ionenarten K^+ und F^- dar, da beide Ionen einwertig sind und einen Radius von 1,33Å (also gleiche Radien) besitzen [3].

Sind die zusammengehörigen Werte

$$\frac{4\,R^3\pi}{3},\quad \int_r^R d(R)\,4\,R^2\pi dR,\quad d_k$$

für eine einzelne Ionenarte (im vorliegenden Falle K^+ oder $F^=$) bekannt, dann lässt sich die wasserdichteerhöhende Eigenwirkung aller Ionenarten** berechnen. Hierbei ergibt sich allerdings die Notwendigkeit einer weiteren, ziemlich willkürlichen Annahme. Im Vorhergehenden wurde angenommen, dass die Ionen voneinander unabhängige Wirkungssphären besitzen. Ausserdem wurde das Volumen der Elektrolytlösung in gleich viele untereinander gleiche Teile, wie die Zahl der Ionen in der Lösung, geteilt. Die Annahme über die Unabhängigkeit der Wirkungssphären wird auch weiterhin beibehalten, doch erfolgt die geometrische Bestimmung der Grösse dieser Wirkungssphären derart, dass ein jedes Ion von einer Wassermenge gleicher Stärke umgeben gedacht wird. Bei dieser fiktiven Verteilung der gesamten Wassermenge unter den Ionen gehören zu Ionen verschiedener Radien (r) auch verschiedene Werte von R. Diese Verteilung wird durch Abb. 6 veranschaulicht. Die Kugeln mit einem auf diese Art bestimmten Radius werden als Wirkungssphären der Ionen betrachtet. Es muss wiederholt betont werden, dass beide Annahmen (über die Unabängigkeit der Wirkungssphären und über die Art und Weise der Verteilung des Gesamtlösungsvolumens unter den Ionen) den Charakter einer Annäherung haben und willkürlich sind, doch — wie weiter unten ersichtlich — zu Resultaten führen, die mit den Beobachtungstatsachen im Einklang stehen.

* Es wird sich weiter unten herausstellen, dass diese Annahme den Beobachtungen zu widersprechen scheint.

** Die Untersuchungen wurden auf Atomionen beschränkt. Das als Grundlage angenommene Modell und die damit verknüpfte Vorstellung lässt sich jedoch nicht ohne Bedenken auf mehratomige Ionen übertragen.

Aus diesem Grunde wurden sie auch als Grundlage für die weiteren Berechnungen angenommen.

Das Berechnungsverfahren ist der Ableitung der Formeln (13) bzw. (19) ähnlich. Die Gesamtmasse des die aus *einem* Molekül entstehenden Ionen umgebenden Wassers ist gemäss Formel (6) gleich :

$$\nu_+ \int_{r_+}^{R_+} d_+(R)\, 4\, R^2\pi dR + \nu_- \int_{r_-}^{R_-} d\ (R)\, 4\, R^2\pi dR = \frac{1000}{mL} \qquad (21)$$

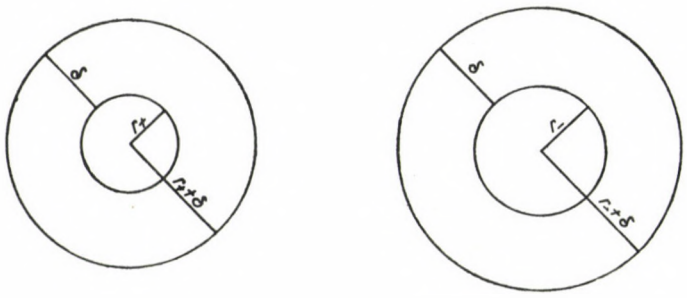


Abb. 6

Verteilung des Lösungsvolumens unter Ionen von verschiedenem Radius. Im Falle einer NaCl-Lösung von der Konzentration m=5,402 g Mol/1000 g H_2O ist z. B. :

$r_+ = r_{Na+} = 0{,}98$ Å.-E. ; $r_- = r_{Cl-} = 1{,}81$ Å.-E.
$\delta = 2{,}004$ Å.-E. ; $\delta = 2{,}004$ Å.-E.
$r_+ + \delta = 2{,}984$ Å.-E. ; $r_- + \delta = 3{,}814$ Å.-E.

Hier bedeuten :

ν_+, bzw. ν_- : die Anzahl der aus einem Molekül des Elektrolyts entstandenen Kationе bzw. Anione ;

r_+, bzw. r_- : den Radius des Kations bzw. Anions ;

$R_+ = r_+ + \delta$, bzw. $R_- = \gamma_- + \delta$: den Radius des zum Kation bzw. Anion gehörenden (kugelförmig verteilt gedachten) Lösungsvolumen ;

δ : die gemeinsame Stärke der Wasserschicht um die beiden Arten von Ionen :

$d_+(R)$, bzw, $d_-(R)$: die Dichte des Wassers, als Funktion der vom Ionenmittelpunkt gerechneten Entfernung in der Umgebung des Kations bzw. Anions (welche im allgemeinen zwei verschiedene Funktionen darstellen).

Das auf *ein* Elektrolytmolekül entfallende Gesamtlösungsvolumen ist laut Formel (3) :

$$\nu_+ \frac{4(r_+ + \delta)^3\pi}{3} + \nu_- \frac{4(r_- + \delta)^3\pi}{3} = \frac{1000 + mM}{smL} \qquad (22)$$

Auf zwei verschiedene Konzentrationen in Anwendung gebracht ergeben Formeln (21) und (22) z. B. für die Dichte des Wassers in der entsprechenden Kugelschale um das Anion :

$$\frac{\int_{R_2}^{R_1} d_-(R)\, 4\, R^2\pi dR}{\frac{4R_1^3{}_-\,\pi}{3} - \frac{4R_2^3{}_-\,\pi}{3}} =$$

$$= \frac{\frac{1000}{m_1 L} - \nu_+ \int_{r_+}^{R_1{}_+} d_+(R)\, 4\, R^2\pi dR - \left[\frac{1000}{m_2 L} - \nu_+ \int_{r_+}^{R_2{}_+} d_+(R)\, 4\, R^2\pi dR\right]}{\frac{1000 + m_1 M}{m_1 L s_1} - \nu_+ \frac{4R_1^3{}_+\,\pi}{3} - \left[\frac{1000 + m_2 M}{m_2 L s_2} - \nu_+ \frac{4R_2^3{}_+\,\pi}{3}\right]} \qquad (23)$$

wobei die Tiefzahlen 1 und 2 die zu den Konzentrationen m_1 und m_2 gehören den s- und R-Werte darstellen.

Sind die Werte der Wassermassen :

$$\int_{r_+}^{R_1{}_+} d_+(R)\, 4\, R^2\pi dR \text{ und } \int_{r_+}^{R_2{}_+} d_+(R)\, 4\, R^2\pi dR, \text{ sowie}$$

die Werte der Lösungsvolumina

$$\frac{4\, R_1^3{}_+\,\pi}{3} \quad \text{und} \quad \frac{4\, R_2^3{}_+\,\pi}{3}$$

um das Kation bekannt, dann ist auch d_k eindeutig bestimmt und einfach zu berechnen. Dies ist z. B. beim KCl der Fall, da — wie aus Tabelle 4 ersichtlich — die erwähnten Werte für das Ion K^+ bekannt sind. Es können daher also auch die Werte für das Ion Cl^- errechnet werden.

Der erste Schritt einer solchen Berechnung ist stets die Bestimmung von δ aus Gleichung (22). Dies geschieht am einfachsten durch Iteration*.

* Als erste Annäherung der Iteration wird am zweckmässigsten

$$\delta_1 = \frac{R - r_+ + (R - r_-)}{2}$$

herangezogen. Hier bedeutet R den mittels Formel (3) berechneten mittleren Radius. Der zweite Schritt der Iteration ergibt für 4 auf drei Stellen nach dem Komma genaue Werte, wenn R in Ångström-Einheiten ausgedrückt wird.

Der nächste Schritt in der Berechnung von d_k ist die Bestimmung der $\frac{4R_+^3\pi}{3}$ und $\frac{4R_-^3\pi}{3}$ Werte aus δ und den Radien r_+ und r_- der beiden Ionen. Dann werden die den $\frac{4R_+^3\pi}{3}$ Werten entsprechenden Werte der Integrale

$$\int_{r_+}^{R_+} d_+(R)\, 4\, R^2\pi dR$$

für K^+ aus Tabelle 4 durch Interpolation berechnet. Im weiteren ist nach Formel (23) zu verfahren.

Mit Hilfe dieses Berechnungsverfahrens haben die Verfasser die betreffenden Werte für die Ionen:

$Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ : Sr^{++}, Th^{++++}$; F^-, Cl^-, Br^- und J^- bei 25° bestimmt.* Diese Werte sind in den Tabellen 5—14 enthalten.

Die Tabellen enthalten auch die Erhöhung der Wasserdichte (in den Kugelschalen) gegenüber der Dichte des reinen Wassers bei derselben Temperatur ($d_k - d_0$ in Spalte 5). Werden die Werte $d_k - d_0$ als Funktion der Grenzkugelvolumina eingetragen, dann ergibt sich eine den in Abb. 5 dargestellten Kurven ähnliche treppenförmige Linie. Statt dieser Linien ist es jedoch zweck-

TABELLE 5

Mittlere Di chte des Wassers in den das Ion Li^+ umgebenden Kugelschalen als empirische Funktion des Volumens der Grenzkugeln. Temperatur 25°

δ	R	$\frac{4R^3\pi}{3}$	$\int_r^R d(R)4R^2\pi dR$	d_k	$d_k - d_o$
2,118	2,898	101,67447	108,54393	1,007645	0,010574
2,274	3,054	119,01433	126,01640	1,005487	0,008416
2,456	3,236	141,77203	148,89898	1,003595	0,006524
2,676	3,456	172,64835	179,88629	1,002041	0,004970
2,948	3,728	216,85639	224,18451	1,000873	0,003802
3,302	4,082	284,67282	292,06010	0,999335	0,002264
3,794	4,574	400,04094	408,04094	0,998065	0,000994
4,566	5,346	640,03620	646,88397	0,997490	0,000419
6,139	6,919	1387,25922	1392,23129		

* Für Th^{++++} gelten die Werte bei 18°.

TABELLE 6

Mittlere Dichte des Wassers in den das Ion Na^+ umgebenden Kugelschalen als empirische Funktion des Volumens der Grenzkugeln. Temperatur 25°

δ	R	$\frac{4R^3\pi}{3}$	$\int_r^R d(R)4R^2\pi dR$	d_k	$d_k - d_o$
2,124	3,104	125,15322	130,68762		
				1,016145	0,019074
2,258	3,238	142,07578	147,88343		
				1,012651	0,015580
2,410	3,390	163,00794	169,08045		
				1,010131	0,013060
2,584	3,564	189,53185	195,87306		
				1,006803	0,009732
2,788	3,768	224,09961	230,67602		
				1,004483	0,007412
3,034	4,014	270,76922	277,55483		
				1,002348	0,005277
3,338	4,318	337,15801	344,09950		
				1,000800	0,003730
3,733	4,713	438,29914	445,32148		
				0,999194	0,002123
4,282	5,262	609,96159	616,84515		
				0,998058	0,000987
5,141	6,121	960,71730	966,920		
				0,997831	0,000760
6,891	7,871	2042,34916	2046,204		

mässiger und übersichtlicher die die Treppenlinie am besten annähernden Kurven darzustellen (d. h. die Werte der Funktion $d = d\left(\frac{4\,R^3\pi}{3}\right)$ an Stelle der d_k-Werte).*

* Streng genommen sollten die treppenförmigen Linien durch aus Geraden bestehenden Kurven derart angenähert werden, dass folgende zwei Bedingungen erfüllt werden :
Erstens soll für jedes Intervall

$$\int_{R_{i+1}}^{R_i} d(R)\,4R^2\pi\,dR = d_k\left(\frac{4R_i\,\pi}{3} - \frac{4\,R_{i+1}^3\,\pi}{3}\right)$$

sein, und

zweitens soll die Länge der aus den Geraden bestehenden Kurven ein Minimum darstellen. (Die Treppenlinie ist nämlich auch eine aus Geraden bestehende Kurve, ist jedoch bei weitem nicht von minimaler Länge.)

Anstatt dieses verhältnismässig komplizierten Verfahrens wurden die Punkte der Abb. 7, 8 und 9 derart errechnet, dass die horizontalen und vertikalen Abschnitte der Treppenlinie in je zwei gleiche Teile geteilt wurden. Die so gewonnenen Punkte wurden dann durch Gerade verbunden. Die auf diese Art erhaltenen Kurven sind aus Abb. 7, 8 und 9 ersichtlich.

TABELLE 7

Mittlere Dichte des Wassers in den das Ion Rb^+ umgebenden Kugelschalen als empirische Funktion des Volumens der Grenzkugeln. Temperatur 25°

δ	R	$\frac{4R^3\pi}{3}$	$\int_r^R d(R)4R^2\pi dR$	d_k	$d_k - d_o$
2,072	3,562	189,30154	169,35078	1,010369	0,013298
2,327	3,817	232,96282	213,46478	1,007023	0,009952
2,443	3,933	254,92109	235,57730	1,005303	0,008232
2,570	4,060	280,32911	261,12004	1,003895	0,006824
2,709	4,199	310,07409	290,98089	1,003137	0,006066
2,862	4,352	345,35811	326,37559	1,001336	0,004265
3,034	4,524	387,82066	368,89493	1,000941	0,003870
3,228	4,718	439,91042	421,03676	1,000085	0,003014
3,451	4,941	505,24282	486,37169	0,999197	0,002126
3,712	5,202	589,54167	570,60292	0,998725	0,001654
4,024	5,514	702,38316	683,30000	0,998275	0,001204
4,412	5,902	860,95492	841,59844	0,997935	0,000864
4,914	6,404	1099,86889	1080,01896	0,997552	0,000481
5,611	7,101	1500,04040	1479,21141	0,997573	0,000502
6,705	8,195	2304,9920	2282,20984		

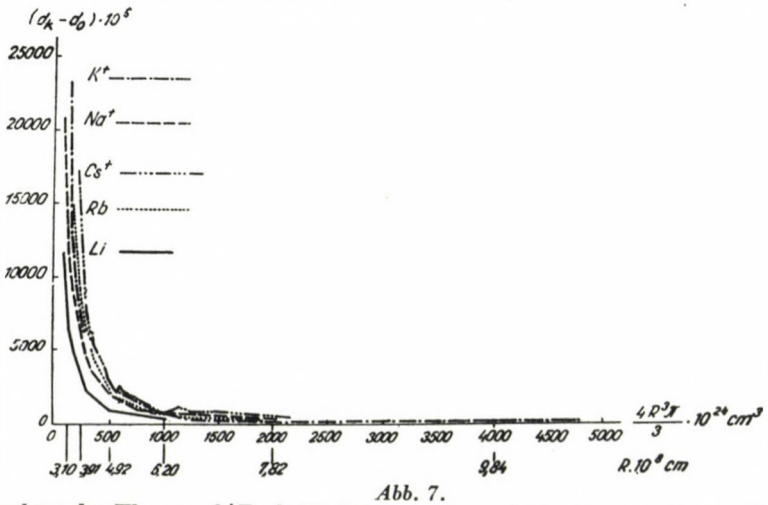


Abb. 7.

Dichtezunahme des Wassers als Funktion der vom Ionenmittelpunkt gerechneten Entfernung (bzw. des dieser entsprechenden Kugelvolumens) für die Alkalimetallionen bei 25°

TABELLE 8

Mittlere Dichte des Wassers in den das Ion Cs^+ umgebenden Kugelschalen als empirische Funktion des Volumens der Grenzkugeln. Temperatur 25°.

δ	R	$\frac{4R^3\pi}{3}$	$\int_r^R d(R)4R^2\pi dR$	d_k	$d_k - d_o$
2,157	3,807	231,15699	199,28819		
				1,010945	0,013874
2,403	4,053	278,85823	247,51146		
				1,003822	0,006751
2,692	4,342	342,85002	311,74784		
				1,003312	0,006241
2,819	4,469	374,96314	343,96731		
				1,001706	0,004635
2,966	4,616	411,99113	381,05849		
				1,001364	0,004293
3,122	4,772	455,31209	424,43856		
				1,000623	0,003552
3,295	4,945	506,58491	475,74332		
				0,999229	0 002158
3,488	5,138	568,23142	537,34229		
				0,999584	0,002513
3,677	5,327	643,98189	613,06124		
				0,999077	0,002006
3,957	5,607	738,10453	707,09696		
				0,998886	0,001815
4,249	5,899	859,73739	828,57009		
				0,997637	0,000566
4,597	6,247	1022,25950	990,70813		
				0,998101	0,001030
5,031	6,681	1250,11505	1218,13139		
				0,997818	0,000747
5,594	7,244	1592,56076	1559,83025		
				0,997683	0,000612
6,373	8,023	2164,6561	2130,59995		

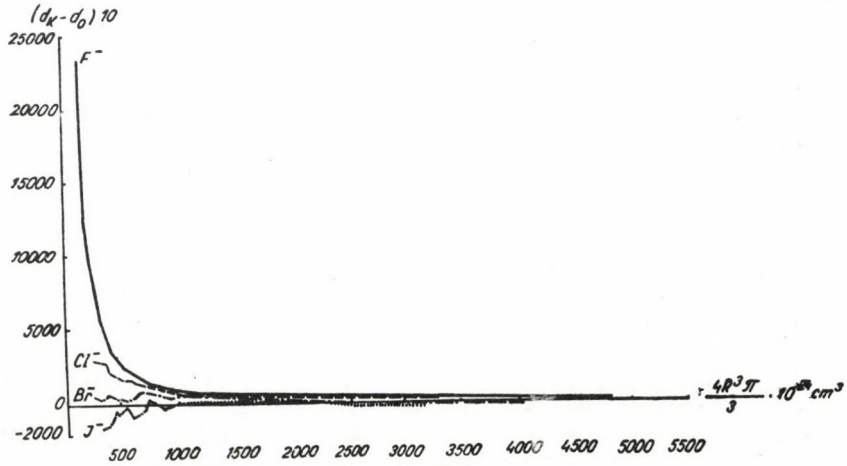


Abb. 8

Dichtezunahme des Wassers als Funktion der vom Ionenmittelpunkt gerechneten Entfernung (bzw. des dieser entsprechenden Kugelvolumens) für die Halogen-Ionen bei 25°

TABELLE 9

Mittlere Dichte des Wassers in den das Ion Sr^{++} umgebenden Kugelschalen als empirische Funktion des Volumens der Grenzkugeln. Temperatur 25°

δ	R	$\frac{4R^3\pi}{3}$	$\int_r^R d(R)4R^2\pi dR$	d_k	$d_k - d_o$
2,110	3,380	160,8276	194,31954		
				1,037608	0,040438
2,409	3,679	208,4806	243,76466		
				1,036662	0,039492
2,794	4,064	280,9820	318,92412		
				1,016489	0,019319
2,982	4,252	322,0122	360,63088		
				1,012574	0,015404
3,198	4,468	373,7642	413,03360		
				1,007666	0,010496
3,454	4,724	440,7791	480,56234		
				1,005033	0,007863
3,755	5,025	531,2435	571,48572		
				1,001036	0,003866
4,614	5,884	852,9139	893,48886		
				1,001352	0,004182
5,286	6,556	1179,9859	1221,00314		
				0,998086	0,000916
6,336	7,606	1843,3069	1883,05452		

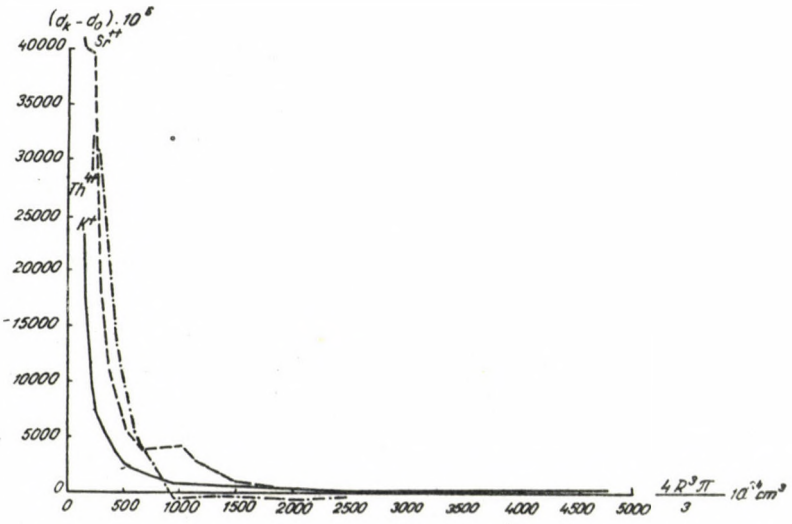


Abb. 9

Dichtezunahme des Wassers als Funktion der vom Ionenmittelpunkt gerechneten Entfernung (bzw. des dieser entsprechenden Kugelvolumens) für Metallionen verschiedener Wertigkeit bei 25° (für Th^{++++} bei 18°)

TABELLE 10

Mittlere Dichte des Wassers in den das Ion Th^{++++} umgebenden Kugelschalen als empirische Funktion des Volumens der Grenzkugeln. Temperatur 18°.

δ	R	$\frac{4R^3\pi}{3}$	$\int_r^R d(R)4R_2\pi dR$	d_k	$d_k - d_o$
2,609	3,709	213,64951	313,27131		
				1,027572	0,028950
2,751	3,851	239,21950	339,54700		
				1,030831	0,032209
2,907	4,007	269,28355	370,53783		
				1,030890	0,032268
3,077	4,177	305,29800	407,66488		
				1,025489	0,026867
3,267	4,367	348,96005	452,44075		
				1,020549	0,021927
3,482	4,582	402,91043	507,49934		
				1,013687	0,015065
3,728	4,828	471,20958	576,73305		
				1,009186	0,010564
4,014	5,114	560.21200	665,55363		
				1,004796	0,006174
4,357	5,457	680,40967	787,32805		
				1,001700	0,003078
4,779	5,879	851,20563	958,41445		
				0,998010	—0,000612
5,326	6,426	1111,27158	1217,96291		
				0,998289	—0,000333
6,083	7,183	1552,20312	1658,14039		

TABELLE 11

Mittlere Dichte des Wassers in den das Ion Cl^+ umgebenden Kugelschalen als empirische Funktion des Volumens der Grenzkugeln. Temperatur 25°.

δ	R	$\frac{4R^3\pi}{3}$	$\int_r^R d(R)4R^2\pi dR$	d_k	$d_k - d_o$
2,058	3,868	242,45126	201,15132		
				0,999918	0,002847
2,444	4,254	322,50161	281,19517		
				0,999832	0,002761
2,606	4,416	360,81298	319,50013		
				0,999672	0,002601
2,793	4,603	408,47546	367,12866		
				0,999183	0,002112
3,012	4,822	469,65375	428,27529		
				0,998677	0,001606
3,276	5,086	550,86373	509,37788		
				0,998575	0,001504
3,602	5,412	663,97723	622,33065		
				0,998304	0,001233
4,027	5,837	832,84272	790,90928		
				0,998007	0,000936
4,618	6,428	1112,23270	1069,74259		
				0,997674	0,000603
5,545	7,355	1666,61375	1622,83388		
				0,997141	0,000070
7,436	9,246	3310,76893	3262,29321		

TABELLE 12

Mittlere Dichte des Wassers in den das Ion Br^- umgebenden Kugelschalen als empirische Funktion des Volumens der Grenzkugeln. Temperatur 25°.

δ	R	$\frac{4R^3\pi}{3}$	$\int_r^R d(R)4R^2\pi dR$	d_k	$d_k - d_o$
2,047	4,007	269,37972	217,56796		
				0,997431	0,000360
2,301	4,261	323,96590	272,01391		
				0,997261	0,000190
2,417	4,377	351,11934	299,09296		
				0,997459	0,000388
2,543	4,503	382,34723	330,24151		
				0,997549	0,000478
2,681	4,641	418,66115	366,46641		
				0,997473	0,000402
2,834	4,794	461,41934	409,11658		
				0,997411	0,000340
3,005	4,965	512,53082	460,09576		
				0,997252	0,000181
3,198	5,158	574,74156	522,13549		
				0,997091	0,000020
3,419	5,380	652,15557	599,32429		
				0,997880	0,000809
3,679	5,639	751,20216	698,16094		
				0,997691	0,000620
3,991	5,951	882,56377	829,21969		
				0,997424	0,000353
4,376	6,336	1065,41380	1011,599		
				0,997658	0,000587
4,876	6.838	1337,88256	1283,430		
				0,997370	0,000299
5,570	7,530	1788,52214	1732,885		
				0,997087	0,000016
6,658	8,618	2681,31630	2623,078		
				0,997046	—0,000025
8,873	10,833	5324,50601	5258,458		

Abb. 7, 8 und 9 zeigen diese Kurven für die erwähnten Ionen. Die Kurven stellen d nicht als Funktion von R, sondern als Funktion von $\frac{4\,R^3\,\pi}{3}$ dar. Die Abscissenachse ist also eine $\frac{4\,R^3\,\pi}{3}$-Achse ; es sind jedoch in Abb. 7 auch einige R-Werte eingezeichnet.

Sollen aus diesen Kurven Folgerungen abgeleitet werden, dann ist mit äusserster Vorsicht zu verfahren, um die durch die gewissermassen willkürlichen und nur als Annäherung geltenden Voraussetzungen errichteten Schranken nicht zu überschreiten.

In erster Linie soll bemerkt werden, dass die grundlegende Vorstellung, laut welcher die Elektrolytlösung aus den Ionen und dem sie kugelsymmetrisch

TABELLE 13

Mittlere Dichte des Wassers in den das Ion J^- umgebenden Kugelschalen als empirische Funktion des Volumens der Grenzkugeln. Temperatur 25°.

δ	R	$\frac{4R^3\pi}{3}$	$\int_r^R d(R)4R^2\pi dR$	d_k	$d_k - d_o$
2,089	4,279	327,9058	258,08493	0,995345	—0,001726
2,333	4,523	387,5443	317,44580	0,995404	—0.001667
2,622	4,812	466,4310	395,96991	0,996415	—0,000656
2,753	4,943	505,5689	434,96750	0,996315	—0,000756
2,895	5,085	550,5082	479,74126	0,997004	—0,000067
3,051	5,241	602,7099	531,78654	0,996093	—0,000978
3,223	5,413	664,1218	592,95848	0,996338	—0,000733
3,415	5,605	737,4313	665,99948	0,997417	0,000346
3,633	5,823	826,6104	754,94821	0,996920	—0,000151
3,888	6,078	937,7612	865,75693	0,997050	—0,000021
4,174	6,364	1079,0393	1006,61820	0,997226	0,000155
4,528	6,718	1266,9191	1193,9770	0,997245	0,000174
4,954	7,144	1527,2305	1453,5707	0,997185	0,000114
5,514	7,704	1915,1694	1840,4175	0,997248	0,000177
6,292	8,482	2555,7055	2479,1909	0,996863	—0,000208
7,510	9,700	3822,0290	3741,5375		

umgebenden Wasser zusammengesetzt gedacht wird, der Wirklichkeit nur in dem Falle befriedigend nahe kommen kann, wenn es sich um nicht allzu konzentrierte Lösungen handelt. Diese Vorstellung trifft offensichtlich nicht für eine 65%-ige LiBr-Lösung zu, da sie pro 1000 g Wasser 21,4 Gramm-Mol LiBr enthält, also auf jedes Molekül H_2O beinahe je ein Ion entfällt. Dieser Fall muss daher auf Grund eines ganz anderen Modells behandelt werden. Die in den Tabellen und Abbildungen dargestellten Werte sind aber alle Funktionswerte, die aus Lösungsdichten berechnet wurden, deren konzentriertesten wenigstens 3 Moleküle H_2O pro Ion enthalten. Dies bezieht sich jedoch nur auf KF. Bei den übrigen Ionen enthält die zur Berechnung herangezogene konzentrierteste Lösung mindestens 6 Moleküle H_2O pro Ion.

Zweitens muss berücksichtigt werden, dass die Verteilungsmethode des Gesamtlösungsvolumens unter die einzelnen Ionenarten (Methode der

TABELLE 14

Mittlere Dichte des Wassers in den die Ionen K^+ und F^- umgebenden Kugelschalen als empirische Funktion des Volumens der Grenzkugeln. Temperatur 25°.

δ	R	$\frac{4R^3\pi}{3}$	$\int_r^R d(R) 4R^2\pi dR$	d_k	$d_k - d_o$
1,960	3,290	149,19734	137,33409	1,017786	0,020715
2,068	3,398	164,39279	152,79985	1,012737	0,015666
2,188	3,518	182,44040	171,07732	1,010351	0,013280
2,323	3,653	204,14845	193,01012	1,008992	0,011921
2,475	3,805	230,71638	219,81691	1,005717	0,008646
2,650	3,980	264,03310	253,32607	1,004130	0,007059
2,854	4,184	306,93794	296,40805	1,002754	0,005683
3,100	4,430	364,22513	353,85202	1,001581	0,004510
3,404	4,734	444,51943	434,27327	0,999781	0,002710
3,799	5,129	565,17754	554,90489	0,999029	0,001958
4,344	5,674	766,42041	755,95249	0,997944	0,000873
5,182	6,512	1169,3623	1158,0612	0,997570	0,000499
6,948	8,278	2378,6002	2364,3623	0,997244	0,000173
9,125	10,455	4797,9179	4777,0135		

gleichen Schichtdicken) eine vollkommen willkürliche ist. Ein einfacher (hier nicht angegebener) Rechenvorgang oder Probieren führt jedoch zur Überzeugung, dass das Variieren der Volumenverteilung (innerhalb nicht zu weiter Grenzen) keinen wesentlichen Einfluss auf die Gestalt der $d - \frac{4\,R^3\,\pi}{3}$ - Kurven hat.

Drittens beruht die Voraussetzung, dass die einzelnen Ionen eine von den übrigen Ionen unabhängige Wirkung auf die Wasserdichte ausüben, d. h. in anderen Worten, dass also die Elektrolytlösung aus den Ionen und dem zu ihnen gehörigen — und nach bestimmten Gesetzmässigkeiten komprimierten — Wasser additiv zusammengesetzt ist, auf einer Annahme, welche der Wirklichkeit nur angenähert entspricht.* Diese Annahme setzt weiterhin voraus, dass

* Es soll auch darauf hingewiesen werden, dass die herangezogene Berechnungsmethode bewirkt, dass an der Grenze der Wirkungssphären der beiden Ionenarten ein und desselben Elektrolyts eine sprungweise Änderung der Dichte des Wassers stattfinden muss, was jedoch mit der Wirklichkeit keineswegs in Einklang gebracht werden kann.

die Funktion $d = d\,(R)$ einer gewissen Ionenart unabhängig davon ist, im Verein mit welcher anderen Ionenart sie den Elektrolyten bildet. Dieser Annahme gemäss müsste also für jede Ionenart eine ein für allemal gültige, von der Wahl des anderen Ions unabhängige Funktion $d = d\,(R)$ bestehen. Abb. 10 ist ein Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme. Die Kurve stellt die Dichte des Wassers in der Umbegung des Ions Na^+ als Funktion von $\frac{4\,R^3\,\pi}{3}$ bei 25° graphisch dar. Diese Kurve wurde auf Grund der oben beschriebenen Methode mittels Formel (23) u. zw. aus den Dichtedaten der KF-, KCl und NaCl-Lösungen verschiedener Konzentrationen bestimmt. Dahingegen wurden die eingezeich-

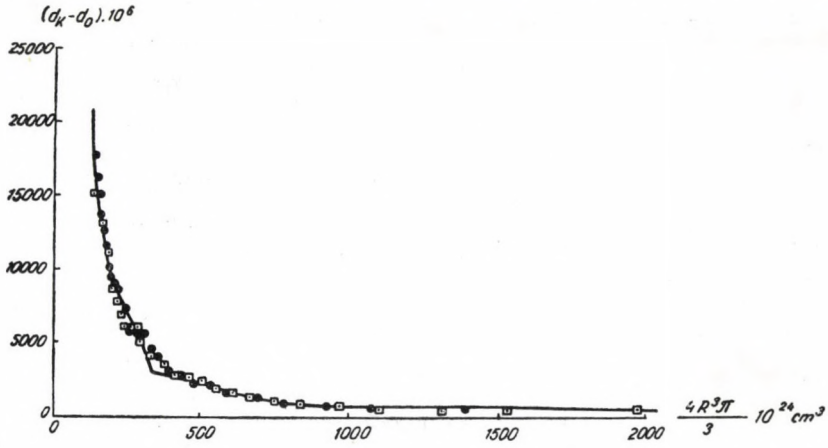


Abb. 10.
Dichtezunahme des Wassers in der Umgebung des Na^+ Ions als Funktion von $\frac{4\,R^3\,\pi}{3}$ bei 25°, auf drei unabhängigen Wegen berechnet.
Ausgezogene Linie: berechnet auf Grund der Dichten der Lösungen des KF, KCl und NaCl;
Punkte ●: berechnet auf Grund der Dichten der Lösungen des KF, KBr und Na Br;
Punkte ⊡: berechnet auf Grund der Dichten der Lösungen des KF, KJ und NaJ.

neten Punkte (● und ⊡) mit demselben Verfahren aus den Dichtewerten der KF-, KBr- und NaBr-Lösungen bzw. der KF-, KJ-,und NaJ-Lösungen verschiedener Konzentrationen, also auf weitere unabhängige Arten, ermittelt. Da sich, wie aus Abb. 10 ersichtlich, die drei Kurven decken, findet die durch die Verfasser vorausgesetzte Annahme volle Bestätigung. Es kann also als erwiesen betrachtet werden, dass wenigstens innerhalb der untersuchten Konzentrationsgrenzen, die Ionen eine von einander unabhängige wasserdichteerhöhende Wirkung ausüben.*

Viertens — und dies ist der wichtigste, zur Vorsicht mahnende Umstand — muss vor Augen gehalten werden, dass die Annahme, laut welcher die Funk-

* Dieser Satz stellt jedoch nicht die Behauptung auf (und setzt auch nicht als Folge voraus), dass die auf zwei (oder drei) unabhängigen Wegen ermittelten Werte der Funktion $d = d(R)$ der Wirklichkeit entsprechende gültige Werte sind.

tion d = d (R) für die beiden Ionen K^+ und F^- identisch sei, eine gänzlich willkürliche Annahme darstellt. Ein Vergleich des Verhaltens der Alkalimetallionen mit dem der Halogen-Ionen (Abb. 7 und 8) weist sogar auf die Unwahrscheinlichkeit dieser Annahme hin. Aus Formel (23) ist leicht zu ersehen ,dass ein Variieren der wasserdichteerhöhenden Wirkungen der Ionen K^+ und F^- untereinander eine Änderung der d-Kurven zur Folge hat.

Die vier oben erwähnten, zur Vorsicht mahnenden Umstände vor Augen haltend kann jedoch aus den Kurven der Abb. 7, 8 und 9 folgendes mit Sicherheit festgestellt werden :

1. Die wasserdichteerhöhende Wirkung der Ionen lässt sich (mi Ausnahme der grösseren negativen Ionen, wie Br^- und J^-) bis zur Grenze einer Kugel mit einem Radius von etwa 10—20 Å noch wahrnehmen ; innerhalb einer Kugel mit einem Radius von 5—6 Å ist jedoch die Wirkung schon recht beträchtlich.

2. Die Wirkung der positiven Ionen ist umso grösser, je höher die Wertigkeit. Die Untersuchungen erstreckten sich vorläufig noch nicht auf mehrwertige negative Ionen.

3. Die Wirkung der Alkalimetall-Ionen untereinander ist im grossen und ganzen gleich : lediglich beim Ion Li^+ zeigt sich eine etwas geringere Wirkung, wenn die zu gleichen $\frac{4\ R^3\ \pi}{3}$ - Werten gehörigen d-Werte verglichen werden*.

4. Die Wirkung der Halogenionen nimmt bei wachsendem Ionenradius stark ab, so dass (bei $\frac{4\ R^3\ \pi}{3}$ - Werten, für welche die Berechnungen ausgeführt werden konnten) in der Umgebung von Br^- und J^- überhaupt keine wasserdichteerhöhende Wirkung aufzutreten scheint. Die Feststellung, dass die Wirkung der Halogenionen mit wachsendem Ionenradius stark abnimmt, ist vollkommen unabhängig davon, wie diese Wirkung unter den Ionen K^+ und F^- verteilt wird. Dahingegen hat die Behauptung, dass sich in der Umgebung von Br^- und I^- keine Wirkung mehr wahrnehmen lässt, keine absolute Gültigkeit, sondern stellt eine Funktion dieser Verteilung dar.

* Es wäre jedoch falsch zu gleichen R-Werten gehörende d-Werte untereinander zu vergleichen, da bei solchen Werten δ (also der Abstand von der »Grenze« des Ions) für die Ionen mit unterschiedlichem Radius verschieden ist. Ist z. B. $\frac{4\ R^3\pi}{3} = 150$ Å^3, dann ist R=3,296 Å—E also δ Na=2,316 Å—E, dagegen δLi=2,516 Å—E.

ZUSAMMENFASSUNG

Die beim Auflösen der Elektrolyte in Wasser zu beobachtenden Volumenveränderungen untersuchend, stellten die Verfasser fest, dass die Ionen die Dichte des Wassers in ihrer Umgebung vergrössern. Die Verfasser leiteten eine Formel ab, mit deren Hilfe die Dichte des Wassers als empirische Funktion der vom Ionenmittelpunkt gemessenen Entfernung aus den Dichten der Lösungen verschiedener Konzentration berechnet werden kann. Die Werte dieser Funktionen wurden (im Falle von Lösungen mit einer Temperatur von 25°) für folgende Ionen ermittelt: Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+; Sr^{++}, Th^{++++}; F^-, Cl^-, Br^-, I^-. Es hat sich herausgestellt, *a)* dass die positiven Ionen umso grössere wasserdichteerhöhende Wirkung besitzen, je höher ihre Wertigkeit; *b)* dass sich die Wirkung der Alkalimetall-Ionen nur recht wenig voneinander unterscheidet. Die Wirkung der Ionen Na^+ und K^+ ist bisher zur Grenze einer Kugel vom Radius R=20 Å wahrnehmbar. Bei einem Radius von R=5—6 Å macht sie sich jedoch schon ganz beträchtlich bemerkbar.

LITERATUR

1. Als eine zusammenfassende Darstellung siehe z. B. *H. S. Harned* and *B. B. Owen:* The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions. 2nd ed. (Reinhold Publishing Co., New York) 1950. Ss. 250—280., 409., 595—599. und 603—609. Hier befindet sich eine komplette Zusammenstellung der bezüglichen Literatur.

2. *P. Drude* und *W. Nernst:* Zeitschrift für physikalische Chemie 15, 179 (1894). Ferner: *G. Tammann:* Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen. (Voss, Leipzig). 1907.

3. Siehe z. B. *Landolt—Börnstein:* Physikalisch-Chemische Tabellen. Erg.-Bd. II. 68—69.

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ НА ПЛОТНОСТЬ ВОДЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Ш. Лендел, Э. Зэлд, Д. Добош и М. Дэри

(Институт электрохимической промышленности Университета химической промышленности г. Веспрем и институт электрохимии Политехнического университета, Будапешт.)

Поступило: 3. июля, 1952.

Резюме

Изменение объема, происходящее при растворении электролитов в воде, являлось предметом ряда экспериментальных и теоретических исследований.

Авторы в своих исследованиях основывались на предположении П. Друде и В. Нернста, согласно которому ионы в окружающей их среде уплотняют вокруг себя молекулы воды и таким образом плотность воды тем выше, чем меньше расстояние ее молекул от иона. Следовательно, плотность воды является функцией расстояния между молекулой и ионом.

Авторы привели выведение формулы, при помощи которой из плотности растворов различной концентрации отдельных электролитов можно вычислить величину плотности воды, как функцию расстояния между молекулой воды и ионом. При помощи выведенной формулы высчитали величину этой функции в окружности нескольких атомных ионов при температуре 25° С. Расчеты проведены для следующих ионов:

Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Sr^{++}, Th^{++++}, F^-, Cl^-, Br^-, J^-,

Исследования показали, что для ряда ионов повышающее плотность воды действие распространяется на довольно большой по сравнению с размером иона шар (радиус шара 10—20Å). Затем установлено следующее:

а) Повышающее плотность воды действие положительных ионов растет по мере увеличения валентности;

б) Действие ионов щелочных металлов отличается друг от друга только незначительно:

в) В противовес этому, действие галогенных ионов значительно уменьшается по мере увелечения радиуса иона, и таким образом, в окружности ионов Br^- и J^- не наблюдаюсь действия, повышающего плотность воды;

г) Соответствие кривых иона Na^+, полученных тремя различными методами, подтверждает то предположение, что повышающее плотность воды действие ионов почти независимо друг от друга и что общее действие электролита складывается аддитивно из суммы действий его ионов.

По мнению авторов, изменение (сжатие или расширение) объема, происходящее при растворении электролитов, представляет собой суперпозицию двух действий, а именно:

1. Изменение пространственной потребности ионов в растворе (независимо от концентрации) по сравнению с объемом ионной решетки твердых тел;

2. Сжатие воды под влиянием ионов.

THE EFFECT OF IONS ON THE DENSITY OF WATER IN AQUEOUS SOLUTIONS OF ELECTROLYTES

S. LENGYEL, E. ZÖLD, D. DOBOS and M. DÉRI

(Institute of Electrochemical Industries, University of Chemical Industry, Veszprém, and Institute of Electrochemistry, Technical University, Budapest)

Received: July 3, 1952

SUMMARY

Numerous experimental and theoretical studies have dealt with the change of volume taking place when electrolytes are dissolved in water.

The authors accepted as the basis of their examinations the hypothesis of *P. Drude* and *W. Nernst* according to which the ions accumulate water molecules in their proximity and thus the density of water is the greater the smaller the distance from the ion, i. e. water density is a function of the distance from the ion.

The authors derived a formula suitable for computing from the densities in electrolyte solutions of various concentration the values of water density as a function of the distance from the ion. The values of this function in the vicinity of the following atomic ions, at 25° C, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Sr^{2+}, Th^{4+}, F^-, Cl^-, Br^-, I^- were computed with the aid of this formula.

These investigations proved that in the case of a number of ions the ion effect increasing water density extends within a sphere with a radius relatively long (10 to 20 Å) compared with the dimensions of the ion.

Further, it has been established

a) that the effect of positive ions to increase water density intensifies with increasing valencies;

b) that only slight differences exist in the effects of ions of alkali metals;

c) that the correspondence to each other of three curves computed for Na ions by independent methods confirms the assumption that ions possess the effect to increase water density approximately free from dependence on each other, and that the total effect of an electrolyte is composed of the effects of all its ions.

The authors consider the change of volume (contraction or dilatation) taking place when electrolytes are dissolved, to be the superposition of two different effects: 1. of the change of the area requirement of the ions in the solution (independently of the concentration) in relation to the volume of the ion lattice of the solid substance, 2. of the contraction of water due to the effect of ions.

Sándor *Lengyel*, Veszprém, Vegyipari Egyetem.

ÜBER DEN BAU OPTISCH AKTIVER SCHWEFELVERBINDUNGEN

Á. KUCSMAN

(Organ.-chem. Institut der L. Eötvös-Universität, Budapest)

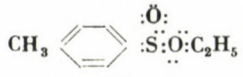
Eingegangen: am 13. Juli 1952

Die Ansichten, ob die in der klassischen Schreibweise als Doppelbindung bezeichnete S,O-Verkettung als semipolare Bindung oder als kovalente Doppelbindung zu bewerten sei, sind in dem Schrifttum auseinandergehend. Das Oktettprinzip, oder vielmehr die Übertragung dieses Prinzips auf die Schwefelverbindungen, schien eine semipolare Natur der S,O-Bindung zu befürworten, wofür einzelne physikalische Konstanten, z. B. Dipol- [1] und Parachor- [2] Werte angeführt werden. Die über die Atomabstände in S,O-Bindungen neuerlich bekanntgewordenen Angaben [3, 4, 5] lassen jedoch die kovalente Doppelbindungsnatur solcher Bindungen wieder in ernsthafte Erwägung ziehen [6].

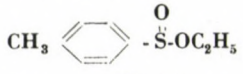
Dieser Entwicklung wird in der organisch-chemischen Fachliteratur, besonders in Monographien und Lehrbüchern, noch wenig Beachtung geschenkt, und es ist gebräuchlich die S.O-Bindung als Lehrbeispiel der semipolaren Bindung anzuführen. Neben Dipol- und Parachorwerten wird hierbei vor allem die Existenz optisch aktiver Schwefelverbindungen, z. B. Sulfinsäureester und gemischter Sulfoxyde als Beweis vorgebracht. Die optische Aktivität wird als nur mit semipolarer S,O-Bindung verständlich angeführt, die daher geradezu beweisen soll, dass diese Bindungen der gesagten Natur sind.*

* Beispiele: *P. Karrer*, Lehrbuch der Organischen Chemie, 10/11 Aufl. (G. Thieme, Leipzig, 1950), S. 337, schreibt bezüglich der Struktur und optischen Aktivität gemischter Sulfoxyde: »Es liegt der bemerkenswerte Fall vor, dass die beiden Valenzen des gebundenen Sauerstoffs ungleichwertig (polar und nicht polar) sind; man spricht in solchem Falle von semipolaren Bindungen«.

H. Gilman, Organic Chemistry, 2. Aufl. (John Wiley and Sons, New York, 1947), gibt in Bd. 1, S. 421 über die Zerlegung einiger Sulfinsäureester in optisch aktive Komponenten folgendes an: »The *only* structure capable of explaining the optical activity of these esters is that shown in Fig. 97, which must replace the old formula shown in Fig. 98«.



»*Fig. 97*«



»*Fig. 98*«

E. Müller, Neuere Anschauungen der Organischen Chemie (J. Springer, Berlin, 1940) schreibt an S. 85 über die semipolare Bindung in den Sulfoxyden: »Hier sind die Bindungen zwischen S und O ebenfalls semipolar. Aus der Existenz optisch aktiver Sulfoniumverbindungen... wird man folgern können, dass auch optisch aktive Sulfoxyde zugänglich sind ... Nach der klassischen (Valenzlehre) wäre eine solche Spaltung unverständlich«.

Es ist jedoch nicht uninteressant diese Betrachtungsweise näher zu untersuchen.

*

Es ist bekanntlich zuerst *Phillips* (1925) gelungen Sulfinsäureester in optisch aktive Komponenten zu zerlegen [7], wogegen optisch aktive Sulfonium-Verbindungen bereits früher bekannt waren [8]. Dieses Verhalten der Sulfinsäureester hielt *Phillips* mit der klassischen Schreibweise für schwerlich vereinbar (»difficult to reconcile«) und so schlug er vor (»it will be suggested«) diese Verbindungen eher nach dem von *Kossel*, *Lewis*, *Lowry* u. a. m. eingeführten Oktettprinzip, bzw. mit den auf diesem Prinzip fussenden Elektronenformeln zu formulieren, die der optischen Aktivität der genannten Verbindungen von vornherein besser Rechnung tragen (are . . . »more in agreement with the new results«). Die von *Sugden* [2] an Sulfinsäureestern vorgenommenen Parachormessungen bzw. Rechnungen verliehen der Auffassung eine starke Stütze, dass die S,O-Verkettung in diesen Verbindungen nicht S = O, sondern S → O ist.

Bestrebt die Bedingungen der Asymmetrie eines in chemischer Bindung befindlichen Schwefelatoms festzulegen, kommt *Phillips* — gestützt durch die Ergebnisse der Parachorbestimmungen — zu der Folgerung, dass ein »terkovalentes« Atom dann asymmetrisch wird, wenn es mit drei verschiedenartigen Substituenten verbunden gleichzeitig eine positive Ladung trägt. Dann würde sich ein solches Atom an der Spitze eines Tetraeders befinden, wo die drei Substituenten die verbleibenden drei Spitzen einnehmen würden. Die Sulfinsäureester schienen diese Bedingungen zu erfüllen: nach *Phillips* ist in diesen Verbindungen ein positiv geladenes S-atom durch kovalente einfache Bindungen mit drei verschiedenen Liganden verbunden. Dadurch liess sich die optische Aktivität der Sulfinsäureester deuten. Da nun die analoge neue Formulierung der gemischten Sulfoxyde und Sulfinylimine die optische Isomerie dieser Verbindungen voraussagen liess und diese Isomerie hier in der Tat experimentell bewiesen werden konnte [9], glaubten *Phillips* und Mitarbeiter ihre Versuchsergebnisse schon als einen, von den Parachormessungen unabhängigen experimentellen Beweis für die semipolare Natur der S,O-Bindung annehmen zu dürfen (» . . . independent experimental evidence for the existence of semipolar double bonds«).

Es bleibt jedoch zu untersuchen ob die optische Isomerie der Sulfinsäureester, der gemischten Sulfoxyde und der Sulfinylimine mit einer kovalenten Doppelbindungs-Verkettung des Schwefels und Sauerstoffs tatsächlich unvereinbar sein soll. Denn die semipolare Art der S,O-Bindung wird nur in diesem Falle eine notwendige, von den Parachormessungen unabhängige Folgerung.

Phillips verwirft die formale Möglichkeit einer S = O-Bindung auf Grund folgender Überlegungen:

a) Eine kovalente S,O-Doppelbildung würde am Schwefel die Heranbildung eines Elektronendecetts voraussetzen [10]; dies wäre jedoch mit dem Oktettprinzip unvereinbar.

Dies ist heutzutage nicht mehr ein zwingendes Argument, denn das Oktettprinzip kann auf das Schwefelatom — wie auch auf andere Elemente der höheren Perioden — schon ohnehin nicht ohne weiteres ausgedehnt werden. Man kennt das Hexafluorid des Schwefels, in welchem sechs untereinander völlig gleichwertige Fluoratome mit dem Schwefel (also unter Dodecettbildung) verbunden sind. Damit wird der obige Einwand hinfällig. Ist jedoch am Schwefelatom eine die Zahl 8 überschreitende Gruppierung der Valenzelektronen, z. B. eine Decettbildung möglich, so darf die Möglichkeit einer vierfach kovalenten Verkettung des Schwefelatoms — etwa nach der Art RR'S = O — nicht ausser Acht gelassen werden. — Da nun *Phillips* die Möglichkeit einer kovalenten Doppelbildung bei der Bewertung seiner Versuchsbefunde zu berücksichtigen garnicht versucht zu haben schien, sind seine Folgerungen nicht überzeugend.

b) Die Gegenwart einer kovalenten S,O-Doppelbindung würde den Molekülbau symmetrisieren und die optische Aktivität der genannten Verbindungen nicht mehr begründen lassen.*

Dieser Einwand wird jedoch nur dann seine Gültigkeit bewahren, wenn das vierwertige Schwefelatom und das vierwertige Kohlenstoffatom in ihren Verbindungen ganz gleicherweise gebunden wären.**

In diesem Falle könnte man bei den gemischten Sulfoxyden optische Aktivität ebensowenig erwarten, wie z. B. bei gemischten Ketonen.

Es fragt sich jedoch, ob der vier Valenzelektronen enthaltende Kohlenstoff und der sechs solche Elektronen enthaltende Schwefel in ihren Bindungen wirklich die gleiche, d. i. tetraedrische, Valenzorientierung annehmen? Die Raumstruktur der sonst analog zusammengesetzten Verbindungen des Kohlen-

* Dies wird von *Phillips* und Mitarbeitern nicht ausdrücklich ausgesprochen, doch es folgt aus ihrem Gedankengang. — Dieselbe Vorstellung lässt sich folgenden Zitaten entnehmen:
H. Gilman (1. c.) schreibt an S. 421 über die Formulierung der Sulfinsäureester: »It is clear, that in Fig. 97 (siehe Fussnote 1.) the sulfur is asymmetric, whereas in Fig. 98 no asymmetry is indicated«.
W. Palmer [6] S. 34: »The activity of the sulphoxides ... is of particular interest, since the bond diagrams shown above, if derived from a quadrivalent element, would make all the atoms coplanar«.

** Die Auffassung, dass beim vierwertigen S-atom ganz so wie beim C-atom eine tetraedrische Valenzverteilung bestehen soll, äussert sich z. B. darin, dass *Phillips* bei der Deutung der optischen Isomerie der Sulfinsäureester das einsame Elektronenpaar als vierten Substituenten betrachtete. Aus ähnlichen Gründen wurde auch bei Verbindungen anderer Elemente (N, P, Se, Te, usw.), an deren Aufbau drei verschiedene Substituenten und ein einsames Elektronenpaar beteiligt sind, die optische Isomerie derart gedeutet, dass mit dem Bau asymmetrischer Kohlenstoffverbindungen in vollem Einklang, auch bei diesen Verbindungen eine tetraedrische Valenzverteilung anzunehmen ist, undzwar so, dass die vier Tetraederecken durch die drei Substituenten und das einsame Elektronenpaar besetzt sind. Vgl. *Gilman* (1. c.) S. 401: »In fact, it is the existence of optical isomers of the compounds of these elements which has led to the conclusion that their valencies are tetrahedrally distributed. Such elements are: Si, N, S, Se, Te, Sn, Ge, P, As, B, Be, Cu, Zn, Pt, Pd«.

stoffs und Schwefels sind nach physikalischen Messungen durchaus verschieden. So ist z. B. das Molekül des CO_2 linear, jenes des SO_2 gewinkelt. Für $COCl_2$ ergab sich aus den Messungen planarer, für $SOCl_2$ pyramidaler Bau. Das Carbonat-Ion erwies sich als planar, das Sulfit-Ion dagegen pyramidal [4]. Aus diesen Ergebnissen ergibt sich, dass die C,O- und S,O-Bindungen sich nicht so sehr in ihrem Charakter, als vielmehr in der Bindungsweise des C- und des S-Atoms unterscheiden. Es wäre naheliegend die Unterschiede in der Valenzorientierung durch Vergleich der Verbindungstypen CX_4 und SX_4 zu ermitteln. Leider sind nach SX_4 gebaute Verbindungen wegen ihrer — an sich schon bezeichnenden — Unbeständigkeit einem solchen Vergleich nicht zugänglich, doch TeX_4-Verbindungen konnten vermessen werden und es zeigte sich, dass z. B. $TeCl_4$ nicht tetraedrisch sondern pyramidal gebaut ist [11]. Auch $Se(C_6H_5)_2Cl_2$ und $Se(C_6H_5)_2Br_2$ zeigen pyramidalen Bau [12].

Es scheint hier die von Herrn *Dr. T. Millner* vertretene Auffassung, für deren Mitteilung ich Herrn *Dr. Millner* meinen besonderen Dank aussprechen möchte, die Sachlage dahin zu klären, dass das Schwefelatom auch in der S^{IV}-Funktion die oktaedrische Valenzorientierung der S^{VI}-Funktion beibehält. Es soll damit besagt werden, dass sich die sechs Valenzelektrone des Schwefelatoms in deren S^{IV}-Funktion anscheinend in genau denselben sechs Hybridorbitalen befinden wie in der S^{VI}-Funktion, mit dem alleinigen Unterschied dass in der S^{IV}-Funktion zwei Elektrone an kovalenten Bindungen nicht betätigt sind. Diese zwei Elektrone sollen — unter Voraussetzung einer Wechselwirkung aller Elektronen der Hybridorbitalgruppe — in dieser Funktion nur zur Stärkung der übrigen vier Elektronenbindungen beitragen. Für eine solche Verstärkungstätigkeit an kovalenten Bindungen nicht betätigter Elektrone sei die besondere Stabilität der Carbidione $[C \equiv C]^{2-}$, verglichen mit der zur Genüge bekannten Labilität der Acetylenide $X : C \equiv C : X$, als besonders überzeugendes Beispiel angeführt.

*

Auf Grund der oben angeführten Betrachtungen kann nun die Möglichkeit unsymmetrisch gebauter, nicht-planarer Raumgebilde bei solchen Schwefelverbindungen aus prinzipiellen Gründen nicht ausgeschlossen werden, in denen das S-Atom zwei verschiedene Substituenten mit je einer kovalenten einfachen Bindung und ein O-Atom mit einer kovalenten Doppelbildung bindet.

Ohne die Leistungsfähigkeit der klassischen Raummodelle zu überschätzen, bleibt es doch bezeichnend, dass — ausgehend von der Valenzorientierung, die bei Schwefelverbindungen in der Tat feststellbar war — mit Hilfe solcher Modelle für Verbindungen vom Typ $RR'S = O$ zwei enantiomorphe Raumstrukturen sich konstruieren lassen. Man könnte z. B. aus der oktaedrischen Valenzorientierung des sechswertigen Schwefels ausgehen, die sich aus der experimentell erwiesenen Raumstruktur des Schwefelhexafluorids ergibt [13].

Doppelbindungen würden dann in der Richtung der Halbierungslinie n der Oktaederachsen liegen (punktierte Linien in der Abb. 1). Aus dieser Vorstellung ergibt sich z. B. für SO_3 eine planare Struktur mit Valenzwinkeln von 120°, wie sich dies auch durch experimentelle Messungen zeigen liess. Am vierwertigen

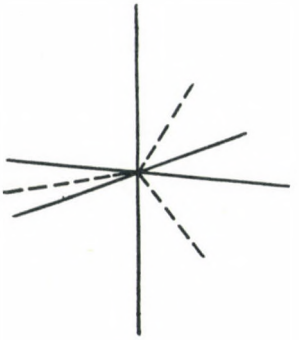


Abb. 1

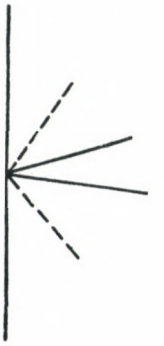


Abb. 2

Schwefel ergibt sich die Valenzorientierung durch Ausfall zweier benachbarter Richtungen der Oktaedersymmetrie [14], wodurch eine pyramidale Valenzorientierung entstehen würde (Abb. 2). Dieselbe liess sich wie schon erwähnt an gewissen Se- und Te-Verbindungen tatsächlich nachweisen. So müsste sich pann für SO_2 ein Molekül mit einer 120° betragenden Winkelung ergeben, und dies ist tatsächlich die in diesem Falle ermittelte Molekülstruktur. Wollte

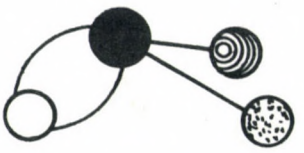


Abb. 3

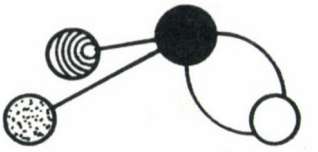


Abb. 4

man also bei dem Verbindungstyp RR'S = O an der formalen Möglichkeit einer kovalenten Doppelbindung zwischen dem Schwefel und dem Sauerstoff festhalten, so würde man damit mit der optischen Isomerie solcher Verbindungen durchaus nicht in Gegensatz geraten, denn durch obige Reduktion der oktaedrischen Valenzorientierung des Schwefelatoms können ohne weiteres zwei pyramidale enantiomorphe Raumstrukturen für solche Verbindungen aufgebaut werden (siehe Abb. 3 und 4).

Nimmt man wiederum bei dem vierwertigen Schwefel die höchstsymmetrische Richtungsverteilung der vier kovalenten Bindungen *und* des einsamen (als »fünfter Substituent« fungierenden) Elektronpaars an — die also einer Decettstruktur entsprechen würde — so ergibt sich eine trigonal bipyramidale

Valenzrichtungsverteilung (siehe Abb. 5), die z. B. beim $TeCl_4$ experimentell erwiesen ist [11]. Auch aus einer solchen Verteilung können für Verbindungen RR′S = O zwei asymmetrische (enantiomorphe) pyramidale Raumstrukturen abgeleitet werden. Es ist leicht einzusehen, dass bei Zuteilung einer äquatorialen Lage dem einsamen Elektronpaar* und einer Lage der Doppelbindungsrichtung an der Halbierungslinie einer äquatorialen und einer polaren Achse, die zu konstruierenden Modelle tatsächlich pyramidal und bei der Verschieden-

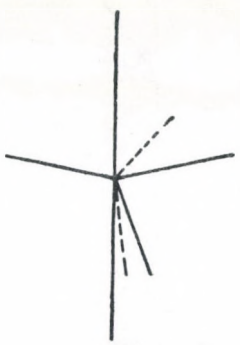


Abb. 5

Abb. 6

heit des R und R′ gleichzeitig unsymmetrisch sind (Abb. 7 und 8). In Abb. 5 und 6 ist die Richtung der Doppelbindung mit punktierter Linie angegeben, während die die Lage des einsamen Elektronpaars angebende Linie der besseren Übersicht halber in Abb. 6 weggelassen wurde. Würde man dem einsamen Elektronpaar eine polare Richtung zuweisen, so könnten die experimentell ermittelten Valenzwinkel noch besser angenähert werden.

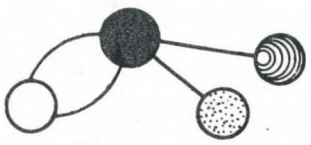


Abb. 7

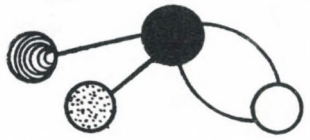


Abb. 8

Es ist allerdings zuzugeben, dass die an den obigen Modellen ausmessbaren Valenzwinkel mit den experimentell vermessenen Winkeln nicht ganz übereinstimmen. Die Modelle zeigen daher nur soviel, dass die RR′SO-Verbindungen pyramidalen Bau aufweisen, und es ist dieser unsymmetrische Bau, der zur optischen Aktivität Anlass geben kann.

Es lässt sich also zusammenfassend feststellen, dass die optische Isomerie gewisser Schwefelverbindungen den unsymmetrischen Bau dieser Verbindungen

* Vgl. die Raumstruktur des $TeCl_4$ [11].

beweist, weiterhin gleichzeitig auch die pyramidale Valenzverteilung des Schwefelatoms andeutet. Die früher auf Grund der beobachteten optischen Aktivität der RR SO-Verbindungen als fast selbstverständlich erachtete semipolare Natur der S,O-Bindungen dieser Verbindungen beruht aber nicht mehr auf gesichertem Boden, denn die unbeschränkte Gültigkeit des Oktettprinzips ist im Falle des Schwefels durchaus bestreitbar, wie auch die Analogie des Schwefels und Kohlenstoffs bezüglich der Valenzrichtungsverteilung durch keine experimentellen Angaben gesichert ist. Die optische Isomerie der genannten Schwefelverbindungen lässt sich ausserdem auch mit Hilfe solcher Formulierungen begründen, die der Verkettung des Schwefels und Sauerstoffs kovalente Doppelbindungsnatur zuschreiben.

Die endgültige Klärung der Natur der S,O-Bindungen in den genannten Verbindungen bleibt allerdings zukünftigen physikalischen Messungen, vor allem Atomabstandsmessungen, vorbehalten. Solche Messungen wurden bisher nur an solchen Verbindungen bekannt, in welchen die klassische Schreibweise S,O-Doppelbindungen annahm. Der Abstand der S,O-Bindungen ist jedoch in solchen Verbindungen nach bisherigen Erfahrungen um ein Beträchtliches kürzer (1,45 Å), als der für die S,O-Einfachbindung berechnete (1,77 Å) [14]. Es ist gerade diese Unstimmigkeit, die die Möglichkeit der heutzutage zumeist verworfenen Doppelbindungsnatur solcher S,O-Bindungen wieder aufgeworfen hat.

Die Doppelbindungsnatur der 1,45 Å Atomabstand aufweisenden S,O-Bindung würde sich vielleicht erweisen, wenn es gelänge an solchen Verbindungen, in welchen man zwischen dem Schwefel und Sauerstoff notwendigerweise Einfachbindung annimmt, tatsächlich den für die S,O-Einfachbindung berechneten Abstand auszumessen. Solche Verbindungen wären die sonst nicht bequem zu handhabenden Sulfensäureanhydride R·S—O—S·R, Sulfensäureester R·S—OR, usw.

Dem Direktor des Instituts, Herrn. Prof. *Dr. V. Bruckner* sowie Herrn. Prof. *Dr. A. Müller* spreche ich für die, dieses Thema betreffenden wertvollen Diskussionen meinen Dank aus.

ZUSAMMENFASSUNG

Die S,O-Verkettung der Verbindungstypen RR'SO, RR'SO_2, usw. wird auf Grund von Dipol- und Parachormessungen, ferner der in geeigneten Fällen feststellbaren optischen Isomerie, als semipolare S,O— Bindung angesehen. Man beruft sich in der Formulierung auf das Oktettprinzip und die modellmässige Raumstruktur.

Überlegungen führen dazu, dass das Oktettprinzip oder die modellmässige Valenzverteilung auf S,O-Bindungen nicht im bei der C,O-Bindungsbewertung üblichen Sinne angewendet werden darf. Es lassen sich unter geeigneten Voraussetzungen auch Modelle konstruieren, die die genannte optische Isomerie, bzw. die Asymmetrie der entsprechenden Schwefelverbindungen auch bei einer kovalenten Doppelbindungsnatur der S,O-Verkettung verständlich machen. Bisher vorliegende Atomabstandsmessungen lassen die semipolare Natur der genannten S,O-Bindungen ebenfalls bezweifeln. Es wäre erwünscht an geeigneten Schwefelverbindungen den Abstand der kovalenten S,O-Einzelbindung, der bisher nur indirekt berechnet wurde, zu vermessen.

LITERATUR

1. *A. F. Wells :* Structural Inorganic Chemistry (Oxford). 2. Aufl., 1950. 335.
2. *H. Phillips :* J. Chem. Soc. **127,** 2556 (1925).
3. *P. C. Cross* und *L. O. Brockway :* J. Chem. Phys. **3,** 821 (1935).
4. *K. J. Palmer :* J. Am. Chem. Soc. **60,** 2360 (1938).
5. *A. F. Wells :* l. c. 334, 335.
6. *W. G. Palmer :* Valency classical and modern (Cambridge). 1945, 84, 85.
7. *H. Phillips :* J. Chem. Soc. **127,** 2552 (1925).
8. *J. Pope :* J. Chem. Soc. **77,** 1072 (1900).
9. *J. Kenyon, H. Phillips* und *Mitarbeiter :* J. Chem. Soc. **1926,** 2079 ; **1927,** 188 ; **1928.** 3000.
10. *P. W. B. Harrison, J. Kenyon* und *H. Phillips :* J. Chem. Soc. **1926,** 2079.
11. *D. P. Stevenson* und *V. Schomaker :* J. Am. Chem. Soc. **62,** 1267 (1940).
12. *G. Hamburger* und *J. D. Mc. Cullough :* J. Am. Chem. Soc. **63,** 803 (1941).
13. *H. Braune* und *S. Knoke :* Z. phys. Chem. **21,** 297 (1933 B).
14. *W. G. Palmer :* l. c. 86.

О СТРУКТУРЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А. Кучман

(Институт органической химии при Университете имени Этвеш Лоранда, Будапешт.)

Поступило : 13. VII. 1952.

Резюме

Характер связи S, O, обозначаемый в классических структурных формулах в качестве двойной связи, в настоящее время представляет собой предмет дискуссии. Нет общепринятого мнения на счет того, является-ли эта связь семиполярной или же ковалентной двойной связью. Первое положение кажется подтвержденным измерениями расстояний между связями, последнее же — измерениями липольного момента и парахорными измерениями. В новейшей литературе по органической химии — особенно в сводках и учебниках (Джильмен, Каррер, Е. Мюллер) — при формулировании четырех- и шестивалентных сернистых соединений, указаннаяс вязь трактуется исключительно как семиполярная связь. Доказательством в пользу семиполярного характера этой связи считают кроме данных упомянутых физических измерений и наличие оптически активных форм отдельных сероорганических соединений (например смешанные сульфоокиси). Строение этих сернистых соединений безусловно асимметрическое, повидимому пирамидальное. Однако, предположения о семиполярном характере связи S, O в настоящее время уже необоснованы надлежащим образом, так как при этом исходили или из признания безусловной применимости к сернистым соединениям т. н. октетного принципа, или же из признания аналогичной углероду тетраэдровой ориентации валентностей серы. Октетный принцип, однако, необязательно применим к сернистым соединениым, а кроме этого, аналогия ориентации валентностей между углеродом и серой экспериментальными данными недоказана. Оптическую активность и асимметрическое строение упомянутых сернистых соединений можно рассматривать и исходя из формул, показывающих ковалентную двойную связь S, O. Энантиоморфные пространственные структуры можно вывести и при помощи моделей, если например придадим четырехвалентному сернистому атому неполную октаэдрическую или тригональную бипирамидальную пространственную ориентацию. Наши знания о характере связи S, O были бы значительно богаче, если бы удалось измерить расстояние таких связей S, O,у которых между серой и кислородом имеется безусловно одинарная связь. Такого рода соединения известны, например : ангидриды сульфеновой кислоты (R—S—O—S—R) и сложные эфиры сульфеновой кислоты (R—S—O—R).

THE STRUCTURE OF OPTICALLY ACTIVE SULPHUR COMPOUNDS

Á. KUCSMAN

(Institute of Organic Chemistry, Eötvös University. Budapest)

Received July 13, 1952

SUMMARY

The actual character of the S,O-bond denoted in classical structural formulas as a double bond is still disputed. There is no generally accepted opinion as to whether it be a semipolar bond or a covalent double bond. The former opinion seems to be supported by the determination of bond lengths, the latter by measurements of dipole moments and parachors. Recent literature of organic chemistry (especially in comprehensive works and textbooks as *Gilman*, *Karrer*, *E. Müller)* indicates, S,O-bonds in formulas of quadrivalent and sextivalent sulphur compounds solely as semipolar bonds. Besides the data of the above- mentioned physical measurements the existence of optically active forms of certain organic sulphur compounds (as mixed sulphoxides) is also considered to be a proof of the semipolar character of the S,O-bond. These compounds of sulphur have an undoubtedly asymmetrical, presumably pyramidal structure. Deductions applied up to the present in support of the semipolar character of the S,O-bond seem, however, to have lost their foundations since it is tacitly understood that they include either the unconditional validity of the octet principle for sulphur compounds or the tetrahedric valency orientation of sulphur analogous to that of carbon. However, the octet principle is not unconditionally valid for sulphur compounds, and experimental evidence fails to corroborate the analogy of the valency orientation of sulphur and carbon. The optical activity and asymmetric structure respectively, of the above- mentioned sulphur compounds can also be interpreted on the basis of formulas indicating covalent S,O-double bonds. Enantiomorphous stereo-structures can bet derived as models *e. g.* by attributing a reduced octahedric or trigonal bipyramidal stereo-orientation to the quadrivalent sulphur atom. It would greatly enhance our knowledge about the character of the S,O-bond if we were successful in measuring the distances of S,O-bonds in which sulphur and oxygen are linked definitely by single bond. Several compounds of this type are known: as anhydrides of sulphenic acids (R-S-O-S-R), esters of sulphenic acids (R-S-O-R).

Árpád *Kucsman*, Budapest, VIII., Múzeum-körút 4/b.

VERFAHREN UND APPARAT ZUR ZERSTÖRUNG ORGANISCHER SUBSTANZEN

L. ERDEY und L. JANKOVITS

(Institut für allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest)

Eingegangen am 14. August 1952

Die Zerstörung organischer Substanzen durch Oxydation auf nassem Wege ist in der analytischen Chemie eine häufige Aufgabe, besonders wenn der zu untersuchende Stoff flüchtige anorganische Bestandteile enthält. Die zahlreichen ausgearbeiteten Zerstörungsverfahren unterscheiden sich hinsichtlich der angewendeten Oxydationsgemische und Gefässe.

Eines der ältesten Oxydationsmittel ist das Gemisch der Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure [1]. Bei Anwendung dieser Mischung enthält die Lösung nach der Zerstörung keine organischen Bestandteile und kann durch Kochen leicht salpetersäurefrei gemacht werden, der hohe Schwefelsäuregehalt ist jedoch oft unangenehm. Falls Erdalkalien oder Blei anwesend sind, bildet sich ein Niederschlag und der Schwefelgehalt organischer Substanzen kann auf diese Weise nicht bestimmt werden. Die Zerstörungseinrichtung ist ansonsten einfach. *E. Millon* [2] und *A. Gantier* [3] haben zur Zerstörung noch einfache Porzellanschalen benützt. Seit 1883 wendet man allgemein den Kjeldahl-Kolben an. Die Anwendung dieses Gemisches aus Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure wird noch von *R. Stolle—O. Fechtig* [6], *L. C. Maillard* [7], *P. Breteau* [8], *A. Grigorjew* [9], *Bang* [10], *H. Baggesgaad—Rasmussen* [11], *O. N. Chatterji* [12], *A. Neumann* [13], *F. A. Norton* [4] empfohlen. *A. Kircher—F. v. Ruppert* [5] empfehlen reine, konz. Schwefelsäure zur Zerstörung. *Th. v. Fellenberg* [14], *W. Deckert* [15] setzten dem Gemisch von Schwefelsäure—Salpetersäure auch noch Wasserstoffperoxyd zu. *E. Schulek—P. Villecz* [16], *H. Lieb—O. Wintersteiner* [17], *A. J. Stenberg* [18] führen die Zerstörung mit Schwefelsäure—Wasserstoffperoxyd-Gemisch aus. *E. Rupp—F. Lechmann* [19] empfehlen Kaliumpermanganat bzw. Kaliumperoxydisulfat; nebst anderen Mineralsäuren empfehlen *H. Hinsberg—M. Kiese* [20], *E. Kahane* [21], *R. Fabre* [22] Perchlorsäure; *Fresenius—Babo* [23] wenden Kaliumchlorat und Salzsäure an. Mit einem Gemisch von Salpetersäure und Wasserstoffperoxyd zerstören *E. Schulek* und *L. Szlatinai* [24]. Die zum vollständigen Verlauf der Reaktion notwendige hohe Temperatur wird bei der Mehrzahl dieser Gemische durch konz. Schwefelsäure gesichert. Gemische ohne Schwefelsäure zerstören meistens nicht voll-

ständig, oder nur sehr langsam. Der Siedepunkt der Salpetersäure und des Wasserstoffperoxyds liegt kaum höher als jener des Wassers, deshalb benützt man diese allein nur selten zur Zerstörung, obwohl beide ausgezeichnete Oxydationsmittel sind. Diesen Nachteil versuchten *Kaunitz und Hans* [25], sowie *A. Rossenbeck* [26] und *E. Tschopp* [27] so zu beseitigen, dass sie das zu zerstörende Material in einem Quarzgefäss überhitzten und dann Salpetersäure oder Wasserstoffperoxyd eintropfen liessen. Ihr Apparat und seine Handhabung ist aber sehr umständlich.

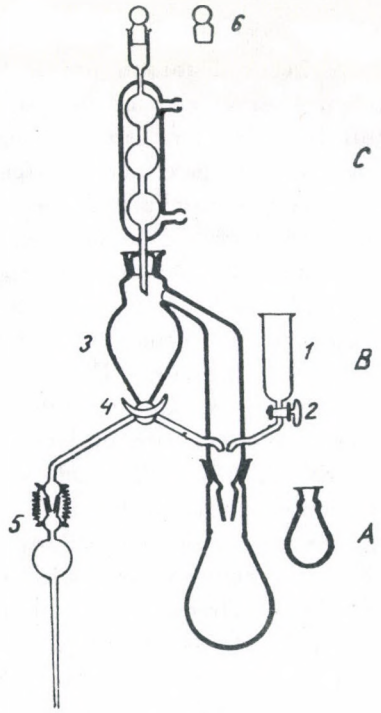


Abb. 1

Zur besseren Ausnützung der vorteilhaften Eigenschaften der Salpetersäure, bzw. des Wasserstoffperoxyds stellten wir einen Apparat zusammen, in welchem die Zerstörung bei wesentlich höherer Temperatur erfolgt als der Siedepunkt des Wassers. Die flüchtigen Bestandteile, bzw. die Salpetersäure-Dämpfe sind zurückführbar. Atmosphärendruck ist zur Zerstörung genügend. Unser Apparat ist zur Zerstörung wasserreicher Organe, zur Destillation flüchtiger Bestandteile und zur Extraktion besonders geeignet. Die überflüssige Salpetersäure lässt sich im Apparat selbst abdampfen und der Rest in Form von Nitraten analysieren. Ist es aber nötig, so kann man den Rückstand im

Apparat zwecks weiterer Analyse in andere Salze überführen. Der Apparat ist übrigens zur Zerstörung auch mit anderen Säuregemischen geeignet.

Der Apparat besteht aus drei Hauptteilen: 1. Zerstörungskolben *A*, 2. Zuflussansatz *B*, 3. Rückflusskühler *C* (Abb. 1).

Die auswechselbaren, 20—500 ml grossen Zerstörungskolben *(A)* sind aus Quarzglas angefertigt und sind zum Zuflussansatz geschliffen. Erhitzt man den Kolben auf einem gleichmässige Wärme strahlenden Sand- oder Metallbad, so kann er auch aus gewöhnlichem Glas erzeugt sein. Im Mikromasse benützt man den 20 ml Kolben, welcher zur verjüngten Verlängerung des Ansatzes passt. Der Zuflussansatz *(B)* ist am oberen geschliffenen Teile an den Rückflusskühler *(C)* angepasst. Die Zerstörungsflüssigkeit wird durch den Hahntrichter [1] in den Kolben gebracht. Das Sammelgefäss [3] des Ansatzes ist mit einem Dreiwegehahn [4] versehen, durch welchen die Säure in den Kolben zurückgeführt, oder — bei entsprechender Umstellung — aus dem Apparat entleert werden kann. Das freie Ende des Rückflusskühlers ist mit einem Glasstopfen verschliessbar und der Apparat kann in diesem Falle zum Destillieren verwendet werden.

Zerstörungsverfahren

Nachdem die zu zerstörende Probe in den Kolben *A* eingewogen wurde, stellt man den Apparat in einer gut ziehenden Kapelle zusammen. Handelt es sich um eine organische Substanz mit grossem Feuchtigkeitsgehalt, so destilliert man das Wasser zuerst unter vorsichtigem Erhitzen ab und entleert das Destillat durch den Hahn (4) in ein reines Gefäss. Besteht die Möglichkeit, dass mit dem Wasserdampf zugleich auch zu bestimmende flüchtige Bestandteile destillieren, stellt man das Destillat bis zur Beendigung der Zerstörung beiseite. Danach verschliesst man den Hahn (4) und lässt aus dem Hahntrichter (1) ungefähr ein Drittel der nötigen analysenreinen konzentrierten Salpetersäure (sp. G. 1,4), durch Öffnen des Hahnes (2), in den Kolben fliessen. Die Menge der zur Zerstörung notwendigen Salpetersäure lässt sich aus weiter unten folgenden Versuchsangaben annäherungsweise berechnen. Ist die zu untersuchende Substanz schwer zerstörbar, empfiehlt es sich die Probe mit Salpetersäure über Nacht stehen zu lassen. Dann beginnt man den Kolben vorsichtig zu erwärmen. Bei Benützung eines Glaskolbens wende man ein Zink- oder Aluminiumkornbad an, dessen Temperatur mittels Thermometer kontrollierbar ist. Nimmt die Menge der entstehenden nitrosen Gase ab, wird die Temperatur erhöht. Nun beginnt die Salpetersäure zu destillieren und sammelt sich im Behälter (3). Die anfänglich übergehende Säure enthält, wegen des Restwassergehaltes der Probe und der Feuchtigkeitsbildung während der Zerstörung, ziemlich viel Wasser, darum lässt man sie durch Hahn (4) ab, wenn ungefähr zwei Drittel der zugesetzen Säuremenge sich gesammelt haben. Da sich darin schon flüchtige anorganische Bestandteile befinden können, führt man diese Säure gegen Ende der Zerstörung in den Kolben zurück. Im weiteren Verlauf der Zerstörung zirkuliert daher im Apparat eine konzentriertere Säure von annähernd azeotropischer Zusammensetzung. Nun lässt man das zweite Drittel der Säure aus Trichter (1) in den Kolben fliessen. Dann stellt man den Hahn (4) so ein, dass das Destillat aus dem Sammelgefäss (3) fortwährend in den Zerstörungskolben zurückfliessen kann. Man setzt das Kochen — je nach Art der zu zerstörenden Substanz — 1-2 Stunden hindurch fort. Dann schliesst man den Hahn (4) und verdampft beinahe bis zur Trockene. Inzwischen lässt man das letzte Drittel der Säure in Anteilen von 1—2 ml in den Kolben fliessen, sodass die Zerstörung des Kolbeninhaltes fast trocken, mit sehr wenig Säure, im überhitzten Zustande weitergehe. Ist die Temperatur regulierbar, so stelle man sie während dieses Arbeitganges auf 250—280 C°. Man muss dabei besonders darauf achten, dass keine Verkohlung eintrete, da die Zerstörung der Kohle sehr langwierig ist. Es ist weiterhin Sorge zu tragen, dass keine Flamme im Kolben entstehe, da die damit verbundene Rauchentwickelung Verluste verursachen kann. Gegen Ende der Zerstörung ist es vorteilhaft abwechselnd Salpetersäure

und 0,5 ml 30%-iges Wasserstoffperoxyd hinzuzufügen, im Ganzen 3—10 ml. Ist der Rest im Kolben trocken geworden — ohne beim Erhitzen braun zu werden — so ist die Zerstörung beendet. Vor dem endgültigen Abschluss der Zerstörung gibt man ein wenig Salpetersäure in den Kolben und lässt in die siedende Lösung durch den Trichter (1) das anfangs gesammelte wässerige, sowie das beiseite gestellte verdünnte Säuredestillat tropfenweise zufliessen.

Ist die neuerdings zugegebene Säuremenge zur vollständigen Beendigung der Zerstörung ungenügend, so lässt man aus dem Sammelgefässe (3) Säure in den Kolben zurücktropfen. Diese Zurückführung der Salpetersäure ermöglicht, dass zur Zerstörung eine, die Theoretische kaum überschreitende Säuremenge genügt, mithin sind die aus der Säure stammenden Verunreinigungen sehr gering.

Die anorganischen Bestandteile bleiben zum Schluss in Form eines weissen Salzes im Kolben zurück, dessen Lösung man zwecks weiterer Bestimmungen in ein anderes Gefäss spült, oder die Nitrate im Kolben in Sulfate oder Chloride überführt.

Im Rückstande kann man auch den Gesamtschwefelgehalt organischer Substanzen in Form von Sulfat bestimmen. Es empfiehlt sich aber vorher den Schwefelsäuregehalt der Salpetersäure und des Wasserstoffperoxyds zu bestimmen. Besonders Letzteres enthält häufig Schwefelsäure. Steht kein schwefelsäurefreies Wasserstoffperoxyd zur Verfügung, so muss dessen Blindwert bestimmt werden.

Anwendung des Verfahrens

Wir führten mit unserem Apparat nach obigem Verfahren die Zerstörung von Kohlenhydraten, Eiweissstoffen, Fetten und anderen natürlichen organischen Substanzen aus. Anschliessend untersuchten wir auch ob die Zerstörung dieser Substanzen neben flüchtigen anorganischen Bestandteilen ausführbar sei, ohne einen Verlust der Letzteren zu verursachen.

Zerstörung von Stärke. Wir wollten uns überzeugen, ob Stärke mit unserem Verfahren vollständig, ohne restliche organische Bestandteile zerstörbar ist. Es war zu befürchten, dass schliesslich Oxalsäure zurückbleibt, deren Zerstörung mit Salpetersäure ziemlich schwierig ist. Die Ergebnisse unserer Versuche zeigt Tabelle I. In derselben geben wir auch an, wieviel Salpetersäure (sp. G.=1,4) bzw. Wasserstoffperoxyd (30%) zur Zerstörung angewendet und wieviel Säure verbraucht wurde, indem wir die zugegebene Menge und am Ende die, in den Behälter destillierte Menge Salpetersäure gewogen, bzw. titriert haben. Bei jeder Zerstörung wurde, wie aus der Tabelle ersichtlich, für 1 g Stärke ungefähr die gleiche Menge, — 3,3 ml — konzentrierte Salpetersäure verbraucht. Nach der Gleichung

$$C_6H_{10}O_5 + 8\ HNO_3 = 9\ H_2O + 6\ CO_2 + 8\ NO$$

sind zur Zerstörung von 1 g 16% feuchtigkeitenthaltender Stärke 2,86 ml konzentrierte Salpetersäure notwendig. Die durchschnittlich verbrauchten 3,3 ml überschreiten den theoretischen Wert nur um ungefähr 11%. Es müsste allerdings auch der Wasserstoffperoxydverbrauch berücksichtigt werden, obwohl dessen Sauerstoff zum grössten Teil im Elementarzustande entweicht.

TABELLE I

Die Zerstörung von Stärke

Einwage g	Zeitdauer Std.	Zerstörungsmittel		Zur Zerstörung verbraucht		Rückstand nach	
		konz. HNO_3 sp. G. = 1,40 ml	30%-iges H_2O_2 ml	konz. HNO_3 sp. G. = 1,40 ml	enthält HNO_3 g	Trocknen bei 105°	Glühen
						%	
5	2,5	30	15	17,29	15,81	1,40	0,64
5	2,5	30	15	17,07	15,61	1,29	0,56
5	2,5	25	15	16,94	15,49	1,26	0,60
5	2,5	20	15	16,16	14,47	1,33	0,64
5	2,5	35	10	16,92	15,47	1,36	0,62
5	2,5	30	10	16,61	15,20	1,38	0,59
5	2,5	25	10	16,10	14,72	1,45	0,55
10	2,5	60	10	36,13	30,91	1,26	—
10	2,5	60	10	34,75	30,54	1,22	—
10	2,5	60	10	37,54	34,44	1,30	—

Der Zerstörungsrest wurde in eine Porzellanschale gespült, eingedampft, bei 105 C° getrocknet und der Trockenrückstand gewogen. Nachher bestimmten wir auch den Glühverlust. Das Gewicht des Glührückstandes stimmte mit dem Aschengehalt der Stärke überein. Der Glührückstand der Salpetersäure und des Wasserstoffperoxyds ist also vernachlässigbar; ein grosser Vorteil gegenüber solchen Verfahren, bei welchen die Zerstörung ohne Säurerückführung geschieht. Der nicht vernachlässigbare Gewichtsunterschied zwischen dem Trocken- und Glührückstande schien darauf hinzuweisen, als ob irgendwelche unzerstörte Bestandteile, eventuell Oxalsäure zurückgeblieben wären. Wir prüften daher bei den einzelnen Versuchen die qualitative Zusammensetzung des Rückstandes, konnten aber Oxalsäure selbst in Spuren nicht nachweisen. Aus den qualitativen Untersuchungen ergab sich, dass der Gewichtsunterschied hauptsächlich der Zersetzung der Nitrate und Nitrite zuzuschreiben ist. Mit reiner Oxalsäure durchgeführte Versuche erwiesen, dass in 4 Stunden noch grössere Oxalsäuremengen zerstört werden können (Tabelle II).

Zerstörungsergebnisse von Rohrzucker zeigt Tabelle III. Zur Zerstörung von 1 g Rohrzucker sind ungefähr 4,5 ml konz. Salpetersäure notwendig, wenn zugleich noch 0,6 ml 30%-iges Wasserstoffperoxyd angewendet wird. Der Gewichtsunterschied zwischen dem Trocken- und Glührückstande kann auch hier auf den Nitrat- und Nitritgehalt zurückgeführt werden. Der Glührückstand entspricht dem Aschengehalt des Zuckers.

TABELLE II

Die Zerstörung von Oxalsäure

Einwage g	Unzerstörte Oxalsäure nach		
	2	3	4
	Stunden g		
0,045	0,001	—	—
0,090	0,002	—	—
0,135	0,022	0,021	0,007

TABELLE III

Die Zerstörung von Rohrzucker

Einwage g	Zeitdauer Std.	Zerstörungsmittel		Zur Zerstörung verbraucht		Rückstand nach	
		konz. HNO_3 sp. G. = 1,40 ml	30%-iges H_2O_2 ml	konz. HNO_3 sp. G. = 1,40 ml	enthält HNO_3 g	Trocknen bei 105°	Glühen
						%	
5	2,5	40	3	22,06	20,16	0,54	0,09
5	2,5	40	3	22,89	20,92	0,55	0,11
5	2,5	40	3	22,23	20,32	0,40	0,15
5	2,5	40	3	21,97	20,07	0,39	0,04
5	2,5	40	3	24,38	22,29	0,34	0,04

TABELLE IV

Die Zerstörung von Gelatine

Einwage g	Zeitdauer Std.	Zerstörungsmittel		Zur Zerstörung verbraucht		Rückstand nach	
		konz. HNO_3 sp. G. = 1,40 ml	30%-iges H_2O_2 ml	konz. HNO_3 sp. G. = 1,40 ml	enthält HNO_3 g	Trocknen bei 105°	Glühen
						%	
5	4	60	10	20,87	19,10	5,24	1,87
5	4	60	10	22,20	20,30	6,05	1,90
5	4	60	10	19,53	17,87	5,65	1,90

Von *Eiweissstoffen* untersuchten wir die Zerstörung der Gelatine (Tabelle IV). Die Zerstörung dauert länger als bei der Stärke oder dem Zucker, die Reaktion ist aber anfänglich weniger heftig. Zu 1 g Gelatine braucht man durchschnittlich 4 ml konz. Salpetersäure und 2 ml 30%-iges Wasserstoffperoxyd. Der Unterschied zwischen dem Glüh- und Trockenrückstande ist

hier grösser, weil beim Glühen nicht nur die Nitrate und Nitrite, sondern auch die bei der Zerstörung gebildeten Ammoniumsalze zerfallen.

Fette. Nach unseren Befunden vollzieht sich die Zerstörung von Fetten langsam und ist auch in sehr langer Zeit nur teilweise durchführbar. Die Ursache dieser Verzögerung liegt darin, dass Fette eine abgesonderte Phase bilden, welche sich mit der wässrigen Lösung nur unvollständig mengt. Trotzdem sammeln sich die anorganischen Bestandteile während der Zerstörung fast gänzlich in der sauren Lösung, man kann die Phasen in einem Scheidetrichter teilen und die Bestandteile in der sauren Lösung bestimmen. Wenig Fett enthaltende Substanzen, wie z. B. Zellstoffe, Milch, usw. können glatt zerstört werden, man braucht nur die Zeitdauer ein wenig zu verlängern. In vielen Fällen genügt es, den zu bestimmenden Bestandteil aus dem geschmolzenen, oder in Benzin, Paraffinöl, usw. gelösten Fett mit Salpetersäure zu extrahieren. Ein gutes Beispiel hiefür ist die Bestimmung des Quecksilbergehaltes der Quecksilbersalbe. Man gibt eine gewogene Menge der Salbe in das Sammelgefäss [3], füllt in den Kolben reine konz. Salpetersäure und kocht bei geschlossenem Hahn [4]. Die übergehenden heissen Dämpfe schmelzen das Fett, die aus dem Kühler zurücktropfende Salpetersäure durchdringt das auf der Säure schwimmende Fett und löst das Quecksilber als Nitrat. Wenn das Sammelgefäss [3] voll ist, lässt man die untere Schicht in den Kolben abfliessen. Die im Kolben kochende Säure verdampft wieder und die frische Säure setzt das Herauslösen fort. Dieser Arbeitsgang wird solange fortgesetzt, bis in den, durch Hahn [4] zeitweise entnommenen Proben kein Quecksilber mehr nachweisbar ist. Die Säure wird nun abdestilliert und die im Kolben zurückgebliebene konz. Lösung zur Quecksilberbestimmung benützt.

Bei den Versuchen mit *organischen Naturstoffen* konnten wir feststellen, dass abgesehen von reinen Fetten oder viel Fett enthaltenden Substanzen (Paraffin, Butter, Käse, Talg, usw.) die Zerstörung selbst bei Einwagen von 5—20 g in 1—3 Stunden beendet war. Bemerkenswert ist der geringe Verbrauch an Oxydationsmitteln. So z. B. wurden zur Zerstörung von je 5 g Mehl, Dextrin, Stärkezucker, Gummi arabicum, Fleisch, Haar, Nagel, neben 10 ml Wasserstoffperoxyd nur 25—30 ml, zu 100 g Milch nur 44 ml, zu 250 g Urin 22 ml konz. Salpetersäure (sp. G. = 1,4) verbraucht.

In weiteren Versuchen gaben wir zu organischen Naturstoffen bestimmte Mengen von arsen-, bzw. schwefelhaltigen Chemikalien, um zu prüfen, ob nach der Zerstörung die bekannte Menge des Arsens oder Schwefels erfassbar sei. Aus den Ergebnissen (Tabelle V) ist zu ersehen, dass dies mit genügender Genauigkeit erreichbar ist, selbst dann, wenn der Schwefel in Form von Sulfit anwesend war. Dies ist besonders bei der Bestimmung des Gesamtschwefelgehaltes organischer Substanzen von grosser Bedeutung. Daher trachteten wir den Schwefelgehalt einiger organischer Präparate bekannten Schwefelgehaltes zu bestimmen, nachdem wir die Substanz im Apparate zerstörten.

TABELLE V

Zerstörung organischer Stoffe neben Präparaten bekannten Arsen- oder Schwefelgehaltes

Organische Substanz g		Zugesetztes Präparat g		Zerstörungsdauer Std.	Berechnet %	Gefunden %
5	Stärke	1,5490	$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$	2,5	12,70 S	12 90 S
5	Stärke	1,3208	Sulfanylsäure	2,5	15,30 S	15,73 S
5	Stärke	2,1118	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	2,5	12,98 S	12,83 S
5	Rohrzucker	0,5150	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	2,5	12,98 S	13,06 S
2	Gelatine	1,2168	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	4 0	12,98 S	13,04 S
2	Talg	0,6228	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	4,0	12,98 S	13,00 S
2	Gelatine	1,2168	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	4,0	9,87 Mg	9,88 Mg
2	Talg	0,6228	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	4,0	9,87 Mg	10,07 Mg
2	Stärke	0,0988	As_2O_3	2,5	0 0988 g As_2O_3	0 0979 g As_2O_3
5	Gummi arabicum ...	0,7405	Metol $(CH_3NH—C_6H_4\ OH)_2H_2SO_4$ ...	2,5	9,31 S	9,38 S
5	Gummi arabicum ...	0,4107	Hydrazinsulfat $NH_2—NH_2 \cdot H_2SO_4$.	2,5	24,60 S	24,73 S
5	Glukose	0,5459	Thiokarbamid $CS(NH_2)_2$	2,5	42,10 S	41,58 S
5	Glukose	0,3736	Hydroxylaminsulfat $(NH_2OH)_2H_2SO_4$.	2,5	19,49 S	19,49 S

Zerstörung schwefelhaltiger Präparate. Zu diesen Versuchen benützten wir den 20 ml Mikrokolben. Im Durchschnitt verwendeten wir in diesem Falle 10 ml konz. Salpetersäure und 2 ml Wasserstoffperoxyd zur Zerstörung. Nach der Zerstörung des organischen Stoffes destillierten wir die Hauptmenge der Säure in das Sammelgefäss [3] und wiederholten die Destillation dreimal mit 3 ml 20%-iger Salzsäure, um die Nitrate vollständig in Chloride zu überführen. Den Inhalt des Zerstörungskolbens spülten wir dann in ein kleines Becherglas und bestimmten das Sulfat nach *L. W. Winkler*. Die Angaben der Tabelle VI

TABELLE VI

Zerstörung schwefelhaltiger Stoffe

Substanz	Einwage g	Berechnet S%	Gefunden S%	Abweichung S%
Metol	1,1290	9,31	9,36	+ 0,05
Hydrazinsulfat	0,9910	24,60	24,53	— 0,07
Thiokarbamid	0,3396	42,10	41,70	— 0,40
Hydroxilaminsulfat ...	0,7249	19,49	18,05	— 0,34
Sulfosalycilsäure	0,7419	12,62	12,48	— 0,14
Sulfanilsäure	0,3782	15.25	15,15	— 0,10

beweisen, dass die Befunde mit dem Sollwert gut übereinstimmen.

Unser Verfahren bewährt sich also gut auch zur Elementaranalyse des Schwefels und ist an Stelle des *Carius*'schen Zerstörungsverfahrens brauchbar.

Zerstörung quecksilberhaltiger Stoffe. Wir gaben zu natürlichen organischen Stoffen bekannte Menge von Quecksilberoxyd und bestimmten in dem Zerstörungsrückstand das Quecksilber sowohl titrimetrisch, wie auch gravimetrisch. Die Ergebnisse beweisen, laut Tabelle VII, dass bei diesem Verfahren nicht der geringste Quecksilberverlust auftritt. Bei Talg verfährt man wie schon bei der Quecksilbersalbe angegeben wurde.

Zerstörung arsenhaltiger Stoffe. Unser Apparat ist zur Zerstörung von organischen Stoffen zwecks Nachweis und Bestimmung ihres Arsengehaltes besonders geeignet und deshalb bei Gerichtsverfahren in Vergiftungsfällen von Bedeutung. Die Bestimmung grösserer Arsenmengen kommt hauptsächlich bei den Beizmitteln, gebeiztem Saatgut oder Arzneipräparaten in Frage.

Es gilt als eine alte analytische Erfahrung, dass es bei Arsenbestimmungen im Makromasse ratsam ist, Arsen von dem Zerstörungsrest abzudestillieren um es von den störenden Bestandteilen abzusondern. In diesem Falle ist die Zerstörung sowohl mit unserem Verfahren, wie auch mit Salpetersäure-Schwefelsäure ausführbar. Im ersten Falle gibt man am Ende der Zerstörung 10 ml 50%-ige Schwefelsäure zu dem Rückstande und kocht bis zum Erscheinen der

TABELLE VII

Quecksilberbestimmung

Zerstörte Substanz g		Einwage Hg g	Gefunden Hg g	Abweichung g	Fehler %
5	Stärke	0,9711	0,9710	— 0,0001	— 0,01
5	«	0,6224	0,6232	+ 0,0008	— 0,12
5	«	0,2000	0,1977	— 0,0003	— 0,15
5	«	0,0580	0,0610	+ 0,0030	+ 3,00
5	«	0,0147	0,0146	— 0,0001	— 1,00
5	«	0,0029	0,0028	— 0,0001	— 3,00
5	«	0,0014	0,0013	— 0,0001	— 7,00
5	Mannit	0,2941	0,2932	— 0,0009	— 0,31
5	«	0,0588	0,0571	— 0,0017	— 0,18
5	«	0,0147	0,0148	+ 0,0001	+ 0,60
5	«	0,0029	0,0030	+ 0,0001	+ 3,00
5	«	0,0014	0,0012	— 0,0002	— 9,00
5	Gelatine	0,2941	0,3000	+ 0,0059	+ 2,00
5	«	0,0147	0,0150	+ 0,0003	+ 2,00
5	«	0,0029	0,0031	+ 0,0002	+ 6,00
5	«	0,0014	0,0012	— 0,0002	— 9,00
2	Talg	0,0147	0,0153	+ 0,0006	+ 4,00
2	«	0,0014	0,0016	+ 0,0002	+ 9,00

SO_3-Dämpfe. Unterdessen zerfallen die Nitrate und auch die Nitrosilschwefelsäure. Die abgekühlte Lösung versetzt man vorsichtig mit 10 ml Wasser und gibt 1 g, in wenig Wasser gelöstes Hydrazinsulfat zu. Das offene Ende des Kühlers [6] schliesst man mit dem Glasstopfen, dreht den Hahn [4] gegen das Ansatzrohr [5], dessen Ende in einen — mit 70 ml Wasser beschickten — 500 ml Kolben reicht. Durch Hahn [1] giesst man 50 ml konz. HCl und 1 g, in wenig Wasser gelöstes KBr und destilliert nach vorsichtigem Mischen solange, bis etwa 30 ml Rückstand verbleibt. Die Destillation wiederholt man mit 50 ml konz. HCl, vermischt die erhaltenen Destillate und bestimmt den Arsengehalt bromatometrisch. Die Versuche führten wir mit 2 g zuckerhaltigem Material aus und bestimmten die dazu gegebenen bekannten Mengen arseniger Säure (siehe die ersten fünf Angaben der Tabelle VIII).

Zu den Mikrobestimmungen zerstören wir ebenfalls 2 g Substanz, und bestimmten das Arsen nach Sanger-Black. Zur schwefelsäuren Lösung gaben wir arsenfreies Zink und leiteten das entstehende $AsH_3 + H_2$ Gemisch über

ein 2 mm breites, mit $HgCl_2$ befeuchtetes und getrocknetes Papier. Die entstandene braune Färbung fixierten wir mit KJ und verglichen sie mit der Farbe in derselben Weise mit bekannten Arsenlösungen hergestellter Papiere (siehe die letzten zwei Angaben der Tabelle VIII). Die Ergebnisse stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit der Einwage überein.

TABELLE VIII

Arsenbestimmung in organischen Stoffen

Zuckerhältige Substanz g	Zerstörungsmittel		Einwage As g	Gefunden As g	Abweichung As g
	konz. HNO_3 sp. G.=1,40 ml	30%-iges H_2O_2 ml			
2	30	1	0,1860	0,1849	— 0,0011
2	30	1	0,1116	0,1106	— 0,0010
2	30	1	0,0744	0,0741	— 0,0003
2	30	1	0,0372	0,0357	— 0,0015
2	30	1	0,0186	0,0180	— 0,0006
2	30	1	0,0037	0,0028	— 0,0009
2	30	1	0,0018	0,0012	— 0,0006

Ebenso kann man auch *antimonhaltige Stoffe* zerstören. Den Antimongehalt bestimmten wir nach Abrauchen mit Schwefelsäure und Reduzieren mit Hydrazinsulfat nach Schulek—Villecz. Die Ergebnisse, der neben zuckerhaltigen Stoffen ausgeführten Bestimmungen, gibt Tabelle IX.

TABELLE IX

Antimonbestimmung in organischen Stoffen

Zucker g	Zerstörungsmittel		Einwage Sb g	Gefunden Sb g	Abweichung Sb g
	konz. HNO_3 sp. G.=1,40 ml	30%-iges H_2O_2 ml			
2	30	1	0,5065	0,5010	— 0,0055
2	30	1	0,1997	0,2027	+ 0,0030
2	30	1	0,1013	0,1004	— 0,0009
2	30	1	0,0493	0,0506	+ 0,0013

Wir versuchten in dem Apparat auch den *Chlorgehalt* organischer Präparäte zu bestimmen, indem wir zu denselben bekannte Mengen überschüssigen

Silbernitrats gaben, um das in ioniger Form enstehende Halogen zu binden, ehe es durch die Oxydation als elementares Halogen entweicht. Da jedoch die Flüchtigkeit der untersuchten Halogenverbindungen (Chloräpfelsauresbarium, Hydroxilaminchlorhydrat, α-Chlorbenzoesäure, p-Nitrobrombenzol) zu gross war, entwichen diese schon vor dem Beginn der Zerstörung. Ist aber das Halogen schon anfänglich in Ionenform anwesend, wie z. B. in Organen, so ist das Verfahren gut anwendbar.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Apparat ist zur Zerstörung solcher organischen Stoffe und Präparate geeignet, welche wenig Fett enthalten. Die Zerstörung erfolgt mit Salpetersäure oder durch abwechselnde Zugabe von Salpetersäure und Wasserstoffperoxyd. Das Verfahren fordert sehr wenig Zerstörungsmittel, flüchtige anorganische Bestandteile entweichen nicht.

Der Apparat ist ausserdem auch zur Zerstörung mit Schwefelsäure-Salpetersäure oder anderen Zerstörungsgemischen anwendbar.

Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, dass das Zerstörungsmittel zurückgeleitet wird und so die damit eingeführte Menge der Verunreinigungen vernachlässigt werden kann.

Der Apparat kann zur Destillation flüchtiger Bestandteile, wie auch zur Extraktion benutzt werden.

LITERATUR

1. *F. P. Danger:* De l'arsenic. Paris 1841.
2. *E. Millon:* Journ. de Pharm. et de Chim. **46,** 191 (1864).
3. *A. Gantier:* Ber. **8,** 1349 (1875).
4. *F. A. Norton, A. E. Koch:* Journ. Am. Chem. Soc. **27,** 1247 (1905).
5. *A. Kirchner—F. v. Ruppert:* Pharm. Ges. **30,** 419 (1920).
6. *R. Stollé—O. Fechtig:* Ber. Deutsch. Pharm. Ges. **33,** 5 (1923).
7. *L. C. Maillard:* Bull. Soc. Chim. de France **25,** 192 (1919).
8. *P. Breteau:* Journ. de Pharm. et de Chim. **5,** 521 (1927).
9. *A. Grigorjew:* Z. f. anal. Chem. **45,** 143 (1906).
10. *I. Bang:* Biochem. Z. **161,** 195 (1925).
11. *H. Baggesgaad—Rasmussen:* Biochem. Zeitschr. **193,** 53 (1928).
12. *D. N. Chatterji:* J. Ind. Chem. Soc. **13,** 751 (1936).
13. *A. Neumann:* Arch. f. Anatom. u. Physiol. 552 (1897), 159 (1900). **77,** 5 (1939), Z. f. Physiol. Ch. **37,** 115 (1902). **43,** 32 (1904).
14. *Th. v. Fellenberg:* Biochem. Zeitschr. **218,** 321 (1930).
15. *W. Deckert:* Z. f. anal. Chem. **88,** 7 (1932).
16. *E. Schulek—P. Villecz:* Z. f. anal. Chem. **76,** 81 (1929).
17. *H. Lieb—O. Wintersteiner:* Mikrochemie **2,** 78 (1924). Z. f. anal. Chem. **71,** 118 (1927).
18. *A. I. Stenberg:* Z. f. Untersuch. d. L. **83,** 164 (1942). Vopr. Pitanja **10,** 2 (1941).
19. *E. Rupp—F. Lechmann:* Apoth. Ztg. **26,** 203 (1911). Arch. der Pharm. **250,** 382 (1912). Deutsch. Arzneibuch VI. 453 (1926). Z. f. anal. Chem. **51,** 154 (1912). **54,** 389 (1915).
20. *K. Hinsberg—K. Manfred:* Biochem. Z. **290,** 39 (1939).
21. *E. Kahane:* Z. f. U. d. Lebensmittel **73,** 71 (1937).
22. *R. Fabre:* Z. f. U. d. Lebensmittel **76,** 549 (1933).
23. *R. Fresenius—L. v. Babo:* Ann. **49,** 308 (1844).
24. *E. Schulek—Szlatinay:* Archiv der Pharm. u. Ber. der D. Ph. G. 268 (1937).
25. *Kaunitz—Hanz:* Mikrochem. **20,** 104 (1936).
26. *A. Rossenbeck:* Biochem. Z. **208,** 428 (1929).
27. *E. Tschopp:* Biochem. Z. **203,** 266 (1928).

ПРИЕМ И ПРИБОР ДЛЯ РАЗРУШЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Л. Эрдеи и Л. Янкович

(Институт Общей Химии Политехнического Университета, Будапешт)

Поступило: 14. августа, 1952

Резюме

Нами сконструирован прибор для разрушения органического вещества или препарата, содержащего небольшое количество жира; разрушение производится азотной кислотой или же прибавлением меняющихся доз азотной кислоты и перекиси водорода. Прибор полностью задерживает летучие неорганические компоненты. Прибор пригоден и для разрушения с смесью серной и азотной кислот или с другой разрушающей смесью. Преимущество этого видоизменения заключается в том, что разрушающее вещество можно ввести вновь в прибор и таким образом количеством введенных с разрушающим веществом примесей можно пренебречь. Прибор пригоден также для перегонки летучих компонентов и для экстракции.

METHOD AND APPARATUS FOR THE DESTRUCTION OF ORGANIC SUBSTANCES

L. ERDEY AND L. JANKOVITS

(Institute of General Chemistry, Technical University, Budapest)

Received August 14, 1952

SUMMARY

The apparatus evolved by the authors is suitable for the destruction of organic substances or preparations containing little fat. Destruction takes place either with pure nitric acid or with alternating additions of nitric acid and hydrogen peroxide. This process requires a minimum amount of the destructing agent. The apparatus totally retains all volatile inorganic constituents. It is also suitable for destruction with a mixture of sulphuric and nitric acids or any other destructing mixture. The modified destructing method has the advantage that the destructing agent can re-enter the apparatus and thus the quantity of contaminations introduced with the destructing agents can be reduced to a negligible degree. The apparatus is also suitable for the distillation of volatile constituents and for extraction processes.

Prof. Dr. László *Erdey*, Budapest, XI., Gellért-tér 4.

ATTEMPTS TO FIND NEW COMPOUNDS WITH CURARE-LIKE EFFECT

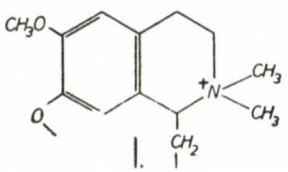
PART IV: SYNTHESIS OF BIS-QUATERNARY TROPEINES

K. NÁDOR and L. ISSEKUTZ-KÜTTEL

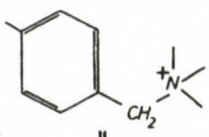
(Institute of Pharmacology, Medical University, Budapest)

Received ' August 18, 1952

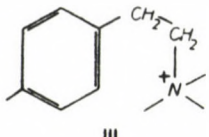
We have shown previously [1] that splitting of the Py-ring of tubocurarine **I** leads to compounds of the type benzyl- **II**, resp. β-phenethyl ammonium **III**.



I.



II.



III.

These compounds containing aralkyl, resp. aralkylene chain can thus be classified as models of tubocurarine. Since the bis-quaternary compounds corresponding to type **II**, in this case the 1,4-xylylene-bis-quaternary derivatives of a simple quaternary group structure, show rather weak curare effects [2, 3], it was attempted to prepare derivatives where the quaternary nitrogen is located in a hetero-ring as is the case with tubocurarine.

This objective was first approached in the course of our experiments by introducing heterocyclic rings; pyridine, quinoline, piperidine, etc. [4]. The results of pharmacological tests were, however, unsatisfactory in that the compounds showed but weak physiological effects and these effects could not be antagonized.

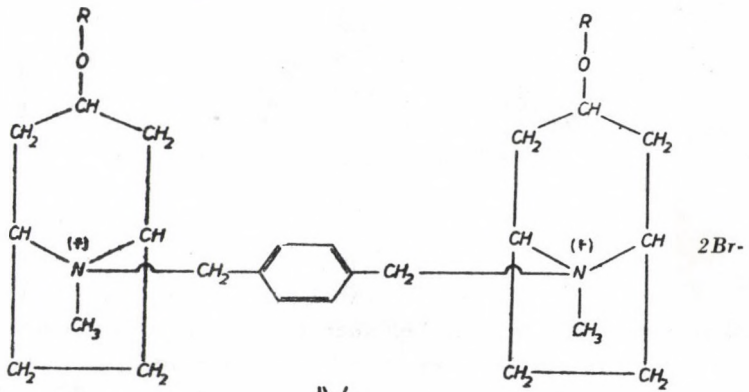
Since tropeines may be considered piperidine derivatives from the point of view of pharmacological chemistry, our interest turned to tropeines. *Kimura*, *Unna* and *Pfeiffer* [5] reported in this connection — simultaneously with our experiments — that decamethylene-bis-(atropinium-iodide) shows a strong curarine-like and a parasympathicolytic effect twice as strong than that of atropine, thus it is unsuitable for application as a therapeutic agent.

The existence of antagonistic substances is a fundamental requirement of compounds with curarine effect. Therefore the synthesis of tropinium

derivatives offered some chances since this requirement seemed to be attainable by the antagonism atropine-prostigmine, known for a long time.*

Since in the course of our experiments the stereostructure of tropine and ψ -tropine was successfully established [6], as well as the correlation of structure to effect cleared [7], we prepared in the course of all our experiments always the esters of tropine, (hence of *anti*-tropanol), whereas only one derivative was synthesized of the *syn*-series because this series proved considerably less active from this point of view.

According to our investigations the 1,4-xylylene chain lends itself much more to the synthesis of bis-quaternary tropeines than the polymethylene chain. On this basis the compounds prepared by us can be characterized, in general, by the following formula:

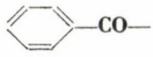
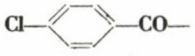
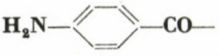
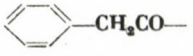
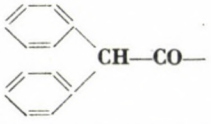
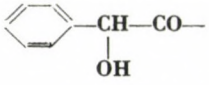
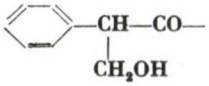


IV

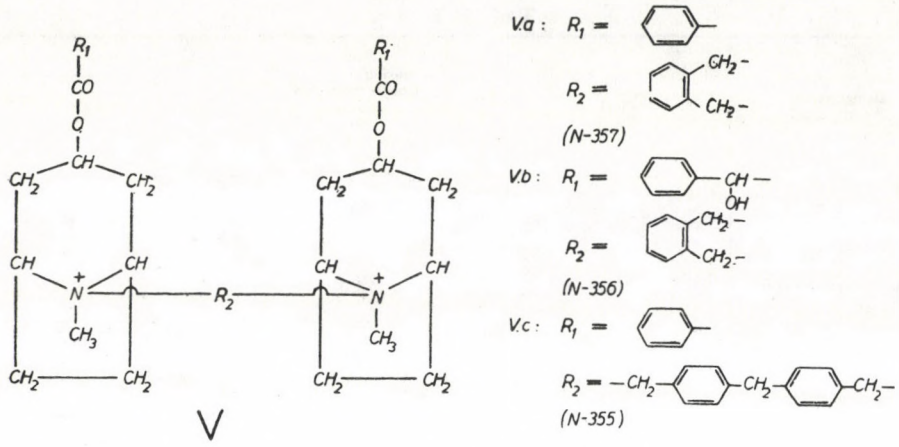
The result of the pharmacological tests proved most favourable in the case of compound **IV·c**. Therefore we examined this type to establish how the amount of effective dose varies when the interprosthetic distance — which is 8,8 Å in the case of the 1,4-xylylene chain — is increased or reduced. Since the investigations of *Barlow* and *Ing*, resp. *Paton* and *Zaimis* the assumption became general [9, 10] that the curarine-like effect is linked to a system formed by two quaternary N-groups located at a distance of 13—15 Å from each other. In the bis-quaternary derivatives of the diphenylmethane type prepared by us this interprosthetic distance is considerably smaller, being still smaller in the 1,4-xylylene derivatives although these latter include compounds twice as

* The fact that these compounds can be antagonized by prostigmine is not due — according to our present viewpoint — to their being tropeine derivatives but rather to the presence of acyloxy groups required for this effect. Experiences up to the present show that all quaternary ring compounds containing alkoxy or acyloxy groups in the nucleus can be antagonized.

TABLE I

Designation of compound		R	Dose causing complete muscle paralysis of frog γ/g (Effect of tubocurarine = 5.0 γ)	Note
IV a	N—145	H—	20,0	
IV b	N—181	CH_3CO—	20,0	
IV c	N—147		2,5	(Novocurarine) N—O stereo-structure : *anti* [6]
IV d	N—155		5,0	N—O stereo-structure : *syn* [6]
IV e	N—288		7,5	
IV f	N—353		2,5	
IV g	N—344		7,5	
IV h	N—335		2,5	
IV i	N—275		7,5	
IV j	N—141		5,0	
IV k	N—138		2,5	

active as d-tubocurarine. Therefore we have already previously criticized [2, 3] the procedure where only the interprosthetic distance was taken into consideration, neglecting the simultaneous study of the structure of the molecule, especially of the head of the cation. As a further step we treated 1,2-xylylene dibromide and 4,4′-dibromo-methyl-diphenylmethane with benzoyl tropine. In the first case the interprosthetic distance was further reduced whereas in the latter case it corresponded to approximately 13—15 Å.



V

The pharmacological examination of these latter compounds led to striking results. The dose causing a complete paralysis of the muscles of a frog was 1,7 γ/g in the case of compound **V a**, 2,0 γ/g in the case of **V b** and 90 γ/g in the case of **V c**. On this basis it should be stated that at the synthesis of compounds with curarine effects the structure of the cation head and of the part of the molecule carrying this head has a far greater significance than the interprosthetic distance connecting them. In our opinion, bis-quaternary compounds are actually needed to produce a curarine effect but the assumption that this effect is exclusively due to the distance of 13—15 Å existing between both cation heads must be discarded since the effect is most closely linked, both quantitatively and qualitatively, with the structure of the cation heads and of the molecule portion carrying them.

The main action of these compounds is always a parasympathicomimetic effect provided R is an aromatic radical. From the point of view of side effects, however, the pharmacological observation [8] that in bis-quaternary tropeines formed with aromatic oxy-acids there always appeared a considerable parasympathicolytic effect as well, proved to be of utmost importance. This effect, however, was absent when the aromatic oxy-acids (e. g. mandelic acid) were replaced by a simple aromatic acid (e. g. benzoic acid), leaving thus the molecular structure, resp. the cation head essentially intact. This cooperation led to the successful termination of these experiments and enabled us to submit compound *IVc*, named »Novocurarine«, to clinical tests.

EXPERIMENTAL

The synthesis of the compounds was performed by treating 2 moles of tropeine in absolute acetone with 1 mole 1,4-xylylene dibromide. It proved practical to pour an acetone solution of xylylene dibromide on tropeine, previously weighed, in a tube, seal the tube quickly put it in a drying box and heat it to 100°. It is essential to describe here this procedure in detail

since it was found that when the reaction mixture was not heated at once — although the main reaction : the formation of the bis-quaternary compounds occurred within 1-2 days — a small amount of a monoquaternary derivative was also formed, the separation of which presented difficulties. The presence of this monoquaternary derivative was detrimental in that the product containing it as an impurity showed strong hypotensive effects. The separation of this monoquaternary compound (presumably a p-bromomethyl-benzyl-tropinium derivative) was unsuccessful since even at a ratio of 1 mole tropine + 1 mole 1,4-xylylene dibromide only very slight amounts were obtained, the bis-quaternary derivative making up the bulk of the compound. On the other hand, we were not in a position to experiment with greater quantities of tropine. This observation was, however, of great importance since it enabled us on account of the strong hypotensive effect to discover new types of ganglion blocking agents, by means of the synthesis of aralkyl-tropinium derivatives [11].

These compounds can also be prepared by treating first tropine with 1,4-xylylene dibromide and acylizing the bis-quaternary amino-alcohol obtained with the appropriate bromide of an acid. It should be noted, however, that this method gives lower yields.

1,4- and 1,2-xylylene dibromides were prepared by brominating the appropriate hydrocarbons under the irradiation of a quartz lamp, whereas 4,4'-bis-bromomethyl-diphenyl-methane was obtained through bromomethylation of diphenylmethane [12]. Some tropeines were directly available, others were prepared through acylation of tropine hydrochloride by the chloride of the appropriate acid or directly by the esterification of tropine in the presence of sodium. In the following, the term tropine always denotes, from the stereostructural point of view, the *anti*-compound.

p-Chloro-benzoyl-tropine.

Tropine hydrochloride (17,7 g=0,1 mole) was heated with 17 g p-chloro-benzoyl-chloride for 3 to 4 hours in an oil bath at 110—120°. The formation of hydrochloric acid has by then practically ceased. The crude ester was dissolved in water, made alkaline and extracted with chloroform. The solution was then clarified with active carbon, dried, the solvent removed and the ester purified by vacuum distillation. The product was an oil of a light yellow hue which did not solidify even after long standing. B. p. 120—122° (under 0,15 mm pressure).

$C_{15}H_{18}O_2NCl$ (279,8)	Calculated :	N 5,00 Cl 12,67%
	Found :	N 4,96 Cl 12,61%

Phenylacetyl-tropine.

Tropine (7,0 g) was desiccated under strongly reduced pressure above phosphorus pentoxide for several days, then treated with 8,2 g dry phenylacetic ethyl-ester and 1—2 pieces of metallic sodium of a millet size. The apparatus was attached to a weak water suction pump, heated under reduced pressure and kept at 60—80° for 6 hours. Phenyl-acetyl-tropine was thus obtained with an almost theoretical yield, as against the 40 per cent yield recorded by Jowett and Pyman with the acid chloride method.

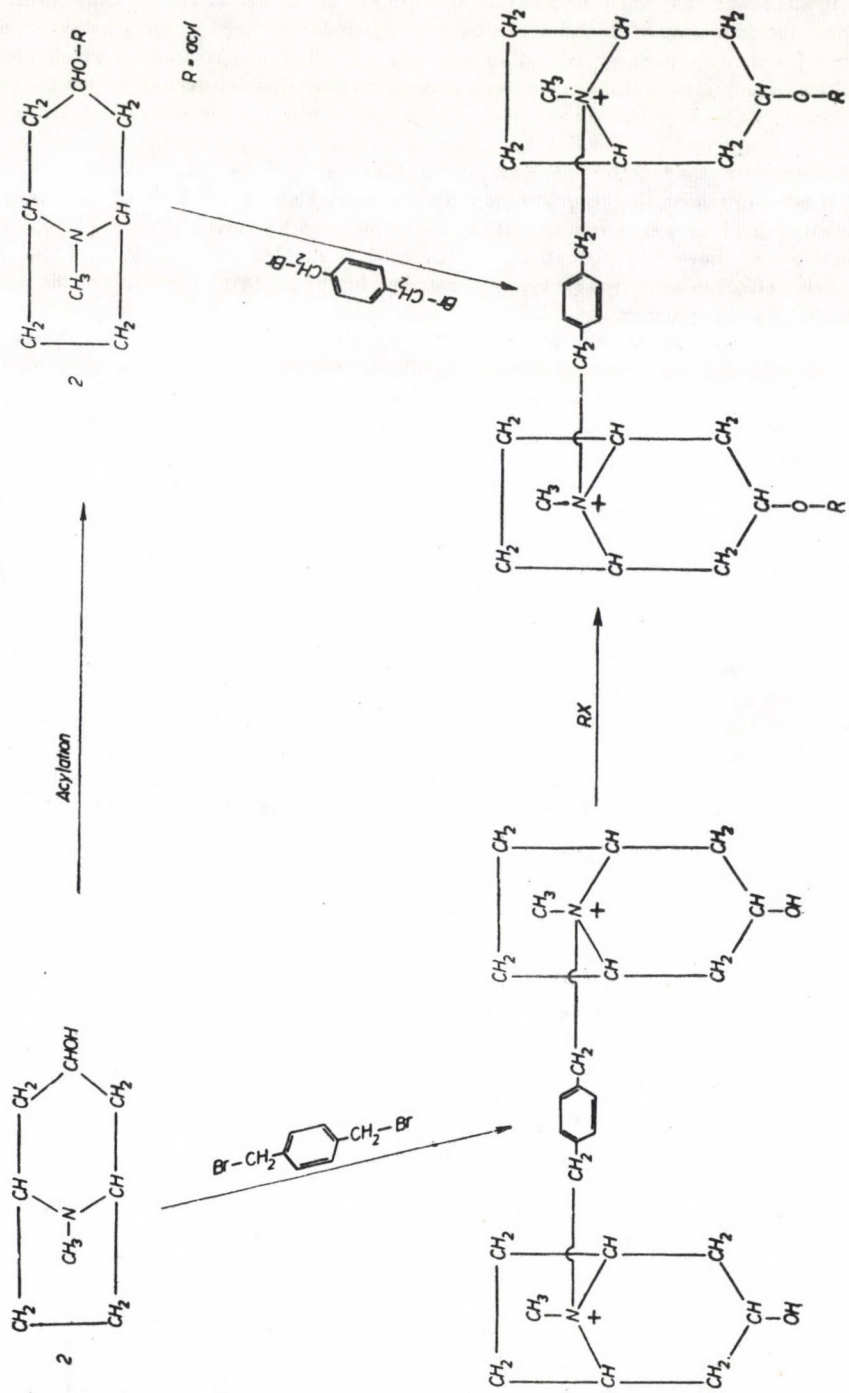
1,4-xylylene-bis-tropinium bromide IVa.

1,4-xylylene dibromide (2,6 g) dissolved in 75 ml acetone was treated with 2,8 g tropine and allowed to stand overnight. Next day the bis-quaternary compound thus obtained was filtered, washed with acetone and desiccated. Yield : 5,1 g. M. p. (recrystallized from a mixture of methanol and ethylacetate) 197°.

$C_{24}H_{38}O_2N_2Br$ (546,4)	Calculated :	N 5,12 ; Br 29,25%
	Found :	N 5,09 ; Br 29,22%

1,4-xylylene-bis-acetyl-tropinium bromide **IVb.**

Acetyl-tropine (2 moles) and 1 mole 1,4-xylylene-dibromide was treated in an acetone


R = acyl
Acylation
RX

medium and the reaction mixture heated in a sealed tube for 8 hours at 100°. Mp. (recrystallized from a mixture of methanol and ethylacetate) 220° (decomposition).

$C_{28}H_{42}O_4N_2Br_2$ (630,5) Calculated : N 4,44 ; Br 25,35%
Found : N 4,39 ; Br 25,30%

The following compounds were also prepared similarly :

1,4-xylylene-bis-benzoyl-tropinium bromide **IVc.** (Novocurarine).

Recrystallized from a mixture of methanol ether, m. p. 228—230° (decomposition)

$C_{38}H_{46}O_4N_2Br_2$ (754,6) Calculated : N 3,71 ; Br 21,18%
Found : N 3,62 ; Br 21,17%

1,4-xylylene-bis-syn-benzoyl-tropinium bromide **IVd.**

Recrystallized from a mixture of methanol and ether, m.p. 237° (decomposition).

$C_{38}H_{46}O_4N_2Br_2$ (754,6) Calculated : N 3,71 ; Br 21,18%
Found : N 3,66 ; Br 21,12%

1,4-xylylene-bis-p-chlorobenzoyl-tropinium bromide **IVe.**

Recrystallized from a mixture of methanol and a small amount of ether, m.p. 255—258° (decomposition).

$C_{38}H_{44}O_4N_2Cl_2Br_2$ (823,5) Calculated : N 3,40 ; Br 19,41%
Found : N 3,35 ; Br 19,35%

1,4-xylylene-bis-p-nitrobenzoyl-tropinium bromide **IVf.**

Recrystallized from water, m.p. 248—250° (decomposition).

$C_{38}H_{44}O_8N_4Br_2$ (844,9) Calculated : N 6,63 ; Br 18,92%
Found : N 6,60 ; Br 18,84%

1,4-xylylene-bis(p-aminobenzoyl-tropinium bromide) **IVg.**

Recrystallized from a mixture of ethanol and ether, m.p. 210—213° (decomposition starting already at about 190°).

$C_{38}H_{48}O_4N_4Br_2$ (784,9) Calculated : N 7,14 ; Br 20,36%
Found : N 7,05 ; Br 20,28%

1,4-xylylene-bis-phenylacetyl-tropinium bromide **IV h.**

Recrystallized from a mixture of methanol and ether, m.p. 218° (decomposition).

$C_{40}H_{50}O_4N_2Br_2$ (782,6) Calculated : N 3,58 ; Br 20,42%
Found : N 3,52 ; Br 20,40%

1,4-xylylene-bis-diphenylacetyl-tropinium bromide **IVi.**

Recrystallized from a mixture of methanol and a small amount of ether, m.p. 210° (turning brown already at 200°).

$C_{52}H_{58}O_4N_2Br_2$ (934,8) Calculated : N 2,99 ; Br 17,09%
Found : N 2,78 ; Br 17,00%

1,4-xylylene-bis-dl-mandelyl-tropinium bromide **IVj.**

Recrystallized from a mixture of methanol and ether, m.p. 177°.

$C_{40}H_{50}O_6N_2Br_2$ (814 6) Calculated : N 3,44 ; Br 16,62%
Found : N 3,41 ; Br 16,59%

1,4-xylylene-bis-tropoyl-tropinium bromide **IVk.**

Recrystallized from a mixture of methanol and acetone, m.p. 197—198°.

$C_{42}H_{54}O_6N_2Br_3$ (842,7) Calculated : N 3,32 ; Br 18,96%
Found : N 3,27 ; Br 18,94%

The alkaline hydrolysis of **IVc.**

Compound **IVc** (7,55 g) dissolved in 150 ml hot water was treated with freshly prepared silver oxide obtained from 6 g silver nitrate, and a suitable ammonium hydroxide derivative was produced by the usual method. The liquid was concentrated in a 30° water bath, the viscous residue diluted by a solution of potassium hydroxide prepared with 60 per cent ethanol, adding a slight excess of alkali, and the mixture refluxed for 4 hours. After cooling, the liquid was acidified with hydrobromic acid and the benzoic acid was precipitated by the usual method of adding S-benzyl-iso-thiuronium bromide. The precipitated salt was filtered and recrystallized from dilute ethanol. M. p. (and m. p. of a mixture of the product with authentic sample) 167°.

Esterification of **IVa** *with benzoyl bromide* **IVa.**

Compound **IVa** (5,46 g) was treated in a small flask with ground glass neck with 3,8 g freshly distilled benzoyl bromide and heated for 4 hours in a 120° oil bath, with the exclusion of moisture and air. Then the forming of gaseous hydrogen bromide practically ceased. The crude product was dissolved in water, clarified by active carbon, evaporated till dry and twice recrystallized from a mixture of methanol and ether. The product was identical with the compound obtained by treating benzoyl tropine with 1,4-xylylene dibromide. M. p. 228—230° (decomposition).

$C_{38}H_{46}O_4N_2Br_2$ (754,6)	Calculated :	N 3,71 ; Br 21,18%
	Found :	N 3,66 ; Br 21,14%

1,2-xylylene-bis-benzoyl-tropinium bromide **Va.**

2,45 g benzoyl tropine dissolved in 10 ml acetone was added to a solution of 1,32 g 1,2-xylylene dibromide in 10 ml acetone and the mixture refluxed for 20 hours at 100°. The precipitated crude bis-quaternary compound was recrystallized from a mixture of methanol and ether. M. p. 240—241° (decomposition).

$C_{38}H_{46}O_4N_2Br_2$ (754,6)	Calculated :	N 3,71 ; Br 21,18%
	Found :	N 3,68 ; Br 21,16%

1,2-xylylene-bis-dl-mandelyl-tropinium bromide **V b.**

Prepared similarly to the preceding compound. Recrystallized from a mixture of methanol and ether in fine needles, m. p. 204—207° (decomposition).

$C_{40}H_{50}O_6N_2Br_2$ (814,6)	Calculated :	N 3,44 ; Br 16,62%
	Found :	N 3,48 ; Br 16,57%

4,4'-di-methylene-diphenylmethane-bis-benzoyl-tropinium bromide **Vc.**

Prepared as the previous compounds. Recrystallized from a mixture of methanol and ether, m. p. 276° (decomposition).

$C_{45}H_{52}O_4N_2Br_2$ (844,7)	Calculated :	N 3,31 ; Br 18,92%
	Found :	N 3,27 ; Br 18,84%

Our thanks are due to the Hungarian Academy of Science for the financial grant, and to our collaborators *Mr. Károly Seres* and Miss *Ibolya Molnár* for carrying out the semi-micro analyses, to Miss *Magda Markó* for her share in the preparation of compounds, and to Miss *Terêz Dobrovits* for her valuable assistance in the pharmacological tests.

SUMMARY

Bis-quaternary compounds with curarine-like effects were prepared by the addition of 1,4- resp. 1,2-xylylene dibromide, moreover of 4,4'-dibromomethyl-diphenyl methane to tropeines. A study was made of the correlation of the interprosthetic distance to physiological effect.

LITERATURE

1. *K. Nádor, L. Issekutz-Küttel* and *K. Gibiszer Pórszász :* Magyar Kémiai Folyóirat **56,** 435 (1950).
2. *K. Nádor* and *M. Kovatsits :* Magyar Kémiai Folyóirat **58,** 204 (1952).
3. *L. Gyermek* and *K. Nádor :* Acta Physiol. Hung. (in press).
4. *K. Nádor :* (to be published as part V of this series).

5. *K. K. Kimura, K. R. Unna* and *C. C. Pfeiffer:* J. Pharmacol. Exp. Ther. **95,** 149 (1949); **98,** 286 (1950).
6. *G. Fodor* and *K. Nádor:* Nature **169,** 462 (1952).
7. *K. Nádor:* (to be published).
8. *B. Issekutz, Sen.:* Arch. Exp. Path. Pharm. **215,** 283 (1952).
9. *R. B. Barlow* and *H. R. Ing:* Brit. J. Pharmacol. **3,** 301 (1948).
10. *W. D. M. Paton* and *E. J. Zaimis:* Brit. J. Pharmacol. **4,** 381 (1949).
11. *K. Nádor* and *L. Gyermek:* Magyar Kémiai Folyóirat **57,** 349 (1951).
12. *J. A. Goodson, L. G. Goodwin, J. H. Gorvin, M. D. Goss, K. S. Kirby, J. A. Lock, R. A. Neal, T. M. Sharp* and *W. Solomon:* Brit. J. Pharmacol. **3,** 69 (1948).

ОПЫТЫ ПО ПОЛУЧЕНИЮ СИНТЕТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ КУРАРИННОГО ДЕЙСТВИЯ. IV. СИНТЕЗ БИС-ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ТРОПЕИНОВ

К. Надор и Л. Ишшекуц-Кюттель

(Фармакологический Институт Медицинского Университета, Будапешт).

Поступило: 18. августа, 1952.

Резюме

Аддицией 1,4- и 1,2-ксилиендибромида, а также 4,4'-дибромметил-дифенилметана и тропеинов, получены бис-четвертичные соединения курариного действия. Авторы изучали зависимость между интерпростетическим расстоянием и эффективностью действия. Как успешный результат опытов, соединение IV. под названием новокурарин, подвержено клиническому исследованию.

VERSUCHE ZUR HERSTELLUNG NEUE VERBINDUNGEN MIT KURARIN-WIRKUNG

IV. Synthese bis-quaternerer Tropeine

K. NÁDOR UND L. ISSEKUTZ FRAU KÜTTEL

(Pharmakologisches Institut der Medizinischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 18. August 1952

ZUSAMMENFASSUNG

Verschiedene bis-quaternere Verbindungen mit Kurarinwirkung wurden von den Verfassern durch die Reaktion von 1,4- und 1 2-Xylylendibromid, bzw. von 4 4'-Dibrommethyldiphenylmethan mit Tropinen hergestellt. Es wurden ferner die Zusammenhänge zwischen interprosthetischer Entfernung und physiologischer Wirkung studiert.

Dr. Károly *Nádor*, Budapest, VIII., Üllői-út 26.

LUCIGENIN ALS SÄURE-BASEN-INDIKATOR.

UNTERSUCHUNGEN ÜBER EINEN NEUEN LUMINESCENZINDIKATOR

I. MITTEILUNG

L. ERDEY

(Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest)

Eingegangen am 25. August 1952

Um Ascorbinsäuremasslösungen stabilisieren [1] zu können, wurde es zur Notwendigkeit den Reaktionsmechanismus der auf Einwirkung von Luft erfolgenden Autooxydation der Ascorbinsäure zu untersuchen. Laut Angaben des Schrifttums behaupten mehrere Verfasser, dass bei der Autooxydation der Ascorbinsäure vorübergehend Wasserstoffperoxyd entsteht [2—4]. Da der Faktor unserer an der Luft aufbewahrten Masslösung lange unverändert blieb, schien die Anwesenheit von Wasserstoffperoxyd in analytisch nachweisbarer Menge zweifelhaft. Wir suchten daher nach einer spezifischen und empfindlichen Reaktion, um die Gegenwart eventuell doch anwesenden Wasserstoffperoxyds erfassen zu können. Wir wurden auf die Angaben von *P. Holtz und G. Triem* [2] weiterhin von *O. Schales* [3] aufmerksam, wonach das in Ascorbinsäurelösung entstehende Wasserstoffperoxyd mit Luminol (3-Aminophtalsäurehydrazid) nachgewiesen werden kann. In alkalischer Lösung, bei Anwesenheit von Haemin als Katalysator zeigt das Luminol auf Einwirkung von Wasserstoffperoxyd Chemiluminescenz. Viel charakteristischer erwies sich aber zu diesem Zwecke das seiner Chemiluminescenz wegen gutbekannte Lucigenin (N-N′-Dimethyl-diacridyliumnitrat), von welchem wir 1 g zu Demonstrationszwecken kurz vorher hergestellt hatten. Während das Luminol in Anwesenheit von verschiedenen Oxydationsmitteln luminesciert, luminesciert das Lucigenin ausschliesslich in Gegenwart von Wasserstoffperoxyd.

Der Nachweis des Wasserstoffperoxyds wird in folgender Weise durchgeführt:

Zu etwa 5 ml 0,1 n NaOH-Lösung gibt man 1 ml 0,05%-ige Lucigeninlösung und nachher setzt man im Dunkeln 1 ml der Versuchslösung hinzu. Die Lösung muss nach dem Vermischen alkalisch bleiben, da die Luminescenz nur in alkalischem Medium erscheint. Zum Nachweis des Wasserstoffperoxyds in Äther, muss man denselben mit der Reagenzlösung gut schütteln. Bei grosser Alkalikonzentration erscheint ein schwaches Luminescieren auch ohne Peroxyd. In diesem Falle ist ein Blindversuch auszuführen. Auch ist es zweckmässig, besonders wenn Spuren von Peroxyd nachgewiesen werden sollen, mit an Dunkelheit gewöhnten Augen zu arbeiten.

Nachweisgrenze: 3γ H_2O_2.

Grenzkonzentration: 1 : 2 000 000.

Für unsere Zwecke war es nachteilig, dass diese Reaktion nur in alkalischem Medium verläuft und so das in saurer Lösung entstehende Wasserstoffperoxyd damit nicht nachweisbar ist. Die p_H-Grenze der beginnenden Lumineszenz studierend, versuchten wir Lucigenin als Lumineszenzindikator bei Neutralisationsverfahren zu benützen.

Chemilumineszenzindikatoren

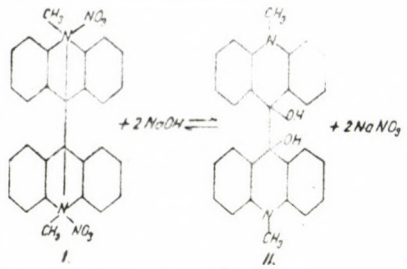
Die Chemilumineszenz wurde zur Endpunktsindikation bei analytischen Bestimmungen bisher kaum angewendet. Wir fanden diesbezügliche Untersuchungen nur bei *F. Kenny und R. B. Kurtz* [5] die das »Siloxen« als Redoxindikator benützten. Sie erzeugten dasselbe durch Spaltung von technischem Calciumsilizid mit Säure. Das Siloxen leuchtet in Gegenwart von überschüssigen Oxydationsmitteln. Sie führten ihre Bestimmungen in einem, von ihnen »Dunkelkammertitrimeter« genannten Apparate aus [6] und empfahlen dieses hauptsächlich zur cerimetrischen Eisenbestimmung. In ihren weiteren zwei Arbeiten [7, 8] verwendeten sie Luminol als Säure-Basen-Indikator, in Anwesenheit von Wasserstoffperoxyd und Haemoglobin oder Haemin als Katalysator. Die Titration ist in stark gefärbten Lösungen auch gut ausführbar. Das Verfahren hat aber mehrere Nachteile: 1. Das Haemoglobin hat eine störende Pufferwirkung. 2. Laugen kann man nur indirekt bestimmen, da in alkalischer Lösung das Haemoglobin den Zerfall des Wasserstoffperoxyds sehr begünstigt. 3. Zur Bestimmung ist sehr viel Indikator notwendig.

Wie schon oft betont, erfolgt eine gut wahrnehmbare Luminescenz des Luminols nur auf Einwirkung von Haemin, Haemoglobin oder anderen Eisenkomplexkatalysatoren. Diese Katalysatorempfindlichkeit des Luminol-Wasserstoffperoxyd-Systems benützte *R. Moldvai* [9] zum Nachweis von Metall-, hauptsächlich Cobalt- und Kupferspuren. Einige Verfasser empfehlen diese Reaktion auch zum Nachweis von Blut bei gerichtlichen Untersuchungen [10, 11].

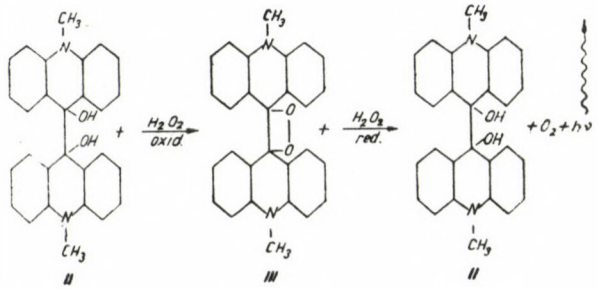
Die Chemilumineszenz des Lucigenins

K. Gleu und W. Petsch [12] befassten sich zuerst mit dem Lucigenin. Sie hofften, dass diese Substanz, welche *H. Decker* [13] schon früher hergestellt hatte, bei ihrer Dissoziation ein farbiges Radikal bildet, stellten aber fest, dass anstatt auf freie Radikale zu dissoziieren, das Lucigenin (N-N'-Dimethyl-diacridyliumnitrat)[Licht] erzeugt und zwar mit grösserer Intensität, als das von *O. Albrecht* [14] schon untersuchte Luminol (3-Amino-phtalsäurehydrazid). Sie beobachteten auch, dass diese Luminescenz nur in alkalischer Lösung und nur auf Einwirkung von Wasserstoffperoxyd erscheint. Andere Oxydationsmittel — abweichend vom Luminol — rufen diese Erscheinung nicht hervor. Wenn aber Sauerstoff in molekularem Zustande anwesend ist, verursachen Reduziermittel auch ohne Wasserstoffperoxydzugabe eine Luminescenz. Diese Beobachtung ist damit zu erklären, dass das O_2-Molekül den aktiven Wasserstoff des Reduziermittels addizioniert und Wasserstoffperoxyd bildet, welches dann die Luminescenz verursacht. Man kann annehmen, dass das Lucigenin selbst in stark alkalischer Lösung Wasserstoff abgeben kann, welcher mit dem gelösten Sauerstoff dann H_2O_2 bildet. Dies würde die Lichterscheinung des Lucigenins ohne Wasserstoffperoxydzugabe in stark alkalischer Lösung erklären.

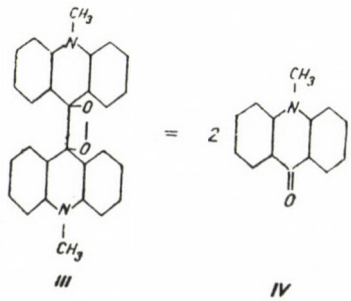
K. Gleu und W. Petsch erklären den Mechanismus der Luminescenz mit folgender Reaktion:



Das in sauer Lösung stabile und stark fluorescierende Lucigenin (N-N'-Dimethyl-diacridyliumnitrat) (I.) wird in alkalischer Lösung in eine nicht fluorescierende Carbinolbase (II) umgelagert. Diese Base bildet dann auf Einwirkung von H_2O_2 eine Peroxydverbindung (III.).



Auf diese wirkt nachher ein neueres Molekül H_2O_2 reduzierend, wodurch die Carbinolbase (II.) wieder entsteht und die Lösung zu leuchten beginnt. Diese Vorstellung über den Reaktionsmechanismus sahen sie auch damit gerechtfertigt, dass durch die Rückwandlung der leuchtenden Substanz die Reaktion sich oft wiederholen kann. Sehr geringe Mengen von Lucigenin (die Luminescenz ist auch noch in 1 : 10^8 Grenzkonzentration beobachtbar) verwandeln die Zersetzungsenergie von fast beliebiger Menge Wasserstoffperoxyd zu Licht. Wenn genügend Wasserstoffperoxyd in der Lösung ist, dauert die Luminescenz auch stundenlang und das schliessliche Verlöschen ist damit zu erklären, dass die Peroxydverbindung (III.) teilweise zu N-Methylacridon (IV.) zerfällt :



Den genannten Verfassern gelang es auch diese Verbindung nachzuweisen.

Abgesehen von dieser Nebenreaktion, kann man das Lucigenin als einen solchen, die Zersetzung von Wasserstoffperoxyd beschleunigenden Redoxkatalysator betrachten, welcher

in der Phase seiner Zurückwandlung die Energie der Wasserstoffperoxydzersetzung als Licht ausstrahlt.

$$\underset{\text{Oxid.}}{H_2O_2} + \underset{\text{Red.}}{H_2O_2} = 2\,H_2O + O_2 - \text{cca. } 46 \text{ Kcal} \ldots \quad (1)$$

Gemäss der Quantentheorie, müsste dieser Energie entsprechendes Licht gelb sein. Es ist aber grün.

Gleu und Petsch fanden weiterhin, dass Osmiumtetroxyd und andere die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds katalysierende Stoffe die Intensität des Lichtes erhöhen; dagegen aber die Zeitdauer der Lichtemission verkürzen.

Andere Verfasser befassten sich mit reaktionskinetischen, katalytischen und spektrochemischen Studien dieser Chemilumineszenz [15]-[25]. Es sind die Arbeiten von *Grusorovski und Simeonov* [26], *Grusorovski* [27] sowie *B. J. Svesnikov und P. P. Dikun* [28] [29] hervorzuheben. Diese Verfasser studierten die Frage, welche Umwandlungsprodukte des Lucigenins an der Lichtemission beteiligt sind.

Die Anwendung von Lucigenin als Indikator

Die Chemilumineszenz-Indikatoren haben den Vorteil, dass man sie auch in farbigen, dunkeln oder undurchsichtigen Lösungen anwenden kann. Als Chemilumineszenz-Indikator hat Lucigenin dem Luminol gegenüber verschiedene Vorteile: 1. Man braucht weniger davon. Während *F. Kenny u. R. B. Kurtz* [7] zu einer Bestimmung 40 mg Luminol anwenden, genügen vom Lucigenin 0,5—5 mg. 2. Es ist kein Katalysator dazu notwendig. 3. Das Indikatorgemisch hat keine Pufferwirkung. 4. Lucigenin ist ein reversibler Indikator. 5. Es ermöglicht auch die direkte Titration von Laugen.

Katalysator. Zu einer Bestimmung sind zwar von unserem Luciginindikator nur einige Milligramme notwendig, wir versuchten dennoch diese Menge zu verringern, da man dieses Präparat nur mit ziemlich grosser Mühe herstellen kann. Dieses Ziel erreichten wir am besten mit Anwendung von Katalysatoren, wenn auch dadurch die Zeitdauer der Luminescenz verkürzt wird. Die ausgestrahlte Lichtmenge ist immer konstant. Wendet man Katalysatoren an, so wird die Intensität des Lichtes stärker. Begnügt man sich mit der gleichen, ohne Katalysatoren erreichbaren Lichtstärke, genügt vom Lucigenin weniger. Von den in der Literatur genannten Katalysatoren fanden wir den Äthylalkohol am geeignetsten. Spuren von Osmiumtetroxyd verursachen zwar eine wesentlich grössere Intensität der Luminescenz, jedoch ist das Leuchten schon anfänglich so stark, dass dadurch das Auge zur Erfassung des, den Endpunkt anzeigenden schwachen Lichteffektes unfähig wird. OsO_4 zersetzt dabei das Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung so heftig, das dadurch eine direkte Laugentitration unmöglich wird. In Gegenwart von Alkohol ist die Intensität des Lichtes zwar geringer, aber viel gleichmässiger und die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds wird dadurch kaum beschleunigt. Wir bemerkten keine Oxydation des Alkohols zu Essigsäure durch H_2O_2. Den eventuellen Säuregehalt des Alkohols bestimmten wir in Blindversuchen, es war jedoch einfacher

von Kalilauge frisch abdestillierten Alkohol zu benützten. Der Säureblindwert war aber in den meisten Fällen auch bei dem handelsüblichen Alkohol vernachlässigbar. Zu einer Bestimmung benützten wir 5—10 ml Alkohol, doch führten wir jede Bestimmung auch ohne Alkohol, mit einer zwei- bis dreifachen Indikatormenge aus. Die in den Tabellen angegebenen Zahlen sind die Ergebnisse der Titrationen ohne Alkohol, sie stimmen aber immer innerhalb von 0,1% mit jenen, wo Alkohol angewendet wurde, überein.

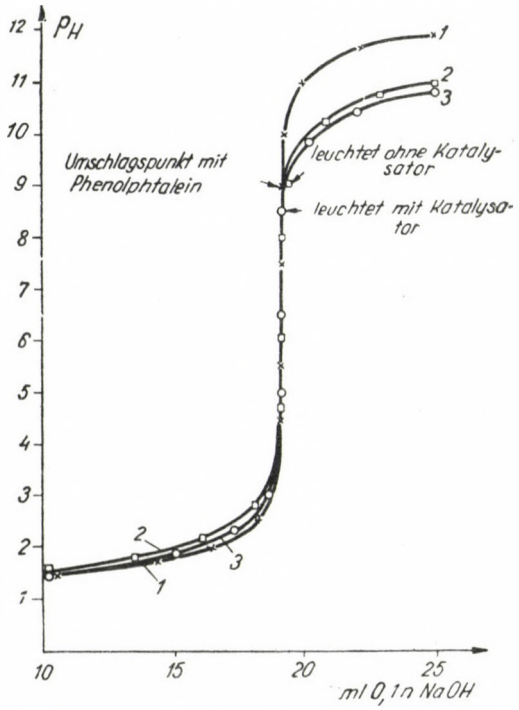


Abb. 1
Potentiometrische Bestimmung des Umschlagspunktes von Lucigenin

Indikatorkonzentration. Wir lösten für die Indikatorlösung 0,5 g N-N'-Dimethyl-diacridyliumnitrat in 1 Liter kaltem Wasser und filtrierten die Lösung. Die erhaltene 0,05%-ige Lösung zeigt eine starke grüne Fluorescenz und ist beliebig lang haltbar. In Gegenwart von Alkohol benützten wir 1—3 ml, ohne Alkohol 5—10 ml zu einer Bestimmung.

Indikatorexponent. Den p_H-Wert des Indikatorexponenten bestimmten wir beim Titrieren von Natronlauge mit Salzsäure potentiometrisch und wiederholten die Bestimmung auch in Gegenwart von Alkohol. Die Titrationen wurden parallel auch mit Phenolphtalein als Indikator ausgeführt. Die Ergebnisse zeigt *Abb. 1.* Hieraus ist ersichtlich, dass das Luminescieren des Indikators

ohne Alkohol bei p_H 9,05, mit Alkohol bei p_H 8,5 beginnt. Der Indikatorexponent liegt also zu jenem des Phenolphtaleins sehr nahe. Wir verglichen weiterhin unsere Titrationsergebnisse mit den mittels Phenolphtalein erreichten Resultaten. Der Umschlagspunkt des Lucigenins verschiebt sich bei grösserer Indikatorkonzentration, wie dies bei jedem einfärbigen Indikator der Fall ist. Im Wesentlichen wirkt Alkohol ebenso. Mit der Vergrösserung der Alkalikonzentration erhöht sich die Luminescenz. Der Umschlag des Lucigenins trifft immer in der Nähe von p_H 9 reversibel ein, unabhängig davon, ob die Titration vom Säure- oder vom Laugengebiet aus vorgenommen wird. Wenn man eine Säure titriert, leuchtet die Eintropfstelle plötzlich hell auf, diese Erscheinung verschwindet aber ebenso schnell. Titriert man eine starke Base, so ist das Leuchten anfänglich scheinbar konstant, später wird es schwächer und verschwindet im Endpunkte von einem Tropfen Masslösung vollständig. In der Lösung einer starken Lauge entsteht mit dem Indikator langsam ein gelber Niederschlag, welcher aber die Ausführung der Titration nicht hindert. In diesem Falle ist es aber ratsam rasch zu arbeiten. *Grusorovski und Simeonov* [26] stellen fest, dass dieser Niederschlag das noch leuchtende Anhydrid der Carbinolbase (II.) ist.

Aus dem Werte des Indikatorexponenten und der Ähnlichkeit zum Phenolphtalein folgt, dass unser Indikator gegen CO_2 empfindlich ist. Es ist deshalb zweckmässig, besonders bei der Titration von schwachen Säuren eine karbonatfreie Natronlaugemasslösung zu benützen und das CO_2 der Luft fernzuhalten. Die CO_2-Empfindlichkeit beweist folgender einfacher Versuch: bläst man über die bis zu beginnender Luminescenz titrierte Lösung respirierte, also CO_2-reiche Luft, so hört das Leuchten nach Umschütteln sogleich auf.

Grössere Wasserstoffperoxydkonzentration hat einen stärkeren Lichteffekt zur Folge. Da aber die zwecks Konservierung im Wasserstoffperoxyd stets anwesende Säure einen Fehler verursacht, ist es doch nicht ratsam zuviel davon anzuwenden. So genügen zu einer Titration 5 ml einer 3%-igen H_2O_2-Lösung vollständig. Der Säuregehalt dieser Menge stört in normalem Masse durchgeführte Bestimmungen nicht. Bei Anwendung von 0,1 und besonders von 0,01 normalen Masslösungen ist die Feststellung des Blindwertes der H_2O_2-Lösung erforderlich. Der Laugenverbrauch unserer H_2O_2-Lösung erreichte in einigen Fällen 2,7 ml 0,01 n NaOH. Wir versuchten diesen Säuregehalt mit $BaCO_3$ zu neutralisieren, doch zerfällt das so neutralisierte Wasserstoffperoxyd überraschend heftig. Die Blindwertfeststellung verursacht keine besondere Unbequemlichkeit, da der einmal festgelegte Säuregehalt einer grösseren Menge 3%-igen H_2O_2 beständig ist, wenn auch der H_2O_2-Gehalt geringer wird.

Den Umschlagsintervall des Lucigenins bestimmten wir durch Messung der Luminescenzstärke bei stets wachsendem p_H. Mangels einer entsprechend empfindlichen Photozelle, führten wir diese Bestimmung mit Hilfe eines Pulfrich-Photometers aus. Eine mit maximaler Kraft leuchtende Lösung benützten

wir als Vergleichslösung für die Luminescenzstärke solcher Lösungen, deren p_H verschieden, ihr Indikator- und H_2O_2-Gehalt aber derselbe war. Der grösste Lichteffekt ergab sich bei p_H 14. Wenn wir mit diesem die Lichtstärke solcher Lösungen vergleichen, deren p_H niedriger ist, so erhalten wir die Kurven der *Abbildung 2*. Kurve 1 zeigt, dass von p_H 9 bis p_H 11 die Stärke der Luminescenz beständig zunimmt. Bei p_H 12 wächst die Lichtintensität sprunghaft, und nimmt dann nur sehr langsam zu. Die Kurve 2 gibt die in Gegenwart von Alko-

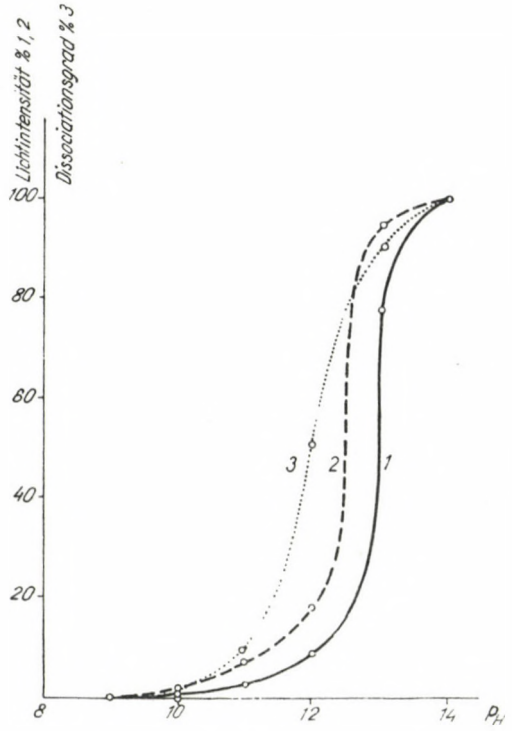


Abb. 2

Änderung der Lichtintensität des Lucigenins mit dem p_H 1. ohne Katalysator. 2. mit Alkohol, 3. Änderung des Dissociationsgrades von H_2O_2

hol gemessenen Werte, welche überall relativ grösser sind. Obwohl sich eine gewisse Ähnlichkeit im Verlauf der Titrationskurven des Lucigenins mit denen der gewöhnlichen Farbenindikatoren zeigt, weichen sie doch mit ihren grösseren Umschlagsgebieten von Letzteren ab. Die bei ungefähr p_H 9 erscheinende Luminescenz des Lucigenins ist also eigentlich kein Indikatorexponent im gewöhnlichen Sinne, sondern die Erfassungsgrenze der mit Lichtstrahlung erfolgenden Reaktion.

Einige praktische Anwendungen des Lucigenins

Bei der Titration von *starken Basen* mit starken Säuren (Tabelle I) verschwindet das Licht allmählich. Das Auge folgt der Lichtintensitätsänderung schnell, wodurch der Endpunkt gut wahrnehmbar ist. Die Bestimmungen sind noch in 0,01 n Lösung mit ebensolcher Genauigkeit ausführbar, wie mit Phenolphtalein bei Tageslicht. Karbonate stören. Laugen normaler Konzentration verursachen auch ohne H_2O_2 ein geringes Leuchten des Indikators. Die Titration starker Laugen führe man schnell aus, da oberhalb p_H 13 sich ein gelber Niederschlag bildet. Auch Kalklösungen konnten mit gutem Erfolg titriert werden.

TABELLE I

Titration von Basen

Konz.	Mit Phenolphtalein		Mit Lucigenin		Abweichung zwischen den Methoden Δ %
	Titrat on von 20,00 ml NaOH mit HCl				
	HCl ml	Mittelwert	HCl ml	Mittelwert	
1 n	20,35 20,40 20,38	20,38	20,36 20,34 20,35	20,35	0,15
0,1 n	20,38 20,43 20,40	20,40	20,38 20,40 20,38	20,39	0,05
0,01 n	20,32 20,43 20,30	20,35	20,30 20,30 20,36	20,32	0,15

Titration von gesättigtem Kalkwasser

0,1 n HCl-Verbrauch für 50,00 ml gesättigtes Kalkwasser

21,73 21,73 21,72	21,73	21,74 21,75 21,78	21,76	0,15

Zur Bestimmung von *starken Säuren* geben wir die Salzsäuretitrationen als Beispiel an, die in 1, 0,1 und 0,01 n Lösungen ausgeführt wurden. (Tabelle II) Wie schon erwähnt, blitzt an der Eintropfstelle der Titrierlauge die Lösung hell auf, besonders in Gegenwart von OsO_4 als Katalysator. Dieses Aufblitzen stört die Beobachtungsfähigkeit des Auges, es ist also ratsam vor dem Endpunkte das Auge ausruhen zu lassen. Nach dem Endpunkt beginnt, besonders in Gegenwart von OsO_4 eine heftige Zersetzung des Wasserstoffperoxyds unter starkem Aufbrausen.

TABELLE II

Titration von 20,00 ml HCl mit NaOH

Konz.	Mit Phenolphtalein		Mit Lucigenin		Abweichung zwischen den Methoden Δ %
	NaOH ml	Mittelwert	NaOH ml	Mittelwert	
1 n	19,32 19,35 19,35	19,34	19,31 19,33 19,31	19,32	0,1
0,1 n	19,38 19,35 19,38	19,37	19,32 19,30 19,32	19,31	0,3
0,01 n	18,95 19,00 19,07	19,00	19,10 19,00 19,04	19,05	0,25

Wir erwähnten schon den besonderen Vorteil des Lucigenins bei der Titration *färbiger Lösungen*, wo die Luminescenz ohne besondere Instrumente wahrnehmbar ist. Diesbezügliche Beispiele sind in Tabelle III angegeben. Bei diesen Bestimmungen wurde in 0,1 n HCl so viel Farbstoff gelöst, dass die Titrationen mit gewöhnlichen Farbenindikatoren unmöglich waren.

TABELLE III

Titration mit Lucigenin neben farbigen Stoffen

0,1 n HCl in ml	Farbige Stoffe	Verbrauchtes 0,1 n NaOH in ml	Mittelwert	Δ max
	Kresolrot	9,90 9,92 9,90	9,90	0,2 %
	Naphtolgrün	9,80 9,90 9,93	9,88	0,8 %
9,88	Methylviolette	9,85 9,90 9,90	9,88	0,3 %
	Methylorange	9,92 9,89 9,87	9,89	0,3 %
	Fluorescein	9,86 9,86 9,90	9,87	0,3 %

Eine interessante Anwendungsmöglichkeit ergab sich bei der Gesamtsäurebestimmung einer V_2O_5-Lösung, wo darauf zu achten war, mehr Wasserstoffperoxyd zu verwenden, als zur Bildung von Pervanadinsäure verbraucht

wird. Auch zur Säuregradbestimmung der Milch erwies sich das Lucigenin vorteilhafter, als die Farbenindikatoren. Die Bestimmung des Säuregehaltes einer angesäuerten Melasse war nur mit dem Luminescenzverfahren genau ausführbar und ergab bessere Werte als selbst die potentiometrische Titration.

Aus färbigen Schwermetallösungen scheiden während der Titration Hydroxyde aus, welche das Wasserstoffperoxyd schon vor dem Endpunkt zerlegen. In solchen Lösungen konnten wir den Säuregehalt mit Lucigenin nicht bestimmen.

Aus dem Indikatorexponenten folgt, dass das Lucigenin bei der Titration schwacher Basen nicht anwendbar ist. Für *schwache Säuren* bewährt sich Lucigenin sehr gut, man achte nur darauf, dass die Masslösung karbonatfrei sei (Tabelle IV).

TABELLE IV

Titration von cca. 0,1 n. Säuren je 20,00 ml

Säure	Mit Phenolphtalein		Mit Lucigenin		Abweichung zwischen den Methoden $\Delta\%$
	NaOH ml	Mittelwert	NaOH ml	Mittelwert	
H_2SO_4	21,86 21,90 21,90	21,88	21,80 21,85 21,85	21,83	0,25
HNO_3	23,30 23,30 23,34	23,31	23,30 23,30 23,28	23,30	0,05
H_3PO_4 (als zweiwertige Säure)	19,00 19,07 19,03	19,03	19,26 19,26 19,25	19,26	1,1
Citronensäure	20,70 20,73 20,75	20,73	20,65 20,70 20,73	20,69	0,2
Weinsäure	20,20 20,22 20,26	20,23	20,25 20,25 20,23	20,25	0,1
Borsäure (als Invertzucker-Komplex)	20,12 20,10 20,10	20,10	20,08 20,06 20,05	20,06	0,2
Essigsäure	20,84 20,80 20,82	20,82	20,80 20,78 20,80	20,80	0,1
Oxalsäure	19,40 19,36 19,42	19,39	19,45 19,46 19,43	19,45	0,3
Ascorbinsäure (ohne H_2O_2)	20,18 20,20 20,16	20,18	20,30 20,35 20,30	20,32	0,7

Ascorbinsäure ist als eine einbasige Säure mit Lucigenin gut bestimmbar. Man darf aber hier kein Wasserstoffperoxyd anwenden, da dieses die Ascorbinsäure gleichzeitig oxydiert. Das bei der auf Einwirkung von Luft erfolgenden Autooxydation der Ascorbinsäure entstehende Wasserstoffperoxyd genügt aber vollkommen zum Hervorrufen der Luminescenz. Es ist daher zweckmässig vor der Titration die Lösung mit Luft gut durchzuschütteln und schnell titrieren.

Bei der Bestimmung von *Acetylsalicylsäure und Salicylsäure* (Tab. V) dient der Alkohol als Katalysator und als Lösungsmittel.

TABELLE V

Bestimmung von Acetylssalicylsäure in alkoholhaltiger Lösung

Verwendete Acetylsalicylsäure	Verbrauch von 0,1 n NaOH in ml		Besrimmte Acetylsalicylsäure	
	Mit Phenolphtalein	Mit Lucigenin	Mit Phenolphtalein	Mit Lucigenin
0,4217 g	23,36	23,40	0,4208 g	0,4216 g
0,4500 g	24,97	24,90	0,4498 g	0,4486 g
0,4000 g	22,17	22,25	0,3993 g	0,4008 g

Titration von alkoholhaltiger Salicylsäurelösung

0,1 n NaOH-Verbrauch auf je 20,00 ml cca. 0,1 n Salcylsäure				Abweichung zwischen den Methoden Δ %
Mit Phenolphtalein	Mittelwert	Mit Lucigenin	Mittelwert	
20,20		20,15		
20,21	20,19	20,18	20,16	0,15
20,17		20,16		

Bei der Gesamtsäuregehaltbestimmung von *Rotwein* kann man die katalytische Wirkung seines Alkoholgehaltes gut ausnützen. Dies ist gleichzeitig auch ein gutes Beispiel zur Bestimmung von schwachen Säuren neben Farbstoffen (Tabelle VI). Die gute Übereinstimmung des Weinsteingehaltes mit dem Trockenrückstand bezeugt die Brauchbarkeit des Verfahrens.

Von den *Verdrängungsverfahren* sind in Tabelle VII die Ergebnisse der Titration von Na_2CO_3 bis $NaHCO_3$ angegeben. Die mit Phenolphtalein und Lucigenin erhaltenen Werte stimmen untereinander gut, weichen aber infolge des schlechten Indikatorumschlages vom Theoretischen beinahe um 7% ab.

TABELLE VI

Säuregehalt-Titration von Rotwein mit Lucigenin

Verwendeter Rotwein in ml	Verbrauch von 0,1 n NaOH in ml	Mittelwert	Weinstein	Trocken-rückstand
20,00	17,20 17,20 17,22	17,20	1,59 %	1,82 %

TABELLE VII

Titration von Na_2CO_3 bis $NaHCO_3$

Einwage Na_2CO_3 g	Verbrauch von 0,1 n HCl in ml		Gefundenes Na_2CO_3 g	
	Mit Phenolphtalein	Mit Lucigenin	Mit Phenolphtalein	Mit Lucigenin
0,1758	17,65	17,70	0,1870	0,1876
	17,80	17,75	0,1886	0,1882
	17,70	17,66	0,1876	0,1872
	Mittelwert			
	17,71	17,71	0,1877	0,1877
	Abweichung von der Na_2CO_3 Einwage			
	+ 6,8%			

Objektive Endpunktsindikation

Wir untersuchten das bei der Luminescenz des Lucigenins entstehende Licht spektroskopisch und fanden übereinstimmend mit *I. Plotnikov* [17], *K. Kautschky u. K. H. Kaiser* [30] dass es ein zwischen 490 und 550 mμ liegendes Band von ungefähr gleicher Lichtstärke gibt. Für das Wahrnehmen eines Lichtes solcher Zusammensetzung war eine Caesiumphotozelle, selbst mit einem Elektronenmultiplikator zusammengebaut, nicht geeignet. Eine Antimonzelle hingegen ebenfalls mit Elektronenmultiplikator zusammengebaut gab einen mit empfindlichem Galvanometer messbaren Strom. Wir fanden aber, dass man den Strom der einfachen Antimonzelle verstärken kann, wenn man eine pulsierende Spannungsvorlage einschaltet. Den Endpunkt konnten wir auf diese Weise bei der — in Dunkelkammer ausgeführten — Titration mittels Lautsprecher durch dessen Brummen bzw. Verstummen feststellen. Wir beab-

sichtigen diese Technik bis zur vollautomatischen Titration zu vervollständigen. Diese Methode würde anderen »Autotitrationen« gegenüber den Vorteil haben, dass keinerlei Elektrode in die Lösung geführt wird. Die Automatisierung der Laugenbestimmung scheint einfacher zu sein, da bei ihr kein Aufblitzen beim Eintropfen erfolgt.

Ich sage herzlichen Dank meinen Mitarbeitern: Frau *Ilona Buzás* für die Ausführung der Versuche und für die Dokumentation, *Ernő Gegus* und *Imre Mondvai* für ihre Mitwirkung bei einzelnen Versuchen. Besonders danke ich meinem Kollegen *Rezső Moldvai* für die Verfügungstellung seiner wertvollen Erfahrungen bei der Lucigeninherstellung.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Lucigenin (N.N'-Dimethyl-diacridyliumnitrat) fanden wir als einen geeigneten Indikator zu Säure-Basen-Titrationen. Seine Lösung luminesciert in Gegenwart von H_2O_2 in alkalischem Medium mit grüner Farbe. Der Umschlagspunkt des Indikators liegt bei p_H 9. Bei diesem Wert kann man das Erscheinen oder das Verschwinden des Lichtes beobachten. Lucigenin ist bei all jenen Bestimmungen, wo Farbenindikatoren mit einem Indikatorexponenten von p_H 8—9 zur Anwendung kommen, gut brauchbar. Ausserdem kann man es zur Titration von farbigen, dunklen oder trüben Lösungen gut benützen, und dadurch werden die teuren Apparate benützenden Verfahren überflüssig. Es wurden Beispiele zur Titration von starken Säuren und Basen, sowie von schwachen Säuren angegeben. Spezielle Anwendungsgebiete, wie z. B. Säuregehaltbestimmung von Rotwein, Säuregradbestimmung der Milch, Laugengehaltbestimmung der Melasse etc. wurden erörtert.

Den verstärkten elektrischen Strom einer Antimonphotozelle benützend wurde eine automatische Endpunktsanzeige ausgearbeitet. Weitere Versuche zur vollständigen Automatisierung der Titration sind im Gange.

LITERATUR

1. *L. Erdey und A. Bodor:* Z. anal. Chem. **136,** 109 (1952).
2. *P. Holtz u. G. Triem:* Hoppe-Seyler's Z. phys. Chem. **248,** 1 (1937).
3. *O. Schales:* Ber. **71,** 447 (1938).
4. *R. W. Petersen u. J. H. Walton:* J. Amer. Chem. Soc. **65,** 1212 (1943).
5. *F. Kenny u. R. B. Kurtz:* Analyt. Chem. **22,** 693 (1950).
6. *F. Kenny u. R. B. Kurtz:* Analyt. Chem. **23,** 382 (1951).
7. *F. Kenny u. R. B. Kurtz:* Analyt. Chem. **23,** 339 (1951).
8. *F. Kenny u. R. B. Kurtz:* Analyt. Chem. **24,** 1218 (1952).
9. *R. Moldvai:* Dissertation 1942.
10. *K. Kraul u. M. Meyer:* ZB. II. 381 (1941).
11. *R. Proescher u. A. M. Moody:* J. Lab. clin. Med. **24,** 1183 (1939).
12. *K. Gleu u. W. Petsch:* Angew. Chem. **48,** 57 (1935).
13. *H. Decker u. Dunant:* Ber. **39,** 2720 (1906). Ber. **42,** 1176 (1909).
14. *O. Albrecht:* Z. physik. Chem. **136,** 321 (1928)
15. *H. Decker u. W. Petsch:* Journ. f. prakt. Chem. **143,** 211 (1935).
16. *J. G. Eymers u. Van Schouwenburg:* Enzimologia **1,** 107 (1936).
17. *J. Plotnikov:* Umschau Wiss. Techn. **42,** 981 (1938).
18. *S. Nikitine:* Scool. Sci. Rev. **19,** 489 (1938).
19. *B. Tamamushi u. H. Akiyama:* Trans. Faraday Soc. **35,** 491 (1939).
20. *H. D. K. Drew:* Trans. Faraday Soc. **35,** 207 (1939).
H. D. K. Drew: Sci. J. Roy. Coll. **8,** 33 (1938).
21. *A. Van der Burg:* Thése Utrecht (1943).
22. *A. Bernanose:* Bull. Soc. Chim. no **4—6,** 39 D (1952).
23. *K. Weber u. Mitarbeiter:* Z. phys. Chem. B. **50,** 100 (1941). **51,** 63 (1942). Ber. **76,** 366 (1943).
24. *O. Schales:* Ber. **72,** 1155 (1939).
25. *Nietsche:* Ber. **77,** 337 (1944).

26. *Grusorovski u. Simeonov:* Журнал Общей Химии XXI. I. 589 (1951).
27. *Grusorovski:* Успехи Химии **21,** 5 (1952). 615—640.
28. *B. J. Svesnikov:* изв. Академия Наук СССР. **35,** 278 (1942).
29. *B. J. Svesnikov u. P. P. Dikun:* Acta Phys. Chim. USSR. **17,** 173 (1942).
30. *H. Kautschky u. K. H. Kaiser:* Naturwiss. **31,** 505 (1943).

ЛЮЦИГЕНИН, КАК КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНЫЙ ИНДИКАТОР. ИССЛЕДОВАНИЯ В СВЯЗИ С НОВЫМ СВЕТЯЩИМСЯ ИНДИКАТОРОМ. СООБЩЕНИЕ I.

Л. Эрдеи
(Институт Общей Химии Политехнического Университета, Будапешт.)

Поступило: 25. августа, 1952.

Резюме

Обнаружено, что люцигенин (диметил-диакридилиум-нитрат) можно использовать в качестве кислотно-щелочного индикатора для объемного анализа. А именно, люцигенин в присутствии H_2O_2 при добавлении щелочи, вследствие хемолюминесценции, излучает зеленый свет. Скачок индикатора находится при $p_H = 9$, значит при этой величине p_H можно обнаружить первое возникновение или же исчезновение люминесценции. Индикатор хорошо применим во всех тех титрованиях, где можно пользоваться красочным индикатором, обладающим экспонентом $p_H = 9$, но кроме этого данный индикатор может применяться также в цветных, темных или даже мутных растворах. Следовательно, преимущество метода с люминесцентным отмечением конечной точки заключается в том, что в этих случаях не надо обращаться к методам приборного анализа. Показано несколько примеров титрования сильных и слабых кислот, сильных оснований, а также приведены примеры для специального применения данного индикатора (определение кислотности молока, содержания кислот в красном вине, определение содержания кислот или оснований в мелассе).

В процессе исследований для выявления возможности объективного отмечения конечной точки титрования, обнаружено, что для этого возможно применение усиленного тока фотоэлемента с сурьмяным слоем. Дальнейшим усовершенствованием данной техники, кажется осуществимым автоматическое титрование.

LUCIGENIN AS AN ACID-BASE INDICATOR

Investigations in connection with a new luminescent indicator, Part I

L. ERDEY
(Institute of General Chemistry, Technical University, Budapest)

Received August 25, 1952

SUMMARY

Lucigenin (dimethyl diacridilium nitrate) has been found a suitable acid-base indicator for use in volumetric analysis, as its solution, in the presence of hydrogen peroxide, when alkalified, emits a green coloured light owing to chemiluminescence. The transition point of lucigenin is at p_H 9, *i. e.* at this value can the first appearance or disappearance of luminescence be observed. The new indicator can be readily applied for titrations where a dye indicator of indicator exponent p_H 9 is suitable and, in addition, it also lends itself for application in coloured, dark or turbid solutions. The advantage of this mode of indicating the end-point of titrations by luminescence is that in these cases there is no need to resort to any method whereby instruments are used for analytical purposes. Several examples of titrations of strong and weak acids, further, of strong bases are presented and some special cases of possibilities of application are mentioned (as the determination of degrees of acidity in milk, of acidity in red wine, of acid and base content in molasses).

On studying the possibilities of an objective indication of the end-point it was found that for this purpose the best means is to utilize the fortified current of the antimon-layer photoelectric cell. It seems that automatic titration may become possible by further developing this technique.

Prof. Dr. László *Erdey*, Budapest, XI., Gellért-tér 4.

MECHANISMUS DER ALKALISCHEN ZERSETZUNG DES WASSERSTOFFPEROXYDS.

UNTERSUCHUNGEN ÜBER EINEN NEUEN LUMINESCENZINDIKATOR

II. MITTEILUNG

L. ERDEY

(Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest)

Eingegangen am 25. August 1952

In unserer vorangehenden Veröffentlichung [1] berichteten wir, dass das Lucigenin—H_2O_2 System ein guter Indikator zu Säure-Basen Titrationen ist, indem es in Gegenwart von H_2O_2 bei p_H-Werten über 9 mit grüner Farbe luminesciert.

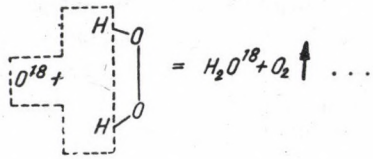
Das Erscheinen der Luminescenz begleitet eine heftige Zersetzung des Wasserstoffperoxyds. Da die Zersetzung beim Ansäuern aufhört, aber bei erneuten Laugenzusatz wiederum einsetzt, vermuteten wir, dass das Lucigenin im Indikatorprozess nur eine Rolle zweiten Ranges spielt und die Lichtintensität mit der Zersetzungsgeschwindigkeit des H_2O_2 proportional ist. Da jedoch Katalysatoren bekannt sind, welche Wasserstoffperoxyd schon in saurer Lösung zerlegen, das Leuchten des zur Lösung gefügten Lucigenins aber nur im alkalischen Gebiet über p_H 8,5—9,0 erfolgt, dachten wir, dass eventuell in alkalischer Lösung eine aktivere Modifikation des Wasserstoffperoxyds anwesend ist, welche die Leuchtreaktion verursacht. In diesem Falle ist aber die Peroxydzersetzung als eine, von der Luminescenz unabhängige Erscheinung zu betrachten.

In der Literatur [2] fanden wir keine näheren Angaben über die Konfiguration des Wasserstoffperoxyds in alkalischen Lösungen. Raman-spektroskopische Versuche [3, 4] stellen zweifellos fest, dass die Bindung zwischen den beiden Sauerstoffatomen durch ein Elektronenpaar zustandegebracht wird, und dass diese Bindung in saurer Lösung sehr stark ist. Bei — in stark alkalischer Lösung ausgeführten — Raman-spektroskopischen Untersuchungen beobachtete man aber, dass die, der O—O Bindung entsprechende, 877 cm^{-1} Frequenz verschwindet. Diese Beobachtung weist darauf hin, dass ausser der Dissoziation des H_2O_2 als einbasische Säure, auch eine Lockerung seiner Struktur erfolgt.

Gemäss in saurem Medium durchgeführten Messungen und Berechnungen, scheint die von uns »verdrehte Wanne« benannte Struktur die wahrscheinlichste. Gemäss dem oben Ausgeführten sind im $\diagdown O—O \diagup$ Molekül die beiden OH-Gruppen um die O—O Achse um ungefähr 90° verdreht, der $\diagdown O—O$ Winkel beträgt ungefähr 110°. Diese Konstitutionsformeln decken

sich ausgezeichnet mit den Ergebnissen der Dipolmomentmessungen. Bezüglich des chemischen Verhaltens des Wasserstoffperoxyds sind auch Unterschiede, welche von der Acidität des Mediums abhängen, zu beobachten. Hiebei ist das Wasserstoffperoxyd in sauren Medien eher Reduktionsmittel, also Wasserstoffdonor; hingegen besitzt es in alkalischen Medien stark oxydierende Eigenschaften.

Mehrere Veröffentlichungen beschreiben mit schweren Sauerstoffisotopen ausgeführte Versuche. *C. A. Bunton, D. R. Llewellyn* [5], *A. E. Cahill, H. Taube* [6] und *P. Baertschi* [7] vermischten solche Oxydationsmittel mit Wasserstoffperoxyd, welche mit O^{18} gekennzeichnet waren, z. B. $KMnO_4$. In dem entbundenen Sauerstoffgas konnten sie aber massenspektrographisch kein schweres Sauerstoffisotop erfassen. Das weist also darauf hin, dass derartige Reaktionen gemäss folgender Gleichung verlaufen:



(1)

Dieser Prozess bezeugt gleichfalls, dass H_2O_2 in saurem Medium ein Wasserstoffdonor ist.

Wir dachten, dass die Kenntnisse über Struktur und Verhalten des Wasserstoffperoxyds mit der in alkalischem Medium beobachteten Selbstzersetzung vereinbar sind, wenn wir annehmen, dass das Wasserstoffperoxyd, als schwache Säure im alkalischen Medium neutralisiert wird. Das Wasserstoffperoxyd protolysiert im Wasser nach folgender Gleichung:

$$H_2O_2 + H_2O = H_3O^+ + OOH^- \ldots \qquad (2)$$

Die Dissoziationsgleichgewichtskonstante dieses Prozesses fand *R. A. Joyner* [8] bei Zimmertemperatur für ungefähr 10^{-12}, (bei 0° 6,7 $.10^{-13}$, bei 25° $2{,}4 \cdot 10^{-12}$). Aus der Formel der elektrolytischen Dissoziation des H_2O_2

$$\frac{[H_3O^+] \cdot [OOH^-]}{[H_2O_2]} = \text{cca. } 10^{-12} \ldots \qquad (3)$$

folgt, dass bei $[H_3O^+] = 10^{-12}$, d. h. bei p_H 12 ungefähr ebensoviel OOH^- Ionen in der Lösung sind als undissoziierte H_2O_2 Moleküle; bei $p_H = 14$ hingegen ist die Anzahl der undissozierten Wasserstoffperoxydmoleküle nurmehr ungefähr 1% der ursprünglichen Wasserstoffperoxydmenge.

Aus alldem schlossen wir, dass das Verhalten der alkalischen Peroxydlösung durch das Verhalten der OOH^--Ionen gekennzeichnet wird. Dieses Anion enthält ein Proton. Wir nahmen an, dass wegen dessen induktiven

Effektes die Elektronen in der Richtung des Protons verschoben werden :

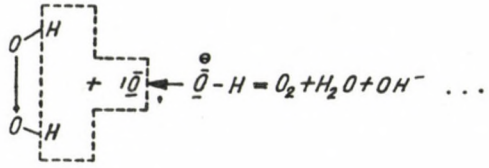
$$[\bar{\underline{O}} \rightarrow \bar{\underline{O}}—H]^{\ominus}$$

Unsere Voraussetzung ist in vollem Einklang mit dem Verschwinden der Ramanlinie der Frequenz 877 cm^{-1} in alkalischer Lösung [4]. Die in der Lösung vorhandenen, stark polarisierten, undissoziierten H_2O_2 Moleküle können durch ihren induktomeren Effekt eine weitere Lockerung der O—O-Bindung hervorrufen. Nach unserer Meinung erreicht in diesem Falle die Struktur des Peroxydanions folgende Grenzformel :

$$[\bar{\underline{O}} \leftarrow \bar{\underline{O}}—H]^{\ominus}$$

Da das Anion infolge dieser gelockerten Bindung ein Sauerstoffatom leicht verliert, wirkt es stark oxydierend. Diese Struktur erklärt auch die Erfahrung, dass das Wasserstoffperoxyd in alkalischem Medium eher ein Oxydations- als ein Reduziermittel ist.

Das Peroxydanion kann aber mit dem undissoziierten, als Wasserstoffdonor wirkenden Wasserstoffperoxydmolekül nach folgender Gleichung leicht reagieren :



(4)

Diese Reaktion wäre also die wahre Ursache der in alkalischer Lösung erfolgenden spontanen Zersetzung des Wasserstoffperoxyds und nicht, wie es häufig in der Literatur angegeben wird, der katalytische Einfluss der Alkalien, oder der Hydroxylionen.

Diese unsere die Struktur des OOH^--Ions betreffende Voraussetzung suchten wir mit Beweisen des laut Gleichung [4] angegebenen Reaktionsmechanismus zu unterstützen.

Die Geschwindigkeit der spontanen Zersetzung v in einer H_2O_2-Lösung von der Konzentration A kann, falls die Konzentration der dissoziierten Moleküle x ist, mit folgender Gleichung ausgedrückt werden :

$$v = -\frac{dc}{dt} = k\,x(A - x).$$

Es ist offensichtlich, dass die Geschwindigkeit v ihren Höchstwert dann erreicht, wenn $x = \frac{A}{2}$ ist bzw. die elektrolytische Dissoziation des H_2O_2 50%

beträgt. Eine derartige Dissoziation erfolgt, laut Gleichung [3], bei ungefähr $p_H = 12$.

Gelingt es also zu beweisen, dass die Höchstgeschwindigkeit der Zersetzung des Wasserstoffperoxyds bei Zimmertemperatur in der Nähe von p_H 12 erreicht wird, so kann man damit den Reaktionsvorgang nach Gleichung [4], und somit auch unsere Annahme über die Struktur des OOH^--Anions als bewiesen betrachten.

Untersuchung der Zersetzungsgeschwindigkeit von H_2O_2

Die Geschwindigkeit der spontanen Zersetzung des Wasserstoffperoxyds könnte man am zuverlässigsten in vollständig katalysatorfreien Laugen- bzw.

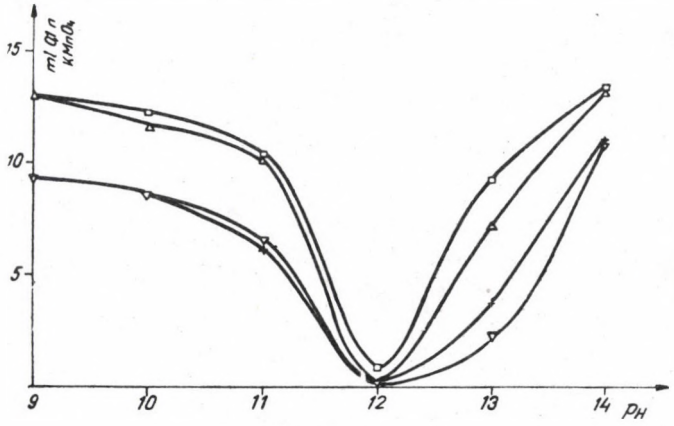


Abb. 1
Spontane Zersetzung des H_2O_2 ohne Katalysator

Pufferlösungen beim Gebrauch von vollständig reinen H_2O_2 untersuchen. *E. S. Shanley* und *F. P. Greenspan* [9] hielten dieses Problem schwer lösbar, da mit der Lauge stets Katalysatoren in die Lösung eingebracht werden. Wir hofften aber, dass beim Gebrauch reinster Präparate, die störende Wirkung geringer Mengen Zersetzungskatalysatoren hinter dem Zerfalleffekt des Wasserstoffperoxyds wesentlich zurückbleiben wird. Deswegen führten wir einen Teil unserer Versuche in paraffinierten Gefässen, mit den reinsten Präparaten aus, während wir die Herkunft der Chemikalien und die Zusammensetzung der Puffergemische regelmässig änderten. Den H_2O_2-Gehalt bestimmten wir in — von Zeit zu Zeit entnommenen — Proben titrimetrisch mit $KMnO_4$. Diese Versuche bestätigen unsere Voraussetzung. *Abbildung 1* gibt die p_H-Funktion des $KMnO_4$-Verbrauches der in verschiedenen Zeitabschnitten entnommenen

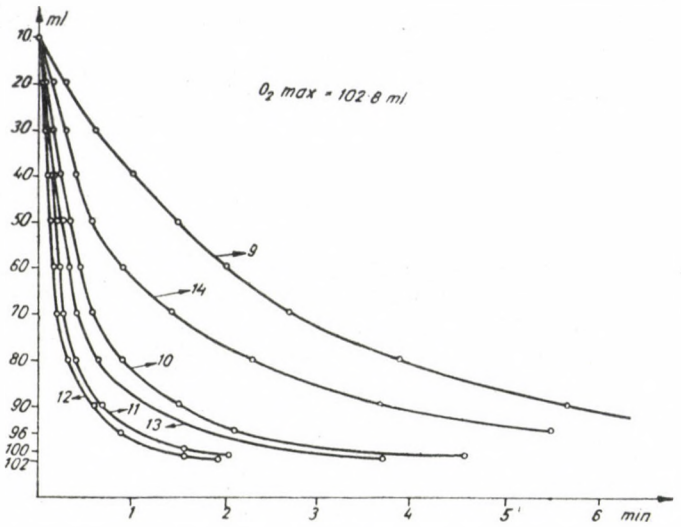


Abb. 2

Volumen des aus H_2O_2 entbundenen Sauerstoffs in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen p_H-Werten

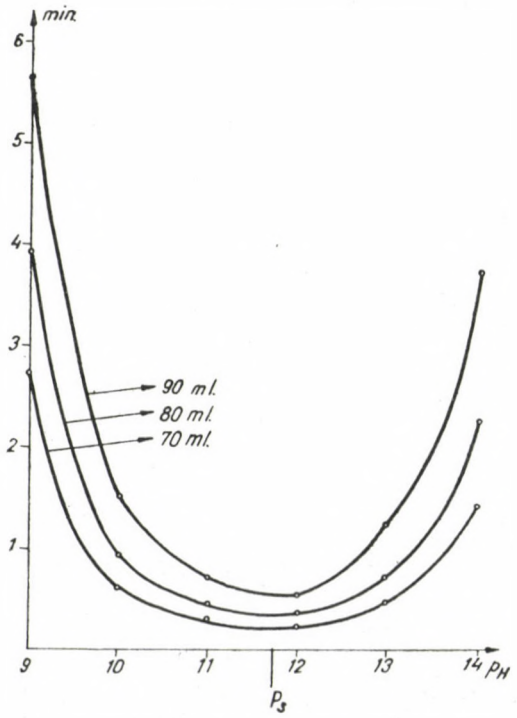


Abb. 3

Abhängigkeit vom p_H der zum Entbinden gleicher Sauerstoffmengen nötigen Zeit

Proben an. Am schnellsten sank der $KMnO_4$-Verbrauch bei p_H 12 : da zersetzt sich also das H_2O_2 mit maximaler Geschwindigkeit.

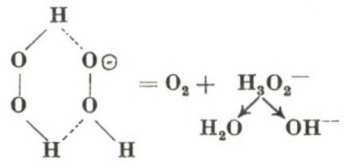
Zur Beschleunigung der spontanen Zersetzung des H_2O_2 führten wir gasvolumetrische Versuche bei höherer Temperatur (80°) aus, wobei wir beobachteten, dass die Zersetzung zum grössten Teil an der Wand des Gefässes erfolgte. Da letztenfalls auch die Glaswand katalysierend wirkt, kann man eine katalytische Einwirkung durchaus nicht vermeiden. Aus diesem Grunde fügten wir bei den weiteren Versuchen absichtlich gleiche Mengen von Katalysatoren (OsO_4, Ag) zur Lösung. Bei der Anwendung von verschiedenen Katalysatoren erfolgte auch immer bei p_H 12 die relativ schnellste Zersetzung. Die Katalysatoren beschleunigen also die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds, doch wird deren Höchstgeschwindigkeit stets bei dem p_H-Wert 12 erreicht. *Abbildung 2* stellt diese Verhältnisse gut wahrnehmbar dar. Sie zeigt in Abhängigkeit der Zeit das Volumen des entbundenen Sauerstoffs, bei verschiedenen p_H-Werten, in Gegenwart von Ag_2SO_4 als Katalysator. *Abbildung 3* gibt die jeweilige Zeit an, die zum Entbinden gleicher Sauerstoffmengen bei den betreffenden p_H-Werten nötig ist. Es kommt daraus wieder klar hervor, dass das Wasserstoffperoxyd bei p_H 12 am schnellsten zerfällt. All diese Versuche bestätigen unsere vorerwähnte Voraussetzung.

Auch die Angaben von *R. Schenk*, *F. Vorländer* und *W. Dux* [10] unterstützen unsere Ergebnisse. Sie fanden, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit einer unstabilisierten H_2O_2-Lösung, mit wachsendem p_H anfänglich zunimmt, aber in Gegenwart von grösseren Alkalihydroxydmengen wiederum abnimmt. *C. Pierron* [11] stellte in Einklang mit unseren Resultaten ebenfalls fest, dass die »katalytische« Wirkung der Alkalien in der Reihenfolge Li, Na, K, Ca, Ba, NH_4 wächst ferner dass die Zersetzungsgeschwindigkeit des H_2O_2 mit der Konzentration der NH_4OH-Lösung ständig steigt, bei Anwendung von NaOH-Lösung aber ein Maximum hat. Es liegen Untersuchungsergebnisse auch in jener Hinsicht vor, [12] dass in alkalischen Lösungen nur die OH^- Ionen katalysierend wirken, und daneben die Wirkung der Schwermetalle (besonders des Eisens) vernachlässigt werden kann. Dies fanden wir desto beruhigender, da in unseren katalysatorfreien Lösungen besonders Schwermetallverunreinigungen leicht eingeführt werden konnten. Es ist ferner auch bekannt, dass man in der Textilindustrie aus eigener praktischen Erfahrung den Zerfall der alkalischen H_2O_2-Bäder durch Zugabe weiterer Laugenmengen verlangsamt.

Wir können also unsere Annahme, dass die spontane Zersetzung des H_2O_2 im Bereiche von p_H 12 am schnellsten verlauft, als bewiesen erachten. Demzufolge ist annehmbar, dass die spontane Zersetzung des H_2O_2 nach der Gleichung (4) vor sich geht, was wiederum unsere Darlegungen hinsichtlich der Struktur der OOH^--Anionen rechtfertigt.

Wir können also behaupten, dass die spontane Zersetzung des Wasserstoffperoxyds in alkalischen Lösungen nicht Folge der katalytischen Wirkung der OH^--Ionen, sondern der elektrolytischen Dissoziation des H_2O_2, bzw. der induktomeren Umwandlung der entstehenden OOH^--Ionen ist und diese Ionen dann mit den undissoziierten H_2O_2 Molekülen in Reaktion treten. Es ist natür-

lich nicht ausgeschlossen, dass in Gegenwart von Katalysatoren die Reaktion (4) in mehreren Stufen verläuft, es liegen aber auch im Wege einer binären Reaktion unserer Meinung nach keine sterischen Hindernisse. Auch die von *K. H. Geib* [13] für die Zersetzung aufgestellte Theorie der »kleinsten Konfigurationsänderung« ist in keinem Gegensatz zum Reaktionsmechanismus laut Gleichung (4), besonders wenn man annimmt, dass der Reaktion eine Wasserstoffbrücke bildende Chelation vorangeht:



Auch in fast 100%-igem Wasserstoffperoxyd besteht die Möglichkeit zur geringfügigen Bildung von OOH^--Ionen. Das, dem Wasser sehr ähnliche H_2O_2 neigt nämlich zur Autoprotolyse, wie dies auch aus der mässigen elektrischen Leitfähigkeit des reinen H_2O_2 folgt. Es kann deshalb folgendes Gleichgewicht bestehen:

$$H_2O_2 + H_2O_2 \rightleftarrows H_3O_2 + OOH^-$$

Dieses Gleichgewicht kann auch in einer Mischung von konzentrierten Säuren ($HClO_4$, H_2SO_4, H_3PO_4) mit 30%-igem Perhydrol bestehen, und kann die Ursache der Zerstörungsfähigkeit solcher Gemische sein. Bei unseren Versuchen erfolgte die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds in über 90% konzentrierter Phosphorsäurelösung schneller als in verdünnter Lösung.

Die Klärung des Zersetzungsmechanismus eröffnet eine neue Möglichkeit zum Stabilisieren der H_2O_2-Lösungen. Wir veröffentlichten schon [14] unser Verfahren zur Stabilisierung der Ascorbinsäurelösung mit Trilon B. Dieses Präparat bindet die Metalle, besonders Eisen und Kupfer in Form von Komplexen. Da aber bei der Autooxydation der Ascorbinsäure Peroxyd entsteht und dessen Zersetzung von Schwermetallen katalysiert wird, dachten wir daran, dass wir die Stabilisierung der Ascorbinsäure eigentlich durch die, mit Trilon B erwirkte Verzögerung der Wasserstoffperoxydzersetzung erreicht haben. Ist diese Annahme richtig, so muss Trilon B auch die Zersetzung des reinen Wasserstoffperoxyds verhindern. Die Versuche zeigen wahrlich, dass Trilon B sogar noch eine 30%-ige H_2O_2-Lösung gut stabilisiert.

Die besprochenen Erfolge geben uns die Richtlinien für die weiteren, im Gange befindlichen Versuche an.

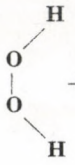
Für Durchführung der Versuche und für die Dokumentation bin ich Frau *Ilona Buzás* zum herzlichsten Dank verpflichtet. Für die Mitwirkung bei verschiedenen Versuchen gebührt Dank meinen Mitarbeitern *E. Bodor* und *F. Szabadváry*.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Untersuchungen der Chemiluminescenz des Lucigenin-Peroxyd-Systems forderte die Klärung der Frage der spontanen Zersetzung des H_2O_2 in alkalischen Lösungen. Als deren primäre Ursache wurde die elekrolytische Dissoziation des H_2O_2 gefunden:

$$H_2O_2+H_2O=H_3O^+ + OOH^- \quad \ldots \quad K=\text{cca. } 10^{-12}.$$

Das entstehende Peroxydanion, welches wegen des induktomeren Effektes ein gelockertes Sauerstoffatom enthält, reagiert mit dem undissoziierten H_2O_2 Molekül:



$$+ OOH^- = O_2 + H_2O + OH^-.$$

Diese Reaktion muss bei 50%-iger Dissoziation, d. h. bei $p_H=12$ mit grösster Geschwindigkeit erfolgen. Diese Annahme wurde durch Versuche bestätigt.

Trilon B wurde gegen Wasserstoffperoxydzersetzung als guter Inhibitor befunden.

LITERATUR

1. *L. Erdey:* Acta Chimica **3,** 81 (1953).
2. *W. Machu:* Wasserstoffperoxyd (Springer Verlag Wien) 1951.
3. *S. Venkarteswaran:* Phylos. Magazine **15,** 7, 263, 280 (1933); Nature **127, 406 (1931).**
4. *F. Fehér:* Ztschr. Elektrochem. **41,** 290 (1935).
5. *C. A. Bunton u. D. R. Llewellyn:* Research **5,** no. 3, 142 (1952).
6. *A. E. Cahill u. H. Taube:* J. Am. Chem. Soc. **74,** 2312 (1952).
7. *P. Baertschi:* Experientia (Basel) **7,** 215 (1951).
8. *R. A. Joyner:* Ztschr. anorg. allg. Chem. **77,** 103 (1912).
9. *E. S. Shanley und F. P. Greenspan:* Ind. Eng. Chem. **39,** 1536 (1947).
10. *R. Schenck, F. Vorländer, W. Dux:* Ztschr. angew. Chem. **27,** 291 (1914).
11. *C. Pierron:* Compt. rend. Acad. Sciences **222,** 1107 (1946).
12. *C. Pina:* Trans. Faraday Soc. **24,** 486 (1928).
13. *K. H. Geib:* Z. f. Elektrochemie **47,** 761 (1941).
14. *L. Erdey u. A. Bodor:* Z. f. anal. Chem. **136,** 109 (1952).

МЕХАНИЗМ ЩЕЛОЧНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА. ИССЛЕДОВАНИЯ В СВЯЗИ С НОВЫМ СВЕТЯЩИМСЯ ИНДИКАТОРОМ. СООБЩЕНИЕ II.

Л. Эрдеи

(Институт Общей Химии Политехнического Университета, Будапешт.)

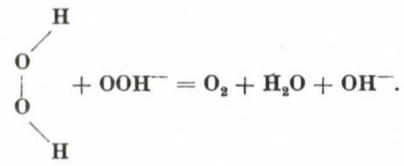
Поступило: 25. августа, 1952.

Резюме

В процессе исследований в связи с хемолюминесценцией системы люцигенин-перекись, возник вопрос о щелочном разложении перекиси. Первичной причиной этого процесса мы считаем электролитическую диссоциацию H_2O_2:

$H_2O_2+H_2O = H_3O^+ + OOH^- \ldots\ldots$ K = примерно 10^{-12}

По мнению автора перекисный анион, содержащий вследствие индуктомерного эффекта кислород в более лабильной связи, вступает в реакцию с молекулой неизменившейся перекиси:



Согласно испытаниям, эта реакция проходит с максимальной скоростью при pH = 12, соответствующей 50%-ой диссоциации. Этот факт подтверждает предположение о разложении перекиси водорода и о структуре перекисного аниона.

Для препятствия разложению перекиси оказался хорошим ингибитором »Трилон B«.

MECHANISM OF THE ALKALINE DECOMPOSITION OF HYDROGEN PEROXIDE

Investigations in connection with a new luminescent indicator. Part II

L. ERDEY

(Institute of General Chemistry, Technical University, Budapest)

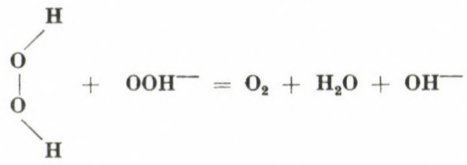
Received August 25, 1952

SUMMARY

Experiments connected with the chemiluminescence of the system lucigenin-peroxide gave rise to the problem of the alkaline decomposition of hydrogen peroxide. The electrolytical dissociation of hydrogen peroxide proved to be the primary cause of this decomposition :

$H_2O_2 + H_2O = H_3O^+ + OOH^-$ where K = about 10^{-12}.

Presumably, the peroxide-anion which contains an oxygen with a looser bond due to inductomer effect reacts with the unchanged peroxide molecule :



According to the investigations, this reaction takes place at the maximal rate in a medium of p_H 12, corresponding to a 50 per cent dissociation. This observation confirmed earlier assumptions on the decomposition of hydrogen peroxide and on the structure of peroxide-anion.

In the decomposition of peroxide *Trilon B* proved to be a suitable inhibitor.

Prof. Dr. László *Erdey*, Budapest, XI., Gellért-tér 4.

REAKTIONSMECHANISMUS DER CHEMILUMINESCENZ DES LUCIGENINS

UNTERSUCHUNGEN ÜBER EINEN NEUEN LUMINESCENZINDIKATOR

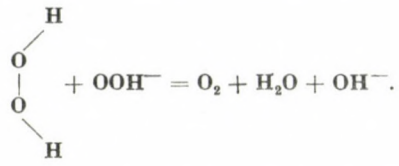
III. MITTEILUNG

L. ERDEY

(Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest)

Eingegangen am 25. August 1952

In unserer vorherigen Veröffentlichung [1] befassten wir uns mit der Anwendung des Lucigenin-Wasserstoffperoxyd-Systems als Indikator für Säure-Basen-Titrationen. Es tauchte dabei die Frage der alkalischen Zersetzung des Wasserstoffperoxyds auf. Wir fanden bei unseren diesbezüglichen Untersuchungen [2], dass die Ursache der Zersetzung des H_2O_2 das — durch dessen elektrolytische Dissoziation entstehende — OOH^--Ion ist, welches mit dem undissoziierten H_2O_2-Molekül nach folgender Gleichung reagiert:

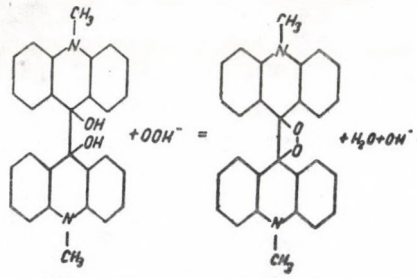


Die Luminescenz des Lucigenins betreffend stellten wir fest, dass die relative Intensität des Lichtes vom p_H der Lösung abhängig ist. (Siehe die Kurven 1 und 2 der *Abbildung 1* aus der Mitteilung I.) Die erste Kurve stellt das Aufleuchten des Lucigenin-Wasserstoffperoxyd-Systems ohne Katalysatorzugabe, die zweite dasselbe mit Katalysator dar [1]. Die aus den Gleichgewichtskonstanten der Dissoziation des Wasserstoffperoxyds berechneten Dissoziationswerte stellt die Kurve 3 obenerwähnter Mitteilung als Funktion der p_H-Werte dar. Es ist daraus gut zu ersehen, dass die OOH^--Konzentration mit der relativen Lichtstärke der Luminescenz immer eng proportional ist. Die Luminescenzstärke ist also nicht mit der spontanen Zersetzung des H_2O_2 proportional, da sie in diesem Falle in der Nähe von p_H 12 den Höchstwert erreichen müsste [2], sondern sie folgt der Konzentrationsänderung der OOH^--Ionen.

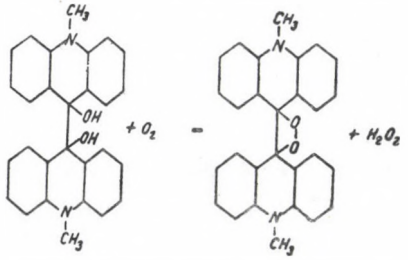
Wir untersuchten den auf die Lichtstärke ausgeübten Einfluss verschiedener peroxydzersetzender Katalysatoren und fanden, im Einklang mit *B. J. Svesnikov* [3], dass die meisten derselben auch die Leuchtreaktion katalysieren, einige dagegen nicht. Noch auffallender war die Beobachtung, dass die

Inhibitorwirkung von Trilon B bei mit Kupfer oder Silber katalysierten Lumineszenzerscheinung kaum zur Geltung kam, während die Peroxydzersetzungsfähigkeit derselben Salze durch Trilon B stark herabgesetzt wurde.

Auch wir sind der Ansicht, — im Einklang mit der Meinung von *K. Gleu* [4] und *B. J. Svesnikov*, aber im Gegensatze mit der Annahme von *Grusorovski* und *Simeonov* [5] — dass die Leuchtreaktion mit der — aus dem Lucigenin entstehenden — Carbinolbase beginnt. Diese Carbinolbase wird nach unserer Meinung durch das Peroxydanion (OOH^-) in Lucigeninperoxyd umgelagert :

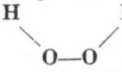


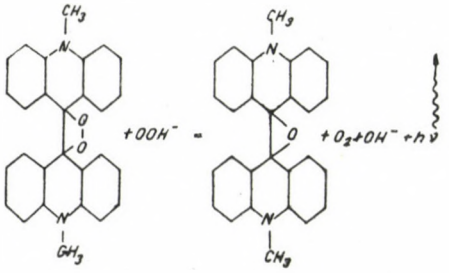
Ein ähnlicher Vorgang läuft auch in stark alkalischen Lösungen auf Einwirkung des Luftsauerstoffes ab, da die Carbinolbase auch als Wasserstoffdonor wirken kann :



In alkalischer Lösung wird dann nicht nur das Wasserstoffperoxyd, sondern auch das Lucigeninperoxyd zersetzt, welche Zersetzung eine Lichtausstrahlung zur Folge hat. Die katalytische Zersetzung von Lucigeninperoxyd ist aber natürlich der Wasserstoffperoxydzersetzung nicht in jedem Einzelvorgange gleich. Deshalb wirken auch nicht alle, die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds beschleunigenden Katalysatoren auf sie ein. Die Intensität der Chemilumineszenz wächst also nicht im Verhältnis der katalytischen Zersetzung von H_2O_2, sondern im Verhältnis der katalytischen Zersetzung von Lucigeninperoxyd.

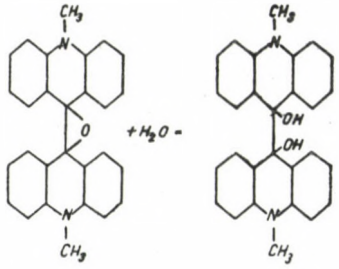
A. Bach und E. Engler [6] behaupten, dass dem Lucigeninperoxyd ähnliche primäre Oxyde mit einem Sauerstoffakzeptor zusammenstossen müssen, welchem sie ihren aktiven Sauerstoff übergeben.

Von diesem Gesichtspunkt ausgehend könnte man bei unserem System in erster Linie an das Molekül  denken; dessen Konzentration ist aber über p_H 12 schon so gering, dass hier die starke Zunahme der Luminescenz nicht zu erklären wäre. Beim Zusammenstoss mit der unveränderten Carbinolbase werden nur die Rollen getauscht, der Gesamtenergiegehalt könnte nicht sinken. Es bleibt also nur die Möglichkeit, dass das Lucigeninperoxyd mit einem neueren OOH^--Anion zusammenstossend, diesem nach folgender Reaktion ein Sauerstoffatom übergibt, wodurch Sauerstoffgas entweicht:



(1)

Aus dem Carbinolbaseanhydrid wird dann mit Wasseraufnahme wieder die ursprüngliche Carbinolbase gebildet:



Bei der nach Gleichung (1) erfolgenden Zersetzung des energiereichen Lucigeninperoxyds regt die Energie die Elektronenkonfiguration des Moleküls an, welche dann nach Ausstrahlung von $h\nu$ Lichtquanten wieder in Gleichgewicht kommt.

Das luminescierende Molekül ist also nach unserer Meinung — einvernehmlich mit *Grusorovski* und *Simeonov* [5] — das Carbinolbaseanhydrid (Lucigeninoxyd).

Oben geschilderter Reaktionsmechanismus ist mit unserer Feststellung im Einklang, laut welcher die Lichtstärke mit der Konzentration der Peroxyd-

anionen proportionell ist. Die energieliefernde Reaktion wäre demnach die Folgende :

$$2\ OOH^- = O_2 + 2\ OH^- - \Delta H \quad \ldots \qquad (2)$$

Nach der Annahme von *K. Gleu und W. Petsch* [4] sollte die Energie 46 Kcal/Mol betragen. Die Reaktionswärme des von uns angenommenen Prozesses (2) beträgt nach Berücksichtigung der Dissoziationswärme des H_2O_2 34 Kcal/Mol. Nach quantenchemischen Berechnungen wäre zur Bildung des grünen Lichtes des Lucigenins aber eine Energie von 55—58 Kcal notwendig. Den von uns berechneten 34 Kcal/Mol entspräche nur eine infrarote Strahlung, den von *Gleu* berechneten 46 Kcal entspräche ein orangengelbes Licht. Vom quantenchemischen Standpunkt aus muss man also zum Entstehen der Luminescenz noch eine ungefähr 17—24 Kcal erreichende Aktivierungsenergie vermuten, welche mit der Reaktionswärme zusammen die zur Lichtstrahlung nötige Energie liefert.

Für die Mithilfe bei diesen Versuchen bin ich Frau *Ilona Buzás* zum aufrichtigen Dank verpflichtet.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Intensität der Luminescenz des Lucigenins wurde mit der Konzentration der OOH^--Ionen proportional gefunden. Deshalb setzten wir voraus, dass in der Leuchtreaktion die OOH^--Ionen eine entscheidende Rolle haben. Ein neuer Reaktionsmechanismus für die Luminescenz des Lucigenins ist erörtert. Zur Erklärung der Wellenlänge der Luminescenzstrahlung musste angenommen werden, dass das luminescierende Molekül noch über eine Aktivierungsenergie von 17—24 Kcal/Mol verfügt.

LITERATUR

1. *L. Erdey :* Acta Chim. Hung. **3,** 81 (1953).
2. *L. Erdey :* Acta Chim. Hung. **3,** 93 (1953).
3. *B. J. Svesnikov :* Известия Академии Наук СССР **35,** 278 (1942).
4. *K. Gleu u. W. Petsch :* Angew. Chem. **48,** 57 (1935).
5. *Grusorovski u. Simeonov :* Журнал общей химии **21,** 1. 589 (1951).
6. *A. Bach u. C. Engler :* Compt. rend. Acad. Sciences **124,** 951 (1897).

МЕХАНИЗМ ХЕМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЛЮЦИГЕНИНА. ИССЛЕДОВАНИЯ В СВЯЗИ С НОВЫМ СВЕТЯЩИМСЯ ИНДИКАТОРОМ СООБЩЕНИЕ III.

Л. Эрдеи

(Институт общей химии Политехнического Университета, Будапешт).

Поступило : 25. августа, 1952.

Резюме

Так как интенсивность люминесценции люцигенина оказалась пропорциональной концентрации ионов OOH^-, автор предполагает, что в реакции выделения света решительную роль играет ион OOH^-. Для люминесценции люцигенина автор выдвинул новый механизм реакции. Для объяснения длины волны люминесцентного света необходимо было предполагать, что излучающая свет молекула обладает активизирующей энергией в 17—24 ккал/мол.

MECHANISM OF THE CHEMILUMINESCENCE OF LUCIGENIN

Investigations in connection with a new luminescent indicator. Part III

L. ERDEY

(Institute of General Chemistry, Technical University, Budapest)

Received August 25, 1952

SUMMARY

The intensity of chemiluminescence of lucigenin was found to be proportional to the concentration of OOH^- ions. Thus it was assumed that OOH^- ions play an important role in the reaction where light is generated. A new reaction mechanism has been evolved to explain chemiluminescence of lucigenin. To understand the wavelength of the light emitted by luminescence it was presumed that the emitting molecule has an activation energy of 17—24 kcal/mole.

Prof. Dr. László *Erdey*, Budapest, XI., Gellért-tér 4.

BESTIMMUNG DES SULFIDSCHWEFELS NEBEN VERSCHIEDEN GEBUNDENEM SCHWEFEL IN ANORGANISCHEN VERBINDUNGEN

E. SCHULEK und E. KŐRÖS

(Institut für anorganische und analytische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 28. August 1952

Für die Praxis ist es von Wichtigkeit den in anorganischen Verbindungen verschieden gebundenen Schwefel neben einander zu bestimmen. Das technische Natriumsulfid enthält Sulfid, Sulfit und Sulfat, seltener auch Thiosulfat. Das bei der Schwefelgewinnung anfallende Ammoniumpolysulfid, die Schwefelkalkbrühe, Schwefelleber und die in der Textilindustrie und im Färbereigewerbe benützten reduktiv wirkenden sulfidischen Stoffe enthalten Polysulfid, Sulfid und Thiosulfat.

Zur Bestimmung des Sulfids in Gegenwart von Sulfit und Thiosulfat sind mehrere Verfahren bekannt. Eines dieser Verfahren besteht z. B. aus der Fällung des Sulfidions mit Kadmium- bzw. Zinkazetat, oder Kadmiumkarbonat bzw. Zinkkarbonat und darauffolgender Bestimmung von Sulfit und Thiosulfat im Filtrat nach der Formaldehydmethode [1]. In einem anderen Lösungsanteil wird der gesamte Jodverbrauch bestimmt und derart die Sulfidmenge indirekt gemessen. Wieder ein anderes Verfahren sieht die Austreibung des Sulfidions als Schwefelwasserstoff vor, wobei die Bestimmung aus einer entsprechend (mit Natriumazetat und Essigsäure) abgestumpften Lösung [2] durch Kochen mit konzentrierter Ammoniumchloridlösung in einem Kohlendioxydstrom [3], oder durch Auskochen mit Borsäure [4], vorgenommen wird. Die Brauchbarkeit der Methoden ist durch den Umstand bedingt, dass der Wasserstoffexponent der Lösung zur quantitativen Entfernung des Sulfids genügt, Sulfit und Thiosulfat jedoch praktisch nicht zersetzt werden. Thiosulfat ist laut Mitteilungen einiger Forscher bis p_H 4, Sulfit bis p_H 5,2 keiner Zersetzung ausgesetzt [5, 6].

Da Kadmiumsulfid- bzw. Zinksulfidniederschläge Thiosulfat, und ganz besonders Sulfitionen, stark adsorbieren, sowie beim Arbeiten an der Luft die Oxydation der Sulfidionen zu Sulfit bzw. zu Thiosulfat wesentlich fördern — und somit die Analysenergebnisse unzuverlässlich gestalten — ist die erste Methode anfechtbar. Neuerdings wird zur gleichzeitigen Bestimmung des Sulfid- und Sulfitschwefels potentiometrische Messung empfohlen, welcher eine Trennung durch Zinkkarbonat folgt [7]. Auch für diese Art der Bestimmung scheinen die obigen kritischen Bemerkungen Gültigkeit zu besitzen.

In einer früheren Mitteilung [4] empfahl bereits einer der Verfasser *(E. Schulek)* das Auskochen mit Borsäure. Die bisherigen Erfahrungen bezogen sich alle auf diese Methode, die in der Tat zu sehr guten Ergebnissen führte. Borsäure ist eine mit Wasserdampf praktisch nicht flüchtige Säure und treibt den Schwefelwasserstoff aus der Lösung aus, ohne infolge ihrer schwachen Azidität das p_H merklich zu verschieben. Aus diesem Grunde entspricht sie vollständig den zweifachen Anforderungen.

Ist die Versuchslösung von Hydroxyd und Karbonat frei, dann gelangt man am einfachsten zum Ziel, wenn das Sulfid aus der Lösung durch Kochen mit Borsäure entfernt und nach dem Abkühlen die Lösung in Gegenwart von p-Äthoxychrysoidin mit 0,1 n Salzsäure titriert wird. Diese Methode führt jedoch selbst in Abwesenheit von Hydroxyd und Karbonat nur dann zu befriedigenden Ergebnissen, wenn der Sulfitgehalt der Lösung im Vergleich zum Sulfidgehalt gering ist. Natriumsulfit reagiert nämlich alkalisch und verbraucht demzufolge Säure. Ist eine grössere Genauigkeit erwünscht, oder die Versuchslösung hydroxyd- bzw. karbonathaltig, dann ist es zweckmässig die Menge des Sulfidions durch Destillation als Schwefelwasserstoff auszuscheiden und im Destillat in einer hierzu geeigneten Weise zu bestimmen. Schwefelwasserstoff kann in alkalischer Wasserstoffsuperoxyd- oder Natriumhypobromitlösung zu Sulfat oxydiert und als Bariumsulfat gravimetrisch bestimmt werden [4]. Statt des langwierigen gravimetrischen Verfahrens wurde zur azidimetrischen Bestimmung des Schwefelwasserstoffs gegriffen. Zur Destillation wurde der von *E. Schulek* [8] zur Mikrodestillation von Ammoniak empfohlene Apparat verwandt und zur Oxydation des Schwefelwasserstoffs als Vorlage Bromwasser herangezogen. In dieser Lösung bildeten sich infolge Oxydation des Schwefelwasserstoffs zu Schwefelsäure zehn Äquivalente Wasserstoffionen, deren Menge nach dem Auskochen des Bromüberschusses mit 0,1 n Natriumhydroxydlösung gemessen wurde. Diese Methode erwies sich schon insofern als vorteilhaft, als infolge des geringen Äquivalentgewichtes bereits relativ kleine Sulfidmengen genau bestimmt werden können.

Die Reaktion zwischen Bromwasser und Schwefelwasserstoff spielt sich jedoch nicht auf einer Stufe ab. Zu Beginn der Destillation ist an der Grenzfläche zwischen Bromwasser und der Dampfphase stets Schwefelausscheidung wahrnehmbar, welche später langsam verschwindet.

Ist ausser dem Sulfidgehalt auch die Ermittlung der Menge des Hydroxyds oder Karbonats, des Sulfits und Thiosulfats von Interesse, dann wird der Destillationsrückstand mit Wasser verdünnt und in Gegenwart von p-Äthoxychrysoidin mit 0,1 n Salzsäure titriert, und danach der Sulfit- und Thiosulfatgehalt jodometrisch bestimmt.

Um die Brauchbarkeit der Methode zu beweisen, wurde ein analysenreines $Na_2S \cdot 9H_2O$ Präparat analysiert. Hierbei wurde festgestellt, dass aus völlig unversehrten Kristallen der reinsten Präparate selbst dann kein 100% Sulfid-

ionen enthaltende Lösung bereitet werden kann, wenn der Stoff in ausgekochtem destilliertem Wasser gelöst wird. Beim Auflösen des Natriumsulfids setzt nämlich sofort dessen Oxydation ein, wobei sich im Sinne der folgenden Gleichungen Thiosulfat und Sulfit bilden :

$$2S'' + 2O_2 + H_2O = S_2O_3'' + 2OH' \quad (1)$$

$$S'' + 3/2O_2 = SO_3'' \quad (2)$$

Wie aus der Gleichung (1) klar zu ersehen ist, werden bei der Oxydation der Sulfidionen zu Thiosulfat Hydroxylionen frei. Diese Erscheinung stimmt auch mit den Versuchsergebnissen in jeder Hinsicht überein, die ergaben, dass der aus den Messungen nach der Auskochmethode berechnete Sulfidionengehalt stets höher ausfiel als jener, der nach dem Destillationsverfahren errechnet wurde.

Die Bildung der beiden Oxydationsprodukte des Sulfidions, d. h. des Sulfits und Thiosulfats vollzieht sich unter völlig verschiedenen Bedingungen, bezüglich welcher sich aus den in dieser Beziehung durchgeführten wenigen Versuchen keine Gesetzmässigkeit, ja nicht einmal eine annähernde Regelmässigkeit ableiten liess. Laut Erachtens der Verfasser verläuft die Oxydation auf einer Stufe und es scheint sehr unwahrscheinlich, dass das gebildete Thiosulfat weiter zu Sulfit oxydiert wird :

$$S_2O_3'' + O_2 + 2\,OH' = 2\,SO''_3 + H_2O \quad (3)$$

Bei den Versuchen bildete die Bestimmung des Sulfidions die Hauptaufgabe, wobei die Mengenermittlung der Sulfit- und Thiosulfationen nur eine untergeordnete Rolle spielte.

In Gegenwart von Polysulfid muss jedoch die beschriebene Methode abgeändert werden.* Die polysulfidhaltigen Lösungen zersetzen sich beim Kochen mit Borsäure und der sich in fein zerteiltem Zustande ausscheidende Schwefel wird mit den Wasserdämpfen zu einem gewissen Teil mit übergeren, dann sich in der Vorlage mit Bromwasser verbinden und dadurch die Azidität erhöhen. Zur Vermeidung dieses Umstandes empfiehlt es sich in folgender Weise vorzugehen : es ist bekannt, dass labil gebundener Schwefel (Polysulfidschwefel, die zweiwertigen Schwefelatome in Polythionaten) in alkalischer Lösung mit Kaliumcyanid unter Bildung von Kaliumrhodanid reagiert. Durch Zusatz von KCN zur Lösung kann die oben beschriebene störende Wirkung ausgeschaltet werden. Die Bestimmung des Sulfidschwefels lässt sich jedoch selbst mit diesem Verfahren nicht so einfach durchführen, da Borsäure den Kaliumcyanidüberschuss zersetzt und so Blausäure in die Vorlage gelangt, wo sie mit Bromwasser nach der Gleichung :

$$Br_2 + HCN = BrCN + HBr \quad (4)$$

* Polysulfid und Sulfit können nicht dauernd nebeneinander existieren.

reagiert, und dementsprechend nach dem Auskochen des überschüssigen Broms nicht die mit dem Sulfidschwefel äquivalente Säuremenge gemessen würde. Bromwasserstoff und Bromcyan müssen daher also vorher entfernt werden. Eine Möglichkeit hiezu bietet die quantitative Austreibung des HBr und BrCN durch Eindampfen auf dem Wasserbad. Die Dampfspannung der Schwefelsäure ist bei 100° praktisch gleich Null, so dass kein Verlust an Schwefelsäure eintritt. Der Sulfidschwefel kann daher in Form von Schwefelsäure azidimetrisch bestimmt werden. Aus den Aliquotteilen des Destillationsrückstandes kann schliesslich der Polysulfid (als Rhodanid)- und Thiosulfatschwefel jodometrisch bestimmt werden.

Vorbereitung sulfidhaltiger Stoffe zur Analyse

In einem Glasgefäss mit eingeschliffenem Stöpsel wird ungefähr 1 g der zu untersuchenden Substanz bis auf eine Genauigkeit von 0,1 mg eingewogen, in ausgekochtem destillierten Wasser gelöst und in einen 100 ml Messkolben gespült. Nach dem gründlichen Vermischen wird die Lösung unverzüglich in eine etwa 150 ml fassende Standflasche mit Glasstöpsel gefüllt und mit reinem Paraffinöl etwa 1 cm dick überlagert. Die zur Analyse zu verwendenden Lösungsanteile werden mit einer Pipette entnommen.

Beschreibung des Verfahrens

Reagenzien :
Borsäure (analysenreines Präparat),
Kaliumjodid (analysenreines Präparat),
10%ige Kaliumcyanidlösung (frisch bereitet),
5%ige Phenollösung,
gesättigtes Bromwasser (frisch bereitet),
20%ige Salzsäure,
0,1 bzw. 0,01 n $Na_2S_2O_3$-Lösung (mit 1% Isobutylalkohol stabilisiert),
0,1 bzw. 0,01 n kaliumjodidhaltige Jodlösung,
0,1 bzw. 0,02 n HCl bzw. H_2SO_4-Lösung,
0,1 bzw. 0,02 n Natronlauge,
1%ige Stärkelösung (mit 0,1% Salicylsäure stabilisiert),
0,2%ige p-Äthoxychrysoidinlösung (in 96%igem Alkohol),
0,2%ige Methylrotlösung (in 90%igem Alkohol).

Bestimmung des Sulfidschwefels neben Thiosulfat, Sulfat und wenig Sulfit

1. *Auskochverfahren.*

In einem 100 ml Rundkolben aus Jenaer Glas werden 70 ml destilliertes Wasser, 1 g Borsäure und — um das Stossen zu vermeiden — ein wenig grobes

Bimssteinpulver eingefüllt. Die absorbierte Luft wird durch ein 2 bis 3 Minuten währendes Kochen aus dem Wasser entfernt, dann die Flamme zur Seite geschoben, und der heissen Lösung 5,00 ml Versuchslösung zugesetzt. (Die Natriumsulfidmenge kann ungefähr 10 ml 0,1 n HCl äquivalent sein!). Hierauf wird die Lösung wieder zum Kochen gebracht, das verdampfende Wasser nötigenfalls ersetzt, nach 10 Minuten das Kochen eingestellt und die Lösung abgekühlt.*

Die kalte Lösung wird dann mit 0,1 n HCl in Gegenwart von 2 Tropfen p-Äthoxychrysoidin-Indikator bis zum Farbwechsel titriert. (Die Anwendung von Methylrot erweist sich in diesem Falle nicht als vorteilhaft: der Farbumschlag des p-Äthoxychrysoidins ist bedeutend schärfer.) Es ist angezeigt, eine in 70 ml ausgekochtem destilliertem Wasser 1 g Borsäure und 2 Tropfen Indikatorlösung enthaltende Vergleichslösung zu verwenden. — 1 ml 0,1 n HCl = 1,603 mg Sulfidschwefel.

Zur titrierten Lösung wird 0,1 n kaliumjodidhaltige Jodlösung im Überschuss zugesetzt und nach Verlauf von 10 Minuten mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$ zurücktitriert. — 1 ml 0,1 n Jodlösung entspricht 1,603 mg Sulfit- und 6,412 mg Thiosulfatschwefel.

Bestimmung des Sulfidschwefels neben Sulfit, Thiosulfat, Sulfat und Hydroxyl oder Karbonat

2. *Destillationsverfahren.*

In den Kolben des Destillationsapparates [8] werden 30 bis 35 ml Wasser, 0,5 g Borsäure und etwas grobes Bimssteinpulver eingebracht. Dann wird das bis an den Boden reichende Rohr des Hahntrichters mit ausgekochtem destillierten Wasser gefüllt und der Apparat zusammengestellt. Die Einschliffe werden mit verflüssigtem Kalciumchlorid abgedichtet. Als Vorlage dient ein 5 ml gesättigtes Bromwasser enthaltender 50 ml Jenaer Kolben. Das Rohr des Kühlers soll den Boden der Vorlage berühren. Zur vollständigen Entlüftung des Kolbens genügt ein 2 bis 3 Minuten langes lebhaftes Aufkochen des Kolbeninhaltes. Bei vorschriftsmässiger Durchführung steigt das Bromwasser aus der Vorlage im Kühlrohr an und es entweichen keine Gasblasen. Sollte sich im Laufe der Destillation die Flüssigkeit entfärben, dann werden 1 bis 3 ml Bromwasser in die Vorlage zugegossen. Dem heissen Kolbeninhalt wird, ohne das Kochen zu unterbrechen, aus dem Hahntrichter genau 1,00 ml Versuchslösung zugesetzt und der Trichter dreimal mit je 2 ml ausgekochtem destillierten Wasser nachgespült. Es wird ungefähr 10 bis 12 Minuten lang destilliert und das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt. Inzwischen gelangt der gesamte Schwefelwasserstoff in die Vorlage. (Die vorübergehende Schwefelausscheidung übt keinen störenden Einfluss aus.) Nach beendeter Destillation wird der Hahn geöffnet und das in

* Die ausgekochte Lösung des analysenreinen $Na_2S \cdot 9H_2O$ zeigt ein p_H von 7,4.

die Vorlage reichende Ende des Kühlrohres mit einigen ml Wasser abgespült. Nach dem Zusatz von etwas grobem Bimssteinpulver, wird der Inhalt der Vorlage, über freier Flamme bis zur vollständigen Austreibung des Broms gekocht, und nach dem Abkühlen die gebildete Säuremenge mit 0,1 oder 0,02 n Natronlauge in Gegenwart von 2 Tropfen Methylrot titriert. 1 ml 0,1 n NaOH = 0,3206 mg, 1 ml 0,02 n NaOH = 0,06412 mg Sulfidschwefel.

Die im Destillationskolben verbliebene Lösung wird in Gegenwart von 2 Tropfen p-Äthoxychrysoidin mit 0,1 n HCl titriert und hierauf der Sulfit- und Thiosulfatgehalt jodometrisch bestimmt.

Beläuft sich der Verbrauch des Rückstandes an 0,1 n HCl auf mehr als $^1/_5$ des für das Sulfid verbrauchten 0,1 n NaOH, so enthält die Versuchslösung auch Hydroxyd oder Karbonat. Um die Genauigkeit der Versuchsergebnisse zu erhöhen, ist es angezeigt, durch einen neuen Versuch mit dem bereits beschriebenen einfachen Auskochverfahren den 0,1 n HCl-Verbrauch von 5,00 ml Versuchslösung zu bestimmen. Selbstverständlich ergibt sich aus dem Unterschied des Säureverbrauches der Hydroxyd- oder Karbonatgehalt der Lösung.

TABELLE 1

Auskochverfahren

Einwage $Na_2S \cdot 9H_2O$ g/100 ml	Zahl der Tage nach dem Bereiten der Lösung	Lösungsanteil ml	Verbraucht 0,1 n HCl ml		Verwendet H_3BO_3 g	Gefunden Sulfidschwefel %	Verbraucht 0,01 n J_2 ml		Gefunden SO_3'' Schwefel %	Gefunden S_2O_3'' Schwefel %
			einzeln	Mittelw.			einzeln	Mittelw.		
1,0435	0	2,99	2,47	2,46	1	94,69	0,48	0,47	1,81	7,24
		2,99	2,46		1		0,47			
		2,99	2,46		1		0,47			
		2,99	2,46		1		0,48			
0,2814	0	2,99	3,34	3,35*	0,3	95,64	—	—	—	—
		2,99	3,35		0,3					
		2,99	3,36		0,3					
1,1203	0	5,00	4,48	4,47	1	95,84	0,72	0,72	1,54	6,17
		5,00	4,47		1		0,71			
		5,00	4,47		1		0,73			
1,0054	2	5,00	3,82	3,83	1	91,50	—	—	—	—
		5,00	3,84		1					

* 0,02n H_2SO_4

TABELLE 2

Destillationsverfahren

Einwage $Na_2S \cdot 9H_2O$ g/100 ml	Zahl der Tage nach dem Bereiten der Lösung	Lösungsanteil ml	Verwendet H_3BO_3 g	Verbraucht 0,1 n NaOH ml		Für den Rückstand verbraucht 0,1n HCl ml	Gefunden S''-Schwefel %	Verbraucht 0,01 n I_2 ml		Gefunden SO_3 - Schwefel %	Gefunden S_2O_3 - Schwefel %
				einzeln	Mittelw.			einzeln	Mittelw.		
1,0435	3	1,00	0,5	4,04	4,04	0,82	93,00	0,30	0,29	3,34	13,36
		1,00	0,5	4,04		0,82		0,28			
		1,00	0,5	4,03		0,83		0,29			
1,1203	0	1,00	0,5	4,46	4,46	—	95,63	—	—	—	—
		1,00	0,5	4,46							
1,0054	1	1,00	0,5	3,80	3,81	0,76	91,03	—	—	—	—
		1,00	0,5	3,80		0,76					
		1,00	0,5	3,83		0,76					

TABELLE 3

Destillationsverfahren

Einwage $Na_2S \cdot 9H_2O$ g/100 ml	Zahl der Tage nach dem Bereiten der Lösung	Lösungsanteil ml	Verwendet H_3BO_3 g	Verbraucht 0,1n HCl ml	Gefunden* S''-Schwefel %	Gefunden** S''-Schwefel %	Verbraucht 0,01n I_2 ml für S_2O_3	Verbraucht 0,01n I_2 ml für SO_3''	Gefunden S_2O_3''-Schwefel %	Gefunden SO_3'' Schwefel %
1,1005	0	5,00	1	4,38	95,60	93,64	0,46	0,46	4,02	1,00
		5,00	1	4,38						
	2	5,00	1	4,28	93,64	89,71	0,92	0,65	8,03	1,42
		5,00	1	4,29			0,92	0,65		

* Berechnet aus dem HCl-Verbrauch.

** Berechnet aus dem HCl-Verbrauch unter Berücksichtigung der Gleichung: $2Na_2S + 2O_2 + H_2O = Na_2S_2O_3 + 2NaOH$ (Korrektion im ersten Falle — 0,09 ml, im zweiten — 0,18 ml.) Derart ergab sich im ersten Falle 98,66%, im zweiten 99,16% Gesamtschwefel.

Die Ergebnisse der nach dem Auskoch- bzw. Destillationsverfahren vorgenommenen Analysen des analysenreinen $Na_2S \cdot 9H_2O$ sind in den Tabellen 1, 2 und 3 zusammengefasst. In Tabelle 1 und 2 ist der gemeinsame Jodverbrauch für das Sulfit und Thiosulfat angegeben, und dann der ganze Jodverbrauch auf Sulfit bzw. Thiosulfat umgerechnet. Der Tabelle 3 sind die nach dem Formaldehydverfahren nebeneinander bestimmten Mengen der beiden Ionen zu entnehmen. Es ist jedoch zu bemerken, dass genaue Ergebnisse nur mit Hilfe des Destillationsverfahrens erwartet werden können.

Die Bestimmung auf Grund des Formaldehydverfahrens wurde in folgender Weise durchgeführt: Zu der nach dem Auskochen des Schwefelwasserstoffs verbliebenen, etwa 70 ml betragenden, abgekühlten Lösung wurden 3 ml 40%iges Formalin, 10 ml n-Essigsäure, eine genau gemessene überschüssige Menge 0,01 n kaliumjodidhaltige Jodlösung hinzugegeben und mit 0,01 n $Na_2S_2O_3$-Lösung in Gegenwart von 3 bis 4 Tropfen 1%iger Stärkelösung bis zum Verschwinden der blauen Färbung titriert. Die bereits entfärbte Lösung nahm dann wieder eine blaue Färbung an. Trat die blaue Färbung selbst nach Verlauf von 10 Minuten nicht wieder auf, dann wurde dies als Endpunkt betrachtet.

In Tabelle 4 sind die Analysenergebnisse von einigen dem Institut zur Untersuchung eingesandten technischen Natriumsulfide zusammengestellt. Das Industrieerzeugnis Nr. 1. enthielt Sulfid, Sulfit, Sulfat, Hydroxyd oder Karbonat und geringe Mengen an Eisen, doch kein Thiosulfat. Die Proben II, III und IV waren technische Produkte, die durch Reaktion mittels Natriumamalgam aus Natriumpolysulfid hergestellt worden sind. Diese Proben enthielten nur Sulfid und verhältnismässig wenig Thiosulfat.

TABELLE 4

Zur Analyse wurde 1,0000 g über CaO getrocknetes technisches Natriumsulfid in 100 ml ausgekochtem und abgekühltem Wasser gelöst und über die Lösung Paraffinöl geschichtet

	Lösungsanteil ml	Gewogener Niederschlag mg korr. nach Winkler		Gesamtschwefel %	Sulfatschwefel % aus der Differenz berechnet
		Einzeln	Mittelwert		
I	5,00	76,1	76,0	20,88	2,22
	5,00	75,7			
	5,00	76,1			

Auskochverfahren

	Lösungsanteil ml	Verwendete Borsäure g	Verbraucht 0,1 n HCl ml	Verbraucht 0,01 n J_2 ml	Sulfitschwefel bzw. Thiosulfatschwefel %
I	5,00	1	6,08	0,53	1,73
	5,00	1	6,08	0,54	
II	5,00	1	7,64	0,69	0,90
	5,00	1	7,66	0,71	
III	5,00	1	6,86	0,52	0,68
	5,00	1	6,87	0,54	
IV	5,00	1	7,36	0,41	0,51
	5,00	1	7,36	0,39	

Destillationsverfahren

	Lösungsanteil ml	Verwendete Borsäure g	Verbraucht 0,1n NaOH ml	Gefunden Sulfidschwefel %	Rückstand verbraucht 0,1 n HCl ml	Verbraucht für OH' oder CO_3'' 0,1 n HCl ml	Gefunden OH' oder CO_3'' %
	1,00	0,3	5,28		1,22	0,82*	
	1,00	0,3	5,28		1,21	0,77	OH': 2,79
I	1,00	0,3	5,28	16,93	1,22	0,82	CO_3'': 4,92
	2,00	0,5	10,56		2,45	0,85	
	1,00	0,5	7,67		—	—	—
II	1,00	0,5	7,67	24,59			
	1,00	0,5	6,83		—	—	—
III	1,00	0,5	6,86	21,96			
	1,00	0,5	7,32		—	—	—
IV	1,00	0,5	7,34	23,50			

* Berechnung $1{,}22 \times 5 - 5{,}28 = 0{,}82$.

Bestimmung des Sulfid-, Polysulfid-, Thiosulfat- und Gesamtschwefels

Sulfidschwefel-Bestimmung

In Gegenwart von Polysulfid ändert sich das beschriebene Destillationsverfahren 2 insofern, als vor dem Abmessen der Versuchslösung, in Abhängigkeit vom Polysulfidgehalt,0,5 bis 1,5 ml 10%ige KCN-Lösung in den Destillationskolben eingefüllt werden. Nach beendeter Destillation wird der Inhalt der Vorlage über freier Flamme auf etwa 3 ml verkocht, mit einigen ml Wasser in eine 30 ml fassende Eindampfschale gespült und zwecks Austreibung des HBr auf dem Wasserbad vollständig verdampft. Die verbliebene Schwefelsäure wird mit einigen ml ausgekochtem destilliertem Wasser in einen 50 ml Titrierkolben gespült, und in Gegenwart von 2 Tropfen Methylrot mit 0,02 n NaOH titriert. (Vor dem Endpunkt wird die Lösung ausgekocht und sorgfältig abgekühlt). 1 ml 0,02 n NaOH = 0,3206 mg Sulfidschwefel.

Mit Hilfe dieses Verfahrens wurde der Sulfidschwefelgehalt von Polysulfidlösungen bestimmt. Die prozentuale Menge des Sulfidschwefels wurde auf den Gesamtschwefel bezogen berechnet. Die für Polysulfid-, Thiosulfat- und Gesamtschwefel erhaltenen Ergebnisse sind in einer Tabelle der hierauf bezüglichen folgenden Mitteilung zusammengefasst. Die Methoden zur Bestimmung des Polysulfid- und Thiosulfatschwefels werden jedoch der Vollkommenheit halber bereits an dieser Stelle angeführt. Im wesentlichen decken sie sich mit den von *Schulek* mitgeteilten Verfahren.

Der Hydroxid- oder Karbonatgehalt der Polysulfidlösungen lässt sich ebenfalls berechnen, wenn der Salzsäureverbrauch der KCN Lösung genau bekannt ist.

Die für den Sulfidgehalt gefundenen Werte sind aus Tabelle 5 ersichtlich. Die aus der Tabelle 1 (S. 127) und 9 (S. 136) entnommenen Werte bestätigen die Brauchbarkeit des Verfahrens.

TABELLE 5

	Verbraucht 0,02n NaOH ml		Sulfidschwefel %
	einzeln	Mittelwert	
I	3,28 3,31	3,30	17,84
II	3,87 3,85	3,86	20,28
III	3,83 3,86	3,85	20,30
IV	0,93 0,93	0,93	9,41

Bestimmung des Polysulfid- und Thiosulfatschwefels

In einen 100 ml Kolben aus Jenaer Glas werden 70 ml Wasser, unter Zusatz von 1 g Borsäure und ein wenig grobem Bimssteinpulver eingefüllt und 2 bis 3 Minuten lang über freier Flamme gekocht. Nach dem Entfernen des Brenners werden 2 ml 10%ige KCN Lösung und schliesslich 5,00 ml der ungefähr 1%igen Versuchslösung zur heissen Flüssigkeit zugegossen. Während des hierauf folgenden 10 bis 12 Minuten dauernden Kochens verflüchtigt sich der Schwefelwasserstoff und die Blausäure. Dann wird der Kolbeninhalt abgekühlt, in einen 100 ml Messkolben gespült, bis zur Marke aufgefüllt und der Polysulfid- und Thiosulfatschwefel aus genau gemessenen Anteilen dieser Lösung bestimmt.

Bestimmung des Polysulfidschwefels

Ein Anteil der Lösung wird mit einer Pipette in einen 100 ml Erlenmeyerkolben mit Glasstöpsel gemessen, mit 50 ml Wasser verdünnt, mit 2 ml 20%iger Salzsäure angesäuert und schliesslich mit soviel Bromwasser versetzt, dass die Lösung eine dauernde gelbe Färbung beibehält. Nach einigen Minuten* wird durch Zusatz von 5 ml 5%iger Phenollösung das überschüssige Brom gebunden,

* Die zwischen Brom und Sulfocyanid verlaufende Reaktion

$$4Br_2 + SCN' + 4H_2O = BrCN + SO''_4 + 8H^{\cdot} + 7Br'$$

ist eine Zeitreaktion.

eine Messerspitze Kaliumjodid in die Lösung gestreut, und nach Verlauf von 20 Minuten das ausgeschiedene Jod mit 0,01 n $N_2S_2O_3$ Lösung titriert. — 1 ml 0,01 n $Na_2S_2O_3$ = 0,1603 mg Polysulfidschwefel.

Bestimmung des Thiosulfatschwefels

Ein weiterer Lösungsanteil wird in einem 100 ml Titrierkolben auf etwa 50 ml verdünnt, mit 1 bis 2 ml n HCl angesäuert und die Lösung nach Zusatz von einigen Tropfen Stärkelösung mit 0,01 n kaliumjodidhaltiger Jodlösung bis zum Erscheinen der blauen Färbung titriert. (Hier ist zu bemerken, dass beim Zurücktitrieren von Jodüberschuss ein Wiederkehren der blauen Färbung beobachtet wurde und der Endpunkt nicht scharf war.) 1 ml 0,01 n Jodlösung = = 0,6412 mg Thiosulfatschwefel.

Häufig ist die Kenntnis des Sulfat- und Gesamtschwefelgehaltes der Substanz erwünscht. In diesem Falle wird der Schwefel niedrigerer Oxydationsstufe zu Sulfat oxydiert und dieses als $BaSO_4$ nach *Winkler* [9] bestimmt. Die Menge des Sulfatschwefels kann auf indirektem Wege berechnet werden.

Bestimmung des Gesamtschwefels

In ein 100 ml Becherglas werden 40 ml destilliertes Wasser, 1 ml 10%ige Natronlauge, 2 ml 30%iges sulfatfreies Wasserstoffsuperoxyd und 5,00 ml der ungefähr 1%igen Versuchslösung hinzugefügt. Das Becherglas wird dann mit einem Uhrglas bedeckt und auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Sauerstoffentwicklung (ungefähr 60 bis 70 Minuten) erwärmt. Hierauf wird die Lösung in Gegenwart von einem Tropfen Methylrot mit 10%iger Salzsäure neutralisiert, mit 0,5 ml n HCl angesäuert, 1 g Ammoniumchlorid hi zugegeben (zur Vermeidung des Stossens wird ein Stückchen Nickelblech in die Lösung geworfen) und aus der siedenden Lösung mit 5 ml 5%iger Bariumchloridlösung das Sulfat ausgefällt. Am nächsten Tage wird dann der Niederschlag durch einen G 3 Glasfilter gesammelt [10] und nach dem Auswaschen mit Alkohol noch 20 Minuten lang Luft durchgesaugt. Das Gewicht des Niederschlages wird mit 1,006 multipliziert.

Die Analyse der Ammoniumpolysulfidlösungen weicht von dem für die Alkalipolysulfidanalyse angegebenen Verfahren nur hinsichtlich der Sulfidbestimmung ab. Beim Kochen mit Borsäure entweicht nämlich mit dem Schwefelwasserstoff auch eine gewisse Menge Ammoniak, welches von dem in der Vorlage befindlichen Brom teilweise zu Stickstoff oxydiert und teilweise als Ammoniumbromid bzw. als Ammoniumsulfat gebunden wird. Somit gestaltet sich die alkalimetrische Bestimmung ungenau. Versuche, welche darauf abzielten den Sulfidschwefel auf andere Weise alkalimetrisch zu bestimmen blieben jedoch erfolglos. Der Sulfidschwefelgehalt der Polysulfidlösungen

wurde daher gravimetrisch bestimmt. Der beim Kochen mit Borsäure überdestillierende Schwefelwasserstoff wurde in einem Gemisch von 2 ml 10%iger Natronlauge und 1 ml 30% igem Wasserstoffsuperoxyd zu Sulfat oxydiert und als $BaSO_4$ gewogen.

ZUSAMMENFASSUNG

Die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Sulfidschwefels in wasserlöslichen Sulfiden wurden einer kritischen Nachprüfung unterzogen und das von *E. Schulek* bereits schon früher empfohlene, in sauerstofffreier Lösung auszuführende Verfahren weiterentwickelt. Der aus Sulfidlösungen mittels Borsäure in einer entsprechenden Destilliervorrichtung ausgekochte Schwefelwasserstoff wird in Bromwasser zu Schwefelsäure unter Bildung von HBr oxydiert. Nach dem Auskochen des überschüssigen Broms kann die Säure (10 Äquivalente!) bestimmt werden. Sind Polysulfide zugegen, dann wird der gebildete elementare Schwefel mittels KCN als KCNS gebunden. Die mit dem Schwefelwasserstoff gleichzeitig destillierende Blausäure reagiert mit dem Brom unter Bildung von BrCN und HBr. Wird jedoch die H_2SO_4, HBr, BrCN und freies Brom enthaltende Lösung auf dem Wasserbade verdampft, so bleibt nur die azidimetrisch erfassbare Schwefelsäure zurück (2 Äquivalente Säure).

Die borsäurehaltige Lösung wird nach dem Auskochen in Gegenwart von Methylrot oder p-Äthoxychrysoidin mit Säure titriert, und, falls keine alkalisch reagierenden Substanzen (Karbonat, Hydroxyd, usw.) vorhanden waren, bildet der Säureverbrauch ein Mass für den Sulfidschwefel. Sind jedoch Hydroxyde oder Karbonate zugegen, dann kann deren Menge aus der azidimetrischen Schwefelwasserstoffbestimmung und dem letzterwähnten alkalimetrischen Ergebnis berechnet werden. Die Gegenwart von Polysulfiden erfordert allerdings die Anwendung eines genau bekannten Überschusses an KCN, und zur Berechnung des Sulfidgehaltes ist in diesem Fall die Kenntnis der Polysulfidmenge vonnöten.

Es ist vorteilhaft in Ammoniumpolysulfidlösungen den Sulfidschwefelgehalt gravimetrisch als $BaSO_4$ zu bestimmen.

LITERATUR

1. *A. Kurtenacker :* Ztschr. anal. Chem. **64**, 56 (1924).
2. *A. Kurtenacker, E. Goldbach :* Ztschr. anorg. u. allg. Chem. **166**, 180 (1927).
3. *J. W. Coxe :* Chemist-Analyst **1923**, 16. nach Chem. Zbl. **1923**, IV. 439.
4. *E. Schulek :* Ztschr. anal. Chem. **65**, 352 (1924/25).
5. *A. Kurtenacker, A. Mutschin, F. Stastny :* Ztschr. anorg. u. allg. Chem. **224**, 399 (1935).
6. *Dupré, W. Korn :* Ztschr. angew. Chem. **15**, 225 (1902).
7. *W. Sack :* Ztschr. anal. Chem. **131**, 199 (1950).
8. *E. Schulek* u. *Gy. Fóti :* Anal. Chim. Acta **3**, 667 (1949).
9. *L. W. Winkler :* Ztschr. angew. Chem. **33**, 162 (1920).
10. *E. Schulek :* Ztschr, anal. Chem. **124**, 423 (1942).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СУЛЬФИДНОЙ СЕРЫ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ, СОДЕРЖАЩИХ СЕРУ В РАЗЛИЧНОЙ СВЯЗИ

Э. Шулек и Э. Кэрэш

(Институт неорганической и аналитической химии при Университете имени Этвеш Лоранда, Будапешт.)

Поступило : 28. VIII. 1952.

Резюме

Авторы на основании критического обсуждения методов определения »сульфидной серы« в воднорастворимых сульфидах, разработали предложенный Шулеком уже раньше прием, при помощи которого определение проводится в безкислородном растворе. К сульфидному раствору, в соответствующем перегонном аппарате, прибавляют борную кислоту ; образующийся сероводород связывается с бромной водой, в которой затем окисляется в серную кислоту, при чем образуется бромистый водород. После уда-

ления избытка брома измеряется количество кислоты. В случае присутствия полисульфидов, выделившаяся сера связывается в виде роданистого калия при помощи добавления цианистого калия. Перешедший вместе с сероводородом — цианистый водород, реагирует с бромной водой при образовании цианистого брома и бромистого водорода. Если же раствор, содержащий серную кислоту, бромистый водород, цианистый бром и свободный бром, выпаривают на водяной бане, то остается только серня кислота, измеряемая ацидиметрически.

Если раствор, содержащий борную кислоту, после кипячения в присутствии соответствующего индикатора (метилрот или p-этоксикризоидин) кислотой оттитруют, то количество потребляемой кислоты является одновременно мерилом содержания сульфидной серы, конечно, только в том случае, если нет в наличии щелочно реагирующих веществ (карбонаты, гидроокиси, и т. п.). В присутствии последних, из результатов ацидиметрического и указаннсго выше алкалиметрического определения сероводорода можно высчитать содержание карбонатов или же гидроокисей в растворе. Это возможно и в присутствии полисульфидов, если работают с точно известным избытком цианистого калия. Расчет в данном случае несколько осложняется, так как для этой цели необходимо учесть и содержание полисульфидов. Содержание сульфидной серы в растворах многосернистого аммония — вследствие сложности титриметрического метода — более целесообразно определить гравиметрически, в виде сернокислого бария.

DETERMINATION OF SULPHIDIC SULPHUR IN INORGANIC COMPOUNDS CONTAINING SULPHUR IN VARIOUS FORMS OF BOND

E. SCHULEK and E. KŐRÖS

(Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, L. Eötvös University, Budapest)

Received August 28, 1952

SUMMARY

On the basis of a critical study of methods for the determination of the »isulphidic-sulphur« in water-soluble sulphides, the process proposed earlier by *Schulek* consisting in carrying out the examinations in a solution free of oxygen was further developed. Hydrogen sulphide is removed from the solution of sulphide by boiling with boric acid in a suitable distilling apparatus and collected in bromine water where it is oxidized to sulphuric acid under the formation of hydrobromic acid. The amount of acid is measured after removing excess bromine. In the presence of polysulphides the precipitated sulphur can be eliminated in the form of potassium thiocyanate by the addition of potassiumcyanide. The reaction of bromine water with hydrocyanic acid distilling simultaneously with hydrogen sulphide yields bromocyanide and hydrobromic acid. When, however, the liquid containing sulphuric acid, hydrobromic acid, bromocyanide and free bromine is evaporated on the water bath, solely sulphuric acid remains in the solution and its quantity can be determined by acidimetric titration.

When the solution containing boric acid is titrated with an acid -subsequently to boiling- in the presence of an appropriate indicator (as methylred or p-ethoxychrysoidine), the amount of acid consumed serves simultaneously as a degree of content of sulphidic sulphur provided no other substances with an alkaline reaction (as carbonates, hydroxides, etc.) were present. In the presence of these latter the carbonate and hydroxide content, respectively, of the solution can be calculated from the data of the acidimetric determination of hydrogen-sulphide and of the above mentioned alkalimetric measurement. This process can be carried out in the presence of polysulphides as well provided that an accurately known excess of potassium cyanide is applied. The computation is in this case slightly more complicated since the content of polysulphide must also be known. It is practical to determine the content of sulphidic sulphur in solutions of ammonium polysulphide by gravimetry in the form of barium sulphate, due to the complicity of the titrimetric process.

Prof. Dr. Elemér *Schulek*, Budapest, VIII., Múzeum-körút 4/a.

STUDIEN ÜBER DEN MECHANISMUS DER BILDUNG UND ZERSETZUNG DER SULFIDE, POLYSULFIDE, SULFITE UND THIOSULFATE

E. SCHULEK und E. KŐRÖS

(Institut für anorganische und analitische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 28. August 1952

In einer früheren Mitteilung [1] berichteten wir, wie Sulfid neben Sulfit und Thiosulfat, bzw. neben Polysulfid und Thiosulfat auf einfache Weise genau bestimmt werden kann. Als Wichtigstes bezeichneten wir die Notwendigkeit in sauerstoffreien Lösungen zu arbeiten, da sonst unerwünschte Oxydations-Reaktionen die Analysenergebnisse verfälschen. Im Laufe unserer Arbeit schenkten wir diesen, mehr oder weniger verwickelten Reaktionen besondere Aufmerksamkeit und versuchten in mancher Hinsicht den Mechanismus dieser Umsetzungen zu klären. Die Deutung einiger Erscheinungen fordert strukturchemische Untersuchungen, mit diesen befassen wir uns aber einstweilen noch nicht. In dieser Arbeit, welche mehrere in sich bestehende, aber von einander nicht unabhängige Teile enthält, befassen wir uns mit folgenden Umsetzungen:

1. die Reaktion zwischen Natriumhydroxyd und Schwefel,
2. die Reaktion zwischen Ammoniumhydroxyd und Schwefel,
3. die durch Luft verursachte oxydative Zersetzung des Natrium-, Kalium- und Ammoniumsulfids,
4. die Zersetzung des Natriumthiosulfats,
5. die Oxydation des Polysulfids zu Thiosulfat durch Luftsauerstoff.

1. Die Reaktion zwischen Natriumhydroxyd und Schwefel

Schwefel wird in Natriumhydroxyd unter Disproportionierung gelöst. Es entstehen Sulfid, Polysulfid und Thiosulfat.[1] Sulfat ist nur spurenweise zugegen, wahrscheinlich als Oxydationsprodukt des Thiosulfats. Sulfit kann auch mit den empfindlichsten Reaktionen nicht nachgewiesen werden. Das Auflösen des Schwefels kann mit folgender Gleichung dargestellt werden:

$$2x\,S + 6\ OH' = S_2O_3'' + 2\ S''_{x-1} + 3\ H_2O \qquad (1)$$

Die Möglichkeit, dass sich infolge Disproportionierung anstatt Thiosulfat Sulfit[2] bilden könnte nach der Gleichung

[1] Die Lösung ist vom Polysulfidgehalte abhängig grünlichgelb bis orangerot gefärbt
[2] Die intermediäre Bildung von Sulfit ist allerdings nicht ausgeschlossen.

$$9\ S + 6\ NaOH = 2\ Na_2S_4 + Na_2SO_3 + 3\ H_2O \qquad (2)$$

ist auf Grund unserer Untersuchungen und auch grundsätzlich ausgeschlossen [2].

1. Das Bestehen von Polysulfid und Sulfit nebeneinander ist undenkbar, da der Polysulfidschwefel mit Sulfit Thiosulfat bildet.

2. Sollte sich im Laufe der Reaktion Sulfit bilden, so würde dieses in der alkalischen Lösung in verhältnismässig kurzer Zeit zu Sulfat oxydiert. Unsere Versuche beweisen (Tabelle 9), dass die Lösung von Schwefel in Natriumhydroxyd selbst nach 11 Tagen keine nennenswerte Sulfatmenge enthielt.

3. Laut unserer Versuche entsteht infolge Oxydation aus Polysulfid Thiosulfat.

Das Mengenverhältnis des beim Auflösen von Schwefel in Natriumhydroxyd gebildeten Polysulfid- und Thiosulfatschwefels ist von der Konzentration der zum Lösen benützten Natronlauge abhängig und nimmt mit deren Zunahme ab. Diese Tatsache bringen auch die stöchiometrischen Gleichungen zum Ausdruck:

$$6\ S + 3\ OH' = \tfrac{1}{2}\ S_2O_3'' + S_5'' + \tfrac{3}{2}\ H_2O \qquad (3)$$

$$6\ S + 6\ OH' = S_2O_3'' + 2\ S_2'' + 3\ H_2O. \qquad (4)$$

Die Lösung und deren Analyse wurde in folgender Weise bereitet bzw. ausgeführt: ungefähr 0,3 g gepulverten Schwefel übergossen wir in einem 25 ml Becherglase mit 0,5, 1 bzw. 1,5 ml 50%-iger Natronlauge und ergänzten das Volumen mit Wasser auf 2 ml. Die wässrige Lauge benetzt das Schwefelpulver wegen der grossen Oberflächenspannung des Wassers schwer, Der Schwefel schwimmt auf der Lösung und die ungenügende Benetzung verzögert das Auflösen. Dies zu vermeiden gaben wir 2—3 Tropfen Alkohol hinzu und wärmten das Gemisch nach gründlichem Umrühren mit einem Glasstabe, 2—3 Minuten über freier Mikroflamme. Die Reaktion verläuft rasch und die Lösung wird orangerot. Die Lösung kühlten wir ab, spülten sie mit kaltem Wasser in einen 100 ml Messkolben und füllten bis zur Marke auf. Zweckmässig giesst man die Lösung sofort in eine 150 ml Standflasche und schichtet 1 cm dick Paraffinöl darauf.[1] (Es ist angezeigt die Lösung beim Überspülen auch zu filtrieren). Die Bestimmung des Sulfid-, Polysulfid-, Thiosulfat- und Gesamtschwefels vollzogen wir in derselben Weise wie in unserer früheren Mitteilung angegeben. Zur Analyse verwendeten wir je 5 ml Lösungsanteile und füllten die Lösung nach dem Auskochen und Abkühlen in einen 100 ml Messkolben, wonach wir das Volumen auf 100 ml ergänzten. Die Menge des Thiosulfats bestimmten wir in 40 ml, die Polysulfidbestimmung führten wir in 10 ml Lösungsanteilen aus (siehe Tabelle 1).

[1] Die Analyse muss gleich am selben Tage ausgeführt werden, da man sonst wegen Oxydation des Sulfids und Polysulfids unsichere und nicht vergleichbare Werte erhält.

TABELLE 1

Nr.	ml 50%-iger NaOH zum Auflösen von 0,32g S	mg $BaSO_4$/5 ml nach Winkler korrigiert	Gesamt S mg/100 ml	Zur Best. verwendete Polysulfidlösung ml	Polysulfid-Bestimmung[1]			Thiosulfat-Bestimmung[2]			Sulfid-Best. Destillationsmeth.		
					Verbraucht 0,01 n $Na_2S_2O_3$ ml		Polysulfidschwefel mg/100 ml	Verbraucht 0,01 n I_2 ml		S_2O_3''-Schwefel mg/100 ml	Lösung ml	Verbraucht 0,02 n NaOH ml	Sulfid-Schwefel mg/100 ml
					einzeln	Mittelw.		einzeln	Mittelw.				
I	0,5	107,2	295,0	5,00	5,30	5,31	170,2 (57,40%)	2,30	2,29	73,4 (24,76%)	2,00	3,28	52,9 (17,84%)
				5,00	5,31			2,30			2,00	3,31	
		107,6		5,00	5,33			2,28					
II	1,0	111,9	307,1	5,00	4,45	4,45	142,7 (46,74%)	3,15	3,14	100,7 (32,98%)	2,00	3,87	61,9 (20,28%)
				5,00	4,46			3,15			2,00	3,85	
		111,7		5,00	4,43			3,13					
III	1,5	109 8	301,3	5,00	4,27	4,27	136,9 (45,50%)	3,19	3,21	102,9 (34,20%)	2,00	3,83	61,1 (20,30%)
				5,00	4,28			3,21					
		110,0		5,00	4,25			3,22			2,00	3,86	

[1] Zur Bestimmung wurde die nach Kochen mit Borsäure und KCN verbliebene und abgekühlte Lösung in einem 100 ml Messkolben aufgefüllt und davon 10 ml titriert.
[2] Zur Bestimmung wurde die nach Kochen mit Borsäure und KCN verbliebene Lösung abgekühlt und in einem 100 ml Messkolben aufgefüllt und davon 40 ml titriert.

Summe des Polysulfid-, Thiosulfat- und Sulfidschwefels mg/100 ml	Gesamtschwefel als $BaSO_4$ bestimmt mg/100 ml	Abweichung %
296,5	295,0	+ 0,51
305,3	307,1	— 0,59
300,9	301,3	— 0,13

2. Die Reaktion zwischen Ammoniumhydroxyd und Schwefel

Ammoniumhydroxyd und Schwefel beginnen bei 70—75° zu reagieren und es entsteht wie bei der Reaktion der Alkalihydroxyde mit Schwefel Polysulfid, Sulfid und Thiosulfat. Wegen der Flüchtigkeit des Ammoniaks mussten die Versuche in abgeschlossenem Raume vollzogen werden. Wir benützten daher etwa 4 ml fassende Schiessrohre aus dickwandigem Jenaer Glas und gaben in diese, die nach den vorausgesetzten beiden Gleichungen:

$$6\ (H_4N)\ OH + 4\ S = 2\ (H_4N)_2S + (H_4N)_2S_2O_3 + 3\ H_2O \qquad (5)$$

$$6\ (H_4N)\ OH + 12\ S = 2\ (H_4N)_2S_5 + (H_4N)_2S_2O_3 + 3\ H_2O \qquad (6)$$

errechneten Schwefel- und Ammoniumhydroxydmengen. Die in die Schiessröhren eingeschlossenen Gemische erhitzten wir durch 3 Stunden auf 165 bzw. 210°. Nach dem Abkühlen öffneten wir die Röhren, spülten das gebildete Poly-

sulfid mit ausgekochtem Wasser ohne Verzug in einen 50 ml Messkolben, füllten bis zur Marke auf und schichteten zwecks Vermeidung einer Oxydation Paraffinöl darauf. Sodann wurde die Analyse durchgeführt (Tabelle 2).

TABELLE 2

Nr.	Temperatur C°	Einwage: mg S	Zur Best. verwendete Polysulfidlösung ml	Polysulfid-Bestimmung[1]			Thiosulfat-Bestimmung[2]			mg $BaSO_4$/50 ml korrigiert nach Winkler	Sulfidschwefel mg/50 ml
				Verbraucht 0,01 n $Na_2S_2O_3$ ml		Polysulfidschwefel mg/50 ml	Verbraucht 0,01 n I_2 ml		S_2O_3''-schwefe mg/50 ml		
				einzeln	Mittelw.		einzeln	Mittelw.			
I	165	265	5,00	10,37		166,2	4,40		56,9	32,8	44,9
			5,00	10,35	10,37	(62,02%)	4,45	4,44	(21,23%)	32,5	(16,75%)
			5,00	10,38			4,46				
II	210	264	5,00	10,25	10,24	164,2	4,33	4,32	55,4	31,8	43,5
			5,00	10,22		(62,41%)	4,30		(21,06%)	31,5	(16,53%)

[1] Zur Bestimmung wurde die nach Kochen mit Borsäure und KCN verbliebene und abgekühlte Lösung in einem 100 ml Messkolben aufgefüllt und davon 10 ml titriert.
[2] Zur Bestimmung wurde die nach Kochen mit Borsäure und KCN verbliebene und abgekühlte Lösung in einem 100 ml Messkolben aufgefüllt und davon 50 ml titriert.

Summe des Polysulfid-, Thiosulfat und Sulfidschwefels mg		Schwefel gewogen mg	Abweichung %
I.	268,0 $S_X : S = 3,7 : 1$	265,0	+ 1,12
II.	263,1 $S_X : S = 3,78 : 1$	264,0	— 0,34

Die Analysen ergeben, dass die Reaktion trotz jedwelcher Änderung des Schwefel-Ammoniumhydroxyd-Verhältnisses, nach Gleichung (5) nicht stattfindet. In geschlossenem System vollzieht sich die Reaktion immer nach Gleichung (6). Hieraus folgt, dass das primär gebildete Sulfid mit dem noch freien Schwefel laut Gleichung

$$S'' + 4\ S = S_5''$$

reagiert. Denselben Mechanismus kann man auch in sauerstoffreiem Raum bei der Reaktion zwischen Alkalihydroxyden und Schwefel beobachten.

In den Versuchen wo das Schwefel-Ammoniumhydroxydverhältnis nach Gleichung (6) gewählt wurde, konnte keine Analyse durchgeführt werden, da das Polysulfid beim Verdünnen mit Wasser unter Schwefelabscheidung zerfiel. Bei dieser Reaktion wird nämlich die ganze Menge des Ammoniumhydroxyds

verbraucht und die Lösung bleibt nicht genügend alkalisch um das Polysulfid in Lösung zu halten.

$$S_x'' + H^{\cdot} = HS' + S_{x-1} \qquad (7)$$

Die Zersetzung der Ammoniumpolysulfidlösung beginnt bei p_H 8,8 und ist bei p_H 6,5 vollständig.

Des weiteren befassten wir uns mit der Frage, ob der labil gebundene Schwefel des Polysulfids mit dem Ammoniumhydroxyd reagiert oder nicht? Um dies zu entscheiden, versetzten wir unsere ursprüngliche Lösung im Verhältnisse 1 + 9, 1 + 1 und 9 + 1 mit 22%-igem Ammoniak. Die störende Wirkung des Luftsauerstoffs schlossen wir dadurch aus, dass wir die Lösung mit einer dicken Paraffinölschicht bedeckten und die vollständige Analyse nach längerem Stehen durchführten.

TABELLE 3

Nr.	Zahl der Tage nach dem Bereiten der Lösung	Polysulfid-Bestimmung[1]				Thiosulfat-Bestimmung[2]			Sulfid-Bestimmung	
		$BaSO_4$ mg/m nach Winkler korrigiert	Gesamtschwefel g/100 ml	ml Lösung zur Polysulfid best. verwendet	Verbraucht 0,1 n $Na_2S_2O_3$ ml: einzeln	Verbraucht 0,1 n $Na_2S_2O_3$ ml: Mittelw.	Polysulfidschwefel g/100 ml	Verbraucht 0,01 n I_2 ml: einzeln	Verbraucht 0,01 n I_2 ml: Mittelw.	Thiosulfatschwefel g/100 ml	$BaSO_4$ mg/ml nach Winkler korrigiert	Sulfidschwefel g/100 ml
I	—	120,6	16,563	5,00	5,53		8,832	1,90			51,7	7,128
				5,00	5,50	5,51	(53,66%)	1,96	1,95	0,500	52,0	(43,30%)
		120,6		5,00	5,50			2,00		(3,04%)		
II	32	123,9	17,004	5,00	5,56		8,897	1,86		0,490	54,9	7,527
				5,00	5,55	5,55	(52,60%)	1,96	1,91	(2,90%)	54,7	(44,50%)
		123,7		5,00	5,53			1,92				
III	37	121,3	16,660	5 00	5,52		8,881	1,70		0,446	53,9	7,389
				5,00	5,55	5,54	(53,13%)	1,75	1,74	(2,67%)	53,6	(44,20%)
		121,3		5,00	5,54			1,76				
IV		109,1	16,665	5,00	5,00		8,906	1,36		0,399	49,3	7,508
		109,2		5,00	4,99	5,00	(52,97%)	1,44	1,40	(2,37%)	49,1	(44,66%)
	43			5,00	5,00			1,40				

[1] Zur Bestimmung wurde die nach Kochen mit Borsäure und KCN verbliebene Lösung abgekühlt, in einem 100 ml Messkolben aufgefüllt und davon 20 ml titriert.
[2] Zur Analyse wurde die nach Kochen mit Borsäure und KCN verbliebene und abgekühlte Lösung in einem 100 ml Messkolben aufgefüllt und davon 50 ml titriert.

I. Stammlösung. Zur Analyse gelangten Anteile der 10-fach verdünnten Stammlösung, 10 ml auf 100 ml verdünnt.

II. 10 ml der Stammlösung I. wurden mit 20%-igem Ammoniak auf 100 ml verdünnt. Zur Analyse gelangten Anteile der Lösung II. ohne weitere Verdünnung.

III. Die Stammlösung I. wurde mit 20%-igem Ammoniak im Verhältnis 1 : 1 verdünnt. Zur Analyse gelangten Anteile der 5-fach verdünnten Lösung III.

IV. 90 ml der Stammlösung I. wurden mit 20%-igem Ammoniak auf 100 ml verdünnt. Zur Analyse gelangten Anteile der 10-fach verdünnten Lösung IV.

Summe des Polysulfid-, Thiosulfat und Sulfit-schwefels g/100 ml	Gesamtschwefel als $BaSO_4$ bestimmt g/100 ml	Abweichung %
16,460	16,563	— 0,62
16,914	17,004	— 0,53
16,716	16,660	+ 0,34
16,813	16,665	+ 0,89

Die in Tabelle 3 zusammengestellten Ergebnisse zeigen darauf hin, dass während des Stehens mit Ammoniumhydroxyd der Polysulfid- und Thiosulfatgehalt ein wenig abnahm und der Sulfidgehalt um ein Geringes anstieg. Am auffälligsten ist die einhellige Abnahme des Thiosulfatschwefels, welche bei den Versuchen, wo die im Verhältnis 1 : 1 mit Ammoniumhydroxyd vermischte Polysulfidlösung 3,5 Stunden im Autoklaven bis 165° erhitzt und der Druck bis 30 atü. gesteigert wurde, noch mehr hervortritt. Der Thiosulfatschwefelgehalt dieser Lösung betrug 1,99%, die Menge des Polysulfidschwefels 54, 52%.

Bei der Erwägung unserer Analysenergebnisse nahmen wir an, dass sich vielleicht zwischen dem Thiosulfat und Ammoniak eine solche Reaktion abspielen könnte, wobei Thiosulfat zu Polysulfid bzw. Sulfid reduziert wird und aus dem Ammoniak Hydrazin gebildet wird:

$$S_2O_3'' + 8\ NH_3 + 2\ OH' = 2\ S'' + 4\ N_2H_4 + 5\ H_2O \qquad (8)$$

$$S_2O_3'' + 4\ NH_3 = S + 2\ N_2H_4 + 2\ OH' + H_2O. \qquad (9)$$

In der Lösung konnten wir jedoch Hydrazin nicht nachweisen. Die hier verlaufenden verwickelten Umsetzungen erfordern weitere Untersuchungen.

3. *Die durch Luft verursachte oxydative Zersetzung des Natrium-, Kalium- und Ammoniumsulfids*

In unserer früheren Arbeit [1] erwähnten wir schon, dass es auch bei sorgfältigstem Arbeiten unmöglich ist aus einem wasserlöslichen Sulfid eine 100% Sulfidschwefel enthaltende Lösung zu bereiten, da ein Teil des Sulfidschwefels, wenn auch in geringem Masse, sogleich oxydiert wird. Als Folge dieser Oxydation enthält die Lösung Sulfit- und Thiosulfationen und wegen der letzteren auch Hydroxylionen. Die oxydative Zersetzung des Sulfids nimmt allmählich zu und nach einiger Zeit wird die ganze Sulfidmenge zu Thiosulfat, Sulfit und Sulfat oxydiert.

Anschliessend an die Untersuchung der Zersetzung der 0,05 n Natriumsulfidlösung haben wir auch p_H-Messungen durchgeführt und bestimmten an genau abgemessenen, mit Borsäure ausgekochten 5,00 ml Lösungsanteilen den Verbrauch an 0,01 n Jodlösung. Obwohl in der Sulfid enthaltenden Lösung eine weitläufige Zersetzung feststellbar war, änderte sich das p_H kaum. Eine Erklärung dafür ist darin zu finden, dass eine Verminderung des p_H-Wertes infolge Bildung von Thiosulfat und Sulfit durch die gleichzeitig frei werdenden Hydroxylionen ausgeglichen wird (Tabelle 4). Diesbezüglich weisen wir auf die erste und zweite Gleichung in unserer früheren Mitteilung [1].

TABELLE 4

Zahl der Tage nach dem Bereiten der Lösung	Gemessenes pH korrigiert	Verbraucht ml 0,01 n I_2 für 10 ml Lösung
0	12,62	—
4	12,65	—
6	12,64	4,65
7	—	4,80
8	12,65	—
11	12,65	—
14	12,65	9,43
18	12,65	—
21	12,65	—
25	12,65	—

Die Untersuchungen breiteten wir auch auf die Bestimmung des labil gebundenen Schwefels (S_x, S_4O_6'') aus. (Die Farbe der Lösung verratet schon die geringste Menge anwesenden Polysulfids).

Die Bestimmungsmethode. Wir bestimmten wieviel 0,1 n Salzsäure genau abgemessene Anteile unserer Sulfid- und Kaliumcyanidlösungen nach Kochen mit Borsäure verbrauchen, sodann kochten wir die Mischung der Lösungen mit Borsäure und bestimmten deren Verbrauch an 0,1 n Salzsäure neuerdings. In Gegenwart labil gebundenen Schwefels ist infolge der Bildung des neutral reagierenden Kaliumrhodanids der Säureverbrauch kleiner. Solche Versuche führten wir an Natriumsulfid- und Kaliumsulfidlösungen aus und wie aus den Angaben der Tabelle 5 ersichtlich ist, war in keiner Lösung Polysulfid oder Tetrathionat zugegen. Wir versuchten auch noch sicherheitshalber nach der Titra-

tion mit 0,1 n Salzsäure das in der Lösung eventuell gebildete Rhodanid jodometrisch zu erfassen, konnten jedoch keines nachweisen.

TABELLE 5

Lösung	ml	Verbraucht ml 0,1 n HCl nach Auskochen mit H_3BO_3
KCN	2,01	2,90
Na_2S	2,99	2,45
$KCN+Na_2S$	2,01+2,99	5,34
	2,01+2,99	5,34
	2,01+2,99	5,35
KCN	2,02	2,57
K_2S	2,99	3,98
$KCN+K_2S$	2,02+2,99	6,55
	2,02+2,99	6,56

Der Mechanismus der Oxydation verschiedener Sulfide in Lösungen ist nicht immer gleich. Die Zersetzung der Natriumsulfid- und Kaliumsulfidlösungen verläuft nach den oben beschriebenen Oxydationsreaktionen, in einer Ammoniumsulfidlösung entsteht jedoch — wie bekannt — infolge Oxydation vorerst Polysulfid. Laut unserer Versuche geht nicht nur Polysulfid sondern auch Sulfid unmittelbar in Thiosulfat über. Die Sulfitbildung bleibt völlig aus.

Die Polysulfidbildung veranschaulicht folgende Gleichung:

$$2\ (H_4N)_2S + \tfrac{1}{2}\ O_2 + H_2O = (H_4N)_2S_2 + 2\ (H_4N)\ OH. \qquad (10)$$

Die Gleichung zeigt, dass die Oxydation des Ammoniumsulfids zu Polysulfid mit einer p_H-Erhöhung verbunden ist. Es ist aber zu bemerken, dass in unserem Falle die Thiosulfatbildung ein starkes Ansteigen des p_H verhindert, da Ammoniumthiosulfat schwach sauren Charakter besitzt. In Tabelle 6 stellten wir die p_H-Werte einer 0,1 n Ammoniumsulfidlösung zusammen und, ergänzend, die Ergebnisse der zeitweise durchgeführten Polysulfid- und Thiosulfatbestimmungen.

TABELLE 6

Zahl der Tage nach dem Bereiten der Lösung	Gemessenes pH	Polysulfid-schwefel mg/100 ml	Thiosulfat-schwefel mg/100 ml
0	8,62	—	—
4	8,75	6,4	12,1
8	8,80	—	—
11	8,85	—	—
14	8,85	40,9	65,4
18	8,97	—	—
21	8,99	—	—
25	9,09	—	—
50	9,12	111,0	188,0

Die Frage, warum die durch Luft verursachte oxydative Zersetzung der Natrium- und Kaliumsulfidlösungen anders verläuft, als die der Ammoniumsulfidlösung, können wir vorläufig nicht beantworten. Man kann annehmen, dass die Abhängigkeit der Redoxpotentiale der S''/S_x, $S''/S_2O_3^{=}$ und $S''/SO_3^{=}$ Systeme vom p_H in den erwähnten Reaktionen eine bedeutende Rolle spielt.

4. Die Zersetzung des Natriumthiosulfats

Mit der Zersetzung des Natriumthiosulfats haben sich schon Viele befasst. Einer von uns (*Schulek*) bezeichnete in einer früheren Arbeit [3] als eine Ursache der Änderung einer mit ausgekochtem Wasser bereiteten Natriumthiosulfatlösung die oxydative Wirkung des Luftsauerstoffs, indem sich dadurch Natriumtetrathionat bildet:

$$2\ Na_2S_2O_3 + H_2O + \tfrac{1}{2}\ O_2 = Na_2S_4O_6 + 2\ NaOH. \qquad (11)$$

Man kann natürlich auch andere Veränderungen (Sulfid-, Sulfit-, Sulfatbildung) beobachten. Die Zersetzung wird im allgemeinen von Mikroorganismen befördert.

Wir versuchten obige Zersetzungsreaktion einer Natriumthiosulfatlösung durch p_H-Messungen zu beweisen. Eine frisch bereitete Lösung zeigte in der ersten Tagen ein ansteigendes p_H, den Verlauf der Zersetzung nach Gleichung (11) beweisend. Nach längerem Stehen nahm das p_H ab, woraus wir

auf die zersetzende Wirkung des Kohlendioxyds schlossen. Diese Zersetzung veranschaulicht die Gleichung

$$Na_2S_2O_3 + H_2CO_3 = NaHCO_3 + H_2S_2O_3$$

$$H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S. \qquad (12)$$

Es ist zu bemerken, dass sich die Zersetzung einer Natriumthiosulfatlösung über sehr verwickelte Reaktionen vollzieht. Während der Zersetzung spielen sich gleichzeitig Oxydation und Disproportionierung ab. Auf eine Disproportionierung mussten wir daraus schliessen, dass in einer Natriumthiosulfatlösung mit Bleiacetat Sulfid nachweisbar ist. Wegen der sehr verwickelten Reaktionen, die sich in einer Natriumthiosulfatlösung während des Stehens abspielen, kann man diese Frage noch nicht für abgeschlossen betrachten. Zu den p_H-Messungen benützten wir eine Glaselektrode. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 7.

TABELLE 7

Zahl der Tage nach dem Bereiten der Lösung	Gemessen pH
0	6,80
4	7,82
11	8,00
14	7,66
18	7,40
21	7,31
25	7,19

5. *Die Oxydation des Polysulfids zu Thiosulfat durch Luftsauerstoff*

Polysulfid erleidet durch Luftsauerstoff — ebenso wie Sulfid — eine oxydative Zersetzung, wobei als einziges Produkt Thiosulfat entsteht:

$$2\ S_x^{\cdot} + (2x-2)\ OH' + (x-1)\ O_2 = 2\ S'' + (x-1)\ S_2O_3^{\cdot} + \\ + (x-1)\ H_2O \qquad (13)$$

oder als Elektronengleichung geschrieben;

$$2\ S_x^{\cdot} + 6\,(x-1)\ OH' - 4\ (x-1)\ \varepsilon = 2\ S'' + (x-1)\ S_2O_3^{\cdot} + \\ + 3\ (x-1)\ H_2O.$$

Wir untersuchten die Zersetzung des Polysulfidschwefels in Reaktionsgemischen, welche durch Auflösen von Schwefel in NaOH bzw. KOH entstanden. Wir konnten feststellen, dass die Zunahme des Thiosulfatschwefels grösser ist, als die Abnahme des Polysulfidschwefels. Es wird also mit dem Polysulfidschwefel gleichzeitig auch Sulfidschwefel oxydiert. Zu bemerken ist noch, dass sich das Polysulfid-Sulfidverhältnis im Laufe der oxydativen Zersetzung ebenfalls ändert.

Aus den Angaben der Tabellen 8 und 9 ist die zeitliche Änderung des Polysulfidschwefelgehaltes unserer Lösung ersichtlich. Die Bestimmung des Polysulfid-, Thiosulfat-, Sulfid- und Gesamtschwefels nahmen wir in derselben Weise vor, wie es in unserer früheren Mitteilung beschrieben wurde.

Unsere Versuchsergebnisse über die Zersetzung von Schwefelverbindungen verschiedener Oxydationsstufen zusammenfassend, ergibt sich :

TABELLE 8

Versuchslösung	$BaSO_4$ mg/5 ml nach Winkler korrigiert	Gesamtschwefel mg/100 ml	Zahl der Tage nach dem Bereiten der Lösung	Zur Polysulfidbestimmung verwendete Lösung ml	Polysulfid-Bestimmung[1]			Thiosulfat-Bestimmung[1]			Bemerkung
					Verbraucht ml 0,01 n $Na_2S_2O_3$ einzeln	Mittelw.	Polysulfidschwefel mg/100 ml	Vebraucht ml 0,01 n J_2 einzeln	Mittelw.	Thiosulfatschwefel mg/100 ml	
0,32 g Schwefel, gelöst in NaOH und auf 100 ml verdünnt	115,2	316,7	0	5,00	1,12*	1,13*	144,9	2,37	2,38	122,1	Der Sulfidschwefel wurde nicht bestimmt
				5,00	1,13*			2,38			
			3	5,00	10,44	10,47	134,3	2,73	2,74	140,6	
	115,4			5,00	10,50			2,74			
			5	5,00	9,37	9,36	120,0	3,01	3,03	155,4	
				5,00	9,34			3,05			
0,32 g Schwefel, gelöst in KOH und auf 100 ml verdünnt	114,3	313,7	0	5,00	9,67	9,69	124,3	3,19	3,21	164,7	
				5,00	9,70			3,23			
			3	5,00	6,88	6,86	88,0	3,84	3,84	197,0	
	114,1			5,00	6,84			3,84			
			5	5,00	5,38	5,40	69,3	4,23	4,23	217,0	
				5,00	5,42			4,22			

* 0,1 n $Na_2S_2O_3$ Lösung.

[1] Zur Bestimmung wurde die Lösung nach Kochen mit Borsäure und KCN abgekühlt, in einem 100 ml Messkolben aufgefüllt und davon 25 ml titriert.

TABELLE 9

Ungefähr 0,32 g Schwefel in 1,5 g NaOH gelöst und auf 100 ml verdünnt

$BaSO_4$ mg/5 ml nach Winkler korrigiert	Gesamtschwefel mg/100 ml	Zahl der Tage nach dem Bereiten der Lösung	Zur Bestimmung verwendete Polysulfidlösung ml	Polysulfid-Bestimmung[1]			Thiosulfat-Bestimmung[1]			Sulfid-Bestimmung durch Destilation		
				Verbraucht ml 0.01 n $Na_2S_2O_3$		Polysulfidschwefel mg/100 ml	Verbraucht ml 0.01 n I_2		Thiosulfatschwefel mg/100 ml	Verw. Lösung ml	Verbraucht ml 0.02 n NaOH	Sulfidschwefel mg/100 ml
				einzeln	Mittelw.		einzeln	Mittelw.				
114,7	315,1*	0	5,00	10,00	10,00	128,2	2,62	2,62	134,4	—	—	—
			5,00	10,00			2,62					
		9	5,00	7,81	7,82	100,3	3,31	3,32	170,3	—	—	—
			5,00	7,83			3,33					
114,7		11	5,00	7,01	7,01	89,9 (28,39%)	3,86	3,84	197,0 (62,20%)	1,00	0,93	29,8
			5,00	7,01			3,82			1,00	0,93	(9,41%)

* Summe des Polysulfid-, Thiosulfat- und Sulfidschwefels 316,7 mg; als $BaSO_4$ bestimmter Gesamtschwefel: 315,1 mg; Abweichung: + 0,50%.

[1] Zur Bestimmung wurde die nach Kochen mit Borsäure und KCN verbliebene und abgekühlte Lösung in einem 100 ml Messkolben aufgefüllt und davon 25 ml titriert.

1. Natrium- und Kaliumsulfid werden in Lösung durch Luftsauerstoff zu Thiosulfat und Sulfit oxydiert, Ammoniumsulfidlösung zu Polysulfid und Thiosulfat.

2. Bei der oxydativen Zersetzung des Polysulfids durch Luft wird allein Thiosulfat gebildet.

3. In Thiosulfatlösungen kann man infolge mehrerer gleichzeitig verlaufenden Reaktionen als Zersetzungsprodukte Tetrathionat, Sulfat, Sulfit und Sulfid nachweisen.

Zum Abschluss sei noch erwähnt, dass wir auch Lösungsversuche von Schwefel in Salzlösungen alkalischer Reaktion durchführten, um zu entscheiden ob mit Schwefel eine Umsetzung erfolgt oder nicht. Die Versuche mit Borax und Trinatriumphosphat ergaben, dass Schwefel mit konzentrierten Lösungen diesre Salze nicht reagiert, verdünntere Lösungen aber nicht wirkungslos sind. Die Lösungen färbten sich schwach grünlichgelb und zur Oxydation des gebildeten Polysulfids, Sulfids, und Thiosulfats verbrauchte die Boraxlösung 1,0 ml, die Trinatriumphosphatlösung 0,4 ml einer 0,01 n Jodlösung. Zur Erzeugung der Lösungen verwendeten wir 0,2—0,3 g Schwefelpulver und 3 ml konzentrierte (1,5 g Salz in 3 ml Wasser) bzw. 3 ml verdünntere Lösungen (0,13 m Borax, 0,26 m Na_3PO_4) und kochten das Gemisch 5 Minuten lang.

Wir glauben aus den, bei diesem Verfahren erhaltenen Ergebnissen auf den Hydrolysegrad der Salze schliessen zu dürfen. In sehr konzentrierten

Lösungen ist die Hydrolyse unbedeutend, mithin die Hydroxylionenkonzentration gering und darum kann Schwefel nicht gelöst werden. In verdünnteren Lösungen erreicht die Konzentration, der infolge Hydrolyse gebildeten Hydroxylionen ein solches Mass, dass eine Reaktion mit dem Schwefel wahrnehmbar ist. Obwohl bei weiterer Verdünnung die Hydrolyse zunimmt, wird doch nur eine geringe Reaktion eintreten, da die Hydroxylionenkonzentration abnimmt. Bei jeder Lösung kann man eine optimale Konzentration annehmen, wo der Hydrolysegrad schon bedeutend, die Lösung jedoch noch nicht zu verdünnt ist und dadurch das Schwefelaufnahmevermögen sich am höchsten gestaltet.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Bildung und Zersetzung von Alkali- und Ammoniumsulfid, -polysulfid, -sulfit und -thiosulfat unter Anwendung der früher ausgearbeiteten und mitgeteilten (1) Methoden untersucht.

1. Löst man Schwefel in der Wärme in Natronlauge, so entsteht eine Lösung, welche Sulfid, Polysulfid und Thiosulfat enthält. Sulfit und Sulfat sind nicht nachweisbar. Mit zunehmender Konzentration der verwendeten Natronlauge nimmt das Polysulfid-Thiosulfatverhältnis ab.

2. Eine Lösung von Schwefel in wässrigem Ammoniak enthält Sulfid, Polysulfid und Thiosulfat. In zugeschmolzenen Röhren reagiert Schwefel mit Ammoniak, unabhängig von deren Verhältnis, stets unter Bildung von Ammoniumpentasulfid und Ammoniumthiosulfat. In wässriger Lösung konnte eine Reaktion zwischen Ammoniak und Ammoniumpolysulfid auch bei verschiedenen Temperaturen und Druck nicht beobachtet werden, obwohl der Thiosulfatgehalt der Lösung ein wenig abnahm. Der Mechanismus der Reaktion konnte nicht geklärt werden.

3. Natrium- und Kaliumsulfidlösungen werden durch Luftsauerstoff rasch oxydiert, es entstehen dadurch Sulfit und Thiosulfat. In Ammoniumsulfidlösungen bilden sich aus selbem Grunde Polysulfid und Thiosulfat.

4. Frühere Befunde von Schulek, dass Thiosulfatlösungen infolge Luftoxydation auch Tetrathionate enthalten, wurden durch p_H-Messungen bestätigt.

5. Polysulfide werden durch Luftsauerstoff zu Thiosulfat oxydiert.

6. Nicht zu konzentrierte, alkalisch reagierende Salzlösungen, wie die des Trinatriumphosphats und Borax, lösen ein wenig Schwefel. Diese Erscheinung hängt mit dem Hydrolysegrad zusammen.

LITERATUR

1. *E. Schulek* und *E. Körös:* Acta Chim. Hung. **3**, 111 (1953)
2. *E. Riesenfeld:* Lehrbuch der anorg. Chemie, Rascher Verlag Zürich, IV. Aufl. 182.
3. *E. Schulek:* Zschr. anal. Chemie, **68**. 387. (1926)

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ И РАЗЛОЖЕНИЯ СУЛЬФИДОВ, ПОЛИСУЛЬФИДОВ, СУЛЬФИТОВ И ТИОСУЛЬФАТОВ

Э. Шулек и Э. Кэреш

(Институт неорганической и аналитической химии при Университете имени Этвеш Лоранда, Будапешт.)

Поступило: 28. VIII. 1952.

Резюмые

Авторы в своих раньше опубликованных работах сообщили методы для точного и простого определения сульфидов, полисульфидов, сульфитов и тиосульфатов, в случае их одновременного присутствия. При помощи указанных аналитических приемов можно было выяснить следующие вопросы.

1. В случае растворения серы в натронном щелоке при нагревании, получается раствор, содержащий сульфид, полисульфид и тиосульфат. В этой реакционной смеси нельзя было обнаружить ни сульфита, ни сульфата. Соотношение полисульфид : тиосульфат уменьшается по мере увеличения концентрации применяемого натронного щелока.

2. В случае растворения серы в водном растворе аммиака, получается раствор, содержащий серу в виде сернистого аммония, полисульфида и тиосульфата. Опыты проведенные в запаянной стеклянной трубке, показали, что эта реакция проходит независимо от соотношения сера : аммиак, и всегда образуется пятисернистый аммоний и тиосульфат аммония.

В водном растворе нельзя было обнаружить реакции между аммиаком и полисернистым аммонием даже при различной температуре и различном давлении, хотя содержание тиосульфата в растворе несколько уменьшилось. Механизм этой последней реакции авторам не удалось выяснить в достаточной мере.

3. Растворы сернистого натрия и калия быстро окисляются атмосферным кислородом с образованием сульфита и тиосульфата. В растворах сернистого аммония вследствие тех же причин, образуется полисульфид и тиосульфат.

4. Сделанное Шулеком раньше наблюдение, согласно которому растворы тиосульфата вследствие окисляющего действия воздуха содержат и тетратионаты, теперь подтверждено измерениями p_H.

5. Атмосферный кислород окисляет полисульфиды в тиосульфат.

6. Не очень крепкие, щелочно реагирующие растворы солей (например тринатрийфосфат, бура), растворяют мало серы. Это явление находится в связи с степенью гидролиза.

STUDIES ON THE MECHANISM OF THE FORMATION AND DECOMPOSITION OF SULPHIDES, POLYSULPHIDES, SULPHITES AND THIOSULPHATES

E. SCHULEK and E. KŐRÖS

(Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, L. Eötvös University, Budapest)

Received August 28, 1952.

SUMMARY

In a previous paper methods have been desribed for the simultaneous, simple and accurate determination of sulphides, polysulphides, sulphites and thiosulphates. With the aid of these analytical methods it has now become possible to solve the following problems.

1. On dissolving sulphur in sodium hydroxide under heating, the solution contains sulphide, polysulphide and thiosulphate. In this reaction mixture it was not possible to prove the presence of any sulphite or sulphate. The ratio polysulphide : thiosulphate decreases with the increase of the concentration of sodium hydroxide applied.

2. On dissolving sulphur in aqueous ammonia, the solution contains sulphur in the form of ammonium sulphide, or polysulphide and thiosulphate, respectively. Experiments in a sealed tube proved that the reaction takes place independently of the ratio between sulphur and ammonia, and that in each case ammonium pentasulphide and ammonium thiosulphate are formed. Even at various temperatures and various pressures no reaction could be observed in aqueous solution between ammonia and ammonium polysulphide, although the thiosulphate content of the solution slightly decreased. The mechanism of the latter reaction could not be clarified to a satisfactory degree.

3. Solutions of sodium and potassium sulphide are quickly oxidized by atmospheric oxygen under the formation of sulphite and thiosulphate. In solutions of ammonium sulphide the same process yields polysulphide and thiosulphate.

4. The earlier observation by *Schulek* according to which thiosulphate solutions also contain tetrathionates due to the oxidizing effect of air, was corroborated by measurements of pH values.

5. Polysulphides are oxidized by atmospheric oxygen to thiosulphate.

6. Salt solutions with an alkaline reaction when not too concentrated (as trisodium phosphate and borax) dissolve a small amount of sulphur. This process shows a correlation with the degree of hydrolysis.

Prof. Dr. Elemér *Schulek*, Budapest, VIII., Múzeum-körút 4/a.

STABILIZATION OF FREE RADICALS; ITS IMPORTANCE IN REACTION KINETICS*

Z. G. SZABÓ

(Institute for Inorganic and Analytical Chemistry, University of Szeged)

Received August 30, 1952

The concept of stabilization of free radicals involves, according to our interpretation, the phenomenon of a free radical having a short life time, transforming on the action of another substance, usually in a reversible manner, into a form which prolongs its life time without its characteristics undergoing any essential change. The stabilization of free radicals is a new concept in reaction kinetics. Although this phenomenon has also undoubtedly occurred in experiments, the investigations of the mechanism were not so precise as to draw the attention of the investigators to the existence of the stabilization.

The phenomena leading to the recognition of the stabilization of free radicals could be observed in experiments in which the initiated process was frozen out through sudden lowering of the temperature, and the reaction mixture kept for varying periods in this state, subsequently the temparature was again raised to the normal experimental level and the further progress of the process investigated. Several authors carried out such experiments on the decomposition of chlorine monoxide [1], chlorine dioxide [2], as well as that of ozone catalyzed by chlorine [3, 4]. All these experiments had the striking feature that after the cessation of the freezing a new induction period did not set in, but on reaching the original temperature of the experiment the process continued at the same rate as that prevailing just before the freezing out. Considering the abundance of experimental evidence that all these reactions have chain mechanisms, the phenomena of the freezing out and of the disappearance of the new induction period can only be attributed to the fact that one or possibly more of the chain carriers are transformed during the freezing out period into a more stable modification, as a kind of conservation. This conserved chain carrier is responsible for the fact that following the cessation of the freezing out no other induction period occurs. Another striking circumstance is that in case of all these reactions the rate is built up quite similarly. The investigation of the mechanisms leads to the following reaction schemes:

* A preliminary report on this subject has appeared in *Nature* (London) **170**, 246 (1952).

at the decomposition of Cl_2O: $2Cl_2O = ClO_2 + Cl + Cl_2$
$Cl + Cl_2O = ClO + Cl_2$
$ClO + Cl_2O = Cl + Cl_2 + O_2$

at the decomposition of ClO_2: $ClO_2 = ClO + O$
$O + ClO_2 = ClO + O_2$
$ClO + ClO_2 = O + O_2 + Cl_2$

at the decomposition of O_3: $Cl_2 + O_3 = ClO + ClO_2$
$ClO_2 + O_3 = ClO_3 + O_2$
$ClO_3 + O_3 = ClO_2 + 2O_2$

In these reactions numerous common chain carriers can be established, as Cl, O, ClO, etc. It is obvious that the great similarity in the carrying out of the processes, the freezing out, and the non-appearance of the induction period supports the assumption that the chain carrier which can be stabilized is common to all three experiments. Of course, neither the O nor Cl atoms can be considered as being conservable chain carriers for the recombination of which sufficient opportunities arise under the given experimental conditions. It can therefore be assumed that chlorine oxide (ClO) is the chain carrier which can be stabilized and this was proved by the comparison of the elementary processes participating in the mechanism of chlorine monoxide and chlorine dioxide reactions and in that of the decomposition of ozone catalyzed by chlorine. These considerations were already reported in detail in a paper [5] published recently and thus the results required for the understanding of the further conclusions will only be summarized in the following:

In the process of the decomposition of ozone the role of ClO was unclear for a long time, the experiments of different workers, carried out under various conditions being just at this point markedly contradictory. These very contradictions, however, help to understand the stabilization of ClO. Thus in the mechanism of the decomposition of ozone, the radical ClO_3, considered by *Bodenstein* and co-workers as a chain carrier, causes difficulties at the more detailed investigation of the process, like the fact that the fourth order of the inverse reaction of the process leading to the destruction of ClO_3, which is in contrast with the principle of the microscopic reversibility [6]. Hence, *Norrish* [7] has already considered that ClO alone was the chain carrier, instead of ClO_3. On the other hand, on comparing the thermochemical data of the single elementary reactions it became clear that the reaction between chlorine oxide and ozone is just to the same extent exothermic as the one between chlorine trioxide and ozone

$ClO + O_3 = ClO_2 + O_2$ — 44,5 Kcal.
$ClO_3 + O_3 = ClO_2 + 2O_2$ — 45,2 Kcal.

Consequently, it can be concluded that the reaction between chlorine oxide and oxygen

$$ClO + O_2 = ClO_3$$

is approximately thermo-neutral [5]. Furthermore, every mechanism in which chlorine trioxide is assumed to be the chain carrier can also be written with chlorine oxide. In this case the difficulties in connection with the role of chlorine trioxide in the mechanism are almost completely eliminated, and confirm the probability that chlorine oxide is stabilized by the oxygen molecule. This assumption is further supported when considering certain properties of chlorine hexoxide [8]. In the first place, the characteristics of its spectrum, namely that its absorption in gaseous state is continous, indicate that chlorine hexoxide dissociates continously during the absorption of light. Furthermore, the investigations of *Goodeve* [9] on magnetic susceptibility reveal that the dissociation of chlorine hexoxide into chlorine trioxide requires only one and a half Kcal. It is therefore obvious that the transformation of chlorine hexoxide via chlorine trioxide into chlorine oxide can proceed with a minimum consumption of energy if we take into consideration that reaction

$$ClO + O_2 = ClO_3$$

is approximately thermoneutral.

Still another group of phenomena supports the suggested stabilization, namely the difference of the inhibition effects occuring at the decomposition of ozone catalyzed or sensitized by chlorine. At the decomposition of ozone sensitized by chlorine [7] which already takes place at normal temperatures both chlorine and oxigen exert an inhibiting effect. This inhibiting effect has not yet been quite elucidated in the case of chlorine, but in that of oxygen it is undoubtedly due to the conversion of chlorine oxide and oxygen into the less reactive chlorine trioxide. Confirmation of this is given by the decomposition of ozone catalyzed by chlorine — investigated by *Hamann* and *Schumacher* [4] — proceeding merely at higher temperatures and only inhibited by chlorine, oxygen having no further effect on the process. This is easily understood seeing that at the higher temperature of the catalytical experiments the reaction

$$ClO + O_2 = ClO_3$$

and thus the stabilization of the chain carrier does not occur [5]. Further evidence in favour of the stabilization of chlorine oxide is arrived at in the experiment performed by my associate *M. Magyar* [10]. At the photochemical formation of phosgene, as well as at that of carbon dioxide sensitized by chlorine, the brown colour of chlorine hexoxide could be observed after the freezing out in the reaction mixture, and this can only have been due to the raction of the intermediate ClO with the excess oxygen.

In the aforementioned reaction mechanisms chlorine dioxide also plays a part as a chain carrier intermediate. *Norrish* and *Neville* [7] did not, however, only simplify the mechanism of ozone decomposition by replacing chlorine trioxide with chlorine oxide, but also by assuming that in Bodenstein's mechanism concerning the decomposition of ozone, the chlorine atom is the chain carrier, and not the chlorine dioxide. Considering that both mechanisms unequivocally lead to the same equation of rate, it seems only too natural to conceive chlorine dioxide also as a chlorine atom stabilized by an O_2 molecule. On the basis of thermochemical calculations, the reaction

$$Cl + O_2 = ClO_2$$

is exothermic merely to an extent of one and a half kilocalories.

Radicals HO and HO_2, as well as NO and NO_2, are similar to the stabilizable, or already stabilized chlorine oxide or chlorine dioxide radicals.

The HO and HO_2 radicals are the most important intermediate products of combustion processes. They not only occur at high temperature combustions, but also at low temperature oxidation processes. A great deal of evidence has already been adduced concerning their existence, the most important and convincing being the investigations of *Bonhoeffer* and *Haber* [11], as well as those of *Kondratjev* and *Ziskin* [12] who succeeded in providing spectroscopical evidence of the presence of the OH radical in the oxidation reaction mixture. These examinations actually established the different steps in the mechanism of the combustion processes by prescribing these radicals for them.

The hydroxyl radical, as mentioned above, resembles the chlorine oxide radical, but it has two essential properties differentiating it from the latter. The hydroxyl radical does not exhibit any particular tendency to polymerize nor is there any sign of the $OH + O_2 = HO_3$ reaction taking place in the course of the elementary reactions. The OH radical without a charge also exists in aqueous solutions as pointed out earlier by *Haber* and *Weiss* [13], and more recently by *Abel* [14].

The existence of an HO_2 radical had to be assumed first at the reaction of chlorine and hydrogen inhibited by oxygen [15]. The hydrogen atoms combine with the oxygen molecules present in a three body collision to HO_2, the further reactions of which actually involve the rupture of the chain. Still nearer and more direct experimental evidence is adduced by the photochemical decomposition of hydrogen iodide inhibited by oxygen [16], in which the removing of the hydrogen atoms from the chain also causes the reduction of the rate and the quantum yield. *The chemistry of the HO_2 radicals is at the same time the key to that of the peroxides.* Consequently, extensive investigations have dealt with the energetics of the HO_2 radical. Mention should be made of *Walsh*'s paper [17] on the latest and most significant results on this subject. He estimates the heat of formation of the HO_2 radical to be about 60 Kcal. It is obvious that an associa-

tion reaction of such a high positive reaction heat can only lead in the case of three body collision to even approximately stable end-products. The activation heat needed for the process is extremely slight, as is proved by the experiments in which the hydrogen atoms produced by means of electric discharge, according to *Wood*'s method led, on combination with oxygen, even at the temperature of liquid air to the formation of hydrogen peroxide [18]. The reaction proceeds in two steps :

$$H + O_2 + M(\text{wall}) = HO_2 + M(\text{wall})$$
$$HO_2 + H + M(\text{wall}) = H_2O_2 + M(\text{wall}).$$

In both steps the activation energy is practically zero. The removal of the hydrogen atoms from a chain mechanism through radical HO_2 undoubtedly slows down the processes. In other cases, however, where the energy conditions are of course suitable, the same stabilization may also lead to the acceleration of the process. Thus it could be observed that the combination of methane and hydrogen atoms or oxygen atoms does not result in any appreciable change [19]. This undoubtedly proves the extreme stability of the methane molecule. On the other hand, by introducing hydrogen atoms into methane to which oxygen was previously added the oxidation of methane takes place instantaneously even at the temperature of liquid air. This reaction, as is known, can only proceed through the intervention of HO_2 radicals.

Hydrogen atoms and oxygen molecules can only combine below approximately 500°C in a three body collision into HO_2 radical. At higher temperatures the reaction gives rise to two chain carriers

$$H + O_2 = HO + O,$$

thus the chains branch. This reaction is responsible for the explosion-like course of the oxyhydrogen gas reaction.

HO_2 radical also occurs, just like HO radical, at reactions in aqueous solutions at ordinary temperature. It has not yet been elucidated in detail whether in oxidations proceeding in aqueous media the HO_2 radical is the direct product of the reactions taking place between the hydrogen atom and the oxygen molecule, or whether it is brought about by ions. There is no doubt, however, that hydrogen peroxide which can frequently be detected at oxidations proceeding in aqueous solutions is formed by the HO_2 radical. The oxydation reaction of ascorbic acid producing hydrogen peroxide can also be explained in this manner, also the seemingly paradoxical phenomenon that such a strong reductive substance like ascorbic acid is capable of producing hydrogen hyperoxyde in the presence of oxygen [20, 21]. In this case HO_2 forms on the action of oxygen from the radical split off from ascorbic acid while dehydroascorbic acid is produced. The further reaction of HO_2 leads to the formation of hydrogen hyperoxide.

Of the nitrogen oxides, NO and NO_2 are analogous compounds to the above mentioned oxides of chlorine. Nitric oxide is known as a compound of a stable molecule at ordinary temperature and undergoing dimerization into $(NO)_2$ at low temperature. This was first established by *Eucken* and *D'Or* [22], *Rice* [23], and as *Bizette* and *Tsai* assessed later, by means of magnetic susceptibility measurements, the exact course of the dimerization of NO. NO exhibits an entirely analogous behaviour to ClO concerning the formation of NO_3 on the action of oxygen. This reaction was already suggested by *Raschig* [24] in 1907 and taken into account later by *Forster* and *Blich* [25]. At more recent investigations of mechanisms, in the first place of the joint reaction between nitrogen pentoxide and ozone, *Schumacher* [26] endorses the view that NO_3 plays a fundamentally important role. The existence of NO_3 was also proved spectroscopically [27].

Nitrogen dioxide can be considered, like chlorine dioxide, as a stabilized nitrogen atom. This stabilization leads, however, to a far more strongly bonded product than in the case of chlorine. Although theoretically stabilization can be initiated by the nitrogen atom and oxygen molecule, the decomposition is not reversible, but proceeds in the direction in which the free energy diminishes to a greater extent, thus nitrogen dioxide decomposes into monoxide and oxygen atom. Similar phenomena occur especially frequently at the stabilization of organic radicals. The process leading to stabilization does not always turn back in the same direction in which the stabilization took place. Nitrogen dioxide differs markedly from chlorine dioxide through its readiness to dimerize into nitrogen tetroxide. On the basis of recent structural investigations this compound can be considered as a combination of nitric oxide and one NO_3 radical [28]. This arrangement of the atoms gives a better interpretation of the behaviour of nitrogen dioxide than the symmetric molecular structure. In the chemistry of nitrogen oxides this stabilization — taking place via the NO_3 radical — is of the greatest practical importance involving in the first place the production of concentrated nitric acid, the so-called Ho—Ko process, which has long been known as a transformation of nitrogen oxide by pure oxygen at high pressure in the presence of water into pure nitric acid. It is still not quite clear, but seems very probable that in this case a very significant part is played by the NO_3 radical.

The earliest investigations dealing with the oxidation mechanism of hydrocarbons assumed the role of peroxides. These peroxides form at the combination of an oxygen molecule with the radical arising by the splitting off of one hydrogen atom from the hydrocarbons :

$$R + O_2 = R \cdot O \cdot O \qquad (a)$$

$$R \cdot O \cdot O + RH = R \cdot O \cdot OH + R \qquad (b)$$

Bolland and *Gee* [29] dealt with the thermochemistry of these reactions. Process

(a) is strongly exotermic, (b) is slightly exotermic in the case of olefines, whereas with paraffines it is rather endothermic. The alkyl peroxide radicals must be exceedingly stable as they occur very frequently in the schemes of numerous pyrolytic decompositions and oxidations of hydrocarbons. We refer in the first place to the thermal decomposition of aldehydes and ketones. The stability of the alkyl peroxide radical is also indicated by the photolysis of acetic acid [30] at which radical CH_3CO_2 remains upon the action of one absorbed light quantum. Not only the general $R \cdot O_2$ radical is stable, but e. g. also the $CH_3 \cdot O$, hence radical $R \cdot O$ in general. Radicals of $RC \cdot O$ type also play a role as constant intermediate products in the oxidation mechanisms of the hydrocarbons, as well as in the decomposition reactions of aldehydes and ketones. The most common representative of these radicals is the first member of the homologous series, the $HC \cdot O$ radical the existence of which was also demonstrated spectroscopically [31]. Calculations concerning ist life time also indicate a surprisingly long period. The $HC \cdot O$ radical dimerizes under the formation of glyoxale which could actually be detected in the reaction mixtures. Radical CH_3CO can also be dimerized.

As regards the chemistry of these radicals, it is worth noting that not only radicals containing hydrogen can be easily stabilized on the action of oxygen, but also those in which the hydrogens are substituted by halogens. Thus for example, in case of pyrolysis of chlorinated organic compounds, or at their oxidation radical CCl_3O_2 occurs frequently [32]. These radicals also show the phenomenon described above, they destabilise in a direction different to that in which they were formed. For instance

$$CCl_3 + O_2 = CCl_3 \cdot O_2 = COCl_2 + ClO$$

In connection with the stabilization of organic radicals it is worth mentioning that sulphur [33] can play the same role as oxygen. Numerous examples are contained in literature. A closer investigation of this reaction of sulphur will undoubtedly throw a light on the mechanism of processes in which the catalytic role of sulphur has not yet been elucidated, e. g. the hydrogenation of coal or tar in the presence of sulphur [34]. The stabilization of organic radicals may also play a part in other organic reactions, such as in crackings. The investigations concerned with this subject, however, do not yet provide sufficient detailed information.

The aforementioned stabilization of free radicals can thus exert an appreciable influence on the rate of the reaction. *Hinshelwood*'s school recognised about fifteen years ago [35] that nitric oxide inhibits the decomposition of organic molecules — in the first place the thermal decomposition of ethers — in certain cases even stopping the reaction, in others lowering the rate to a level which cannot be further reduced. All these processes have proved to be longer or shorter

chain reactions and NO ruptures these chains. The mechanism of this chain breaking and rate reducing effect has not yet been elucidated. The clarification of this question is rendered particularly complicated by the nitric oxide not always exerting an unequivocal action and its rate reducing effect not always coming into play at all reactions of organic substances. NO has an inhibiting effect in the following processes: the decomposition of hydrocarbons, saturated ethers, aldehydes and ketones. On the other hand, it does not exert any influence on the velocity of the decomposition of the following compounds: vinyl ethyl ether, ethylene oxide, ethyl bromide, etc. Nevertheless, there are reactions in which a small amount of nitric oxide is capable of markedly slackening the process, whereas in larger concentrations the rate of the reaction is increased to such an extent that it exceeds the velocity of the process taking place in the absence of NO. This apparently complicated behaviour of the nitric oxide and the mechanism of its effect can be most simply and quite obviously interpreted in the light of stabilization. It must be assumed that at the reaction of organic substances nitric oxide combines with the created chain carriers, in such a manner that it can be considered as a stabilization of free radicals. Naturally these stabilized radicals, owing to the change of their reactivity, influence the rate of the reaction. The effect can be so great that all chain carriers are stabilized and the chain mechanism does not develop at all and the process takes place only through the molecular steps. In this case the reaction is, of course, slow, but on the other hand, it has a smaller activation energy. This is in agreement with the experimental results proving that the activation energy of a process inhibited by nitric oxide is always greater than the activation energy of an uninhibited reaction [36]. This kind of stabilization can afford an interpretation for the great differences in velocities reported by different investigators.

If the rate determining step of the process is the recombination of the chain carriers, then a small amount of nitric oxide can promote the recombination and thus diminish the velocity of the total process. If nitric oxide is present only in small quantities it is not able to stabilize all chain carriers hence there is a greater possibility for the association $RNO + R = R_2 + NO$ (see also further). If nitric oxide is present in higher concentrations it just diverts the chain carriers from this association, exerting in this manner a positive catalytic action.

This statement implies that the activation energies of the processes

$R + R + M = R_2 + M$	rupture of the chain
$R + A = R' + A'$	propagation of the chain
$R \cdot NO + R \cdot NO = R_2 + 2NO$	rupture of the chain
$R \cdot NO + A = R' + A' + NO$	propagation of the chain
$R \cdot NO + R = R_2 + NO$	rupture of the chain

diminish according to the sequence of the equations. Consequently a large

quantity of NO preserves the chain carriers from the destruction effected in other ways.

The role of nitric oxide in promoting the association also becomes manifest at the recombination of the hydrogen atoms [37]. It can be demonstrated experimentally that the recombination of hydrogen atoms in the presence of nitric oxide is far more rapid than in the case of any other three-body collision partners. The product $(HNO)_n$ could be frozen out by refrigeration from the reaction mixture.

In certain halogenating reactions the catalytic action of oxygen at high temperatures [38] and its inhibiting effect at low ones, can also be attributed to the stabilization of free radicals. At low temperatures oxygen stabilizes the free radicals, eliminating them from the mechanism, thus diminishing the velocity of the process. On the other hand, at high temperatures new radicals are formed by the action of oxygen, thereby increasing the rate of the reaction. The following schemes represent such examples :

$$R + O_2 = RO_2 \qquad \text{at low temperatures}$$

$$RH + O_2 = R + HO_2 \qquad \text{at high temperatures.}$$

The phenomena of the stabilization of free radicals also occur in the mechanism of reactions taking place in solutions. The oxidation of aqueous sulphite solutions should be mentioned here amongst others [39]. Although the process is not yet fully elucidated in all details and there is no complete agreement on the views concerning the mechanism, yet the interesting fact can be established from investigations so far carried-out that in the course of elementary reactions a HSO_3 radical combines with an oxygen molecule, and the resulting HSO_5 is the chain carrier leading in the course of the following reactions to the end product, as well as to OH the other chain carrier. According to another author the chain carrier is not the neutral intermediate product HSO_3, but SO_3^- combines with oxygen in which case the chain is propagated via HO_2.

On the basis of all these experimental facts, — and many more could be added — the following conclusions can be drawn as regards the stabilization of free radicals.

The extent of the stabilization will obviously be a function of the heat liberated at stabilization. The slight activation energy, just as a reaction heat approaching zero, results in a reversible stabilization. On the other hand, if more energy is released on association, the stabilized radical participates more sluggishly in the following reactions, and consequently, stabilization corresponds to the slowing down of the rate. If the energy liberated at stabilization is very great, the stabilized radical may even exist as a fairly stable compound. Nitric oxide and nitrogen dioxide can be considered to represent such examples.

On investigating what kind of free radicals can be stabilized and which are the atoms or molecules capable of carrying out this stabilization, it can be established *that the radicals having an odd number of electrons are the stabilized ones and that the stabilization is carried out also by molecules containing unpaired electrons.* This rule can be set up briefly and more precisely as follows : *the paramagnetic radicals of the mechanisms can be stabilized on the action of other paramagnetic substances.* It has long been recognised that not only the atom, but also the molecule of the oxygen contains two unpaired electrons to which it owes its paramagnetism. Thus the oxygen molecule can actually be considered to be a double radical.

It should be mentioned in passing that presumably carbon monoxide can also be considered a stabilizing substance in spite of its containing an even numbers of electrons and thus not being paramagnetic. This becomes plausible by considering that when carbon monoxide is attached to a radical with an odd number of electrons it brings about a rearrangement, thus the oxygen atom plays the role of a stabilizing partner also in the compound containing an odd number of electrons (e. g. $CO + Cl = COCl$).

This rule also makes possible the interpretation of the existence of the ozone molecule. The oxygen atom is paramagnetic and is stabilized by the paramagnetic oxygen molecule. The product of this stabilization is ozone. This stabilization procedure cannot be considered to be appreciably reversible which is also conformed by the reaction heat amounting to 24 Kcal. liberated in the course of the association. The activation energy of the reaction

$$O + O_2 + M = O_3 + M$$

was in all investigations unequivocally very slight [40], consequently it can practically be considered as zero. Just for this reason the process leads without inhibition to the formation of ozone. On the basis of this conception it is plausible why only oxygen has such an allotropic modification and why for example N_3 does not exist, although the nitrogen atom itself is paramagnetic.

The product arising from the combination of the paramagnetic radical and of the stabilizing partner is, of course, in the majority of cases, not yet a stable compound but only an intermediate the life time of which is very much prolonged. When, however, these radicals are able to change their electron numbers into even ones, they can transform — in aqueous solution mostly by taking up an electron — into indefinitely stable ions. No rule could as yet be established as to when a radical stabilized by a paramagnetic partner can transform into a stable ion by taking up a further electron.

The significance of stabilization in reaction kinetics is already obvious from the aforementioned facts. When such paramagnetic radicals are formed in the course of a process and there is also a possibility for their stabilization then the reaction will preferably proceed towards such stabilizable, or stabilized

radicals. Consequently this will become possible on the basis of the recognition of the behaviour and characteristics. For the stabilization a paramagnetic stabilizing partner is indispensable. If the latter is missing stabilization cannot take place in spite of paramagnetic radicals taking part in the process. Experimental support for this statement is provided by the investigations of *Ishikava* [41]. He froze out the already initiated photochemical reaction of hydrogen and chlorine and then let the reaction proceed by reheating the frozen out mixture. A new induction period could then be observed which was quite similar to the one detected at the beginning of the reaction, indicating that the chain carriers were not stabilized in the course of the freezing out, but disappeared from the reaction mixture. After reheating, the reaction had to produce again new chain carriers.

Stabilization can influence velocity in different ways. If stabilization preserves the otherwise rapidly disappearing free radicals, thus saving them for the subsequent steps of the process, then stabilization results in the increase of the overall rate. If the stabilization process possesses an appreciable activation energy then the formation of the stabilized product slows down the total process. If the reaction influenced by the stabilization is a combination of two free radicals, the stabilization can accelerate their reaction as the stabilizing partner is the three-body collision partner

$$R \cdot X + R = R_2 + X$$

thus simplifying the originally three-body collision to a bimolecular process. If this recombination removes the chain carriers from the process, it is natural that the stabilization diminishes the rate of the total reaction.

In that case, however, if radicals having even numbers of electrons, participate in the process the paramagnetic stabilizing partners exert no influence on the velocity. This statement can be supported by the experimental data obtained at the decomposition of ethylene oxide. Nitric oxide influences this process only to a slight degree, although the decomposition is undoubtedly a chain reaction, but on investigating more closely the mechanisms established by *Sickmann* as well as by *Flechter* and *Rollefson* [42], it is evident, that in this case the chain carriers are radicals having even numbers of electrons. Radical CH_3 merely plays a role in the final step of the elementary processes by breaking down the chain through dimerization into ethane. Thus it is justifiable to draw the conclusion that nitric oxide only influences chain reactions proceeding by way of radicals having odd numbers of electrons.

The mechanism based upon this conception poses the problem how the difference of the proportionality numbers expressing the effectivity of the partners at three-body collision recombinations should be interpreted. It is known that at recombination the substance having the higher molecular weight is not

always the more effective three-body collision partner [43] but that the yield varies very much. If the three-body collision can be combined with a previous stabilization of the radicals, then the extent and frequency of this stabilization indicates the effectiveness of the partner. The life time of the transition complex will be proportional to the probability of the recombination.

A very interesting, and also important case from a practical point of view showing the correlation between the stabilization of free radicals and the reaction rate, is the polymerisation of styrene influenced by oxygen. *Bhatnagar* [44] and coworkers investigated the polymerisation of styrene and of other polymerisable substances, following the progress of the process by measuring the magnetic susceptibility. They found that the degree of the polymerisation as well as the susceptibility in vacuo increases monotonously. Styrene itself is diamagnetic, thus its susceptibility acquires higher negative values, whereas in the presence of oxygen the susceptibility initially decreases, to rise later far more steeply than in the experiments carried out in vacuo. This phenomenon can be interpreted by assuming that the radicals effecting the polymerisation become stabilized upon the action of oxygen, thus their concentration increases in the reaction mixture causing the temporary diminution of the negative susceptibility values. Later these radicals contribute to a significant acceleration of the whole process.

The stabilization of free radicals is a par excellence catalytic process as it modifies the reaction rate by means of an intervening *substance*. This catalysing effect is manifested in the prolongation of the life time of the free radicals. *Semenoff* [45] endorses the same view, giving the following account of the catalytic acceleration of the reaction rates: »In some cases the action of the catalyst consists in the fact that the chemical energy set free in each elementary reaction is preserved from scattering by a transition into the chemical energy of unstable intermediate compounds which are formed by the catalyst.«

On limiting the stabilization to free radicals containing odd numbers of electrons, the catalytic character of the stabilization cannot be denied in case of reactions proceeding by such radicals. From this point of view it is of interest to compare two very similar radicals having different electron numbers. The life time of radicals CH_3 and CH_2, as is revealed by different experimental investigations, differ with orders of magnitude. Radical CH_2 combines in the reaction CH_2—CH_2 into ethylene, the activation energy of the process is 32 kcal [46]. Accordingly, the probability of the recombination of radical CH_2 is so slight that its life time may even attain 0,2 seconds [47]. On the other hand, the combination of radical CH_3 to ethane,

$$CH_3 + CH_3 = C_2H_6,$$

proceeds practically without activation energy and the life time of the radical is shorter than 10^{-3} seconds [48]. *Just like affinity in chemical processes, reactiv-*

ity is in the first place represented by substances containing odd numbers of electrons, the prolongation of the life time of these paramagnetic substances can be considered to maintain the reactivity. Thus the increasing of the life time depends upon the intervention of other paramagnetic partners.

According to this conception the rule cannot only be confined to homogeneous processes, but may also involve heterogeneous ones. Most catalysts are paramagnetic hence their catalysing effect consists in prolonging the life time of the most reactive paramagnetic radicals. If a process takes place via free radicals containing even numbers of electrons, the paramagnetic catalysts do not exert any appreciable effect and, vice versa, a non-paramagnetic catalyst does not considerably influence the rate of a reaction proceeding via paramagnetic radicals. A classical example is the case of aluminium oxide and ferric oxide. Of these catalysts the former is able to accelerate hydrating, and the latter, hydrogenating processes. Hence it is obvious that the surface alone cannot determine the activity of a catalyst. The number of the paramagnetic molecules on the surface is an essential factor. Even the same substance — for instance ferric oxide — may have modifications which are to a smaller or larger extent paramagnetic [49]. Thus the effectiveness of a catalyst will depend upon the concentration of the paramagnetic modifications on the surface. The most effective catalysts are mixed catalysts in which smaller or larger groups of components play only the role of a supporter promoting the development of the virtual catalyst, the paramagnetic substance, and maintaining its activity. An example supporting this statement is the copper-nickel hydrogenating catalyst, the effect of which is linked to paramagnetic nickel crystals separating out in elementary form on the surface of the copper, as has been unequivocally established by the investigations relating to the *Curie* point [50]. If in case of a reaction proceeding via a paramagnetic radical the paramagnetism of the catalyst is the effective factor, it is clear that the most paramagnetic substances, in the first place the rare earth elements, are also the most effective catalysts.

The effect exerted by the wall of the reaction vessels on the rate of the reaction can consequently be interpreted in most cases by stabilization. Different surfaces can contain paramagnetic molecules to a different extent and in varying amounts. If the surface is very active their number attains a maximum. It is well known that the surface activity of the reaction vessel diminishes in the course of the process. The diminution of the activity must be attributed to the saturation of these paramagnetic molecules, to the effect of the accommodated molecules. The catalytic effect of metals which is manifested also in their metallic state is the only way by which certain processes can be interpreted. Thus for instance photography and the development of latent pictures by means of reducing substances must be attributed to the paramagnetic properties of the metallic silver atoms and their catalytic effect [51]. To what extent a paramagnetic substance is involved in the mechanism in this case is shown by the fact that the

presence of oxygen can slow down the reaction. In this respect reference can be made to the recently reported investigations of *Bäckström* [52].

At the polymerisation of unsaturated hydrocarbons metallic sodium is a frequently used effective catalyst, the finely dispersed form of which is now already commercially available.

The facts mentioned above point to the significance of the magnetic properties of the different substances at the stabilization of free radicals, the development and proceeding of chemical processes, thus to the role of magnetochemistry in reaction kinetics. So far, magnetochemistry — aside from the para-ortho-hydrogen conversion known for a long time, strongly catalysed by paramagnetic substances — has not played any significant role. At investigations dealing with the reaction rate as well as the development of the reaction mechanism no great importance has been attributed to the magnetic properties. Considering that every process progresses via the elementary reactions containing the most reactive partners — as at simultaneous reactions the fastest one will be rate determining — it can immediately be seen what an effect the paramagnetic substances exert on the reaction rate. The linkage of the paramagnetic substances results in the stabilization of free radicals. Between paramagnetic substances such a linkage is mostly rendered possible by the proper direction of the resulting spins, thus such a combination can be considered to represent the creation of a homopolar bond. Paramagnetism means unsaturation and unsaturation is abolished by the antiparallel linkage of the spins.

SUMMARY

By virtue of the example of the reaction between chlorine oxide and oxygen producing a more stable chlorine trioxide, the processes $Cl + O_2 = ClO_2$, $H + O_2 = HO_2$, $N + O_2 = NO_2$, $NO + O_2 = NO_3$ can also be considered as a stabilization of free radicals. The organic radicals R · and R · C occurring in the mechanisms of organic pyrolyses and oxidation reactions form in the presence of oxygen $RO_2 \cdot$ or $RCO_2 \cdot$, while in other cases only with O atom RO · or R · C · O ·. In the reaction schemes all these complex radicals are considered to be rate determining, fairly stable intermediate products. They are characterized by all having unpaired electrons and being paramagnetic. On the other hand, radicals having even numbers of electrons do not exhibit analogous behaviour in any instance. Thus the following rule can be established :

Paramagnetic radicals containing unpaired electrons combine with the similarly paramagnetic O atoms as well as with O_2 molecules, or more generally with other paramagnetic molecules such as NO into more or less strongly bonded complex radicals, thus prolonging the life time of the radical.

The extent of stabilization will obviously be a function of the heat liberated during stabilization. The slight activation energy as well as the small reaction heat results in a reversible stabilization. On the other hand, if more energy is released on combination, the stabilized radical participates more sluggishly in the further process ; consequently, the stabilization corresponds to the slowing down of the reaction.

The fate of a radical is either the propagation of the chain by reacting with another new molecule or its destruction. Stabilization can influence the reaction rate in different ways. If it preserves the radicals which would otherwise quickly disappear thus saving them for the subsequent steps of the process, then the stabilization increases the total rate of the reaction. Stabilization may accelerate the recombination as the stabilizing partner in the reaction

$$R \cdot X + R = R_2 + X.$$

This simplifies the original three-body collision to a bimolecular process. If this recombination removes the chain carriers from the process, it is natural that stabilization results in the diminution of the velocity of the total reaction.

The stabilization of the free radicals is preeminently a catalytic process since it modifies the reaction rate by means of an intervening substance. As a consequence of the prolongation of the life time of the substances possessing the greatest reactivity, the extent of the reaction obviously increases.

From this concept the rule is not only confined to homogeneous processes, but may also involve heterogeneous ones. The catalysing effect of the paramagnetic substances lies in the fact that they prolong the life time of the most reactive paramagnetic radicals. If a process takes place via free radicals containing even numbers of electrons, the paramagnetic catalysts do not exert any appreciable effect and conversely a non-paramagnetic catalyst does not considerably influence the rate of a reaction proceeding by paramagnetic radicals. Accordingly, the extent of the surface alone cannot determine the activity of a catalyst. The number of the paramagnetic molecules on the surface is an essential factor.

These facts point to the significance of the magnetic properties of substances in chemical processes and thus to the role of magnetochemistry in reaction kinetics.

LITERATURE

1. *J. J. Beaver* and *G. Stieger :* Z. phys. Chem. **B 12**, 93 (1931) ; *M. Bodenstein* and *Z. Szabó :* Z. phys. Chem. **B 39**, 44 (1938).
2. *H. J. Schumacher* and *G. Stieger :* Z. phys. Chem. **B 7**, 363 (1930);
3. *M. Bodenstein, E. Padelt* and *H. J. Schumacher :* Z. phys. Chem. **B 5**, 209 (1929).
4. *A. Hamann* and *H. J. Schumacher :* Z. phys. Chem. **B 17**, 293 (1932).
5. *Z. G. Szabó :* J. Chem. Soc. London, 1356 (1950).
6. *M. Bodenstein :* Handbuch der Katalyse. Springer Verlag, Wien. **Vol. I.** 315 (1941).
7. *R. G. W. Norrish, G. H. J. Neville :* J. Chem. Soc. London, 1864 (1934).
8. *C. F. Goodeve* and *F. D. Richardson :* Trans. Faraday Soc. **33**, 453 (1937).
9. *I. Farquharson, C. F. Goodeve, F. D. Richardson :* Trans. Faraday Soc. **32**, 790 (1936).
10. *M. Magyar :* Dissertation. Szeged, 1950.
11. *K. F. Bonhoeffer* and *F. Haber :* Z. phys. Chem. **A 137**, 263 (1928).
12. *V. Kondtrajew, M. Ziskin :* Acta physicochim. USSR **5**, 301 (1936). **6**, 307 (1937) ; **7**, 65 (1937).
13. *F. Haber* and *J. Weiss :* Naturwiss. **20**, 948 (1932) ; Proc. Roy. Soc. London, Ser. **A. 147**, 332 (1934).
14. *E. Abel :* Öst. Chem.-Ztg. **52**, 145 (1951).
15. *M. Bodenstein* and *P. W. Schenk :* Z. phys. Chem. **B 20**, 420 (1933).
16. *J. R. Bates* and *G. A. Cook :* J. Am. Chem. Soc. **57**, 1775 (1935).
17. *A. D. Walsh :* J. Chem. Soc. London, 331, (1948).
18. *K. H. Geib* and *P. Harteck :* Ber. **65**, 1551 (1932).
19. *K. H. Geib* and *P. Harteck :* Z. phys. Chem. **A 170**, 1 (1934).
20. *G. Calcutt :* Exper. **7**, 26 (1951).
21. *J. Erkama :* Acta Chem. Scand. **3**, 844—849 (1949).
22. *A. Eucken* and *D'Or :* Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 107 (1932).
23. *O. K. Rice :* J. Chem. Physics **4**, 367 (1936). — *H. Bizette* and *B. Tsai :* Compt. rend. **206**, 1288 (1936).
24. *F. Raschig :* Z. angew. Chem. **20**, 704 (1907).
25. *F. Foerster* and *J. Blich :* Z. angew. Chem. **23**, 2017 (1910).
26. *H. J. Schumacher* and *G. Sprenger :* Z. phys. Chem. **A 140**, 281 (1929). **136**, 77 (1928). **B 2**, 267 (1939). Z. angew. Chem. **42**, 697 (1929).
27. *G. Sprenger :* Z. Elektrochem. **37**, 674 (1931).
28. *A. F. Wells :* Structural Inorganic Chemistry, Oxford, 406 (1945).
29. *J. L. Bolland* and *Geoffrey Gee :* Trans. Faraday Soc. **42**, 244 (1946).
30. *M. Burton :* J. Am. Chem. Soc. **58**, 692, 1645 (1936).
31. *K. H. Geib* and *W. M. Vaidya :* Proc. Roy. Soc. London **A 178**, 351 (1941). — *K. H. Geib :* Z. Elektrochem. **47**, 275 (1941).
32. *W. K. Franke* and *H. J. Schumacher :* Z. phys. Chem. **B 42**, 297 (1939).
33. *E. W. R. Steacie :* Atomic and free Radical Reactions New-York, 422 (1946).
34. *J. Varga :* Brennstoffchemie **17**, 81 (1936). — *L. Szeszics* and *R. Hupe :* Brennstoffchemie **14**, 221 (1933).

35. *L. A. K. Staveley* and *C. N. Hinshelwood:* Proc. Roy. Soc. London, **A 159**, 192 (1937). **A 154**, 335 (1936). Nature **137**, 29 (1936).
36. *C. N. Hinshelwood:* The Kinetics of Chemical Change. Oxford, 93 (1940).
37. *Hugh M. Smallwood:* J. Am. Chem. Soc. **51**, 1985 (1929).
38. *H. P. A. Groll, G. Hearne, F. F. Rust* and *W. E. Vaughan:* Ind. Eng. Chem. **31**, 1239 (1939).
39. *G. M. Schwab:* Handbuch der Katalyse II. Katalyse in Lösung. Wien. 37 (1940).
40. *G. B. Kistiakowsky:* Z. phys. Chem. **117**, 337 (1925). — *H. J. Schumacher:* J. Am. Chem. Soc. **52**, 2377 (1930); Z. phys. Chem. **B 17**, 405 (1932). — *H. J. Schumacher* and *U. Beretta:* Z. phys. Chem. **B 17**, 417 (1932).
41. *Teiji Ishikawa:* Z. phys. Chem. **B 10**, 299 (1930).
42. *D. V. Sickmann:* J. Chem. Phys. **4**, 297 (1936). — *C. J. M. Fletcher* and *G. K. Rollefson:* J. Am. Chem. Soc. **58**, 2135 (1936). — *C. J. M. Fletcher:* J. Am. Chem. Soc. **58**, 534 (1936).
43. *G. M. Schwab:* Handbuch der Katalyse I. Allgemeines und Gaskatalyse. Wien, 280 (1941).
44. *S. S. Bhatnagar, P. L. Kapur* and *Miss Gurbaksh Kaur:* J. Indian Chem. Soc. **17**, 177 (1940).
45. *N. Semenoff:* Chemical Kinetics and Chain Reactions. Oxford. 16 (1935).
46. *H. A. Taylor* and *M. Burton:* J. Chem. Phys. **7**, 676 (1939).
47. *T. G. Pearson, R. H. Purcell* and *G. S. Saigh:* J. Chem. Soc. London, 409 (1938).
48. *F. Paneth* and *W. Lautsch:* Ber. **64**, 2708 (1931).
49. *L. A. Welo* and *O. Baudisch:* Chem. Ztg. **49**, 961 (1925). — *S. S. Bhatnagar, P. L. Kapur, A. S. Bathnagar* and *M. A. Quayyum:* J. Indian Chem. Soc. **18**, 391 (1941).
50. *H. Morris:* Trans. Illionis State Acad. Sci. **34**, No. 2, 122 (1941). — *W. H. Ross:* Phys. Rev. **46**, 46 (1934).
51. *M. Bodenstein:* Naturwiss. **17**, 788 (1929); Naturwiss. **28**, 145 (1940). Abhandl. preuss. Akad. Wiss. Math.-naturw. Klasse No. **19** (1941); No. **32**, (1942).
52. *H. Bäckström:* Z. Naturforsch. **6a**, 377 (1951).

СТАБИЛИЗАЦИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ И ЕЕ ЗНАЧЕНИЕ В КИНЕТИКЕ РЕАКЦИИ

З. Г. Сабо

(Институт неорганической и аналитической химии при Университете, Сегед.)

Поступило: 30. VIII. 1952.

Р е з ю м е

Аналогично реакции проходящей между окисью хлора и кислорода, в результате которой получается более стабильная триокись хлора, процессы $Cl+O_2 = ClO_2$, $H+O_2 = HO_2$, $N+NO_2$, $NO+O_2 = NO_3$, считаются также стабилизацией радикалов. Органические радикалы R·и R·C, встречающиеся в механизме органических пиролизных и окислительных реакций, в присутствии кислорода образуют радикалы RO_2 или же RCO_2, в других же случаях, только с одним O атомом образуют радикалы RO и R·C·O. В схемах реакций все эти комплексные радикалы можно считать довольно стабильными промежуточными продуктами, определяющими скорость реакции. Характерным для этих радикалов является то, что всегда содержат нечетные электроны, и таким образом являются парамагнитными. С другой же стороны, радикалы обладающие четным числом электронов, ведут себя совсем другим образом. На основании этого можно высказать следующую закономерность:

Парамагнитные радикалы, содержащие нечетное число электронов, образуют с парамагнитным атомом O или молекулами O_2, или вообще с парамагнитными молекулами, как например NO, комплексные радикалы с более-менее жесткой связью, вследствие чего продолжительность жизни радикала возрастает.

Степень стабилизации, повидимому, является функцией освобождающейся в процессе стабилизации энергии. Незначительная активирующая энергия, так же как и малая теплота реакции, вызывают обратимую стабилизацию. Наоборот, если в процессе ассоциации освобождается больше энергии, то стабилизованный радикал в дальнейшем процессе участвует менее активно, в результате чего стабилизация вызывает замедление реакции.

Радикал или продвигает цепь в другой, проходящей с новой молекулой реакции, или же освобождается. Следовательно, стабилизация может влиять на скорость реакции различным образом. Если стабилизация консервирует радикалы, которые в противном случае быстро исчезают, значить, сохраняет их для последующих фаз процесса, то в этом случае стабилизация вызывает возрастание общей скорости реакции. В реакции $R{\cdot}X+R = R_2+X$ стабилизация — в качестве стабилизующего партнера — может ускорить рекомбинацию так, как оригинально тройное столкновение сведет к бимолекулярному процессу. Если эта рекомбинация устраняет из процесса переносчиков цепи, то естественно, что стабилизация вызывает уменьшение общей скорости реакции.

Стабилизация радикалов — это особенно каталитический процесс, так как посредством вступления одного какого-то вещества модифицирует скорость реакция. Длительность жизни более реакционно — способных веществ, повидимому, вызывает повышение степени реакции.

В приведенной формулировке указанное положение верно не только для исключительно гомогенных, но и для гетерогенных процессов. Каталитическое влияние парамагнитных веществ проявляется в длительности жизни самых реакционно-способных, парамагнитных радикалов. Если один процесс проходит не через радикалы — содержащие четное число электронов, — то парамагнитный катализатор не влияет значительно на процесс, и наоборот, непарамагнитный катализатор не оказывает существенного влияния на скорость реакции происходящей через парамагнитные радикалы. Соответственно этому, в активации катализатора не может быть авторитетной одна только величина поверхности катализатора. Существенным фактором является только количество парамагнитных молекул находящихся на поверхности катализатора.

Приведенные факты указывают на значение магнитных свойств веществ и на роль магнетохимии в кинетике реакций.

ÜBER DIE STABILISIERUNG FREIER RADIKALE UND IHRE BEDEUTUNG FÜR DIE REAKTIONSKINETIK

Z. G. SZABÓ

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Szeged)

Eingegangen am 30. August 1952

ZUSAMMENFASSUNG

Ähnlich der Reaktion zwischen Chlormonoxyd und Sauerstoff, welche zu einem stabileren Chlortrioxyd führt, können die Reaktionen $Cl+O_2=ClO_2$, $H+O_2=HO_2$, $N+O_2=NO_2$ und $NO+O_2=NO_3$ ebenfalls als Stabilisierungen von Radikalen angesehen werden. Die in den Mechanismen der pyrolytischen und oxydativen Reaktionen organischer Substanzen vorkommenden organischen Radikale $R\cdot$ und $R\cdot C$ bilden in Gegenwart von Sauerstoff die Radikale $RO_2\cdot$, bzw. $RCO_2\cdot$, wogegen sie in anderen Fällen nur ein O-Atom aufnehmen und die Radikale $RO\cdot$, bzw. $R\cdot C\cdot O\cdot$ bilden. In den Reaktionsschemen lassen sich alle diese komplexen Radikale als ziemlich stabile, die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmende Zwischenprodukte betrachten. Charakteristisch für dieselben ist, dass sie stets ungepaarte Elektronen enthalten und sich daher paramagnetisch verhalten. Andrerseits zeigen die Elektronen in paarer Anzahl enthaltenden Radikale kein solches Verhalten und lässt sich auf Grund dieses Sachverhalts die nachstehende Regel aufstellen :

Ungepaarte Elektronen enthaltende paramagnetische Radikale vereinigen sich mit gleichfalls paramagnetischen O-Atomen oder O_2-Molekülen oder mit paramagnetischen Molekülen im allgemeinen, wie z. B. mit NO, zu komplexen Radikalen von schwächerer oder stärkerer Bindung, wodurch die Lebensdauer des Radikals verlängert wird.

Der Grad der Stabilisierung wird offensichtlich eine Funktion der bei der Stabilisierung freiwerdenden Energie sein. Eine geringe Aktivierungsenergie führt, gleich wie eine kleine Reaktionswärme, zu einer Stabilisierung reversibler Art. Falls hingegen bei der Assoziation mehr Energie frei wird, so zeigt das stabilisierte Radikale bei den weiteren Vorgängen ein trägeres Verhalten und geht demzufolge die Stabilisierung mit einer Verlangsamung der Reaktion einher.

Ein Radikal entwickelt entweder die Kette weiter fort, indem es mit einem andern, neuen Molekül reagiert, oder aber es bricht ab. Demnach kann die Stabilisierung die Reaktionsgeschwindigkeit in verschiedener Weise beeinflussen. Konserviert die Stabilisierung die Radikale. die sonst rasch verschwinden würden, rettet also die Stabilisierung die Radikale für den weiteren

Verlauf der Vorgänge, so wirkt sie sich in einer Vergrösserung der Gesamtgeschwindigkeit der Radikale aus. In der Reaktion $R \cdot X + R = R_2 + X$ kann die Stabilisierung die Rekombination beschleunigen, indem der stabilisierender Faktor an die Stelle des ursprünglichen trimolekularen Zusammenstosses einen einfacheren bimolekularen Vorgang setzt. Werden durch die Rekombination die Kettenträger aus dem Vorgang entfernt, so ist die natürliche Folge, dass die Stabilisierung eine Minderung der Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bewirkt.

Die Radikalstabilisierung ist ein ausgesprochen katalytischer Vorgang, nachdem hierbei die Aenderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Dazwischenkunft eines Stoffes bewirkt wird. Die Verlängerung der Lebensdauer von Substanzen mit grösserer Reaktionsfähigkeit ist offensichtlich als Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zu deuten.

In dieser Fassung lässt sich der obige Satz nicht nur auf homogene, sondern ebenso gut auf heterogene Vorgänge beziehen. Die katalytische Wirkung paramagnetischer Substanzen äussert sich in der Verlängerung der Lebensdauer der reaktionsfähigsten paramagnetischen Radikale. Spielt sich ein Vorgang über Radikale ab, welche keine Elektronen von unpaarer Zahl enthalten, so bleibt der paramagnetische Katalysator ohne besondere Wirkung und, umgekehrt, ein nichtparamagnetischer Katalysator beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit nicht wesentlich, falls es sich um eine über paramagnetische Radikale ablaufende Reaktion handelt. Dementsprechend kann die Grösse der Oberfläche allein nicht für die Aktivität eines Katalysators massgeblich sein. Der entscheidende Faktor ist die Anzahl der auf der Oberfläche befindlichen paramagnetischen Moleküle.

Die obigen Tatsachen weisen auf die Bedeutung der magnetischen Eigenschaften der Stoffe sowie auf die reaktionskinetische Rolle der Magnetochemie hin.

Prof. Dr. Zoltán G. *Szabó*, Szeged, Beloiannisz-tér 7.

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES FURANS

R. KÖNIG, Á. GERECS und Z. FÖLDI

(Forschungslaboratorium der Firma Chinoin, Budapest)

Eingegangen am 1. September, 1952

Einige Furan-Derivate sind im Zusammenhang mit der Synthese von Vitamin-B_1 von besonderer Bedeutung. Die Verbindungen, die in den verschiedenen Synthesen zum Aufbau des 4-Methyl-5-oxyäthyl-thiazol-Teils des Vitamins verwendet werden, können auf eine Grundverbindung — auf den γ-Aceto-γ-chlor-propylalkohol (**Ia**) und auf dessen tautomere Verbindung 2-Methyl-2-oxy-3-chlor-tetrahydro-furan (**IIa**) — zurückgeführt werden.

E. R. Buchmann [1], später *A. G. Pesina* [2] beschrieben eine damals noch als Acetochlorpropylalkohol bezeichnete Verbindung. *A. R. Todd, F. Bergel* und *A. Jacob* [3] haben den γ-Aceto-γ-chlor-propylalkohol (**Ia**) und das Acetat desselben (**Ib**) dargestellt. Die Verbindung **Ib** wurde auch von *A. J. Gravin* [4] beschrieben.

Die aus α-Aceto-α-chlor-γ-butyrolacton dargestellte Verbindung wurde anfangs als Acetochlorpropylalkohol betrachtet. *I. R. Stevens* und *G. A. Stein* [5] berichteten über die richtige Konstitution dieser Verbindung (**IIe**) und stellten fest, dass dieselbe in γ-Aceto-γ-chlor-propylalkohol (**Ia**), bzw. in 2-Methyl-2-äthoxy-2-chlor-tetrahydrofuran (**IIc**) umwandelbar ist und, dass die Umwandlung auch in entgegengesetzter Richtung durchgeführt werden kann. Vorher wurde das Furan-Derivat **IIc** und auch die entsprechende Methoxy-Verbindung **IId** in Patenten der Firma Hoffmann—La Roche [6] beschrieben.

H. Normant [7] hatte einige Tetrahydrofuran-Derivate aus Furan, bzw. 2,3-Dichlorfuran dargestellt, welche zwar bei der Synthese von Vitamin-B_1 ohne Bedeutung sind, aber gewisse Analogie mit unseren Untersuchungen aufweisen.

Die vorliegende Abhandlung berichtet über Arbeiten, die vor mehr als einem Jahrzehnten abgeschlossen und teilweise in Patentschriften niedergelegt wurden. Wir beschränkten unsere Untersuchungen auf diejenigen 2-Methyl-Furan-Derivate, welche in der Synthese des Vitamin-B_1 von Bedeutung sind.

Das von *E. R. Buchmann* [1] aus α-Aceto-α-chlor-γ-butyrolacton dargestellte und als Acetochlorpropylalkohol bezeichnete Produkt wurde von uns untersucht. Wir unterwarfen das Rohprodukt einer fraktionierten Destillation. Der überwiegende Bestandteil des Produktes erwies sich in jedem Fall als die

acetalartige Verbindung **IIe**. Daneben erhielten wir einen Vorlauf von $Sdp_{5\ mm}$ 50—55°, welcher sich schon auf Grund seines Chlorgehaltes als ein ungesättigtes Furan-Derivat der Bruttoformel C_5H_7OCl erwies. Diese Verbindung entstand annehmlich aus γ-Aceto-γ-chlor-propylalkohol durch Abspaltung von einem Mol Wasser oder aus der Verbindung **IIe** durch Abspaltung von einem Mol γ-Aceto-γ-chlor-propylalkohol. Die Struktur der Verbindung kann mit den Formeln **IIIa** oder **IIIb** angegeben werden, wobei die Formel **IIIa** bevorzugt wird.

Aus der Verbindung **IIe** erhielten wir durch Behandeln bei 0° mit wasserfreier Salzsäure das 2-Methyl-2,3-dichlor-tetrahydrofuran (**IIb**). Dieses Dichlorid destilliert unter 1 mm Hg Druck bei 42—43° und kann bei atm. Druck mit geringer Zersetzung bei 145—150° destilliert werden. Da die auf **IIe** berechnete Ausbeute über 50% liegt, kann der Gang der Umwandlung folgenderweise geschildert werden :

$$\mathbf{IIe} + HCl \longrightarrow \mathbf{IIb} + \mathbf{Ia}$$

$$2\ \mathbf{Ia} \longrightarrow \mathbf{IIe} + H_2O$$

Aus der Verbindung **IIe** konnte mit Thionylchlorid das 2-Methyl-2,3-dichlor-tetrahydrofuran dargestellt werden.

Der Beweis für die Ringstruktur der Verbindung **IIb** bietet sich in den chemischen Eigenschaften derselben. Mit wasserfreiem Pyridin, mit wasserfreiem Natriumbenzoat oder -acetat reagiert die Verbindung **IIb** spontan unter Abspaltung von 1 Mol HCl. Als Hauptprodukt erhielten wir mit guten Ausbeuten die Verbindung **IIIa**, also dieselbe, welche wir durch fraktionierte Destillation des rohen Acetochlorpropylalkohols dargestellt haben.

Die Verbindung **IIb** reagiert auch mit Natriumäthylat und man erhält das 2-Methyl-2-äthoxy-3-chlor-tetrahydrofuran (**IIc**). Diese Reaktion läuft annehmlich in zwei Stufen ab : In der ersten Stufe bildet sich die Verbindung **IIIa** und danach wird durch Addition von Äthylalkohol das Endprodukt **IIc** gebildet. Diese Annahme stimmt mit der Beobachtung überein, dass sich an die Verbindung **IIIa** Alkohole additionieren. Z. B. mit Methylalkohol reagiert die Verbindung **IIIa** spontan unter Wärmeentwicklung und Bildung von 2-Methyl-2-methoxy-3-chlor-tetrahydrofuran (**IId**).

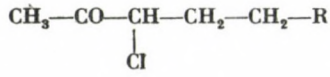
Das Äthoxy-Derivat **IIc** konnte auch mit Orthoameisensäure-äthylester in Gegenwart von Benzolsulfonsäure als Katalysator aus der Verbindung **IIIa** und auch aus der Verbindung **IIe** dargestellt werden. Auch das γ-Aceto-γ-chlor-propylalkoholacetat (**Ib**) konnte in die Verbindung **IIc** umgewandelt werden

Kocht man die Verbindung **Ib** mit absolutem Alkohol, so bildet sich Äthylacetat und die Verbindung **IIc**. Bei dieser Bildungsweise handelt es sich offenbar um eine Umesterung und der so entstandene γ-Aceto-γ-chlor-propylalkohol geht in die tautomere Verbindung **IIa** über, welche dann mit Äthylalkohol die acetalartige Verbindung **IIc** liefert.

Die Einwirkung von wässeriger oder gasförmiger Salzsäure auf Verbindung **IIe** liefert, unter Mitwirkung von Wärme, das 1,3-Dichlor-pentanon-4 (**Ic**), Sdp. bei etwa 3 mm 58°. Unter atm. Druck destilliert die Verbindung ohne Zersetzung bei 185—187°.

Als Beweis für die Struktur dieser Chlorverbindung diente die Kondensation mit Ammoniumdithiokarbamat. Es bildete sich mit guter Ausbeute 2-Mercapto-4-methyl-5-(β-chloräthyl)-thiazol [8].

Das 1,3-Dichlor-pentanon-4 reagierte mit wasserfreiem Natriumacetat nicht eindeutig. Wir kochten die Komponente in Eisessig-Lösung und fanden, dass 70% des einen Chloratoms in Form von Natriumchlorid abgespaltet wurde. Neben beträchtlicher Menge eines Vorlaufes und Destillationsrückstandes erhielten wir γ-Aceto-γ-chlor-propylalkohol-acetat (**Ib**). Zur Identifizierung dieser Verbindung wurde die Reaktion mit Ammoniumdithiokarbamat herangezogen, wobei wir mit guter Ausbeute das 2-Mercapto-4-methyl-5-(β-acetoxyäthyl)-thiazol erhielten [8].

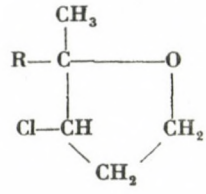


I

(a) R = OH

(b) R = O—CO—CH_3

(c) R = Cl



II

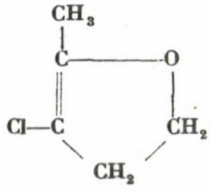
(a) R = OH

(b) R = Cl

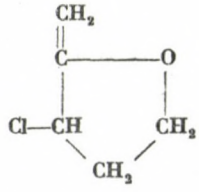
(c) R = O—C_2H_5

(d) R = O—CH_3

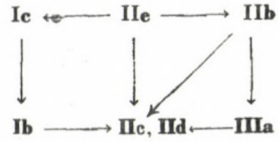
(e) R = O—CH_2—CH_2—CH(Cl)—CO—CH_3



IIIa



IIIb



EXPERIMENTELLER TEIL

Verbindung **IIIa** *aus dem Spaltprodukt von α-Aceto-α-chlor-γ-butyrolacton*

Das Lacton wurde in bekannter Weise [1] mit wässriger Salzsäure gespalten. Das erhaltene Rohrprodukt unterwarfen wir einer fraktionierten Destillation. 264,5 g des rohen Spaltproduktes gab bei der Destillation unter 50 mm Hg Druck 27,9 g Vorlauf **IIIa**, Sdp $_{50\ mm}$ 51—53°.

C_5H_7OCl (118,52) Ber. Cl 29,9
Gef. Cl 29,3

Beim Fraktionieren eines anderen Spaltproduktes erhielten wir die Verbindung **IIIa** mit einem Chlorgehalt von 29,9%, $d^{15} = 1{,}129$.

2-Methyl-2,3-dichlortetrahydrofuran, **IIb**

a) Aus **IIe** mit Salzsäure :
In 200 g der Verbindung **IIe** wurden bei Kühlen mit Kältegemisch 53 g trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Die Temperatur des Reaktionsgemisches hielten wir um 0° und so dauerte das Einleiten etwa 3 Stunden lang. Das ausgeschiedene Wasser wurde abgetrennt und noch 17,5 g Salzsäuregas in das Reaktionsgemisch eingeleitet. Nun trennte sich nur wenig Wasser ab, welches mit 5 g wasserfreien Natriumsulfat gebunden wurde. Nach dem Filtrieren wog das Produkt 233 g. Die überschüssige Salzsäure entfernten wir mit durchströmender Luft und destillierten dann das Produkt unter 2 mm Hg Druck. 200,1 g konnten abdestilliert werden, der Rückstand wog 10,8 g 18? g des Destillats wurden unter 1 mm Hg Druck rektifiziert. Nach 7 g Verlauf erhielten wir 143,5 g **IIb**, Sdp $_{1mm}$ 42—43°, Ausbeute 65%.

$C_5H_8OCl_2$ (154,98) Ber. Cl 45,8
Gef. Cl 44,3

10 ml der Verbindung wurden unter atm. Druck destilliert, 9 ml destillierten unter geringer Zersetzung bei 145—150° über.

b) Aus **IIe** mit Thionylchlorid :
15 g der Verbindung **IIe** wurden unter Kühlung mit 15 g Thionylchlorid versetzt und dann eine Stunde lang bei 50° erwärmt. Das Reaktionsgemisch färbte sich unter starker Gasentwicklung dunkel. Nach Absaugen des überschüssigen Thionylchlorids mit der Wasserstrahlpumpe bei 50—60° wurde der Rückstand unter 0,6 mm Hg destilliert. Wir erhielten 11,5 g **IIb**, Sdp $_{0.6mm}$ 37—38°, Ausbeute 82%.

Verbindung **IIIa** *aus* **IIb**

a) Mit Pyridin :
15 g der Verbindung **IIb** wurden bei Kühlung mit 8 ml trockenem Pyridin versetzt. Das Reaktionsgemisch rührten wir eine halbe Stunde bei 50° und dann destillierten wir dasselbe unter 50 mm Hg Druck (Badtemperatur bis 120°). Das Destillat (12,1 g) wurde unter 50 mm Hg Druck fraktioniert. Wir erhielten 10,2 g **IIIa**, Sdp$_{50mm}$ 50—55°, Cl = 28,65%, Ausbeute 86,5%.

b) Mit Natriumbenzoat :
15,5 g der Verbindung **IIb** wurden bei Kühlung mit 14,4 g trockenem, fein gepulvertem Natriumbenzoat versetzt und das Reaktionsgemisch eine Stunde bei 60° gerührt. Nach zwei Destillationen, wie bei dem Versuch *a)* erhielten wir 10,2 g **IIIa**, Sdp$_{40mm}$ 49—50°, Cl=29,8%, Ausbeute 86,5%.

Mit wasserfreiem Natriumacetat kann die Reaktion in ähnlicher Weise durchgeführt werden.

2-Methyl-2-äthoxy-, bzw. 2-methoxy-3-chlor-tetrahydrofuran, **IIc, IId**

a) **IIc aus IIb:**

7,75 g der Verbindung **IIb** wurden mit 25 ml aus 1,15 g Natrium dargestellter Natriumäthylat-Lösung versetzt. Nach halbstündigem Kochen unter Rückfluss wurde das Reaktionsgemisch mit 100 ml 40%-iger Chlorkalcium-Lösung versetzt, das abgeschiedene Öl in Äther gelöst, die abgetrennte ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und der Äther abdestilliert. Den Rückstand fraktionierten wir unter 13 mm Hg Druck. Wir erhielten 4,1 g **IIc**, Sdp_{13mm} 55°, C_5H_5O = 24,6% (etwa 90%-ige Reinheit).

b) **IIc aus IIIa:**

6,8 g der Verbindung **IIIa** wurden mit 7,8 g Orthoameisensäure-äthylester und 0,5 g wasserfreier Benzolsulfonsäure versetzt. Das Gemisch erwärmte sich auf 70°, wurde 2½ Stunden auf 60° erwärmt, dann in Äther gelöst, die ätherische Lösung mit Wasser, darauf folgend mit 10%-iger Sodalösung gewaschen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und der Äther abdestilliert. Den Rückstand fraktionierten wir unter 13 mm Hg Druck und erhielten 6,0 **IIc**-Sdp_{13mm} 55°, Cl = 21,5%.

c) **IIc aus IIe:**

6,8 g der Verbindung **IIe** wurden mit 7,5 g Orthoameisensäure-äthylester und 0,5 g wasserfreier Benzolsulfonsäure versetzt. Das Gemisch erwärmte sich auf 60°. Weiteres wie bei dem Versuch *b)*. Wir erhielten 7,5 g **IIc**, Sdp_{13mm} 55—58°, Cl = 21,3%.

d) **IIc aus Ib:**

18 g der Verbindung **Ib** wurden in 40 ml absolutem Alkohol gelöst und die Lösung eine Stunde lang unter Rückfluss gekocht. Dann destillierten wir den Alkohol ab, welcher 7,17 g Äthylacetat enthielt. Durch Destillation des Rückstandes unter 13 mm Hg Druck erhielten wir 8,2 g **IIc**, Sdp_{13mm} 55°.

e) **IId aus IIIa:**

5,4 g der Verbindung **IIIa** wurden mit 7 ml Methylalkohol versetzt, wo bei sich das Gemisch bis zum Sieden erhitzte. Der Methylalkohol wurde abdestilliert und der Rückstand unter Vakuum fraktioniert. Unter 7 mm Hg Druck destillierte bei 45° (Badtemperatur 62°) 3,4 g **IId** über (6.)

1,3-Dichlor-pentanon-4 **(Ic)** *aus* **IIe**

10 g der Verbindung **IIe** wurden mit 20 ml konzentrierter Salzsäure ¼ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt und nach Stehen über Nacht mit Petroläther mehrmals ausgeschüttelt. Die vereinigten petrolätherischen Auszüge wurden mit Wasser gewaschen, über Chlorkalcium getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das rückständige Öl destillierte im Vakuum der Ölpumpe zwischen 76—78°. Ausbeute 8,5 g. Zur Analyse wurde das Produkt nochmals destilliert: Sdp. bei etwa 3 mm Hg 58°; D_4^{15} = 1,239.

$C_5H_8OCl_2$ (155,5). Ber.: C 38,7, H 5,2, Cl 45,8
Gef. C 38,3, H 5,7, Cl 45,8.

Das Produkt siedet bei atm. Druck ohne jedwede Zersetzung bei 185—187°. Die Stabilität der Verbindung zeigt sich in dem Umstande, dass ein mehr als ein Jahrzehnt altes Präparat noch kaum gefärbt ist und beim Destillieren scharf siedet (mit Hinterlassung von unbeträchtlichen Mengen eines hochsiedenden Öls).

1,3-Dichlor-pentanon-4 **(Ic)** *aus γ-Aceto-γ-chlor-butyrolacton*

16,2 g des Lactons wurden mit 32 ml konzentrierter Salzsäure ¼ Stunde zwischen 40—60° und nachher 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Unter starker CO -Entwicklung verfärbt sich das Gemisch tief dunkel. Nach dem Abkühlen wird es mit Petroläther gründlich ausgezogen. Aus dem petrolätherischen Auszug erhält man auf der oben geschilderten Weise 7 g des Dichlorpentanons. Sdp. bei atm. Druck 184—188.°

7,75 g der Verbindung **Ic** wurden in 20 ml absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit 5,5 Ammoniumdithiokarbamat versetzt. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich auf 60°. Nach dem Abkühlen und viertelstündigem Schütteln verschwand die gelbe Farbe des Ammoniumdithiokarbamats. Wir kochten nun das Reaktionsgemisch eine halbe Stunde lang unter Rückfluss und versetzten dasselbe mit 80 ml Wasser, worauf sich das Produkt kristallinisch ausschied. Dasselbe wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und in Vakuum bei 50° getrocknet. Wir erhielten 8,2 g 2-Mercapto-4-methyl-5-(β-chloräthyl)-thiazol, Schmp. 128° [8]. Zwecks weiterer Identifizierung wurde dieses Thiazol entsprechend der Patentschrift DRP 678 153 mit Wasserstoffperoxyd oxidiert. Auf diese Weise erhielten wir das 4-Methyl-5-(β-chloräthyl)-thiazol, dessen Pikrat bei 140° schmolz [8].

γ-Aceto-γ-chlor-propylalkohol-acetat **(Ib)** *aus* **Ic**

15,5 g der Verbindung **Ib** wurden mit 20 ml Eisessig und 8,2 g wasserfreiem Natriumacetat versetzt. Das Reaktionsgemisch kochten wir eine Stunde unter Rückfluss (Ölbadtemperatur 150). Das schwach gefärbte Reaktionsgemisch wurde nach dem Abkühlen mit absolutem Äther versetzt. Es scheidete sich Natriumchlorid ab, welches abfiltriert und mit Äther gewaschen wurde. Das Natriumchlorid enthielt 2,5 g Chlor. Aus der ätherischen Lösung wurde der Äther abdestilliert und den Rückstand fraktionierten wir im Vakuum. Unter 50 mm Hg Druck destillierten wir bis 80° einem Vorlauf ab, dann erhielten wir unter 0,6 mm Hg Druck bei 60—75° 3,5 g eines zweiten Vorlaufes und bei 75—78° 5,4 g der Verbindung **Ib**, Cl = 20,2%. Der Destillationsrückstand wog 4 g.

4,5 g der Verbindung **Ib** wurden in 10 ml absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit 2,75 g Ammoniumdithiokarbamat versetzt. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich auf 50° und beim Abkühlen erstarrte dasselbe zu einem Kristallbrei. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade lösten sich die Kristalle mit Ausnahme des gebildeten Ammoniumchlorids. Letzteres wurde abfiltriert und die alkoholische Lösung unter atmosphärischen Druck eingeengt. Beim Versetzen des flüssigen Rückstandes mit 10 ml Wasser entstand zuerst ein öliger Niederschlag, welcher bald kristallisierte. Die Kristalle wurden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 50° in Vakuum getrocknet. Wir erhielten 4,4 g 2-Mercapto-4-methyl-5-(β-acetoxyäthyl)-thiazol, Schmp. 100°, S = 29,2%, N = 6,26% [8].

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden in der Synthese von Vitamin B_1 verwendbare 2-Methyl-furan-, bzw. γ-Aceto-γ-chlor-propylalkohol-Derivate dargestellt und einige Umwandlungsmöglichkeiten zwischen Verbindungen desselben Gebietes bestimmt.

LITERATUR

1. *E. R. Buchmann :* J. Am. Chem. Soc. **58**, 1803—5 (1936).
2. *A. G. Pesina :* J. Allg. Chem. (U. S. S. R.) **9**, 804—13 (1939).
3. *A. R. Todd, F. Bergel, A. Jacob :* J. Chem. Soc., **1936**, 1555—7.
4. *A. J. Gravin :* J. Angew. Chem. (U. S. S. R.) **16**, 105—107 (1943).
5. *J. R. Stevens :* G. A. Stein, J. Am. Chem. Soc. **62**, 1045—8 (1940).
6. *Hoffman—La Roche :* Sv. P. 198 132, C. A. **33**, 3532 (1939); U. S. Pat. 2 123 653, C. A. **32**, 7055 (1938).
7. *H. Normant :* Compt. rend. **226**, 185—7 (1948).
8. *Hoffmann—La Roche :* DRP. 678 153.

ДАННЫЕ К ХИМИИ ФУРАНА

Р. Кэниг, А. Гереч и З. Фелди

(Исследовательская лаборатория фармакологического завода »Хиноин«, Будапешт.)

Поступило 1. IX. 1952.

Резюме

Авторы получили производные 2-метил-фурана и γ-ацето-γ-хлор-пропилалкоголей, применяемые в синтезе витамина B_1. Кроме этого, установили возможность нескольких превращений в этой области.

A CONTRIBUTION TO THE CHEMISTRY OF FURAN

R. KÖNIG, Á. GERECS AND Z. FÖLDI

(Research Laboratory, Enterprise Chinoin Budapest)

Received September 1, 1952

SUMMARY

Certain furan derivatives are of importance in connection with the synthesis of thiamin. The authors have succeeded in preparing 2-methyl-furan and γ-aceto-γ-chloro-propylalcohol derivatives suitable for use in the synthesis of thiamin anod in establishing several possibilities for the conversion of compounds of this group.

Rezső *König* Budapest, II, Battai-út 13
Prof. Dr. Árpád *Gerecs*, Budapest, II. Házmán-u. 4
Dr. Zoltán *Földi*, Budapest, II. Ábrányi Emil-u. 10

NEW METHOD FOR THE STUDY OF PECTOLYSIS

K. VAS

(Research Institute for Canning, Meat Racking and Refrigeration, Budapest)

Received: September 25, 1952

Several methods have already been worked out for the investigation of the enzymatic degradation of pectin. Yet not more than two of them — the measurement of viscosity and the determination of the iodine consumption — are applied in practice. In the fruit juice industry only the former is used.

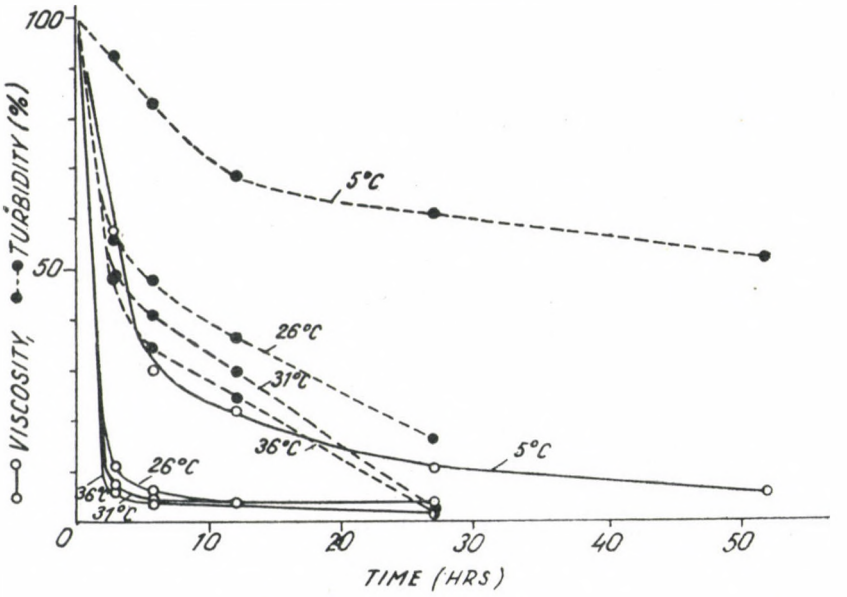


Fig. 1

It is rather striking that although the main purpose of practical application of pectic enzymes is the clarification of fruit juices by eliminating substances causing *turbidity*, to the best of our knowledge, no research worker reported so far the application of turbidimetric (nephelometric) methods for the study of the process.

It was found that the course of pectolysis can be followed by measuring turbidity. In the case of pure pectin solutions, the intensity of light scattered by

pectin particles is expected to decrease if — through the action of the enzymes — the original dimensions of the particles decrease. With fruit juices the main role of pectin is that of a protective colloid stabilising the suspension of other substances causing turbidity. Here the situation is much more complicated. Nevertheless, here too, a decrease in turbidity is to be expected.

To illustrate the method the following experiments are described briefly.

Samples of an 0,75% solution of pectin (degree of esterification approximately 30% ; pH = 3,9 ; specific viscosity : 3,4 at 25°) were mixed with 0,2% of a moderately active preparation of pectic enzymes from *Aspergillus niger*.

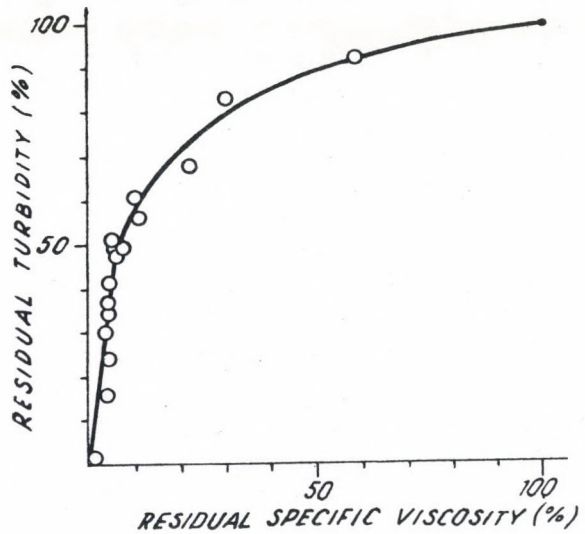


Fig. 2

The course of hydrolysis was followed at 5, 26, 31 and 36° by measuring, from time to time, turbidity and viscosity. A *Pulfrich* type nephelometer was used with a green filter (L2, 5350 Å) and standard glass No. 4 (The initial turbidity of the solution was 85% as compared with 100% for the standard glass). Before measurements, 20 ml portions of the reaction mixtures were withdrawn and centrifuged (1400 *g*) for 10 minutes in conical tubes. Then the supernatant liquid was decanted into clean test tubes (inner diameter 18 mm) and the turbidity measured. Viscosity (specific) was determined in *Ostwald* type viscometers at 25 °C. The results are shown in Fig. 1.

It can be seen that viscosity drops more quickly than turbidity. A clearer picture of the correlation was obtained by plotting residual turbidity against residual viscosity as in Fig. 2.

In a similar experiment, using two other enzyme preparations, the liberation of aldehydes (measured by the method of *Willstätter* and *Schudel*, and expressed

as percentage of the free aldehyde content of the completely degraded substrate) was also examined. From Fig. 3 it can be seen that the drop of viscosity was followed more slowly by the decrease in turbidity; liberation of aldehydes came last. Thus a 50% decrease in viscosity corresponded to a 12—20% decrease in turbidity, and to the liberation of 4—5% of aldehydes. Even when as much as 95% of the initial specific viscosity was lost, the decrease in turbidity reached only 60—70%, and the liberation of aldehydes just about 15%.

In more turbid, more coarsely dispersed systems *(e. g.* in certain fruit juices) measurements can be made by determining the absorption (extinction),

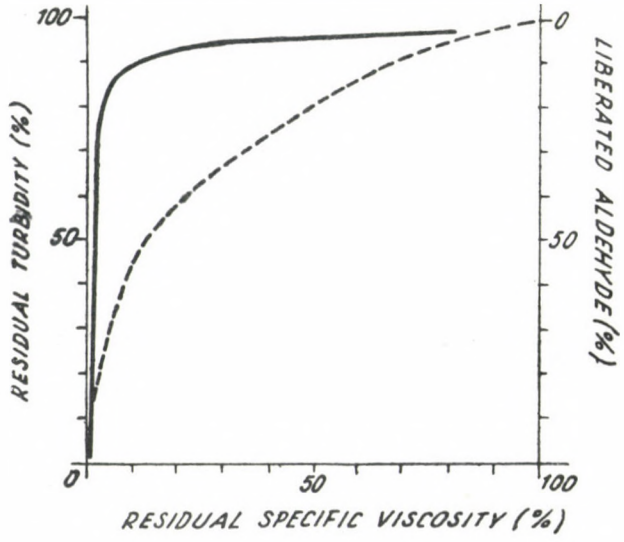


Fig. 3

— : free aldehyde
. . . : turbidity

instead of the scattering of light (using a *Pulfrich* photometer with a 6650 Å filter, in order to minimize the effect of the *colour* of the sample).

Turbidity measurements open up new possibilities in the study of pectolysis.

Details of this work will be published elsewhere.

SUMMARY

The process of enzymatic degradation of pectin can be followed by turbidimetric (nephelometric) measurements. The data (Fig. 1, 2, 3) obtained show the correlation between the new method and the viscometric and iodimetric methods, respectively, the two methods most widely used at present.

НОВЫЙ МЕТОД ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕКТОЛИЗА

К. Ваш

(Институт Консервной, Пищевой и Холодильной Промышленности, Будапешт.)

Поступило: 8. октября, 1952.

Р е з ю м е

Для изучения ферментативного разложения пектиновых веществ в литературе известно очень много методов, но в практике применяются только два метода: измерение вязкости и потребления иода. Согласно исследованиям автора, при помощи турбидиметрических (нефелометрических) измерений возможно изучать ферментативное разложение пектиновых веществ. Автор приводит экспериментальные данные (рисунок 1, 2, 3), иллюстрирующие зависимость между величинами, полученными применявшимися до сих пор методами измерения вязкости и потребления иода, и данными, полученными при помощи нового метода.

EINE NEUE METHODE ZUM STUDIUM DER PEKTOLYSE

K. VAS

(Forschungsinstitut für die Konserven-, Fleisch- und Kühlenindustrie, Budapest)

Eingegangen am 25. September 1952

ZUSAMMENFASSUNG

Der Ablauf der enzymatischen Degradation des Pektins lässt sich durch turbidimetrische (nephelometrische) Messungen verfolgen. Die derart gewonnenen Daten (Abb. 1, 2 und 3) zeigen die Beziehungen zwischen dem neuen Verfahren und den derzeit am weitesten verbreiteten zwei Verfahren, dem viskosimetrischen und dem jodometrischen.

Dr. Károly *Vas*, Budapest, II., Hermann Ottó-út 15.

REAKTIONSMECHANISMUS DER KATALYTISCHEN DEKARBONYLIERUNG DES FURFUROLS ZU FURAN

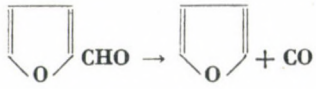
(Vorläufige Mitteilung)

J. VÁNDOR

Eingegangen am 31. Oktober, 1952

Furfurol wird gemäss B. P. 575 362 bezw. des identischen U. S. P. 2 374 149 unter Einwirkung von Mangan (Eisen, Nickel, Kobalt) — Zink-chromit und ähnlichen Katalysatoren mit guter Ausbeute zu Furan dekarbonyliert. Die Dekarbonylierung soll mit Bildung fast theoretischer Mengen von CO_2 und H_2 verbunden sein. Das im Patent festgelegte Verfahren wird in Gegenwart von Wasserdampf durchgeführt.

Es konnte gezeigt werden, dass die Dekarbonylierung auch in Abwesenheit von Wasserdampf vor sich geht, wobei im nichtkondensierbaren gasförmigen Anteil des Reaktionsproduktes aber überwiegend CO auftritt. Immerhin beträgt die Ausbeute lediglich 30—40% d. Th. gegenüber einer Ausbeute von 80—85% d. Th. in Gegenwart von Wasserdampf. Die schlechte Ausbeute ist nicht einzig durch die geringe Konversion bedingt, es tritt vielmehr eine äusserst starke Verharzung auf. Der Reaktionsverlauf wird in Abwesenheit von Wasserdampf zweckmässig als eine direkte Dekarbonylierung gemäss nachstehender Gleichung aufzufassen sein ;

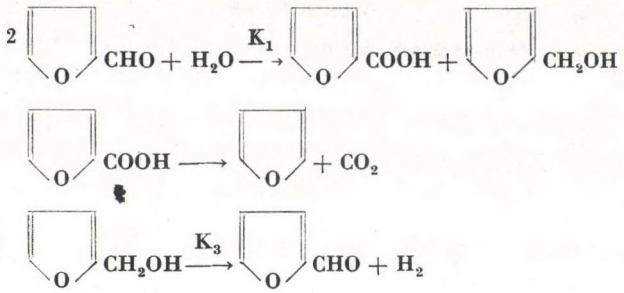


Diese Reaktion wurde nicht näher untersucht. In Anwesenheit von Wasserdampf tritt eine simultan verlaufende Reaktionsfolge auf, die mit obenerwähnter Bildung von CO_2 und H_2 verbunden ist. Eine Erklärung dieses Befundes wurde bisher nirgends gegeben.

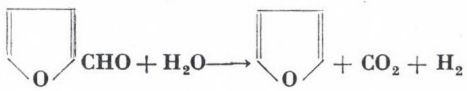
Es kann als experimentell sichergestellt angesehen werden, dass mit zunehmender Wasserdampfmenge die Mengen an gebildetem CO_2 und H_2 ansteigen und desweiteren, dass CO_2 und H_2 sich praktisch in aequimolekularem Verhältnis bilden.

Die im dynamischen System durchgeführten reaktionskinetischen Messungen brachten den Beweis dessen, dass die Dekarbonylierung in Gegenwart von überschüssigem Wasserdampf in erster Näherung einer Reaktion zweiter Ordnung entspricht. Die zweite Ordnung der Reaktion wurde auf Grund der Halbwertzeiten ermittelt.

Diese Befunde erlauben mit grosser Wahrscheinlichkeit die Dekarbonylierung des Furfurols über eine in Dampfphase verlaufende *Cannizzaro*-Reaktion zu deuten. Die einzelnen Reaktionsphasen können wie folgt wiedergegeben werden :



entsprechend folgender Brutto-Reaktion



Verläuft die Reaktion in Gegenwart von sehr grossen Überschüssen an Wasserdampf, so kann der partielle Druck des Wasserdampfes im Reaktionsraum als konstant betrachtet werden und somit würde die Bruttogleichung einer monomolekularen Kinetik entsprechen. Auf Grund der detaillierten stöchiometrischen Gleichung ergibt sich aber für die Zersetzungsgeschwindigkeit des Furfurols der Ausdruck

$$-\frac{dp_F}{dt} = K_1 p^2_F p_{H_2O} - K_3 p_{FA}$$

wo p_F, p_{H_2O} und p_{FA} den partiellen Druck des Furfurols, des Wasserdampfes bezw. des als Zwischenprodukt vorhandenen Furfurylalkohols bedeuten. Betrachtet man die Rückbildung des Furfurols aus Furfurylalkohol als ein laufendes Gleichgewicht in *Skrabal*schem Sinne, welches sehr stark in Richtung des Furfurols verschoben ist, so hat man

$$\frac{p_F p_{H_2}}{p_{FA}} = K$$

wo K einen stets hohen Wert besitzt. Führt man aus obigem Gleichgewichtsausdruck p_{FA} in die kinetische Formel der Furfurolzersetzung ein, so haben wir

$$-\frac{dp_F}{dt} = K_1 p_F \left| p_F p_{H_2O} - \frac{K_3}{K_1 K} p_{H_2} \right|$$

Wegen des hohen Wertes von K hat das zweite Glied nur sehr geringen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Ein grösserer Einfluss ist nur dann zu vermerken, wenn p_{H_2} etwa durch Zusatz von Wasserstoff sehr grosse Werte annimmt,

wie auch tatsächlich experimentell eine Verlangsamung der Furfurolzersetzung unter Einfluss grosser Wasserstoffmengen nachgewiesen werden konnte. Da p_{H_2O} = konst. angenommen werden kann, ergibt sich die Dekarbonylierungsgeschwindigkeit in erster Näherung einer Reaktion zweiter Ordnung, entsprechend :

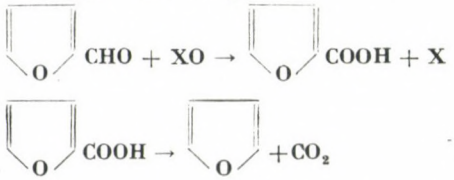
$$-\frac{dp_F}{dt} = K_1' p_F^2$$

Der Mittelwert der Geschwindigkeitskonstante bei 415°C ergab sich für

$$K_1'/p_{H_2O} = K_1 \cong 3.6 \times 10^{-5}$$

Gegenüber obiger Deutung könnte auch angenommen werden, dass hier eine einfache Oxydation des Furfurols zu Furankarbonsäure vorliegt und zwar auf Grund eines Chromit-Chromat-Mechanismus, d. h. das Wasser würde unter Wasserstoffabspaltung die Chromite zu Chromaten oxydieren und letztere ihren Sauerstoff sodann an das Furfurol übergeben. Der Reaktionsmechanismus ware demgemäss

$$X + H_2O \rightarrow XO + H_2$$



entsprechend einer Bruttogleichung wie sie vorher für den Fall einer *Cannizzaro*-Reaktion festgelegt wurde. Da die Furankarbonsäure mit einer relativ enormen; Geschwindigkeit dekarboxyliert wird, muss die zeitbestimmende Reaktion die Oxydation des Furfurols sein, entsprechend folgender Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dp_F}{dt} = K' p_F$$

weil die Menge des Zwischenkörpers sinngemäss im Verlauf der Reaktion als konstant angenommen werden muss. Die Reaktion verliefe hier also in erster Näherung lediglich entsprechend einer monomeren Reaktion. Demgegenüber steht aber der experimentelle Befund einer Reaktion zweiter Ordnung. Immerhin wird Wasserdampf vom Katalyzator unter Bildung von H_2 in geringen Mengen zersetzt.

Es könnte desweiteren auch ein Radikalmechanismus angenommen werden, jedoch liegen hierfür bisher noch nicht die geringsten Unterlagen vor. Ein Radikalmechanismus, wie dieser für die thermische Zersetzung aliphatischer Aldehyde in Gegenwart aus Peroxyden stammender freien Radikale von *A. Boyer*, *M. Niclause* und *M. Letort* [1] vorgeschlagen wurde, ist hier vorläufig undenkbar.

Obenstehende Ergebnisse stehen in gutem Einklang mit den an anderer Stelle zu veröffentlichenden reaktionskinetischen Messungen des Verfassers über die heterogene und homogene Zersetzung des Formaldehyds und Methanols. In diesen Fällen konnte ebenfalls die Wahrscheinlichkeit einer *Cannizzaro*-Reaktion in Dampfphase nachgewiesen werden. Es sei übrigens darauf hingewiesen, dass die Bildung von Säuren und Estern bei *Fischer—Tropsch*-Synthesen, allerdings mit völlig anders gestalteten Katalysatoren, wahrscheinlich auch mit Hilfe von *Cannizzaro*-Reaktionen in Dampfphase deutbar sind [2].

Die ausführliche Mitteilung der Versuchsergebnisse erfolgt in Kürze.

LITERATUR

1. *A. Boyer, M. Niclause, M. Letort:* Journ. Chim. Physique **49**, 337 und 345 (1952). — *A. Boyer, M. Niclause:* Journ. Chim. Physique **49**, 354 (1952).

2. Vgl. z. B. *H. H. Storch, N. Columbic, R. B. Anderson:* The Fischer—Tropsch and Related Syntheses 1951 S. 591.

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ДЕКАРБОНИЛИРОВАНИЯ ФУРФУРОЛА В ФУРАН

(Предварительное сообщение)

Й. Вандор

Поступило: 31. X. 1952.

Резюме

Изучение кинетики реакции каталитического декарбонилирования фурфурола (при помощи катализатора хромита марганца, железа и цинка), путем определения полупериода, привело к результату, что реакция в присутствии большого избытка водяного пара является реакцией второго порядка. Второстепенность объясняется тем, что при этом происходит парофазная реакция Канниззаро, в течение которой превращение образующегося фурфуриловсго спирта в фурфурол соответствует мгновенному равновесию, которое сильно сдвинуто в направление фурфурола. Остальные механизмы не ведут к реакциям второго порядка и поэтому не являются вероятными. Результаты совпадают с результатами, полученными автором в процессе исследования термического разложения формальдегида и метилового спирта.

THE MECHANISM OF THE DECABRONYLATION OF FURFURAL TO FURANE

(Preliminary communication)

J. VÁNDOR

Received October 31, 1952

SUMMARY

Kinetical investigation of the catalytic decarbonylation of furfural (with Mn, Fe, Zn chromite as catalysts) proved by the determination of the half periods that this reaction is of second order when carried out in the presence of a considerable excess of steam. A vapour-phase Cannizzaro reaction takes place in which the conversion of the formed furfuryl alcohol to furfural follows a mobile equilibrium shifted strongly in the direction of furfural formation and this would explain the existence of a second-order reaction. Other mechanisms do not lead to a second-order reaction and seem therefore improbable. The results derived are in agreement with those obtained by the author in his studies on the thermic decomposition of formaldehyde and methanol.

József *Vándor*, Budapest, XI., Vásárhelyi Pál-utca 10.

THE STRUCTURE OF JELLY-FORMING PECTINS AND THE MECHANISM OF GELATION

(Preliminary communication)

G. TÖRÖK

(Research Institute for Canning, Meat Packing and Refrigeration, Budapest)

Received November 14, 1952.

Up to the present time, studies of the structure of jelly-forming pectins and the mechanism of their gelation have left a number of questions unanswered. It has not yet been elucidated 1) how the hydration of pectin can be interpreted, 2) what thickness can be supposed the hydration envelope will attain, and 3) in what sense does gel formation with saccharose influence the hydrate enclosure. Nor did the words »degree of polymerisation« applied to express the size of the pectin molecule seem to be unequivocally understood, especially not in the case of gels containing calcium, because in these the degree of polymerisation seems higher. Lastly, it has not been clearly established which characteristic properties of pectin can be brought into correlation with the speed of the formation of pectin-sugar-water gels and with the firmness of the gels formed.

The results of our investigations made it possible not only to throw new light on the structure of pectins in the course of gelation but also to arrive at an exact definition of dehydration taking place during the formation of pectin-sugar-water gels.

These results may be summed up as follows :

1. It can now be established that during the hydration of well-gelating pectins a hydrate enclosure of 6 water molecules thickness comes into existence. This is formed by water molecules, which double themselves with every layer, settling on the active water-binding groups owing to dipole forces. This represents 24 g of hydrate water for each g of powdered pectin.

2. In the case of saccharose, the formation of saccharose hydrates plays the decisive role in the formation of pectin-sugar-water gels and characterises the definable and numerically expressible interaction between pectin and saccharose.

3. As regards the active groups in pectins, in addition to the methylated and free carboxyl groups, the role of carboxyl groups bound to cations is now established. Thus, a new method for calculating the »degree of purity« can be proposed.

4. Investigation of the calcium optimum makes it clear that, in all probability, this ion has a chain-lengthening effect on pectin.

5. The study of the calcium optimum provides a new method for the determination of the »*apparent degree of polymerisation*«, a term suggested to replace »degree of polymerisation«.

6. The degree of hydration of pectins and its correlation with the rate of gelation can be established by measuring the change in viscosity following the addition of increasing amounts of ethyl alcohol to aqueous pectin solutions.

7. At the optimal pH value the firmness of pectin-sugar-water gels is proportional to the apparent degree of polymerisation of pectin and to the quotient: $\frac{COOH}{COOR}$.

СТРУКТУРА ЖЕЛИРУЮЩИХ ПЕКТИНОВ И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ СТУДНЯ

(Продварительная публикация)

Г. Тёрёк

(Исследовательский институт Консервной-мясной и холодильной промышлен) ности, Будапешт.)

Поступило: 14. XI. 1952. г.

До настоящего времени исследования в связи с выяснением структуры желирующих пектинов и механизма образования студня нахолятся перед нескоькими не разрешенными вопросами. Не выяснено как представить гидратацию пектина; какая гидратная оболочка образуется и как изменяет гидратную оболочку образование студня с сахарозой. Не совсем определенную картину представляет »степень полимеризации« указывающая на размер молекулы пектина в особенности при студнях содержащих Са, так как у них с»тепень полимери-зации« получается больше. Наконец не установленно от каких показателей пектина зависит скорость образования прочность студней пектин-сахар-вода.

Результаты исследования дали возможность не только по новому осветить структуры желирующих пектинов, но так-же и точно дефинировать дегидратацию происходящую при образовании студней пектин-сахар-вода.

DIE STRUKTUR DER GELIERENDEN PEKTINE UND DER MECHANISMUS IHRER GELBILDUNG

(Vorläufige Mitteilung)

G. TÖRÖK

(Forschungsinstitut für die Konserven-, Fleisch- und Kühlindustrie, Budapest.)

Eingegangen am 14. November 1952

Die auf die Struktur der gelierenden Pektine und den Mechanismus ihrer Gelbildung bezüglichen bisherigen Forschungen haben noch manche Probleme ungeklärt gelassen. Es ist noch eine offene Frage wie die Hydratation des Pektins aufzufassen ist, die Entstehung einer Hydrathülle von welchem Umfang angenommen werden kann und in welchem Sinne die Hydrat-

hülle durch die Gelbildung mit Saccharose beeinflusst wird. Der zur Bezeichnung der Grösse der Pektinmolekel verwendete Begriff «Polymerisationsgrad» ist besonders im Falle Calciumhaltiger Gele ebenfalls nicht eindeutig geklärt, da diese einen höheren Polymerisationsgrad aufweisen. Endlich wurde noch die Frage nicht eindeutig geklärt, welche charakteristischen Eigenschaften des Pektins die Geschwindigkeit der Pektin-Zucker-Wasser Gelbildung, bezw. die Festigkeit der entstandenen Gele beeinträchtigen.

Das Ergebnis der Untersuchungen hat nicht nur einen erneuten Einblick in die Struktur der gelierenden Pektine ermöglicht, sondern ergab auch die genaue Definition der bei der Bildung von Pektin-Zucker-Wasser Gelen entstandenen Dehydratation.

Gábor *Török*, Budapest, II. Hermann Ottó-út 15.

ERRATA

Acta Chim. Hung. **2.** 184 (1952)

The Decomposition of Acetyl-Sulphanilyl-thio-semicarbazide and Hydrazide into 4.4'—Diacetamido-diphenyl-disulphide, by G. Fodor and Gy. Wilheim.

First line of page 184 should read:
»It is known that reduction of aryl-sulphonic acid derivatives afford thiophenols . . . «

DIRECT SYNTHESIS OF ALCOHOLS FROM OLEFINS WITH A MIXTURE OF CARBON MONOXIDE AND HYDROGEN

MODIFIED OXO-PROCESS

J. BERTY and L. MARKÓ

(Hungarian Oil and Natural Gas Research Institute, Budapest—Veszprém)

Received August 19, 1952

In the Oxo-process olefins react with carbon monoxide and hydrogen to produce aldehydes :

$$-CH = CH- + CO + H_2 \longrightarrow -\underset{\displaystyle CHO}{\underset{|}{CH}}-CH_2-$$

This synthesis is a well established process for the commercial production of higher alcohols and the aldehydes formed are therefore directly converted to alcohols in a second reaction without previous purification of the product.

Up till now solid catalysts containing cobalt have been used for the commercial Oxo-process, like the ordinary Fischer—Tropsch catalyst or silicagel with cobalt. The reduction of the aldehydes was carried out with copper-chromium catalyst when the starting material was a Fischer—Tropsch olefin distillate containing no sulphur. When processing olefins resulting from the cracking of straight run distillates, sulphur resistant nickel and tungsten catalysts were applied. The hydrogenation of sulphur containing aldehydes presents some difficulties, especially because the aldehydes enter many side reactions at the relatively high temperature at which the sulphur resistant catalysts become sufficiently active and the yields are therefore rather low.

The olefinic raw materials for the Oxo-process, especially the mixtures which are liquid at room temperature, contain other hydrocarbons beside olefins, such as paraffins, naphthenes and in some cases also aromatics. Their separation from the aldehydes is very difficult, resulting in a considerable decrease in the aldehyde yields. Therefore, even when the process is used to produce aldehydes, the crude oxo-aldehydes are first reduced to the respective alcohols which, after separation from the non-olefinic hydrocarbons, are again oxidized to aldehydes.

It was already assumed by the research workers of the »Ruhrchemie« that even in the presence of solid catalyst the active catalyst was cobalt which acted in homogeneous phase. This fact was later fully investigated by *Adkins* and *Krsek* [1] who succeeded in accomplishing the aldehyde synthesis by using only a homogeneous phase cobalt catalyst.

In the course of the conversion into aldehydes other products are also formed, including 10—20 per cent of the corresponding alcohols. This fact of considerable practical importance has only been investigated recently. *I. Wender* and co-workers have proved [2, 3], that these alcohols are formed in a homogeneous catalytic reaction from the primary products, the aldehydes. The catalyst, probably cobalt carbonyl hydride $HCo(CO)_4$ formed from the cobalt compounds used, is sulphur resistant and active only at high carbon monoxide partial pressures. The reduction needs somewhat higher temperatures than the Oxo-process (the above mentioned investigators carried out their experiments at an average temperature of 180—185 °C) but the other reaction conditions are identical. In this manner it has become possible to convert n-butyraldehyde into n-butylalcohol with a yield of 72%.

On the basis of the above, the Oxo-synthesis and the subsequent reduction can be carried out in one step in the operation named »direct alcohol synthesis«. Starting from octene-1, a mixture of isomer nonyl alcohols has been produced in one step (*ibid*) with 61% yield.

G. Natta and co-workers [4] also investigated the direct alcohol synthesis. Working without hydrogen in the presence of secondary alcohols, they succeded in getting a product which consisted of 70 per cent alcohols. The one-one mole hydrogen necessary for both the Oxo-process and the reduction was provided by the secondary alcohol, which in turn was converted into ketone.

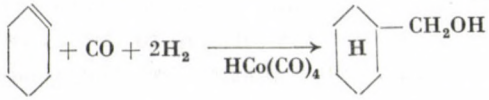
The importance of the direct alcohol synthesis consists in the fact that the reaction which has hitherto been carried out in two steps, can now be accomplished in a single operation. By means of this, the rather delicate reduction operation — especially with raw materials containing sulphur — can be avoided. From this point of view, however, the disadvantage of the 72% yield achieved by *I. Wender* and co-workers is that it makes separation very difficult. Yet, taking the advantages into consideration, it seemed useful to take up the direct alcohol synthesis and, first of all, to clarify the possibility of increasing the alcohol yield, in order to make the separation practicable, and by means of this to make the process possible on an industrial scale. In the course of our work carried out in the Hungarian Petroleum and Natural Gas Research Institute in connection with the Oxo-process, we, therefore, soon took up the investigation of the direct alcohol synthesis, this being in our opinion the most practicable way towards the realisation of the process.

In order to investigate the influence of temperature, the most important variable at the Oxo-process, three series of experiments have been carried out.

1. Homogeneous catalytic reduction of butyraldehyde:

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CHO + H_2 \xrightarrow[HCo(CO)_4]{CO} CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2OH$$

2. Oxo synthesis and direct alcohol synthesis with cyclohexene :



3. Oxo synthesis and direct alcohol synthesis with cracked gasoline :

$$R - CH = CH_2 + CO + 2H_2 \xrightarrow[HCo(CO)_4]{} R - CH_2 - CH_2 - CH_2OH.$$

The experimental conditions as well as the results are shown in Tables 1, 2 and 3. For the reduction percentage with butyraldehyde see Figure 1. The reduction percentage and the quantity of gas reacted (mole gas for mole olefin) at the experiments with cyclohexene and cracked gasoline can be seen on Figures 2 and 3, respectively. The extent of the reduction was measured by the relative alcohol content of the oxygenated compounds, the aldehydes and alcohols, this value giving more characteristic results than the alcohol content of the end product in percents. The reason for this is that the removal of cobalt, which is necessary before the analysis, irreproducibly alters the absolute alcohol content, whereas the alcohol-aldehyde ratio does not change essentially. Therefore, the latter value is always shown in the figures. In the experiments with butyraldehyde the quantity of gas which reacts is not shown in the figure because, as can be seen on Table 1, this is invariably higher than is to be expected in accordance with the reduction. Obviously, some kind of a side reaction takes place, and this is still being investigated.

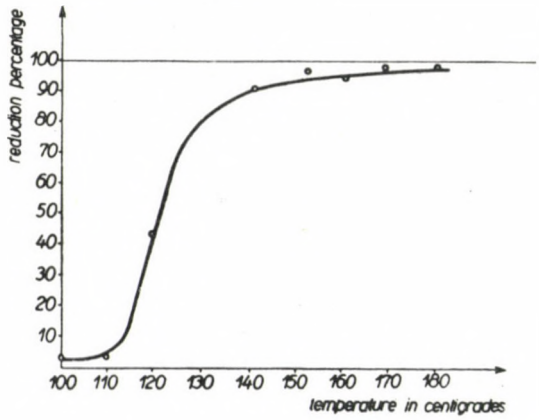


Fig. 1

Homogeneous catalytic reduction of butyraldehyde
Reduction percentage as a function of temperature
Catalyst : 3,2 mole per cent cobalt stearate, calculated for the aldehyde
Pressure : 160—200 atm.
Gas composition : 2 H_2+1 CO
Reaction time : 100 minutes

The following conclusions may be drawn from the diagrams:

Under the experimental conditions of the Oxo-process, n-butyraldehyde can be reduced at 150—155° C practically up to 100 per cent. This 100 per cent reduction, however, does not mean that the reaction product consists of butyl-

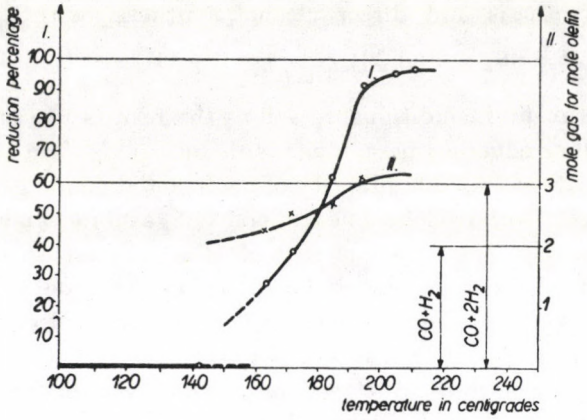


Fig. 2

Direct alcohol synthesis with cyclohexene

Reduction percentage (I) and gas consumption (II) as a function of the temperature
Catalyst: 0,8 mole percent cobalt stearate, calculated for the olefin
Pressure: 150—200 atm.
Gas composition: $2H_2+1$ CO
Reaction time: 30 minutes

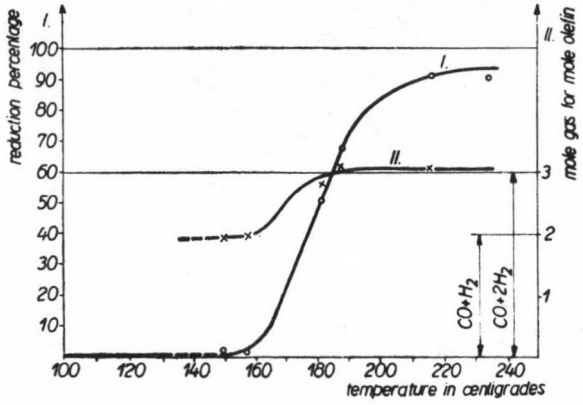


Fig. 3

Direct alcohol synthesis with cracked gasoline

Reduction percentage (I) and gas consumption (II) as a function of the temperature
Catalyst: 1,1 mole percent cobalt stearate, calculated for the olefin
Pressure: 130—200 atm.
Gas composition: $2H_2+1$ CO
Reaction time: 60 minutes

TABLE 1

Reduction experiments with butyraldehyde

Charge stock : 0,5 mole=36 g butyraldehyde in 110 ml motor spirit
Catalyst : 3,2 mole % Co stearate calculated for the aldehyde
Gas composition : $H_2 : CO = 2 : 1$
Reaction time : 100 minutes
Pressure : 160—200 atm.

No. of experiment	Temp. °C	Consumed gas in moles	End product		
			Aldehyde %	Alcohol %	Alcohol / alcohol + aldehyde %
V. 14	100	0,61	7,84	0,33	4,1
V. 10	110—112	0,77	7,81	0,31	3,9
V. 13	120	0,61	8,72	6,60	43,0
V. 11	140—142	0,64	1,50	13,3	90,0
V. 17	149—155	1,47	0,64	17,5	96,4
V. 12	160	0,99	0,90	15,8	94,8
V. 16	167—170	1,00	0,29	17,8	98,6
V. 15	178—180	1,05	0,28	19,5	98,8

TABLE 2

Direct alcohol synthesis with cyclohexene

Charge stock : 0,2 moles=16,4 g cyclohexene in 400 ml motor spirit
Catalyst : 0,8 mole % Co stearate calculated for olefin
Gas composition : $H_2 : CO = 2 : 1$
Reaction time : 30 minutes
Pressure : 150—200 atm.

No. of experiment	Temp. °C	Consumed gas in moles	End product		
			Aldehyde	Alcohol	Alcohol / alcohol + aldehyde %
V. 10a	100—109	—	—	—	—
V. 11a	138—147	—	—	—	—
V. 23	159—167	0,46	3,41	1,37	28,7
V. 11b	165—180	0,52	2,24	3,56	38,8
V. 76	185	0,54	1,32	2,73	62,3
V. 13	190—200	0,62	0,54	5,72	91,5
V. 14	203—205	0,83	0,38	8,10	95,6
V. 16	205—214	0,64	0,24	5,90	96,3

TABLE 3

Direct alcohol synthesis with cracked gasoline

Charge stock : 37 g cracked gasoline containing 0,15 mole olefin in 370 ml motor spirit
Catalyst : 1,1 mole % Co stearate calculated for olefin
Gas composition : $H_2 : CO = 2 : 1$
Reaction time : 60 minutes
Pressure : 130—200 atm.

No. of experiment	Temp. °C	Consumed gas in moles	End product		
			Aldehyde %	Alcohol %	Alcohol / alcohol+aldehyde %
V. 20	124—134	—	—	—	—
V. 21	146—155	0,30	4,75	0,11	2,3
V. 22	155—160	0,30	5,22	0,06	1,1
V. 17	179—185	0,42	2,87	3,06	51,5
V. 19	186—195	0,46	1,72	3,68	68,2
V. 24	214—222	0,47	0,47	4,97	91,5
V. 31	230—242	0,45	0,47	4,41	90,5

alcohol only, as C_8 and higher alcohols are also present. These higher alcohols are formed from higher aldehydes which in turn are formed from butyraldehyde as a result of aldol conversion. There are, however, hardly any carbonyl compounds in the end product.

The minimum temperature at which the formation of cobalt carbonyl and the Oxo-process started, respectively, was in the course of our direct synthesis experiments approximately 145° C. At this temperature practically no alcohol is produced, either with cyclohexene, or with cracked gasoline. By raising the temperature, the relative alcohol content increases, first slowly, then at a rapid rate, and reaches more than 95 per cent at 200—210° C with cyclohexene, and 90 per cent at 220° C with cracked gasoline. Alongside with the increase of the extent of reduction the gas quantity used in the individual experiments also increases from quantities in accordance with the Oxo-reaction, $CO+H_2$ (2 moles), to the quantity corresponding to the 100 per cent reduction, $CO+2H_2$ (3 moles), and even somewhat above this. The gas consumption points to a more extensive reduction than borne out by the results. This latter fact may be caused by some side reaction in which additional gas is absorbed, possibly the homologue formation of the alcohols :

$$-CH_2OH + CO + 2H_2 \longrightarrow -CH_2-CH_2OH + H_2O \qquad (5($$

Comparison of the curves reveals that the reduction of higher aldehydes is carried out with greater difficulty than that of the lower members of the series.

It can be shown by means of approximate thermodynamic calculations [$\Delta G_{450\ K^\circ} = +0{,}8$ Kcal/mole, $K_p = K_n \cdot P^{(\Delta n)} = 0{,}37$] that under such reaction circumstances equilibrium is shifted towards the formation of the alcohol practically to 100 per cent. It follows from the above that in the course of our experiments carried out for the same length of time no equilibrium was reached and the increased reduction at higher temperatures is due to increased reaction rates brought about by them. It is therefore probable that by an adequate increase in the duration of the reaction, an adequate reduction can be accomplished at lower temperatures as well. In spite of the above, the high temperature reaction is more interesting from the point of view of commercial realisation, due to better output. Corrosion of the materials of equipment must, however, be taken into consideration when applying higher temperature.

Further, we have investigated the correlation between the temperature and the total quantity of the oxygenated compounds formed. Certain investigators *(Roelen* [6]) are of the opinion that the greatest drawback to the direct alcohol synthesis consists in the olefins hydrogenating to paraffins due to the high temperatures required, without previously participating in the Oxo-process. Contrary to this opinion, in our experiments at higher temperatures, where conversion to alcohol was nearly complete, 3 moles gas were used for 1 mole olefin. Had a simple hydrogenation of the olefin taken place, the quantity of the consumed gas should have been much less, as only 1 mole gas is used for 1 mole olefin in case of hydrogenation. Consequently, no olefin saturation of importance took place in our experiments.

This assumption is also supported by the fact that in the liquid product the yield of oxygenated compounds calculated for the olefin was constant within the range of experimental and analytical errors.

The olefin saturation mentioned by certain investigators probably occurs under heterogeneous catalytic conditions. The absence of the saturation reaction of the olefins in our homogeneous catalytic reaction was to be expected, as, under these circumstances, the aldehyde formation in the Oxo-process is instantaneous and there is no time left for the hydrogenation of the olefin.

EXPERIMENTAL

The experiments were carried out in an electrically heated rocking autoclave of 870 ml The necessary pressure was produced by means of a Hofer-type compressor. A thermocouple reaching into the autoclave was used for temperature measurement and the pressure recorded by a disk recording gauge.

The butyraldehyde was prepared from butyl alcohol by oxidation with potassium bichromate [7] and the cyclohexene from cyclohexanol by dehydration with sulphuric acid[8]. Both materials were fractionated in a Widmer column. The purity of the products exceeded 96 per cent in every experiment. The data of the cracked gasoline were as follows :

Initial boiling point	21° C	Composition :	28% aromatics
End boiling point	147° C		40% olefins
Average molecular weight	100		30% paraffins-naphthenes
No. of carbon atoms	C_4—C_9	Spec. gravity	0,7214

The catalyst consisted exclusively of cobalt stearate and no carrier or metallic cobalt was used. The cobalt stearate was produced from cobalt acetate by fusing it with the equivalent quantity of stearic acid and subsequently distilling off the acetic acid and crystal water. Cobalt stearate is easily soluble in organic solvents, like gasoline, and its application is therefore rather simple.

Direct alcohol synthesis with cyclohexene

14,6 g cyclohexene (0,20 mole) and 1 g cobalt stearate were dissolved in 400 ml motor spirit and placed into the autoclave. The strong dilution of the olefin served the purpose to keep the temperature of the reaction mixture practically constant in spite of the high reaction rate and exothermic character of the Oxo-process. Before using such highly diluted mixtures it often occurred that due to the large amount of heat set free the temperature was raised even by 50 °C, as a result of which the experiments became irreproducible. The dilution does not interfere with the smooth course of the reaction.

The autoclave was charged to 40 atm. with carbon monoxide and then to 120 atm. with hydrogen, which corresponds to about 2,2 moles gas, equivalent to a fourfold excess. The autoclave was then heated to the necessary temperature without shaking. Shaking was only started when the temperature had become constant. Generally a very quick, almost instantaneous pressure drop took place, and the consumed gas was somewhat in excess of the quantity necessary for the aldehyde formation. The shaking was continued for 30 more minutes, during which period the pressure drop was much slower. Shaking was then discontinued and the apparatus cooled. The pressure was again recorded at room temperature, and the amount of gas consumed by the reaction calculated from the difference between the starting and the end pressures.

The colour of the end product ranged from yellow to dark brownish red but it became much darker in all cases after storage in air. This is probably due to the gradual conversion of the colourless cobalt carbonyl hydride to cobalt carbonyl.

Before carrying out the analysis, the dissolved cobalt compounds had to be removed from the end product, because they interfere with the determination. This was achieved by stirring with 5% sulphuric acid at 50 °C, when the cobalt compounds were converted into cobalt sulphate, which imparts a pink colour to the sulphuric acid solution. After separation and drying with lime hydrate the end product is ready for analysis. The determination of the carbonyl compounds was carried out by the hydroxylamine chlorohydrate method[9], and that of the alcohols with phthalic anhydride[10]. The advantage of the latter as against the acetic anhydride method is that it is not influenced by aldehydes.

We wish to express our thanks to Director *M. Freund* for his valuable assistance and to the laboratory personnel whose cooperation made it possible to compile the above data.

SUMMARY

On the basis of the above described experiments, increasing the temperature of the Oxo-process resulted in the synthesis of alcohols at 96 per cent yields using cyclohexene and 90 per cent yields with cracked gasoline by means of the direct alcohol synthesis. During the reduction carried out simultaneously with the Oxo-process the olefins were not hydrogenated to paraffins and the conversion to oxygenated compounds was close to 100 per cent.

Thus the formation of alcohols from olefins by direct alcohol synthesis has been made practically complete and the process is ready for development on an industrial scale.

LITERATURE

1. *H. Adkins, G. Krsek :* J. Amer. Chem. Soc. **70,** 383 (1948).
2. *I. Wender, R. Levine, M. Orchin :* J. Amer. Chem. Soc. **72,** 4375 (1950).
3. *I. Wender, M. Orchin, H. H. Storch :* J. Amer. Chem. Soc. **72,** 4842 (1950).
4. *G. Natta, P. Pino, R. Ercoli :* Proceedings of the Third World Petroleum Congress, Section V. 1—7 (1951).
5. *I. Wender, R. Levine, M. Orchin :* J. Amer. Chem. Soc. **71,** 4160 (1949).
6. *O. Roelen :* Angew. Chem. **63,** 482 (1951).
7. *Vogel :* Practical Org. Chem. 318—19.
8. *Gilman :* Org. Synth. Coll. Vol. I. 183—5.
9. *W. M. D. Bryant, D. M. Smith :* J. Amer. Chem. Soc. **57**, 57—61 (1935).
10. *Siggia :* Quantitative Org. Analysis Via Functional Groups, New York 1949, p. 7.

ПРЯМОЙ СИНТЕЗ АЛКОГОЛЕЙ ИЗ ОЛЕФИНОВ ПРИ ПОМОЩИ ГАЗОВОЙ СМЕСИ ОКИСИ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА

Й. Берти и Л. Марко

(Исследовательский институт нефти и природного газа, Будапешт— Веспрем.)

Поступило : 19. VIII. 1952.

Резюме

В процессе работы над оксосинтезом гомогенной фазы мы исследовали, какое влияние оказывает изменение температуры с одной стороны на однородное каталитическое восстановление бутиральдегида, а с другой — на оксосинтез циклогексена и крекингбензина. Нами установлено, что бутиральдегид при температуре 150—155° С может быть практически восстановлен полностью, т. е. на 100%-ов. Затем установлено, что из циклогексена при температуре 200— 210°С в один прием можно получить 95%-ный выход алкоголя, а из крекингбензина при температуре 200° С — 90%-ный выход.

Далее нами установлено, что с повышением температуры не снижается процент использования исходного материала, т. е. олефины не гидрогенизируются в парафины. Следовательно, этот прямой синтез алкоголей может быть осуществлен как с технологической, так и с экономической точек зрения. В случае переработки содержащих серу олефинов — ввиду возможности избежать необходимости применения довольно тонкого процесса контактно-каталитического восстановления — он может быть легче осуществлен, чем первоначальный двухступенчатый процесс.

UNMITTELBARE SYNTHESE VON ALKOHOLEN AUS OLEFINEN MITTELS EINES GASGEMISCHES AUS KOHLENMONOXYD UND WASSERSTOFF

J. BERTY UND L. MARKÓ

(Versuchsinstitut für Mineralöl und Erdgas, Budapest—Veszprém)

Eingegangen am 19. August 1952

ZUSAMMENFASSUNG

Im Laufe ihrer Arbeit untersuchten die Verfasser, welchen Einfluss die Änderung der Temperatur einerseits auf die homogene katalystische Reduktion von Butyraldehyd mittels eines Gemisches von Kohlenmonoxyd und Wasserstoff, anderseits auf die Oxosynthese mit Cyklohexen und Krackbenzin ausübt. Es wurde festgestellt, dass sich Butyraldehyd bei 150—155 °C praktisch 100%-ig reduzieren lässt, sowie dass sich aus Cyklohexen bei 200—210 °C mit einer Ausbeute von 95% und aus Krackbenzin bei 220 °C mit einer Ausbeute von 90% Alkohole in einer einzigen Operation herstellen lassen.

Die Verfasser haben nachgewiesen, dass bei Erhöhung der Temperatur die auf das Olefin berechnete Ausbeute nicht abnimmt, d. h., dass die Olefine nicht zu Paraffinen hydriert werden. Diese direkte Alkoholsynthese kann daher sowohl technisch, als auch wirtschaftlich gleich gut ausgeführt werden und lässt sich im Falle der Verarbeitung von schwefelhaltigen Olefinen leichter verwirklichen, als das ursprüngliche zweistufige Verfahren, da hier die heikle Operation der kontaktkatalytischen Reduktion vermieden wird.

József *Berty*, Magyar Ásványolaj és Földgáz-Kísérleti Intézet, Veszprém

DATA ON INORGANIC PAPER CHROMATOGRAPHY

M. T. BECK

(Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, University of Szeged)

Received September 27, 1952

Numerous authors have lately dealt with the application of paper chromatography in inorganic chemistry. The investigations have unequivocally lead to the establishment that the separation of the cations is greatly influenced by the anions and reversedly, that of the anions by the presence of cations. Under these conditions the R_F values are not constant. This is easily understood considering that paper chromatography — particularly at the application of nonpolar solvents — is not so much an ionspecific but rather a molecule-specific method.

The interference mentioned above — which in many cases can render the application of paper chromatography in inorganic chemistry illusory — can be eliminated if a particular molecule is produced from each ion. In the case of cations this is most easily accomplished by the formation of a stable complex of the various cations which is soluble in organic solvents, whereas anions can be separated by carrying out a complete cation exchange prior to the application of chromatography.

EXPERIMENTAL

The thiocyanato-complex of Fe^{3+}, Co^{2+}, V^{3+} and Cu^{2+} were chromatographed, using ether and pyridine as solvents. 0,02 ml of a solution saturated by SCN' containing 10 γ of the different ions was transferred to a Whatman No. 1 filter paper. The spot was dried at room temperature. Chromatograms were run by the ascending method for a period of 2—4 hours. Owing to the dark colour of complexes special development was unnecessary. Fe^{3+} showed in each case a red colour, Co^{2+} a blue one while V^{3+} exhibited, on running the chromatogram with ether, an orange-yellow and on doing so with pyridine a red one, and Cu^{2+} appeared as a green spot. The running of coloured complexes has the further advantage of enabling the separation to be completed at the right moment.

Table I shows that the R_F values obtained are independent of the quality of cation *originally* associated with the anion.

TABLE I

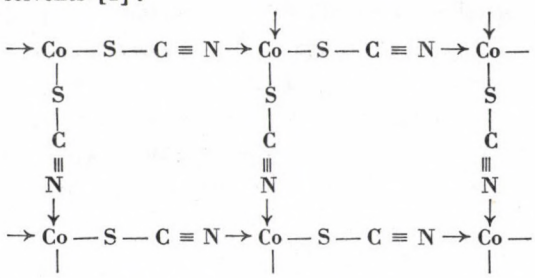
$FeCl_3$	$Fe(NO_3)_3$	$Fe_2(SO_4)_3$	$CoCl_2$	$Co(NO_3)_2$	$CoSO_4$
0,97	0,97	0,97	0,06	0,08	0,07

TABLE II

Cation	Solvent: Ether	Pyridine
Fe^{3+}	0,97	1,00
Co^{2+}	0,07	0,46
V^{34+}	0,19	0,96
Cu^{2+}	—	0,18

REMARKS

The study of the data of Table II point to some interesting observations. The solubility conditions of the thiocyanato-complexes of Fe^{3+} and Co^{2+} do not offer an explanation for the deviations in the order of magnitude of R_F values obtained on running chromatograms with ether. It seems obvious to assume that the considerable differences in the order of magnitude of the R_F values are due to varying sizes of the molecules, $Co(SCN)_2$ having an associated structure in organic solvents [1]:



whereas $Fe(SCN)_3$ does not show similar phenomena. This assumption is supported by the substantial increase of the R_F value of Co^{2+} when chromatograms are run with pyridine solutions — owing to the formation of a pyridyl complex for the association and hence, the possibility of the formation of a gigantic molecule ceases. Further evidence is provided by the values obtained with the R_F chromatograms where a similar situation prevails.

According to spectroscopical investigations [2] the vanadium thiocyanate complex also associates.

Of course, the solvation of the molecule formed in the solution must also be taken into account. This is well illustrated by the rise of the values of iodine run with chromatograms and carbon disulphide. When running ethereal chromatograms — i. e. when the radius of the I_2 molecule is increased by the solvate layer — the rise of the iodine was found to be 215 mm' and in the case of those run with carbon disulphide it amounted to 240 mm.

The R_F values of the haloid ions established by *Burstall* and co-workers[3] can be interpreted similarly.

TABLE III

	acetone+20% water				pyridine+10% water				ion mobility
F^-	—	—	0,26	0,24	—	—	0,00	0,00	46,5
Cl^-	0,50	0,53	0,51	0,49	0,25	0,22	0,23	0,24	65,5
Br^-	0,62	0,62	0,62	0,60	0,47	0,47	0,47	0,47	67,0
J^-	0,77	0,77	0,77	0,75	0,72	0,70	0,72	0,71	66,5

These values can be interpreted by assuming that the solvation of the haloid ions decreases with the increase of the ions radius to an extent where the radius of the solvated fluoride ion becomes greater than that of the solvated iodine. From this point of view it is interesting to compare the R_F values with those of the ion mobility. The apparent anomaly can be interpreted by the difference in the solvation. These values are shown in the last column of Table III.

The author is indebted to Professor *Z. G. Szabó* for his helpful interest.

SUMMARY

When applying chromatography in inorganic chemistry — owing to the molecule specificity of the method — chromatograms of stable cations can be prepared directly, whereas in case of anions a total cation exchange must be carried out prior to running the chromatogram. It can be assumed on the basis of the R_F values reported that the molecule dimensions of the substance with which the chromatograms are run, play a determining role in the establishment of the R_F values.

LITERATURE

1. *J. Selyem :* Magyar Kémiai Folyóirat **56**, 170 (1950).
2. *S. C. Furman* and *C. S. Garner :* J. Am. Chem. Soc. **73**, 4528 (1951).
3. *F. H. Burstall* and *al.:* J. Chem. Soc. **1950**, 516.

ДАННЫЕ К ПРИМЕНЕНИЮ БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

М. Т. Бек

(Институт неорганической и аналитической химии при Университете, Сегед.)

Поступило : 20. IX. 1952.

Резюме

При применении бумажной хроматографии в неорганической химии — вследствие молекулярной специфичности метода — в случае катионов, необходима хроматография стабильных комплексов, в случае же анионов — предварительного хроматографирования — нужно произвести тотальный обмен катионов.

На основании данных R_F тиоцианатных комплексов можно предполагать, что размер молекулы хроматографированного вещества оказывает определенное влияние на величину R_F. Это установление подтверждается и переоценкой литературных данных.

ANGABEN ZUR ANORGANISCHEN PAPIERCHROMATOGRAPHIE

M. T. BECK

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Szeged)

Eingegangen am 27. September 1952.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Anwendung der Papierchromatographie in der anorganischen Analyse — in Bezug auf die Molekülspezifizität dieser Methode — kann man Chromatogramme stabiler Kationen unmittelbar bereiten, während im Fall von Anionen muss man vor der Ausführung der Chromatographie einen vollständigen Kationaustausch einsetzen. Auf Grund der veröffentlichten R_F-Angaben kann man voraussetzen, dass die Molekulardimensionen der Lösungsmittel, mittels welcher die Chromatogramme bereitet werden, bei der Entwicklung der R_F-Werte eine entscheidende Rolle spielen.

Mihály T. *Beck*, Szeged, Beloiannisz-tér 7.

SYNTHESIS OF ORGANIC FLUORINE COMPOUNDS I.

A NEW METHOD FOR THE PREPARATION OF ALIPHATIC FLUORINE COMPOUNDS

GY. OLÁH and A. PAVLÁTH

(Institute of Organic Chemistry, Technical University, Budapest)

Received October 13, 1952

Whereas the synthesis of aliphatic chloro-, bromo- and iodo-compounds can be carried out relatively easily, no generally applicable method has as yet been developed to prepare aliphatic fluorine compounds.

From the methods applied up to the present the one working with elementary fluorine or hydrofluoric acid, respectively, requires special equipment and apparatus. Besides this, the great affinity shown especially by elementary fluorine to organic compounds limits its applicability, rendering it mainly suitable for the preparation of perfluorine compounds [1].

For the substitution of other halogens (chlorine, bromine, iodine) for fluorine several methods are known whereby the exchange of halogens takes place by means of metal fluorides [2]. Of the metal fluorides to be applied SbF_3 is without doubt the most suitable although quite difficult to obtain and expensive. Methods for substituting halogens by means of alkali fluorides as described in literature are restricted to a narrow field of application. They are only suitable for exchanging very active halogens as the acid halides [3] or they require such conditions of reaction (high temperature and pressure) which apart from experimental difficulties are only suitable in the case of extremely stable compounds [4].

Hoffmann's recently published method [5] applies a new technique to avoid the use of autoclaves by adding drop by drop at a high temperature (140 to 220°) the halogen compound to be fluorinated, to potassium fluoride dissolved in a mixture of solvents of high boiling point (glycol, diethylene glycol, glycerol). The halide is distilled from the reaction mixture the temperature of which latter exceeds the boiling point of halide. Under the effect of high temperature the halogen is partially substituted by fluorine even during the relatively short period of contact.

Investigation of the mechanism of the reaction of the halogen exchange makes it obvious that the polarization of the covalent carbon-halogen bond is a basic condition of the reaction between the organic halide linked by covalence and the fluorine of the metal fluoride with ionic linkage.

Methods known in literature attain this polarization by applying high temperature and pressure. The variation of other factors which could possibly reduce the energy of activation is in itself insufficient for carrying out the reaction as has been confirmed by our experiments in this field. The vigorous conditions of reaction to be applied strongly limit, however, the applicability of fluorine substitution by alkali fluorides.

On the basis of studies on the reaction mechanism, we attempted in our experiments to carry out halogen exchange by alkali fluorides at atmospheric pressure and at a relatively low temperature, but applying at the same time ultraviolet irradiation. We assumed that these rays of high energy content and high vibration number would excite the carbon-halogen bond, so that the exchange of halogens could already take place at a lower temperature, owing to a reduced energy of activation.

Our assumption was confirmed by the experimental results. By applying ultraviolet irradiation we succeeded in developing a process suitable, in general, for the preparation of aliphatic fluorine compounds by an alkali fluoride-halogen exchange. The process can be carried out at atmospheric pressure and at a relatively low temperature, in ordinary laboratory vessels, without any special equipment. This method presents an easy way for the simple laboratory production of a large group of aliphatic fluorine compounds, thereby making it possible to study these compounds in detail.

Ethyl fluoroformate is made known by the work of *Gaswami* and *Sarkar* [6], who prepared it from ethyl-chloroformate by the thallium fluoride method. This method is, however, rather complicated and expensive. Owing to the initial substance (ethyl chloroformate) decomposing at higher temperatures, other methods to exchange halogens remained unsuccessful. The process published by *Saunders* and *Stacy* [7] in 1948, results under application of high pressure in a yield of 31%. The suitability of this method is questionable since under the reaction conditions applied (especially in the presence of even minimal traces of moisture) the chloro-ester may decompose and can lead to explosion-like rises in pressure.

Our method of treating ethyl chloroformate in acetylacetone at a temperature between 50 and 60° with potassium fluoride and of applying ultraviolet rays for 6 hours gave a yield of 51 per cent.

The preparation of *methyl-* and *ethyl-fluoroacetate*, respectively, from the appropriate chloro-acetic esters represents even theoretically a far more difficult task, owing to the much greater excitation energy of the bond carbon-halogen in these cases. Besides the original method of preparation of *Swarts* applying silver fluoride [8], the only process suitable for the production of these compounds is the exchange of halogens at a high temperature, under pressure [9]. Any other methods, including that of *Hoffmann* mentioned previously, proved ineffective. With our method we were successful in carrying out the

exchange of halogens by fluorine under the effect of irradiation by ultraviolet rays, although only lower yields of 23,0 and 13,5 per cent were attained.*

Preparation of *1-fluoro-2-chloroethane* from 2-fluoro-ethylalcohol is carried out by means of thionyl chloride [10]. *McCombie* and *Saunders* described the preparation of this compound and its reaction with sodium phenolate but unfortunately they failed to publish experimental data [11]. *Rasumovsky* and *Fridenberg* [12] produced it by treating 2-chloro-ethylbenzene-sulphonate with an aqueous solution of potassium fluoride under pressure. The direct preparation of this compound from ethylene chloride by halogen exchange with alkali fluoride has been unsuccessful so far. When the halogen exchange was attempted in ethylene chloride by our method, a yield of 6,5 per cent was attained.* While this is obviously of interest only from a theoretical point of view, it proves, that the method can also be applied in case of a difficultly excitable C-halogen bond. The preparation of this compound, and that of 1-fluoro-2-bromoethane was a preliminary experiment in connection with our investigations to produce various Freons by this method.

For the preparation of *1-fluoro-2-bromoethane* — besides the original silver fluoride method of *Swarts* [13] — the process by mercurofluoride proposed by *Henne* could be also applied. The use of SbF_3 is unsatisfactory in this case [15]. At a halogen exchange with alkali fluoride, carried out at a high temperature and under pressure, respectively, the yield rose to 24 per cent [16]. By applying our method, a yield of 25 per cent was ensured in 6 hours at the reflux temperature of ethylene bromide.*

Nesmeianov attained a yield of 16 and 76 per cent, respectively, when preparing carbonyl fluorides as formyl fluoride and acetyl fluoride, by using potassium fluoride dissolved in glacial acetic acid-acetic anhydride [17]. Under the conditions of reaction prevailing in our laboratory the homogeneous phase reaction conditions of *Nesmeianov* could not be realized, with potassium fluoride, technical grade. We were therefore obliged to work in a heterogeneous phase. The advantages of applying irradiation by ultraviolet rays were confirmed also under such conditions of reaction, even when exchanging labile halogen atoms. The yields attained in our experiments in heterogeneous phase were low and only yields of 10 and 52 per cent, respectively, attained by ultraviolet irradiation approximated those of *Nesmeianov*.

The one-step method for the preparation of *diisopropyl-fluoro-phosphate* described by *Saunders* and *Stacy* [18] could not be reproduced in all details. Under the conditions of reaction stated by them for the preparation of chloroester, the medium could not be maintained free of hydrochloric acid, and thus a decomposition took place at the temperature of fluorination applied. When

**Note at proof reading:* (March 30, 1953) Recently we succeeded in increasing the yield of 1-fluoro- 2-chloroethane to 17 per cent of 1-fluoro-2-bromoethane to 68 per cent, and that of methyl-fluoroacetate to 43,2 per cent by the use of acetylacetone as solvent.

applying our method, the chloro-ester was prepared in acidfree medium, the product was subsequently irradiated by ultraviolet rays and the halogen exchange was carried out with sodium fluoride, attaining a yield of 80 per cent.

EXPERIMENTAL

Reagents

Potassium fluoride, KF. The anhydrous salt was used for the halogen exchange reactions. Potassium fluoride, technical grade, was ground coarsely and kept in an oven at 125° under reduced pressure for 24 hours, pulverized and dried again under reduced pressure at 150° for additional 24 hours. The dried salt was applied directly after drying or stored in a tightly sealed container. In the latter case a rather brief drying is advisable prior to application, in order to remove the last traces of moisture. A similar procedure has been followed in case of sodium fluoride.

Solvents

All solvents applied were carefully dehydrated and repeatedly fractionated. The main distillates completely free of water, and distilling at constant temperatures were collected and used.

Ethyl fluoroformate

Ethyl chloroformate (54 g) was vigorously stirred for 6 hours at 60° with 41 g waterfree potassium fluoride in 60 g acetylacetone and irradiated by ultraviolet rays. After cooling, the reaction mixture was filtered, the inorganic precipitate washed with 20 ml acetylacetone, and the combined filtrates fractionated by means of a Widmer column. Repeated fractionation between 56 and 60° gave 23,5 g ethyl fluoroformate (51,2 per cent of the theoretical yield).

Methyl fluoroacetate

Methyl bromoacetate (45 g) and 30 g waterfree potassium fluoride suspended in 90 g cyclohexanol was refluxed for 3 hours under vigorous stirring and irradiation by ultraviolet rays. After cooling, the reaction mixture was filtered, the inorganic precipitate washed with a small amount of cyclohexanol and the combined filtrate fractionated, Methyl fluoroacetate collected between 97 and 105° amounted to 5,5 g (23 per cent of the theoretical yield). Fractionation at 32 mm pressure at 72—80° recovered 29 g unchanged bromo-ester.

Ethyl fluoroacetate

Chloro-acetic ethylester (54 g) and 34 g waterfree potassium fluoride suspended in 100 g cyclohexanol was mildly refluxed for 10 hours under vigorous stirring and irradiation by ultraviolet rays. On cooling, the reaction mixture was filtered, and the filtrate fractionated. Ethyl fluoroacetate obtained by repeated fractionation between 115 and 124° amounted to 4,5 g (13,5 per cent of theoretical yield).

1-Fluoro-2-chloroethane

Ethylene chloride (100 g) was mildly refluxed with 90 g waterfree potassium fluoride for 3 hours under vigorous stirring and irradiated by ultraviolet rays. On cooling, the reaction mixture was filtered, the inorganic precipitate repeatedly washed with small portions of 300 ml ether and the combined filtrates fractionated. Subsequent to removing ether, the fraction collected between 34 and 67° amounted to 9,5 g. Consecutively, 45 g unchanged ethylene chlo-

ride was recovered at 84°. Repeated fractionation of the fraction collected at 45 to 67°, performed under 760 mm pressure at 50—56° gave 4,5 g 1-fluoro-2-chloroethane (6,5 per cent of theoretical yield).

C_2H_4ClF Cl calculated : 43,2 per cent
Cl found : ... 42,8 per cent

1-Fluoro-2-bromoethane

Ethylene bromide (61 g) was mildly refluxed with 25 g waterfree potassium fluoride for 6 hours under vigorous stirring and irradiated by ultraviolet rays. On cooling, the inorganic precipitate was filtered, washed with 30 ml absolute toluene, and the combined filtrates fractionated. Between 70 and 74° 10 g 1-fluoro-2-bromoethane (25 per cent of theoretical yield) were collected. Unchanged ethylene bromide was recovered at 132°.

Formyl fluoride

Benzoyl chloride (140 g) was transferred by drops in 15 minutes to a mixture of 46 g absolute formic acid and 60 g waterfree potassium fluoride, under vigorous stirring and irradiation by ultraviolet rays. Since the reaction is very rapid under the effect of heating, no heating device has been applied (besides the heating effect due to ultraviolet irradiation). The formyl fluoride developed passed from the top of reflux cooler through a ground glass tube into strongly cooled absolute ether (b. p. —26°). The weight increase of the ethereal solution amounted to 4 g (yield : 10 per cent). Formyl fluoride was applied in further experiments in this ethereal solution

Acetyl fluoride

Acetyl chloride (39,2 g) was transferred by drops to a suspension of 37,5 g waterfree potassium fluoride in a mixture of 90 ml glacial acetic acid and 35 ml acetic anhydride, under vigorous stirring and irradiation by ultraviolet rays. The acetyl fluoride formed passed through a strongly cooled condenser into a couple of collecting flasks maintained at —15°. Yield : 14,5 g acetyl fluoride, b. p. 20—22° (52 per cent of theoretical).

Diisopropyl fluorophosphate (DFP)

Freshly distilled phosphorus trichloride (43 g) was transferred by drops at 55° to the solution of 56,5 g absolute isopropyl alcohol in 40 ml absolute carbon tetrachloride. The treatment was performed in a ground glass apparatus, rinsed thoroughly, prior to use, with a dry nitrogen stream. This rinsing with a nitrogen stream was applied consecutively during the drop by drop addition of phosphorus trichloride, in order to remove the hydrochloric acid formed in the reaction. Rinsing with nitrogen was applied for further 20 minutes, after the addition of all the phosphorus trichloride. Then 50 ml absolute carbon tetrachloride was added to the mixture and dry chlorine was introduced to effect chlorination. After 2,5 hours the permanently yellow liquid was treated for 1 hour again with a nitrogen stream to remove the chlorine, the reaction mixture transferred into a vacuum distilling apparatus and dry air stream passed through the apparatus for 2 hours at room temperature. The yellow colour of the liquid disappeared completely and the solution turned colourless. A further treatment with 33 g waterfree sodium fluoride and 140 ml absolute toluene for 3 hours followed, under vigorous stirring and irradiation by ultraviolet rays. The temperature was maintained at 40—45° at the beginning and then raised to 70—75°. On cooling, the liquid was filtered (under a hood with caution, since the product is toxic), and fractionated under reduced pressure. Yield : 48 g diisopropyl fluorophosphate, b. p. 17 : 80—82° (80 per cent of theoretical, on the basis of the amount of initial phosphorus trichloride).

Note: All experiments effected under irradiation by ultraviolet rays were carried out in ground quartz flasks. Ordinary glass vessels can be applied as well, the irradiating device must be placed, however, inside the glass apparatus.

Our experiments gained special interest by the fact that certain organic fluorene compounds affect the growth of experimental cancerous tumours as confirmed by our experiences [19]. Our investigations in this field are further carried out, in cooperation with the State Institute for Oncological Research.

Our thanks are due to Mr. *Tamás Gosztonyi* for the valuable help in performing a part of the experiments.

SUMMARY

A new method has been successfully evolved for the preparation of aliphatic fluorine compounds by means of alkali fluorides, through a halogen exchange effected by irradiation with ultraviolet rays. The new method can be carried out under atmospheric pressure, at a relatively low temperature and requires no special materials of construction or complicated technique. The application of this method has rendered a broad group of aliphatic fluorine compounds easily available and made possible the closer study of them.

LITERATURE

1. *Oláh:* Magyar Kém. Lapja **5,** 344 (1950).
2. *Oláh:* Magyar Kém. Lapja **5,** 346 (1950).
Schiemann: Die organischen Fluorverbindungen (Steinkopff, Darmstadt, 1951) p. 319—30.
3. *Nesmeianov, Kahn:* Ber. **67,** 370 (1934).
Schiemann: Die organischen Fluorverbindungen (Steinkopff, Darmstadt, 1951) p. 134—135.
4. D. R. P. 710129; F. P. 730874; E. P. 390191.
McCombie, Saunders: Nature **158,** 382 (1946).
Gryszkiewicz—Trochimowszky, etc.: Rec. Trav. Chim. **66,** 413 (1947).
5. *Hoffmann:* J. Amer. Chem. Soc. **70,** 2596 (1948); J. Org. Chem. **14,** 105 (1949); J. Org. Chem. **15,** 425 (1950).
6. *Gaswami, Sarkar:* J. Ind. Chem. Soc. **10,** 537 (1933).
7. *Saunders, Stacy:* J. Chem. Soc. **1948,** 1775.
8. *Swarts:* Bull. Soc. Chim. **3,** 1134 (1896).
9. *Saunders, Stacy:* J. Chem. Soc. **1948,** 1773.
Gryszkiewicz—Trochimowsky, Sporzynsky, Wnuk: Rec. Trav. Chim. **66,** 413 (1947).
10. *Saunders, Stacy, Wilding:* J. Chem. Soc. **1949,** 773.
11. *McCombie, Saunders:* Nature **158,** 382 (1946).
12. *Razumovskij, Friedenberg:* Журная общ. химии (J. Gen. Chem.) **19,** 92 (1949).
13. *Swarts:* Bull. acad. roy. Belg. **7** (1914).
14. *Henne, Renoll:* J. Amer. Chem. Soc. **58,** 889 (1936); **60,** 1060 (1938).
15. *Saunders, Stacy:* J. Chem. Soc. **1948,** 773.
Henne, Renoll: J. Amer. Chem. Soc. **58,** 890 (1936).
16. *Gryszkiewicz—Trochimovsky*, etc.: Rec. Trav. Chim. **66,** 413 (1947).
Hoffmann: J. Org. Chem. **15,** 425 (1950).
17. *Nesmeianov, Kahn:* Ber. **67,** 370 (1934).
18. *Saunders, Stacy:* J. Chem. Soc. **1948,** 695.
19. *Sellei, Oláh, Eckhart, Kapás:* Orvosi Hetilap **93,** 756 (1952).

ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. I. НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРАЛИФАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Г. Олах и А. Павлат

(Институт органической химии Политехнического университета, Будапешт.)

Поступило: 13. X. 1952.

Резюме

Удалось разработать новый метод получения фторалифатических соединений путем обмена галогена, происходящего под действием ультрафиолетового облучения при помощи щелочных фторидов. Новый метод производится при обыкновенном давлении и относительно низкой температуре, не требует ни особого оборудования, ни особой техники. При помощи данного приема уже и до сих пор стала доступной большая группа фторалифатических соединений, и предоставлена возможность для более тщательного изучения этих соединений.

DARSTELLUNG ORGANISCHER FLUORVERBINDUNGEN I.

NEUE DARSTELLUNGSMETHODE FÜR ALIPHATISCHE FLUORVERBINDUNGEN

GY. OLÁH und A. PAVLÁTH

(Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Budapest)

Eingegangen am 13. Oktober 1952.

ZUSAMMENFASSUNG

Es gelang ein neues Verfahren zur Darstellung von aliphatischen Fluorverbindungen auszuarbeiten, bei welchem ein Austausch von Halogenen unter Mitwirkung von Alkalifluoriden auf Einwirkung ultravioletter Bestrahlung stattfindet. Das neue Verfahren lässt sich bei gewöhnlichem Druck und verhältnismässig niedriger Temperatur ausführen und erfordert weder spezielle Werkstoffe für die Apparaturen, noch eine besondere Technik. Mit Hilfe des neuen Verfahrens wurde bereits eine bedeutende Gruppe aliphatischer Fluorverbindungen leicht zugänglich gemacht und Gelegenheit gewonnen diese Verbindungen einem eingehenderen Studium zu unterziehen.

György *Oláh*, Budapest, XI., Gellért-tér 4.

SYNTHESIS OF ORGANIC FLUORINE COMPOUNDS II.

THE PREPARATION OF 2-FLUORO-ETHANOL

GY. OLÁH and A. PAVLÁTH

(Institute of Organic Chemistry, Technical University, Budapest)

Received October 13, 1952

2-fluoro-ethanol is a colourless liquid with a smell similar to that of ethanol. *Swarts* was the first who succeeded [1] in preparing 2-fluoro-ethanol by means of the 70-hours hydrolysis of 2-fluoro-ethyl acetate by dilute acid.

$$CH_3COOCH_2CH_2F \xrightarrow{H_2SO_4} F-CH_2-CH_2-OH + CH_3COOH$$

Setting out from glycol chlorohydrin and attempting halogen exchange by means of silver and mercuro fluoride, respectively, *Swarts* obtained acetaldehyde instead of the expected 2-fluoro-ethanol [2].

The reaction of ethylene oxide with dry hydrofluoric acid gives also 2-fluoro-ethanol. Other derivatives, as products free of fluorine [3], are formed here as by-products.

$$\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH_2-CH_2} + HF \longrightarrow F-CH_2-CH_2-OH$$

Since hydrofluoric acid may also act as a condensing agent, a secondary reaction of ethylene oxide with the fluoro-ethanol formed is also possible:

$$\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH_2-CH_2} + HO-CH_2-CH_2-F \longrightarrow HO-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-F$$

2-fluoro-ethanol is formed when glycol is converted by chlorosulphonic acid into monosulphonic ester, and the sodium salt of monosulphonic ester is heated with waterfree sodium fluoride. This process is, however, difficult to perform even under laboratory conditions and gives low yields [4]

$$HO-CH_2-CH_2-OH + ClSO_2OH \longrightarrow HO-CH_2-CH_2-OSO_2OH \xrightarrow{Na_2CO_3}$$

$$\longrightarrow HO-CH_2-CH_2-OSO_2ONa + NaF \xrightarrow{250-300^\circ\ C} HO-CH_2-CH_2-F + Na_2SO_4$$

Preparation is slightly more advantageous when tetra-(oxyethyl)-ammonium hydroxide is chosen as the initial substance. Treatment with aqueous hydrofluoric acid gives tetra-(oxyethyl)-ammonium fluoride. When this is

heated to 150—170°, 2-fluoro-ethanol distils and tri-(oxyethyl)-amine remains as a residue. Since this residue can again be converted by ethylene oxide and water into tetra-(oxyethyl)-ammonium hydroxyde, the method is suitable to be applied in a continuous process [4].

$$(HO-CH_2-CH_2)_4N-OH + \text{aqueous HF} \longrightarrow (HO-CH_2-CH_2)_4N-F \xrightarrow{150—170^\circ C} \longrightarrow HO-CH_2-CH_2-F + (HO-CH_2-CH_2)_3N$$

$$(HO-CH_2-CH_2)_3N + \underset{O}{\overset{CH_2—CH_2}{\diagdown\!\diagup}} + H_2O \longrightarrow (HO-CH_2-CH_2)_4N-OH$$

Gryszkiewicz—Trochimowsky failed [5] in converting glycol chlorohydrin into 2-fluoro-ethanol by treatment with potassium fluoride under pressure at high temperature. *Saunders* and co-workers recorded [6] a yield of 42 per cent in a reaction conducted under similar conditions.

$$Cl-CH_2-CH_2-OH + KF \longrightarrow F-CH_2-CH_2-OH + KCl$$

By *Hoffmann*'s recently published method [7] glycol chlorohydrin is transferred by drops into a solution of potassium fluoride in a solvent mixture of appropriately high boiling point (as glycol, diethylene glycol, glycerol) at 170—180°. Halogen exchange occurs in the reaction mixture even in a short period when the temperature is maintained at a level exceeding its boiling point. The reported yield ranged 42,5 per cent.

In a previous report we described a new method for the preparation of aliphatic fluorine compounds under the effect of ultraviolet irradiation, applying a halogen exchange by alkali fluoride, conducted at a relatively low temperature [8]. By this process a 50 per cent yield was attained when glycol chlorohydrin was chosen as an initial substance and halogen exchange was carried out in three hours, at the reflux temperature of glycol chlorohydrin (128—129°). In order to further increase the yield, it has been attempted to raise the temperature under the reaction conditions described by *Hoffmann*. We observed, however, that by raising the temperature and simultaneously applying irradiation by ultraviolet rays, the yield was reduced (thus at 180° it went down to 25 per cent) instead of increasing as expected. Apparently the decomposition of glycol chlorohydrin gradually increases at higher temperatures and under the effect of irradiation by ultraviolet rays. At this point, however, the decomposition of glycerol, as a side reaction, is considerable.

In the course of our investigations into the methods of preparing 2-fluoro-ethanol we examined — in addition to the halogen exchange starting from glycol chlorohydrin — also the possibility of its production from fluoro-acetates.

No method has been known so far for the production of fluoro-alcohols from fluoro-carboxylic esters. Since, on a laboratory scale, fluoro-acetates can

easily be produced by the ultraviolet irradiation method, it was attempted to produce 2-fluoro-ethanol by this process. Lithium aluminium hydride in absolute ether was applied for the reduction of the ester, in the ratio of 0,5 mole lithium aluminium hydride to 1,0 mole fluoro-acetic ester. Setting out from methyl fluoro-acetate we succeeded in producing 2-fluoro-ethanol at a 40 per cent yield by this process.

The method described presents new possibility for the production of fluoro-alcohols. It is planned to utilize this possibility at the reduction of fluoro-formic ethylester in order to prepare the assumed fluoro-methanol.

EXPERIMENTAL

Reaction of glycol chlorohydrin with potassium fluoride under ultraviolet irradiation

Waterfree glycol chlorohydrin (32 g) was transferred by drops into a mixture of 24 g dry potassium fluoride and 70 g waterfree glycerol, preheated to 50—60°, under vigorous stirring, in a quartz flask equipped with reflux condenser and ground stirrer. Following this, the reaction mixture was slightly refluxed by applying a hot air bath and maintained at constant temperature for 2 hours, under simultaneous irradiation by ultraviolet rays.

Subsequently, 10 g potassium fluoride was again added to the reaction mixture which was heated for one more hour, under continuous irradiation and stirring. On cooling, the liquid was filtered and fractionated in a Widmer column. Yield : 12,5 g (=50 per cent of theoretical) 2-fluoro-ethanol, b. p. 101—104°.

Reduction of methyl fluoroacetate by lithium aluminium hydride

Reduction was carried out in a ground glass apparatus which — prior to use — had been cautiously dried in a dry nitrogen gas stream. The solution of 14,5 g fluoro methyl acetate in 100 ml absolute ether was transferred by drops — under cooling with ice into 120 ml of the stock solution (molar lithium aluminium hydride in absolute ether). This procedure required, under a vigorous mechanical stirring about 45 minutes. Stirring was conducted for two more hours. After the termination of the reduction, the liquid was filtered in a stream of dry nitrogen, then dry carbon dioxide was led through the ethereal filtrate to decompose the excess lithium aluminium hydride.

The precipitate was filtered and the filtrate was fractionated. Yield : 4 g (=40 per cent of theoretical) 2-fluoro-ethanol, b. p. 101—104°.

SUMMARY

Two methods — independent of each other — have been evolved for the production of 2-fluoro-ethanol. The first effects halogen exchange by treating glycol chlorohydrin with potassium fluoride at the reflux temperature of the former, under the simultaneous application of ultraviolet irradiation, and secures a yield of 50 per cent. This process lends itself for the simple industrial production of 2-fluoro-ethanol.

The other method prepares 2-fluoro-ethanol by treating methyl fluoroacetate in absolute ether with lithium aluminium hydride and attains a yield of 40 per cent. It creates new possibilities of producing fluoroalcohols from fluoro-carbonylic esters, by reduction with lithium aluminium hydride. This reduction does not affect the bond C—F.

LITERATURE

1. *Swarts :* Rec. Trav. Chim. **33,** 252 (1914).
2. *Swarts :* C. **1914,** I. 1551.
3. *Knunyants, Kildisheva, Bykhovskaya :* Журнал о. химии (J. Gen. Chem.) **19,** 95 (1949).

4. *Schrader:* The Development of New Insecticides, B. I. O. S. Final Report No. 714 (revised), Item No. 8, pp. 13—14.
5. *Gryszkiewicz—Trochimowsky:* Rec. Trav. Chim. **66,** 427 (1947).
6. *Saunders, Stacy, Wilding:* J. Chem. Soc. **1949,** 773.
7. *Hoffmann:* J. Amer. Chem. Soc. **70,** 2596 (1948).
8. *Oláh* and *Pavláth:* Acta Chim. Hung. **3,** 191 (1953).

ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. II. ПОЛУЧЕНИЕ 2-ФТОРЭТАНОЛА

Г. Олах и А. Павлат

(Институт органической химии Политехнического университета, Будапешт.)

Поступило: 13. X. 1952

Резюме

Разработаны два, независимые друг от друга метода получения 2-фторэтанола. При первом методе обмен галогена проводится фтористым калием исходя из гликольхлоргидрина при температуре кипения последнего, с 50%-ым выходом, при помощи описанного нами в предыдущем сообщении нового метода ультрафиолетового облучения. Этот прием предоставляет возможность для простого, промышленного получения данного соединения. В процессе второго приема 2-фторэтанол получается восстановлением метил фторацетата при помощи литий-алюминий-гидрида в абсолютной эфирной среде, с 40%-ым выходом. Этот прием предоставляет новую возможность для получения фтористых спиртов из сложных эфиров фтор-карбоновых кислот, восстановлением последних при помощи литий-алюминий-гидрида. Восстановление не касается связи C—F.

DARSTELLUNG ORGANISCHER FLUORVERBINDUNGEN II. ÜBER DIE DARSTELLUNG DES 2-FLUORETANOLS

GY. OLÁH und A. PAVLÁTH

(Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 13. Oktober 1952

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden zwei, von einander unabhängige Verfahren zur Synthese von 2-Fluoretanol ausgearbeitet. Bei einem dieser Verfahren gingen die Verfasser, bei Anwendung der in der vorhergehenden Mitteilung beschriebenen, neuen, mit ultravioletem Licht arbeitenden Bestrahlungsmethode, vom Glykolchlorhydrin aus und bewirkten den Halogenaustausch bei der Rücklauftemperatur des Glykolchlorhydrins, mit einer Ausbeute von 50 v. H. Das Verfahren bietet die Möglichkeit zur betriebsmässigen Herstellung der Verbindung in einfacher Weise. Beim zweiten Verfahren der Verfasser wird das 2-Fluoretanol durch Reduktion von Methylfluorazetat mittels Lithiumaluminiumhydrid in einem Medium von absolutem Aether hergestellt, wobei die Ausbeute 40 v. H. beträgt. Dieses Verfahren bietet Möglichkeiten zur Darstellung von Fluoralkoholen aus Estern von Fluorkarbonsäuren mittels Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid. Die Reduktion lässt die Bindung C—F unberührt.

György *Oláh*, Budapest, XI., Gellért-tér 4.

SYNTHESIS OF ORGANIC FLUORINE COMPOUNDS III.

THE PREPARATION OF FLUOROMETHANOL

GY. OLÁH and A. PAVLÁTH

(Institute of Organic Chemistry, Technical University, Budapest)

Received October 13, 1952.

No halogenated derivatives of methanol have been known so far. It has been generally accepted that chloromethanol is a transitionary product at the reaction of formaldehyde with hydrochloric acid, as in case of chloromethylations when the intermediary chloromethanol instantly reacts, under the formation of a $—CH_2Cl$ group. The separation of chloromethanol was, however, unsuccessful to date [1].

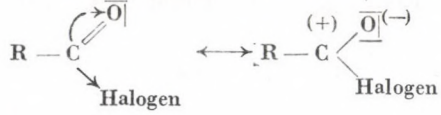
The fact that the bond C—F has a stability significantly superior to that of C—Cl created a possibility to prepare in several cases fluorine derivatives, the chlorine analogues of which are unstable. Thus *Nesmeianov* succeeded in 1934 [2] to produce the only known formyl haloid : formyl fluoride whereas formyl chloride proved unattainable.

We reported in a previous communication [3] a method where methyl fluoroacetate is reduced by lithium aluminium hydride to produce 2-fluoro-ethanol. Analogously to this reaction, it was attempted to reduce fluoro-formyl ethylester by lithium aluminium hydride. This attempt was encouraged by our theoretical calculations which promised to find stable compounds.

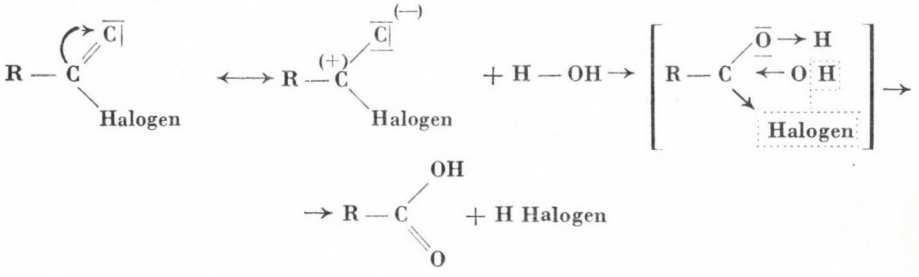
Ethyl fluoroformate as an initial substance, was readily produced by our method described in a previous communication [4]. The reduction was carried out in a waterfree medium, and dry carbon dioxide was applied to decompose excess lithium aluminium hydride. By performing the reduction of ester under carefully controlled conditions, we succeeded in obtaining a homogeneous reaction product, consisting of a colourless liquid with a characteristic odour, resembling somewhat to that of fluoro-ethanol. This product can be distilled without the risk of decomposition only under strongly reduced pressure. When heated under atmospheric pressure, it boils at 51° under symptoms of decomposition. When heated more vigorously, decomposition under formation of liberated hydrogen fluoride was observed.

FCH_2OH	Calculated :	38 per cent F
	Found :	36 per cent F

To confirm the production of fluoro-methanol, it was attempted to prepare it by another method as well. On the basis of the analogy of the reduction of fluoro-formyl ethylester we tried to treat formyl fluoride — having an identical —COF group — with lithium aluminium fluoride under identical conditions. The examination of the reactivity of formyl fluoride from the point of view of the electron theory encouraged us to carry out this reaction. The reactivity of haloids of acids is — according to theoretical organic chemistry — proportional to the electron affinity of the halogen atom, thus it increases in the order of iodide<bromide<chloride<fluoride. This phenomenon is apparently due to the fact that the halogen atom has — owing to its electron attracting action — an inductive effect which increases the polarity of the C atom of carbonyl group :



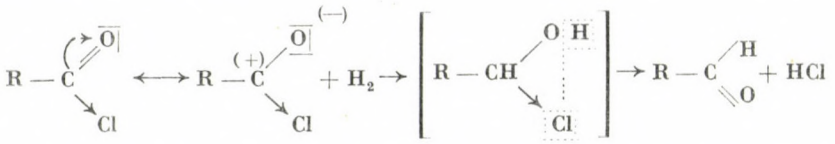
Since electron affinity of halogens increases in the order : iodine<bromine<chlorine<fluorine, it is obvious that the reactivity of acid haloids as electrophil reactants also grows in the same sequence. It must yet be added that the space requirement of halogen atoms is minimal in case of fluorine and increases consecutively in the order : chlorine, bromine, iodine. Thus the carbonyl group is steadily shifted to the background with the reduction of the inductive effect of haloid atom. The halogen atom itself, however, does not attain »motility«, since only the capability to addition of the carbonyl group increases. The addition of water observed during hydrolysis may serve as an example since this phenomenon can also be explained this way. When the complex formed in hydrolysis is labile, stabilisation is attained by the splitting of a haloid hydrogen :



This latter phenomenon is independent of the increased reactivity of carbonyl group, as affirmed by the fact that the reactivity of acid fluorides is according to both our experiences and data of literature [5] significantly weaker than that of acid chlorides. Although formyl fluoride hydrolyses with water, the reaction does not take place instantaneously [2]. The capability to hydro-

lysis of acetyl fluoride is smaller than that of acetyl chloride, and this is more accentuated in case of higher homologues some of which can be prepared well in an aqueous medium.

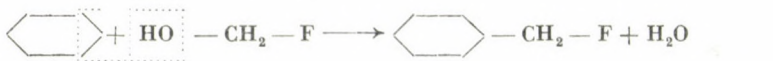
The behaviour of acid chlorides under the conditions of the *Rosemund* reduction can be explained similarly :



According to these, the splitting of hydrogen fluoride does not occur necessarily and the product must be attainable in cases when the acid fluoride (as the adduct formed by the addition of hydrogen to formyl fluoride) is stable under the reaction conditions.

This assumption was confirmed in case of formyl fluoride. Reduction by a lithium aluminium hydride under gentle conditions and a subsequent decomposition of excess lithium aluminium hydride by introducing dry carbon dioxide gave a compound completely identical to the product obtained at the reduction of fluoro-formyl ethylester.

As a further argument confirming the actual preparation of fluoro-methanol, its condensation in absolute benzene was carried out in the presence of zinc chloride :



Benzyl fluoride formed in this reaction was identified. This reaction — as a process identical to that where fluoromethylation is carried out — confirms by analogy that chloromethylation also proceeds through a similar intermediate product, thus the intermediary formation of chloromethanol as well.

EXPERIMENTAL

Reduction of ethyl fluoroformate by lithium aluminium hydride

The solution of 10,8 g ethyl fluoroformate in 50 ml absolute ether was slowly (in 1 hour) transferred by drops to 85 ml of a stock solution of molar lithium aluminium hydride in absolute ether. The reaction mixture was vigorously stirred for further 2 hours, the liquid decanted from the precipitated hydroxide in a dry nitrogen stream, then dry carbon dioxide gas lead through the ethereal solution until a pH value of 7 was attained, in order to decompose excess lithium aluminium hydride. The precipitate was again filtered, washed with 50 ml absolute ether and the combined ethereal liquids fractionated in a Widmer column. On removing ether at 38°, 4 g of a colourless liquid of characteristic odour remained, still containing a small quantity of ether. After removing these traces of ether under moderately reduced pressure the distillation of the product was attempted. B. p. at atmospheric pressure was 51° with symp-

toms of decomposition (splitting of hydrogen fluoride and formation of a white jelly-like precipitate). No decomposition occurred under strongly reduced pressure during distillation at a temperature about 0°. Yield : 3 g. Determination of F content by the method of *Nesmeianov* applied in case of formyl fluoride (2) : 5,95 ml 0,5 *N* NaOH was consumed for 0,3120 g substance, corresponding to 0,113 g F.

FCH_2OH Calculated : 38 per cent F
Found : ... 36 per cent F

Reduction of formyl fluoride by lithium aluminium hydride

Benzoyl chloride (140 g) was slowly (in 10 to 15 minutes) transferred by drops into the mixture of 46 g absolute formic acid and 60 g waterfree potassium fluoride. The treatment was carried out in a ground quartz flask equipped with reflux condenser, ground stirrer and dropping funnel. Heating results in a too vigorous reaction. No external heating was therefore applied, excepting the heat effect due to ultraviolet irradiation. The formyl fluoride formed in this reaction (totalling 4 g) was led from the top of reflux condenser through a ground glass pipe into 175 ml of a molar stock solution of lithium aluminium hydride in absolute ether, cooled with ice and continuously stirred vigorously. After the termination of gas development the mixture was stirred for one more hour, then the supernatant liquid decanted from the precipitated hydroxyl in a dry nitrogen stream. Subsequently, dry carbon dioxide gas was led into the etheral liquid to decompose the excess lithium aluminium hydride, until a pH value of 7 has been attained, the precipitate filtered, washed with 50 ml absolute ether. The combined etheral liquids were fractionated in a Widmer column. On removing the ether, 1,25 g of a substance completely identical to the product obtained at the reduction of fluoro-formyl ethylester remained.

Condensation of fluoromethanol with absolute benzene

Fluoromethanol (1,5 g) was treated with 10 ml absolute benzene in the presence of 1 g waterfree zinc chloride for 1 hour on a water bath at 40—50°, under a careful exclusion of moisture. At the end of this period the mixture was mildly refluxed for 15 minutes. At the termination of the reaction a small amount of a tar-like deposit appeared on the walls of the flask (benzyl fluoride is inclined to decompose to tar). The liquid was filtered and fractionated. After removing unchanged benzene by distillation under 25 mm pressure at 45—48°, 2 g of a slightly yellowish liquid with characteristic odour was obtained, b. p. $_{760}$ 140°, yield : 60,7 per cent.

C_7H_7F B. p. $_{760}$ (literature) 139,9° Calculated : 17,28% F
found : 140,0° Found : 17,20% F

When concentrated sulphuric acid was added to the product, the tar formation characteristic to benzyl fluoride instantly started.

Further experiments are under way to attempt simpler methods of producing fluoromethanol from derivatives of formaldehyde and fluoromethylesters, respectively. If these are successful, fluoromethylation could be utilised as a process suitable for industrial purposes. The investigation of carbonyl addition reactions of acid fluorides is continued.

SUMMARY

The reduction of ethyl fluoroformate by lithium aluminium hydride resulted in the successful production of the first known halogenated methanol derivative : fluoro-methanol. The identification of the compound was confirmed by another method of preparation, independent of the first process. This reaction corroborated our explanation of the reactivity of acid fluorides consisting in presuming an increased reactivity of carbonyl group which does not affect the stability of the bond C—F. As a further proof of the synthesis of fluoro-methanol it was condensed with absolute benzene and the benzyl fluoride formed was identified. This reaction — provided the attempts of the authors for the simpler production of fluoromethanol are successfully concluded — creates the possibility of the practical utilization of fluoromethylation.

LITERATURE

1. *Litterscheid:* Ann. **316,** 171; ibidem **334,** 1.
Coops: Rec. Trav. Chim. **20,** 267 (1901).
2. *Nesmeianov* and *Kahn:* Ber. **67,** 370 (1934).
3. *Oláh* and *Pavláth:* Acta Chim. Hung. **3,** 191 (1953).
4. *Oláh* and *Pavláth:* Acta Chim. Hung. **3,** 199 (1953).
5. *Schiemann:* Die organischen Fluorverbindungen (Steinkopff Darmstadt), 1951, p. 132—133.

ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. III. ПОЛУЧЕНИЕ ФТОР-МЕТАНОЛА

Г. Олах и А. Павлат

(Институт органической химии Политехнического университета, Будапешт.)

Поступило: 13. X. 1952

Р е з ю м е

Восстановлением этилового эфира фтормуравьиной кислоты, произведенным при помощи литий-алюминий-гидрида, удалось нам получить первое известное галогенированное производное метанола — фторметанол. Получение данного соединения удалось обеспечить также и другим путем, независимо от указанного метода, исходя из формилфторида. Эта реакция подтвердила наше предположение насчет объяснения реакционной способности фторидов кислот, согласно чему реакция объясняется повышенной реакционной способностью карбониля, и не касается стабильности связи C—F. Для дальнейшего подтверждения получения фтор-метанола произведена его конденсация с абсолютным бензолом и безусловная идентификация полученного бензилфторида. Эта реакция — в случае успешности опытов по более простому получению фтор-метанола — предоставит возможность для практического использования фтор-метилирования.

DARSTELLUNG ORGANISCHER FLUORVERBINDUNGEN III. ÜBER DIE DARSTELLUNG VON FLUORMETHANOL

GY. OLÁH und A. PAVLÁTH

(Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 13. Oktober 1952

ZUSAMMENFASSUNG

Im Wege der Reduktion des Aethylesters der Fluorameisensäure mittels Lithiumaluminiumhydrid gelang es den Verfassern, als ersten bekannten halogensubstituierten Methanolabkömmling, das Fluormethanol darzustellen. Die Darstellung dieser Verbindung konnte hiervon unabhängig, auch auf anderem Wege, vom Formylfluorid ausgehend, verifiziert werden. Die an erster Stelle genannte Reaktion ist zugleich ein Beweis für die Richtigkeit der von den Verfassern verfochtenen Hypothese, wonach die Reaktionsfähigkeit der Säurefluoride durch die erhöhte Reaktionsfähigkeit des Karbonyls zu erklären ist, wobei die Stabilität der C—F-Bindung unberührt bleibt. Zwecks weiteren Nachweises der Identität des dargestellten Fluormethanols haben die Verfasser die Verbindung mit absolutem Benzol kondensiert und das hierbei entstanden Benzylfluorid in jeden Zweifel ausschliessender Weise identifiziert. Falls die jetzt im Gange befindlichen, auf die Vereinfachung der Herstellung von Fluormethanol gerichteten Versuche der Verfasser erfolgreich sein werden, so wird die in Rede stehende Reaktion einen praktisch gangbaren Weg zur Fluormethylierung eröffnen.

György *Oláh*, Budapest, XI., Gellért-tér 4.

CONVERSION OF NATURAL GASES CONTAINING CARBON DIOXIDE INTO SYNTHESIS GAS

J. VARGA and V. HESP

(Institute of Chemical Technology, Technical University, Budapest)

Received October 22, 1952

Several occurrences of natural gases containing 60 to 70 per cent carbon dioxide are known in Hungary. Proposals for their utilisation include also the noteworthy plan to convert them into a carbon monoxide hydrogen gas mixture. In the gas produced of this initial material the $CO : H_2$ ratio exceeds that of the usual synthesis gases. It is doubtlessly an advantage of this process that carbon dioxide need not previously be removed from the natural gas, not even partially and that it is more economical, as no steam is required. It has, however, the disadvantage of requiring structural materials (tube reactors) alloyed with high percentages of chromium and nickel, owing to the high reaction temperature applied (900° C).

Earlier, water gas was the predominant source of carbon monoxide hydrogen gas mixtures, later natural or industrial gases containing methane or its homologues. From such gases, in the second decade of this century, hydrogen containing carbon monoxide was produced by treatment with steam over nickel catalysts according to the following equation :

$$CH_4 + H_2O = CO + 3\ H_2$$

Later, »synthesis gas« was made by partial oxidation of methane :

$$CH_4 + O = CO + 2\ H_2$$

By the flame reaction process applying partial oxidation, one cubic meter of synthesis gas can be produced at a heat consumption of 200 cal. The oxygen requirement is the only disadvantage of the process.

The reaction of methane with carbon dioxide was less studied in science and practice than that of methane with steam. *J. Lang* was the first to state in 1888 [1] that at temperatures approximating 1000° C these gases react according to the equation

$$CH_4 + CO_2 = 2\ CO + 2\ H_2$$

Regarding the thermodynamics of the reaction *M. Mayer* and *V. Altmayer* [2], *F. Fischer* and *H. Tropsch* [3], *Klyukvin* and *Klyukvina* [4], *K.*

Peters and *A. Pranschke* [5], *Fr. Fischer* and *H. Pichler* [6], *Ch. O. Hawk*, *P. L. Golden*, *H. H. Storch*, *A. C. Fieldner* [7], *J. Schmidt* and *B. Neumann* [8], *H. H. Storch* and *P. L. Golden* [9] published papers containing mainly computation results.

No reference has been found in literature to synthesis gas being anywhere produced on a commercial scale from methane and carbon dioxide, obviously because significant occurrences of natural gases rich in carbon dioxide are rather rare. Only two authors mention it in their books on the manufacture of synthesis gases that at the methane-steam conversion carbon dioxide can be added to the steam [10]. It was stated by *St. Landa* that carbon dioxide should be added to the mixture methane-steam [11] when a synthesis gas of a $H_2 : CO$ ratio 2 : 1 instead of 3 : 1 is to be produced by the steam conversion of methane.

When computing the equilibria of the methane-carbon dioxide and methane steam reactions, the above mentioned investigators directed their attention exclusively to the principal reaction, leaving unheeded the influence of side reactions upon the equilibrium. Consequently, the calculated values of gas composition never agreed — not even in the case of equilibrium — with the actual values as established by means of gas analyses.

R. E. Reitmeier, *K. Atwood*, *H. A. Benneth* and *H. M. Baugh* [12], calculated simultaneous equilibria of reactions yielding carbon as functions of temperature and composition of gas mixture or gas-steam mixture, respectively, but failed to publish the data of equilibrium concentrations.

For these reasons the present study was started with the calculation of equilibrium gas concentrations of the methane-carbon dioxide reaction concerning all components. The calculation was made at various temperatures on the basis of free energy (enthalpy) data known from literature. The gas produced in the previously described reaction consisted of five components : CH_4, CO_2 CO, H_2 and H_2O which represent possibilities for the following reactions :

$$CH_4 + CO_2 = 2\ CO + 2\ H_2 \quad (1)$$

$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O \quad (2)$$

$$CH_4 + H_2O = CO + 3\ H_2 \quad (3)$$

$$CH_4 + 2\ H_2O = CO_2 + 4\ H_2 \quad (4)$$

$$CH_4 = C + 2\ H_2 \quad (5)$$

$$C + H_2O = CO + H_2 \quad (6)$$

$$2\ CO = CO_2 + C \quad (7)$$

$$CO_2 = CO + 0{,}5\ O_2 \quad (8)$$

$$H_2O = H_2 + 0{,}5\ O_2 \quad (9)$$

$$2\ CH_4 = C_2H_6 + H_2 \quad (10)$$

When calculating the simultaneous equilibrium, it is not necessary to consider all the reactions since some of the equilibrium constants are very low

and therefore these reactions may be neglected, whereas others are not independent of each other and so can be eliminated.

The equilibrium constants of reactions (8), (9) and (10) are so very small that these reactions can be neglected altogether. The addition of reactions (5) and (6) yields reaction (3), allowing the first two to be eliminated. Reactions (3) and (4) result from the combination of reactions (1) and (2), and can therefore also be neglected. Conclusively, only the simultaneous equilibrium of reactions (1) and (2) is to be computed. The values of the equilibrium constants of these two reactions at various temperatures were taken from the paper of *Reitmeier* and associates (12) and verified by calculations based upon *F. D. Rossini*'s (13) data on free enthalpy (found as free energy in earlier literature, $\Delta G = -RT \ln K$). Table 1 shows the values of equilibrium constants.

TABLE 1

Temperature function of equilibrium constants of reactions (1) and (2)

C°	F°	K°	K_1	$\frac{1}{K_2}$
427	800	700	$2{,}945 \cdot 10^{+5}$	9,031
482	900	755	$7{,}732 \cdot 10^{+4}$	5,610
538	1000	811	$1{,}307 \cdot 10^{+2}$	3,749
593	1100	866	0,1545	2,653
649	1200	922	1,362	1,966
704	1300	977	9,429	1,512
760	1400	1033	$0{,}5727 \cdot 10^{+2}$	1,202
816	1500	1089	$2{,}471 \cdot 10^{+2}$	0,9813
871	1600	1144	$9{,}968 \cdot 10^{+2}$	0,8192
927	1700	1200	$3{,}536 \cdot 10^{+3}$	0,6970
982	1800	1255	$1{,}119 \cdot 10^{+4}$	0,6036

In further calculations a gas mixture of 2 moles carbon dioxide and 1 mole methane was selected as initial material, corresponding in composition to certain Hungarian natural gases. If, in this blend, x denotes the number of methane molecules converted according to reaction (1) and y the number of carbon dioxide molecules converted according to reaction (2), then the number of product molecules and unconverted gases, respectively, will be as follows :

$$\begin{array}{cccccc} CH_4 & + & CO_2 & = & 2\,CO + 2\,H_2 & (1) \\ 1-x & & 2-x-y & & 2x+y \quad 2x-y & \end{array}$$

$$\begin{array}{cccccc} CO_2 & + & H_2 & = & CO + H_2O & (2) \\ 2-x-y & & 2x-y & & 2x+y \quad y & \end{array}$$

The number of total molecules of the wet gas produced is :

$$\begin{aligned} CO_2 &= 2-x-y \text{ moles} \\ CH_4 &= 1-x \quad \text{«} \\ CO &= 2x+y \quad \text{«} \\ H_2O &= y \quad \text{«} \\ H_2 &= 2x-y \quad \text{«} \\ \hline \text{Total } & 3+2x \text{ moles.} \end{aligned}$$

The equilibrium composition of the product can be calculated by means of following equations of equilibrium constants :

$$K_1 = \frac{(2x+y)^2 \cdot (2x-y)^2}{(1-x) \cdot (2-x-y)} \cdot \left[\frac{1}{3+2x}\right]^2$$

$$K_2 = \frac{(2x+y) \cdot y}{(2-x-y) \cdot (2x-y)}$$

This system of equations has been solved partly by graphical, partly by »trial and error« method. The pairs of corresponding x—y values have been computed at various temperatures and from them, the composition of the product was determined. Thus f. i. Table 2 indicates the values of x and y at 538° C (1000° F).

TABLE 2

Corresponding values of x and y at 538° C

x	y_2	y_1
0,0		0,633
0,3	0,20002	$0{,}779 < y_1 < 0{,}780$
0,33	0,2033	$0{,}93 < y_1 < 0{,}94$
0,335		0,1776
0,337	0,2067	
0,339		0,2203
0,34	0,2068	$0{,}231 < y_1 < 0{,}232$
0,35	0,2283	
0,4	0,21379	
0,5		$0{,}861 < y_1 < 0{,}862$
0,6		$1{,}248 < y_1 < 1{,}249$

Since neither of the above pairs completely satisfies the system of equations, the right value has been determined graphically as shown in Fig. 1. On

the basis of this curve the following values of x and y may be obtained at 538° :

$x_{1,2} = 0{,}3369$ $y_{1,2} = 0{,}2064$

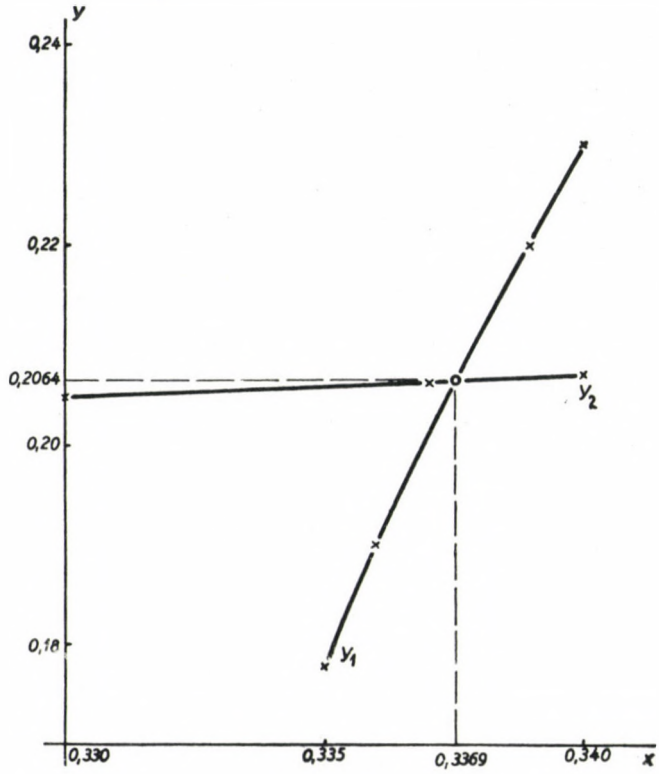


Fig. 1. 538° C

Further values satisfying the two equations were also calculated for other temperatures as shown in Table 3.

TABLE 3

x and y values at various temperatures

C°	F°		
927	1700	x=0,9997	y=0,471
871	1600	x=0,9997	y=0,4388
760	1400	x=0,9958	y=0,3660
649	1200	x=0,8877	y=0,2963
538	1000	x=0,3369	y=0,2064
427	800	x=0,0836	y=0,0762

The number of moles in the dry product gas is $3+2x—y$, hence the composition of the product:

$$CH_4 = \frac{1-x}{3+2x-y} \cdot 100\%$$

$$CO = \frac{2x+y}{3+2x-y} \cdot 100\%$$

$$H_2 = \frac{2x-y}{3+2x-y} \cdot 100\%$$

$$CO_2 = \frac{2-x-y}{3+2x-y} \cdot 100\%$$

Table 4 summarizes the composition of dry product gas calculated in per cents by volume at various temperatures.

TABLE 4

Changes in composition of product as function of temperature

Temperature of reaction		Composition of product per cents by volume			
°C	°F	CH_4	CO	H_2	CO_2
927	1700	0,0002	54,56	33,75	11,69
871	1600	0,0006	53,47	34,22	12,31
760	1400	0,09	50,96	35,14	13,80
649	1200	2,51	46,26	33,02	18,22
538	1000	19,13	25,39	13,48	42,00
427	800	29,55	7,85	2,94	59,66

The change with increasing temperature in methane conversion and in composition of gas products is indicated in Figures 2—5. Both curves of Fig. 2 were obtained by calculating only with the principal reactions. Fig. 3 shows the change of conversion corresponding to simultaneous equilibrium. Figures 4 and 5 were plotted of data calculated from values of equilibrium conversion.

From these figures it can be established that in case of equilibrium, at temperatures above 750° C, the methane content decreases to zero, the sum of carbon dioxide and hydrogen ranges about 85 per cent, and the content of unconverted carbon dioxide approximately 15 per cent.

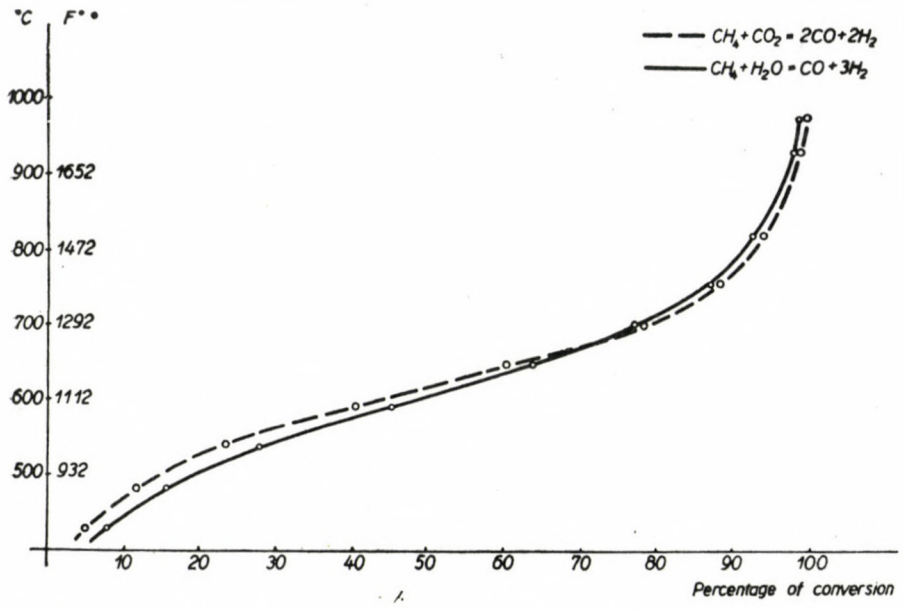


Fig. 2. Equilibrium conversion of methane with carbon dioxide and steam

..... $CH_4 + CO_2 = 2\ CO_2 + 2H_2$
——— $CH_4 + H_2O = CO + 3\ H_2$

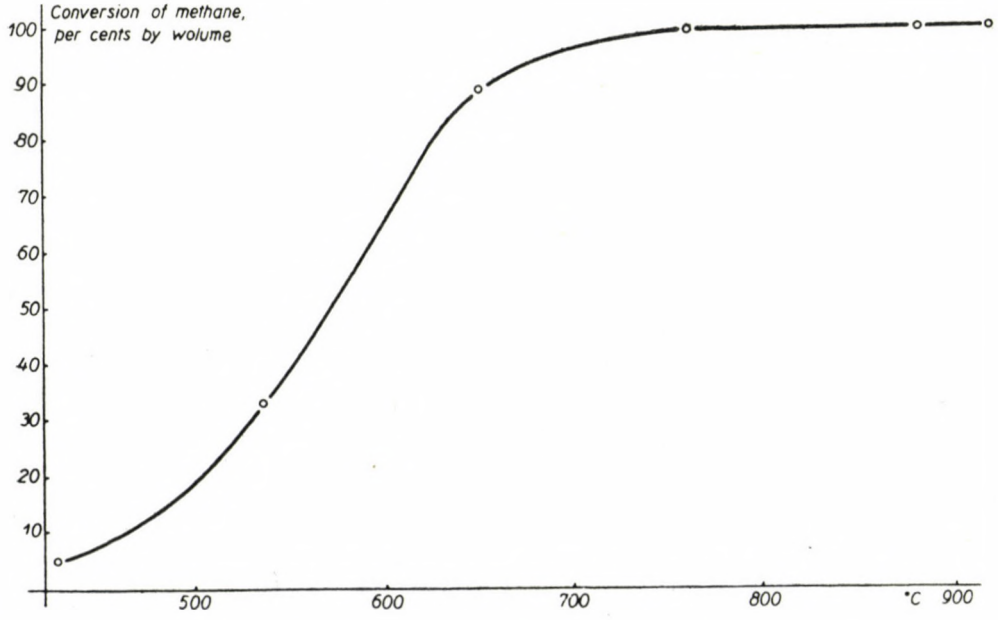


Fig. 3. Calculated equilibrium conversion of the methane-carbon dioxide reaction. Initial gas : methane 33.3 per cent, carbon dioxide 66.6 per cent

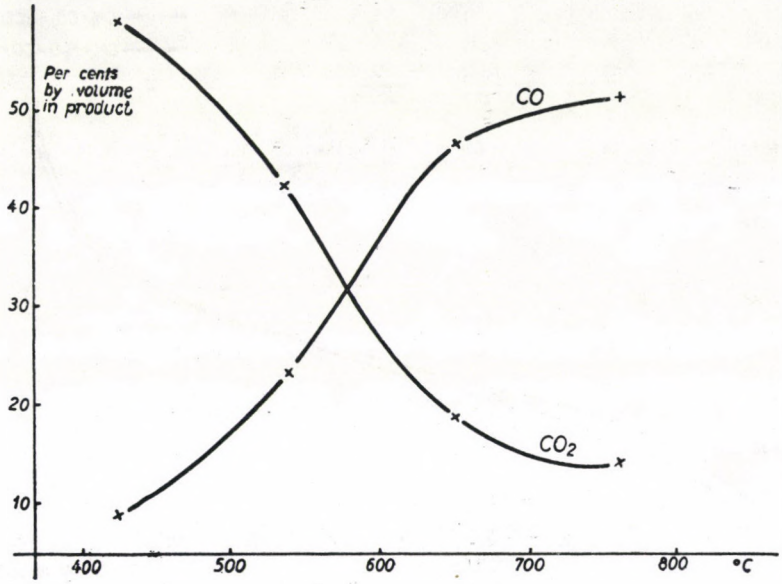


Fig. 4. Carbon monoxide and carbon dioxide in the gas product.
Initial gas: methane 33,3 per cent, carbon dioxide 66,6 per cent

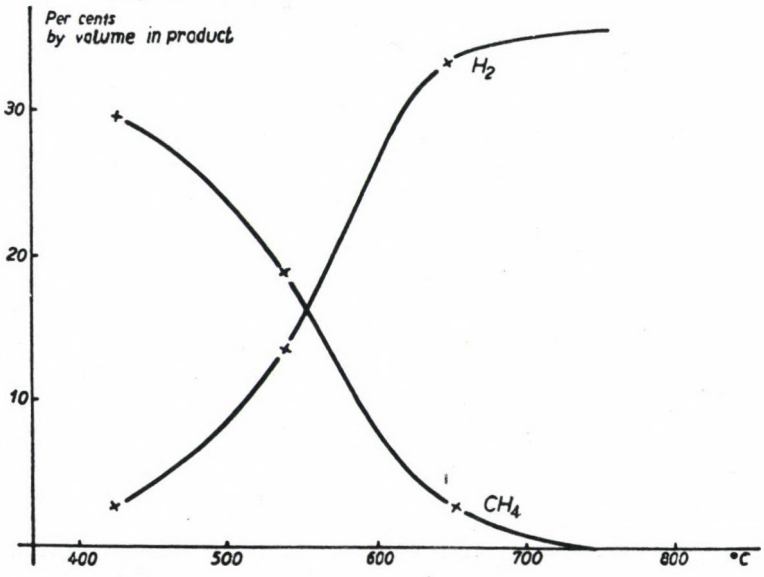


Fig. 5. Methane and hydrogen in the gas product.
Initial gas: methane 33,3 per cent, carbon dioxide 66,6 per cent

EXPERIMENTAL

Raw materials. As methane source, the natural gas of Hajduszoboszló was used during the investigations since it was proved by low temperature distillation that it does not contain homologues of methane. Its nitrogen content ranged from 0,6 to 2,0 per cent, and contained 4,8 to 5,1 per cent carbon dioxide. (The natural gas of the Transdanubian oil fields was not suitable for our purposes, on account of containing only about 90 per cent methane.) Commercial carbon dioxide was mixed to the methane which had a purity of 99,8 per cent. The composition of the initial and product gases was investigated by the conventional Orsat method. Hydrogen content was established with metallic palladium, whereas methane was oxidized on cupric oxide.

Apparatus. A quartz tube of 70 cm length and 2 cm inside diameter placed into an electric furnace served as reactor. The temperature of the first third and of the other part of the furnace could independently be regulated. The gas was preheated to 500° C in the first third of the reactor then passed over the catalyst placed in the middle zone. The reaction temperature was always measured in the centre of the catalyst mass, lower temperatures with an iron-constantan

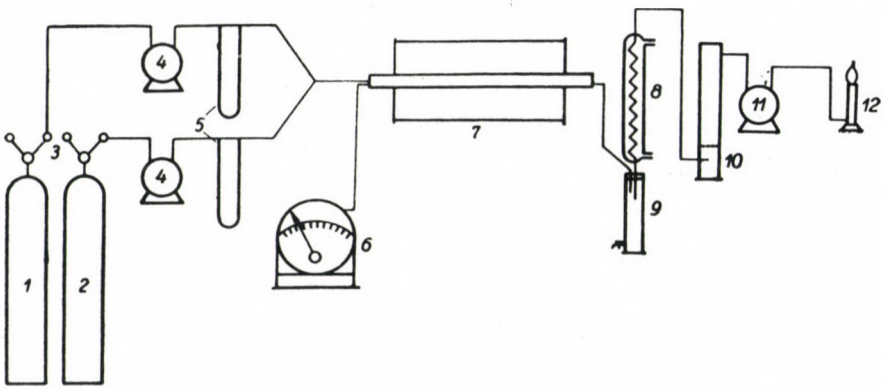


Fig. 6. 1=carbon dioxide cylinder, 2=methane cylinder, 3=pressure reducing valve, 4=gas meter, 5=meter of gas flow rate, 6=pyrometer, 7=reactor, 8=condenser, 9=separator, 10=drying column, 11=gas meter, 12=gas burner

thermocouple, higher temperatures with one of nickel-nickelchromium. The gas was taken from steel cylinders equipped with pressure reducing valves and measured with dry gas meters ranging up to 2 cubic metres per hour, with an accuracy of 0,1 liter (Fig. 6). The pressure of inlet gases was controlled by mercury manometers. Exit gases were introduced in a condenser, then were passed to a burner through a cooler and drying column filled with silica gel.

Catalysts. Catalyst preparations were made by several methods, but all contained metallic nickel as active substance. A solution of nickel nitrate was absorbed by crudely disintegrated chips of chamotte, perlite and silica gel as carrier. These supporters could take up only 1—2 per cent nickel, and therefore proved to be ineffective.

Higher amounts of nickel on porous carriers (predominantly on aluminum oxide) were found to promote the reaction considerably. This type of carrier was prepared by drying and lumping a precipitate of aluminum hydroxide and was treated with a solution of nickel nitrate. The cubes of 4—5 mm were then dried, ignited and reduced in a stream of hydrogen.

Another group of catalysts was prepared by the co-precipitation of aluminum or magnesium and nickel hydroxides from the solution of the nitrates. This precipitate was filtered, washed, dried and reduced for 5 hours at 550° C in hydrogen. Certain catalysts were produced by precipitating the hydroxides of carrier and active substance separately, and by mixing them subse-

quently. In some cases promoters (as cerium nitrate) were mixed to the hydroxides. Some catalysts were pelleted with little amounts of graphite powder.

To compare the activity of various preparations, experiments were made under identical conditions. Of the numerous catalysts prepared, only three (indicated by Table 5) were selected for the tests to be described later.

TABLE 5

Composition of catalysts employed

Catalyst type	Composition		
A	Nickel 20%	Aluminum oxide 77%	Portland cement 3%
B	Nickel 20%	Aluminum oxide 79%	Ceric nitrate 1%
C	Nickel oxide 25%	Magnesium oxide 14%	Portland cement 28%
			Kaolin 33%

For the conversion of gas mixtures, having a $CO_2 : CH_4$ ratio 2 : 1, catalyst *A* proved most suitable. At a temperature of 850° C this catalyst gave the highest yield of $CO+H_2$; more than 90 per cent, referred to product free of carbon dioxide. When no Portland cement was added, the activity of catalyst *A* showed a rather slight decrease. Catalyst *B* (containing ceric nitrate) gave at 850° C only 77,1 per cent $CO+H_2$, referred to product gas free of carbon dioxide.

Comparative examinations confirmed that the method of preparation significantly influences the activity of catalysts of identical composition.

Effect of temperature. The effect of increasing temperatures has been investigated in the presence of catalyst *A* at 600, 750 and 850° C at a space velocity of 600 1/1/hr. The composition of product gases is shown in Table 6.

TABLE 6

Effect of increasing temperatures on the conversion of methane by carbon dioxide ($2 : 1 = CO_2 : CH_4$) *at a space velocity of* 600 1/1/*hr., in the presence of catalyst A*

Temperature °C	Composition of product per cents by volume					
	CO_2	CO	H_2	CH_4+N_2	$CO+H_2$	$\frac{CO+H_2}{100-CO_2}$
600	32,0	28,4	24,4	15,2	52,8	77,5
750	16,4	45,2	30,8	7,6	76.0	91,0
850	12,4	48,8	32,8	6,0	81,6	93,1

The data of Table 6 indicate that — as could be expected — the yield of carbon monoxide and hydrogen increases with the temperature, whereas the content of methane and carbon dioxide gradually decreases in the product. The amount of unconverted methane includes the nitrogen in process material.

The same investigations were carried out in the presence of catalyst *B*. Changes in the composition of the gas products are indicated in Table 7.

TABLE 7

Effect of temperature on the conversion of methane by carbon dioxide ($CO_2 : CH_4 = 2 : 1$) at a space velocity of 600 1/1/hr., in the presence of catalyst B

Temperature °C	Composition of product per cents by volume					
	CO_2	CO	H_2	CH_4+N_2	$CO+H_2$	$\frac{CO+H_2}{100-CO_2}$
600	42,8	21,2	17,6	18,4	38,8	67,8
700	30,8	29,0	23,4	16,8	52,4	75,6
750	24,0	30,4	27,8	17,8	58,2	76,8
850	18,0	32.8	30,4	18,8	63,2	77,1

These data confirm that catalyst *B* is inferior to catalyst *A* as regards promoting the reaction, because the amount of $CO+H_2$ produced is less at the same temperature. The amount of unconverted methane was consequently greater than in case of catalyst *A*. However, the $H_2 : CO$ ratio was higher with catalyst *B* than in the presence of catalyst *A*.

Effect of space velocity. The effect of space velocity was examined in the presence of catalyst *C* at 850° C (Table 8)

TABLE 8

Effect of space velocity on the conversion of methane by carbon dioxide ($CO_2 : CH_4 = 2 : 1$) in the presence of catalyst C at 850° C

Space velocity 1/1/hr. 20° C 1 atm.	Composition of product per cents by volume					
	CO_2	CO	H_2	CH_4+N_2	$CO+H_2$	$\frac{CO+H_2}{100-CO_2}$
340	12,4	47,2	30,4	10,0	77,6	88,7
580	10,0	48,0	32,8	9,2	80,8	89,9
720	11,6	48,0	32,0	8,4	80,0	90,4
840	15,6	43,6	30,8	10,0	74,4	88,4
1200	22,0	40,8	26,4	10,8	67,2	86,3

Comparison of product composition with that obtained in the presence of catalyst *A* at 850° C indicates that the latter was more effective, because at a space velocity of 600 1/1/hr. the product gas contained less unconverted methane than in case of catalyst *C* at space velocities of 580 and 720 1/1/hr. At 850° C both catalyst *A* and *C*, respectively, produce a $CO+H_2$ mixture containing approximately 60 per cent carbon monoxide, whereas catalyst *B* gives under the same conditions a mixture with only 52 per cent carbon monoxide, referred in each case to product gas free of carbon dioxide and methane.

Raising the space velocity from 580 1/1/hr. to approximately the double of this value, the gas product contained high percentages of unconverted carbon dioxide and methane.

SUMMARY

The possibilities of producing synthesis gas from natural gases containing 60—70 per cent carbon dioxide have been investigated by the authors with regard to the commercial utilization of such gases. The experiments were made with gases having a $CO_2 : CH_4$ ratio of 2 : 1

in the presence of nickel-containing catalysts, and at temperatures between 600 and 850° C. On the basis of equilibrium constants known from literature, the product compositions were calculated as functions of temperature corresponding to the simultaneous equilibrium of reactions

$$CH_4 + CO_2 = 2\ CO + 2\ H_2 \qquad CO_2 + H_2 = CO + H_2O$$

It was found that at 850° C the equilibrium composition has satisfactorily been approached. At this temperature the theoretical composition of gas free of carbon dioxide (actual carbon dioxide content: 12,31 per cent) is 100 per cent $CO+H_2$ (which means a complete conversion of the original methane content), with a carbon monoxide content of 60,9 percent. The experimental values were: 93,1 per cent $CO+H_2$ and 59,8 per cent carbon monoxide. The yield of unconverted methane and nitrogen was 6,9 per cent at 850° C in the gas free of carbon dioxide.

Of the numerous catalysts tested the one containing 20 per cent metallic nickel, 77 per cent alumina and 3 per cent Portland cement was found to be the most effective. Ultimately, during the investigations it has been proved that natural gases containing approximately 66 per cent carbon dioxide can satisfactorily be converted into hydrogen-carbon monoxide gas mixtures, without the application of steam, in the presence of nickel catalyst at 850° C and at a space velocity of 600 1/1/hr. The purity of the synthesis gas produced was 90—93 per cent. It contained 60 per cent carbon monoxide, referred to gas free of carbon dioxide. The carbon dioxide to be removed amounted to 11,0—12,5 per cent of the crude synthesis gas.

LITERATURE

1. *J. Lang:* Z. Phys. Chem. **2,** 161 (1888); Chem. Soc. Abs. **54,** 1029 (1888).
2. *M. Mayer, V. Altmayer:* J. Gasbel. **52,** 326 (1909).
3. *F. Fischer* and *H. Tropsch:* Brennstoff-Chemie **9,** 39 (1928).
4. *Klyukvin, Klyukvina:* J. Chem. Ind. Russia **7,** 743 (1930); Пиродние Газой (Pirodnie Gazoi) **2,** 91 (1931).
5. *F. Fischer* and *H. Pichler:* Brennstoff-Chemie **12,** 365 (1931).
6. *K. Peters, Pranschke A.:* Brennstoff-Chemie **11,** 473 (1930).
7. *Ch. O. Hawk, P. L. Golden, H. H. Storch, A. C. Fieldner:* Ind. and Eng. Chem. **24,** 23 (1932).
8. *J. Schmidt, B. Neumann:* Z. f. Elektrochemie **38,** 925 (1932); C. A. **27,** 1260 (1933).
9. *H. H. Storch, P. L. Golden:* Ind. and Eng. Chem. **25,** 768 (1933).
10. *W. Krönig:* Katalytische Druckhydrierung von Kohlen, Teeren und Mineralölen. Berlin 1950. p. 181.
11. *St. Landa:* Palive a jejich pouziti. Praha 1951. p. 323.
12. *R. E. Reitmeier, K. Atwood, H. A. Benneth, H. M. Baugh:* Ind. and Eng. Chem. **40,** 620 (1948).
13. *F. D. Rossini:* J. Research Natl. Bur. Standards **34,** 143 (1945).

ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА, СОДЕРЖАЩЕГО ДВУОКИСЬ УГЛЕРОДА В СИНТЕЗНЫЙ ГАЗ

Й. Варга и В. Гешп

(Институт химической технологии, Политехнический университет, Будапешт.)

Поступило: 18. X. 1952.

Резюме

С учетом использования нескольких отечественных природных газов содержащих, **60—70%** двуокиси углерода авторы проверили состав продукционных газов полученных из газовой смеси, состоящей из двух объемных частей двуокиси углерода и одной объемной части метана, в присутствии никелевых катализаторов при температуре в **600—850°** С. Из известных в литературе постоянных равновесия, в зависимости от температуры высчитали состав продукционного газа, соответствующего комплексному равновесию ниже указанных, одновременно протекающих реакций:

$$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2 \text{ и } CO_2 + H_2 = CO + H_2O$$

и установили, что состав продукционного газа при реакционной температуре в 850° С, в присутствии никелевого катализатора, довольно хорошо соответствует высчитанному на основании равновесия реакции. При этой температуре в продукционном газе, считавшемся несодержащим двуокиси углерода (CO_2 = 12,31%), общее количество $CO + H_2$ равно 100% (значит, метан полностью израсходуется), содержание же окиси углерода равно 60,9% ; согласно рассчетным данным, сумма $CO + H_2$ равна 93,1%, а содержание окиси углерода — 59,8%. При 850° С количество непревратившегося метана и примеси азота в продукционном газе, считавшемся несодержащим двуокиси углерода, составляет 6,9%.

Из много численных проверенных катализаторов самым эффективным оказался катализатор, содержащий 20% металлического никеля, 77% окиси алюминия и 3% портланд-цемента.

Проведенные исследования в конечном счете подтверждают, что природные газы, содержащие примерно две трети части двуокиси углерода, в присутствии никелевого катализатора при температуре в 850° С, без прибавления водяного пара, с пространственной скоростью в 600 л/1 час, с практически удовлетворяющим КПД, с выходом в 90—93% могут быть превращены в синтезный газ, содержащий 60% окиси углерода и считавшийся несодержащим двуокиси углерода. Подлежащее устранению содержание двуокиси углерода составляет 11,0—12,5% от сырого синтезный газ.

UMWANDLUNG KOHLENDIOXYDHÄLTIGER ERDGASE IN SYNTHESEGAS

J. VARGA UND V. HESP

(Institut für Chemische Technologie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 18. October, 1952

ZUSAMMENFASSUNG

Zwecks Nutzbarmachung ungarischer Erdgase, die 60—70 v. H. Kohlendioxyd enthalten, untersuchten Verfasser die Zusammensetzung der Gasprodukte, welche aus einem zwei Raumteile Kohlendioxyd und einen Raumteil Methan enthaltenden Gasgemisch, in Gegenwart nickelhältiger Katalysatoren im Temperaturbereich von 600 bis 850° C entstehen. Aus den aus der Literatur bekannten, in Funktion der Temperatur variierenden Gleichgewichtskonstanten haben die Verfasser die Zusammensetzungen der resultierenden Gase, die dem komplexen Gleichgewichte der sich gleichzeitig abspielenden Reaktionen

$$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2 \text{ und } CO_2 + H_2 = CO + H_2O$$

entsprechen, berechnet und festgestellt, dass bei einer Reaktionstemperatur von 850° C in Gegenwart eines nickelhältigen Katalysators das entstandene Produkt in bezug auf Zusammensetzung dem dem berechneten Gleichgewicht entsprechenden Gasgemisch in zufriedenstellender Weise nahekommt. Bei dieser Temperatur beträgt in dem kohlendioxydfrei berechneten Gasprodukt (CO_2=12,31%) die Summe $CO+H_2$ volle 100% (d. h. dass das Methan vollkommen verbraucht wird) und der Gehalt an Kohlenmonoxyd : 60,9%. Demgegenüber ergab die Messung für die Summe $CO+H_2$: 93,1% und für den Gehalt an Kohlenmonoxyd : 59,8%. Bei 850° C beträgt in den kohlendioxydfrei berechneten Endgasen die Menge des unverändert gebliebenen Methans zuzüglich des als Verunreinigung anwesenden Stickstoffs : 6,9%.

Von zahlreichen untersuchten Katalysatoren zeigte sich ein Gemisch aus 20% metallischem Nickel, 77% Aluminiumoxyd und 3% Portlandzement am wirksamsten.

Im Endergebnis erweisen die Untersuchungen, dass die annähernd zu zweidrittel aus Kohlendioxyd bestehenden Erdgase in Gegenwart eines Nickelkatalysators, bei einer Temperatur von 850° C, ohne Zugabe von Wasserdampf, bei einer Raumgeschwindigkeit von 600 l/l/Stunde sich bei einem praktisch zufriedenstellenden Wirkungsgrad in ein kohlendioxydfrei berechnetes Synthesengas von 90—93%, 60% Kohlenmonoxyd enthaltend, umwandeln lassen. Der zu entfernende Kohlendioxydgehalt beträgt 11,0—12,5% des rohen Synthesengases.

Prof. Dr. József *Varga*, Budapest, XI. Gellért-tér 4.

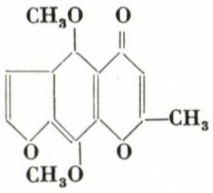
ÜBER DIE SYNTHESE VON NEUEN BIOLOGISCH WIRKSAMEN CHROMON-DERIVATEN

L. VARGHA und M. RADOS

(Forschungs-Institut für die Pharmazeutische Industrie, Budapest)

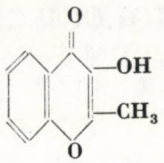
Eingegangen am 31. Oktober, 1952

Das Extrakt von Ammi Visnaga ist im Ägypten seit Jahrhunderten als Medikament bekannt. Neuerdings konnte man aus der Pflanze mehrere einheitliche Stoffe isolieren, von denen das Khellin in der Behandlung von Asthma Bronchiale, Keuchhusten und infolge seiner coronardilatatorischen Wirkung insbesondere von Angina Pectoris Verwendung gefunden hat. Das Khellin stellt nach den Untersuchungen von *Samaan* [1], bzw. *Spaeth* und *Gruber* [2] 2-Methyl-5,8-dimethoxy-6,7-furano-chromon (I) dar. Zu seiner Synthese haben *Clarke* und *Robertson* [3], *Baxter*, *Ramage* und *Timson* [4], bzw. *Murti* und *Seskadri* [5] mehrere Verfahren ausgearbeitet, welche jedoch zur Gewinnung von grösseren Mengen kaum in Frage kommen.

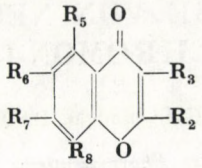


I

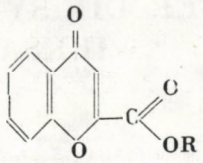
Nun haben vor kurzem *Schmutz* und Mitarbeiter [6] über die interessante Tatsache berichtet, dass einfache Chromon-Derivate, unter ihnen das von *Vargha* und Mitarbeitern [7] zuerst beschriebene 2-Methyl-3-oxychromon (**II**), an isoliertem Kaninchenherz grössenordnungmässig ähnliche, manche sogar höhere coronardilatatorische Wirkung ausfalten als Khellin selbst. Die Struktur dieser Chromone wird teilweise durch die allgemeinen Formeln **III** und **IV** ausgedrückt (R=H, oder Alkyl). Während das Chromon selbst völlig unwirksam ist, zeigt das 2-Methyl-chromon (**III**, $R_2=CH_3$, $R_3=R_5=R_6=R_7=R_8=H$) die gleiche, **II** sogar die zweifache Wirkungsstärke des Khellins. Überraschenderweise befinden sich die aktivsten Stoffe unter den Estern der Chromon-3-carbonsäure (**IV**). Zum Beispiel der Buthylester (**IV**, $R=n—C_4H_9$) wurde an Kaninchenherz fünfmal stärker gefunden als Khellin, während die Säure selbst (**IV**. R=H) völlig unwirksam ist. .



II



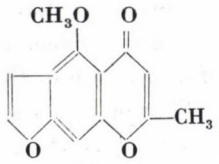
III



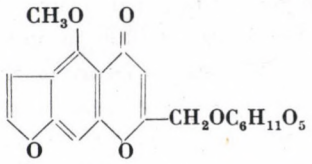
IV

Aus den erwähnten Chromon-Derivaten fehlt der Furan-Ring des Khellins, aber fehlen auch die 5,8-stellige Methoxyle Die Versuche von *Schmutz* und Mitarbeitern beweisen also erstens, dass der Furan-Ring zur Entwicklung einer coronardilatatorischen Aktivität überflüssig und zweitens, dass die Gegenwart der Methoxyle auch keine Vorbedingung zur Wirksamkeit ist.

Trotzdem wird die pharmakologische Rolle der Methoxyle aus diesen Untersuchungen nicht klar, weil die schweizerischen Forscher Methoxy-Derivate nicht geprüft haben. Andererseits gibt es natürliche Furano-chromon-Derivate, wie Visnagin (**V**) und Khellol-glycosid (**VI**), in denen in Gegensatz zum Khellin



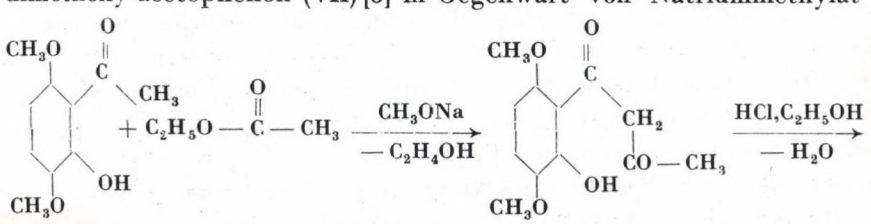
V



VI

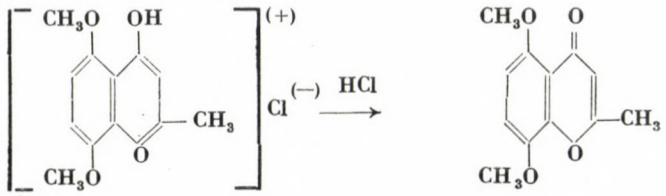
nur eine Methoxy-Gruppe vorhanden ist und die wesentlich schwächere coronardilatatorische Wirkung zeigen. Auf Grund dieser Tatsache wurde angenommen, dass die Einführung von Methoxyl-Gruppen in entsprechende Stellungen des Chromon-Ringsystems die pharmakologische Wirksamkeit eventuell steigern würde. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, haben wir das in der Literatur noch nicht beschriebene 2-Methyl-5,8-dimethoxy-chromon (**X**)* und das ebenfalls unbekannte 5,8-Dimethoxy-chromon-2-carbonsäure (**XIII**) bzw. dessen n-Butylester (**XIV**) hergestellt, da nach *Schmutz* und Mitarbeitern von den verschiedenen Estern die Buthylester sich als die wirksamsten erwiesen.

Zur Synthese des 2-Methyl-5,8-dimethoxy-chromons wurde das 2-Oxy-3,6-dimethoxy-acetophenon (**VII**) [8] in Gegenwart von Natriummethylat mit



VII VIII

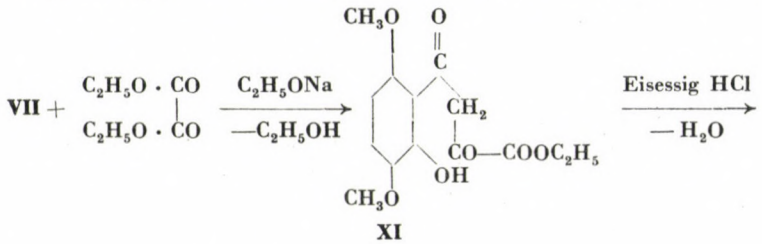
Anmerkung bei der Korrektur:* Es ist uns erst jetzt bekannt geworden, dass *G. Jongebreur* dieses Chromon-Derivat in einer für uns schwer zugänglicher Publikation erwähnt [Ph. Wkbld, **86, 661 (1951)], jedoch dessen Darstellung und Konstanten nicht angegeben hat



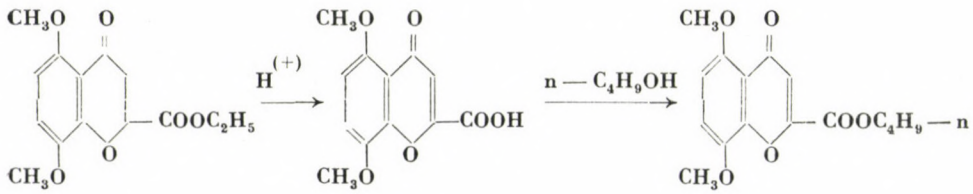
IX X

Äthylacetat kondensiert und das so entstandene kanariengelbe (2,5-Dimethoxy-6-oxy-benzoyl)-aceton (**VIII**) in siedender abs. alkoholischen Salzsäure zum Ring geschlossen. Es entstand ein gelbes unbeständiges Oxoniumsalz (**IX**), welches beim Stehen langsam, schneller in kochendem Dioxan, Salzsäure verliert und in das farblose 2-Methyl-5,8-dimethoxy-chromon (**X**) übergeht. Die Konstitution von **X** folgt aus seiner Synthese, Analyse und aus der Analyse seines leicht herstellbaren Oxims.

Die Synthese der 5,8-Dimethoxy-chromon-2-carbonsäure (**XIII**) geschah auf ähnlichem Wege. Das 2-Oxy-3,6-dimethoxy-acetophenon (**VII**) wurde diesmal mit Oxalsäure-diäthylester kondensiert und der entstandene (2-Oxy-3,6-dimethoxy-benzoyl)-brenztraubensäureester (**XI**) mit Chlorwasserstoff in



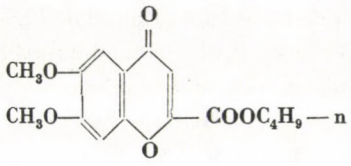
XI



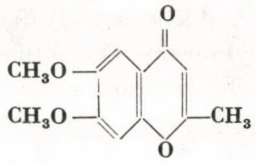
XII XIII XIV

Eisessig in den Äthylester der 5,8-Dimethoxy-chromon-2-carbonsäure (**XII**) übergeführt. Der Äthylester lieferte nach Hydrosyle mit verd. Schwefelsäure die Carbonsäure **XIII**, aus der durch Esterifizieren mit n-Butanol das gewünschte n-Butylester (**XIV**) entstand. Aus diesen Carbonsäure-Derivaten konnten wir die Bildung von Oxoniumsalzen infolge ihrer geringerer Basizität nicht beobachten, auch die Oximbildung mit Hydroxylamin blieb aus, darauf hinweisend, dass die Mesomerie in diesen Carbonsäure-Derivaten mehr nach die polare Formel verschoben wäre, als im entsprechenden Methyl-Derivat **X**.

Ausser den erwähnten Chromon-Derivaten haben wir noch, ausgehend von der bekannten 6,7-Dimethoxy-chromon-2-carbonsäure [9], dessen Buthylester (**XV**) und das von *Robertson* und Mitarbeitern [10] schon beschriebene 2-Methyl-6,7-dimethoxy-chromon (**XVI**) hergestellt, um zu prüfen, wie die Stellung der Methoxyle die pharmakologische Aktivität beeinflusst, mit besonderer Rücksicht darauf, dass die o-ständige Methoxyle eventuell papaverinähnliche Wirksamkeit hervorrufen.



XV



XVI

Zur pharmakologischen Auswertung wurden die zu prüfenden Substanzen in wässrig-alkoholischen tween-80 (Sorbitan-monooleat-polyoxymethylen-äther) gelöst, dann isoliertes Kaninchen-, Katzen-, oder Hundeherz mit der Lösung durchströmt und die Strömungsgeschwindigkeit gemessen. Die Ergebnisse, mindestens in der durch Formel **III** bezeichneten Reihe, haben die Richtigkeit unserer Annahme in Bezug auf die Rolle der Methoxyl-Gruppen bestätigt. Nämlich, während das 2-Methyl-chromon—in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der schweizerischen Forscher—die gleiche coronardilatatorische Wirkung hat, wie Kehellin, das von uns hergestellte, 5,8-Dimethoxy-2-methyl-chromon (**X**) übertraf es um das 5—6-fache. Dagegen scheinen in der Carbonsäure-Reihe (**IV**) die Methoxyle auf die Wirkungstärke keinen wesentlichen Einfluss zu haben. Der 5,8-Dimethoxy-chromon-2-carbonsäure-n-buthylester (**XIV**) zeigte nämlich ungefähr dieselbe Wirkungstärke, wie das methoxylfreie Analog (**IV**, R=n—C_4H_9) und **X**. Auch die 6,7-Dimethoxy-chromon-Derivate (**XV, XVI**) erwiesen sich fast gleich so wirksam, wie die 5,8-Dimethoxy-Derivate (**X, XIV**) und **IV** (R=n—C_4H_9), das heisst die Stellung der Methoxyle hat auf die pharmakologische Wirksamkeit keinen wesentlichen Einfluss. Aus den pharmakologischen Untersuchungen, über die an anderer Stelle ausführlicher berichtet wird, stellte sich noch heraus, dass die spasmolytische Wirkung der von uns geprüften einfachen Chromon-Derivaten selektiver ist, als die des Khellins. Sie erstreckt sich nämlich hauptsächlich auf die Coronargefässe, viel weniger auf die glatte Muskulatur und auch die blutdrucksenkende Wirkung ist kleiner.

Für die Ausführung der pharmakologischen Untersuchungen danken wir Herrn Dr. *László Gyermek* herzlichst.

EXPERIMENTELLER TEIL

(*2-Oxy*-3,6-*dimethoxy-benzoyl*)-*aceton* (**VIII**): Zu 4,6 g (0,2 Mol.) Natrium-Staub gibt man ein Gemisch von 6,4 g (0,2 Mol.) abs. Methanol, 150 ml abs. Äthylacetat und 11 g (0,05 Mol.) 2-Oxy-3,6-dimethoxy-acetophenon. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren auf dem Wasserbade 4 Stunden gekocht. Nach Abkühlen wird das ausgeschiedene Reaktionsprodukt abgesaugt, mit abs. Äthanol gewaschen, dann mit 100 ml 10%-iger Essigsäure unter Kühlung verrieben, nach 1-stündigem Stehen abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Äthanol umkrystallisiert. Die kanariengelbe wasserunlösliche Substanz schmilzt bei 112—114°. Ausbeute 65%.

$C_{12}H_{14}O_5$(238). Ber.: C, 60,5; H, 5,88%
Gef.: C, 60,83; H, 6,13%

2-Methyl-5,8-dimethoxy-chromon (**X**): Eine Lösung von 4,8 g (0,2 Mol.) (2-Oxy-3,6-dimethoxy-benzoyl)-aceton (**VIII**) in 50 ml abs. Äthanol wird auf dem Wasserbade mit 2 ml konz. Salzsäure 10 Minuten gekocht. Hierauf wird der Alkohol in vacuo abdestilliert, der Rückstand mit 100 ml abs. Äther behandelt, abgesaugt und in vacuo getrocknet. Ausbeute 4 g, F. p. unscharf 158—160°. Die gelbe Substanz ist ein labiles Oxonium-Salz, welches allmählich Salzsäure verliert und deshalb nicht in Analysenreinem Zustand zu gewinnen war. Zur Gewinnung von **X** wurde das rohe Oxonium-Salz (4 g) in 150 ml Dioxan 15 Minuten gekocht, in vacuo eingedampft. Den Rückstand krystallisierte man aus 50 ml Tetrachlorkohlenstoff mit Tierkohle um. Man erhält weisse Blättchen, löslich in Alkohol und Wasser. Ausbeute 3,5 g. F.: 129—130°.

$C_{12}H_{12}O_4$ (220). Ber.: C, 65,45; H, 5,45.
Gef.: C, 65,52; H, 5.47.

Oxim von **X**: Ein Gemisch von 0,33 g 2-Methyl-5,8-dimethoxy-chromon, 0,15 g (40% Überschuss) Hydroxylammoniumchlorid und 0,15 g wasserfreiem Natriumacetat wird in 12 ml Alkohol 4 Stunden lang gekocht. Nach Abkühlen wird die filtrierte Lösung in vacuo eingeengt und mit 10 ml Wasser versetzt. Die ausgeschiedene farblose Substanz wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus 40%-igem Alkohol umkrystallisiert. F.: 107—108,5°, Ausbeute 0,22 g.

$C_{12}H_3O_3N$ (235). Ber.: N, 5,95;
Gef.: N, 6,03.

(*2-Oxy-3,6—dimethoxy-benzoyl)-benztraubensäure-äthylester* (**XI**): Zu einer Natriumäthylat-Lösung aus 6,9 g (0,3 Mol.) Natrium und 200 ml abs. Alkohol gibt man 43,8 g (0,3 Mol.) Oxalsäre-diäthylester und 19,6 g (0,1 Mol.) 2-Oxy-3,6-dimethoxy-acetophenon in 100 ml abs. Alkohol. Die Lösung wird 4 Stunden lang gekocht, dann abgekühlt. Man saugt das ausgeschiedene Natriumsalz von **XI** ab, wäscht mit abs. Alkohol und abs. Äther. Hierauf wird das Produkt mit 150—200 ml 10%-iger Essigsäure verrieben, die gelbe Krystallmasse nach einer Stunde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, in Vacuum-exsicator über P_2O_5 getrocknet und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 25—27 g, F.: 85—87°.

$C_{14}H_{16}O_7$ (296). Ber.: C, 56,75, H, 5,4
Gef.: C, 56,77 H, 5,58.

5,8-Dimethoxy-chromon-2-carbonsäure-äthylester (**XII**): Eine Lösung von 29,6 g (0,1 Mol.) (2-Oxy-3,6-dimethoxy-benzoyl)-brenztraubensäure-äthylester (**XI**) in 150 ml Eisessig wird mit 8 ml konz. Salzsäure 35 Minuten gekocht. Nach Abkühlen wird die Lösung in 400 ml Wasser gegossen, die ausgeschiedene gelbe Substanz abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 27 g, 90% der Theorie. F.: 173—174°.

$C_{14}H_{14}O_6$ (278). Ber.: C, 60,4, H, 5,0.
Gef.: C, 60,5, H, 5,48.

5,8-Dimethoxy-chromon-2-carbonsäure (**XIII**): 27,8 g (0,1 Mol.) 5,8-Dimethoxy-chromon-2-carbonsäure-aethylester (**XIII**) werden in 150 ml Eisessig mit 200 ml 4n-Schwefelsäure 6 Stunden lang gekocht. Nach Abkühlen saugt man die gelbe Substanz ab, wäscht mit Wasser und krystallisiert nach Trocknen aus Eisessig um. Ausbeute 17,5 g (70%). Die Substanz ist wenig löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Wasser. F.: 230—231°. Sie gab mit Hydroxylamin in alkoholischer Lösung kein Oxim, die Säure konnte unverändert zurückgewonnen werden.

$C_{12}H_{10}O_6$ (250). Ber.: C, 57,6, H., 4,0.
Gef.: C, 57,86, H, 4,3.

5,8-Dimethoxy-chromon-2-carbonsäure-n-buthylester (**XIV**): 12,5 g (0,05 Mol.) 5,8-Dimethoxy-chromon-2-carbonsäure (**XIII**) werden in 250 ml n-Buthanol mit 20 g konz. Schwefelsäure 7 Stunden lang rückfiessend gekocht. Nach Abkühlen giesst man das Reaktionsgemisch zu 500 ml Wasser und neutralisiert mit Natriumbicarbonat. Hierauf wird die Flüssigkeit mit Aether dreimal ausgeschüttelt, die vereinigten Äther-Extrakte mit Natriumsulphat getrocknet und eingedampft. Den Rückstand krystallisiert man aus 60%-igem Methanol um. Ausbeute 60%. Die blassgelbe Substanz ist löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Mit Hydroxylamin in alkoholischer Lösung konnte kein Oxim gewonnen werden. F.: 95—96°.

$C_{16}H_{18}O_6$ (306). Ber.: C, 62,74, H, 5,88.
Gef.: C, 63,07, H, 5,95.

6,7-Dimethoxy-chromon-2-carbonsäure-buthylester (**XV**): 25 g 6,7-Dimethoxy-chromon-2-carbonsäure werden in 400 ml n-Buthanol mit 140 g konz. Schwefelsäure 8 Stunden lang rückfliessend gekocht. Nach Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit 500 ml Wasser versetzt, mit Natriumbicarbonat neutralisiert und mit Äther ausgeschüttelt. Die Äther-Lösung engte man nach Trocknen mit Natriumsulphat auf ca. 200 ml ein. Aus der eingeengten Äther-Lösung krystallisierten allmählich 18,5 g Buthylester in farblosen Nadeln aus. Die Substanz schmolz nach Umkrystallisieren aus 75%-igem Äthanol bei 131—132,5°.

$C_{16}H_{18}O_6$ (306). Ber.: C, 62,7, H, 5,88.
Gef.: C, 62,46, H, 6,10.

ZUSAMMENFASSUNG

Nach Untersuchungen von *Schmutz* und Mitarbeitern [6] zeigen gewisse einfache Chromon-Derivate **III, IV**; R=H oder Alkyl) die gleiche, manche sogar eine grössere coronardilatatorische Wirkung als Khellin (I) selbst. Aus diesen einfachen Chromon-Derivaten fehlen die Methoxyl-Gruppen des Khellins; um nun die pharmakologische Wirkung der Methoxyle zu prüfen, haben wir ausgehend von 2-Oxy-3,6-dimethoxy-acetophenon [8], (**VII**) die bisher unbekannten Verbindungen 2-Methyl-5,8-dimethoxy-chromon (**X**) und 5,8-Dimethoxy-chromon. 2-carbonsäure (**XIII**) bzw. dessen n-Butylester (**XIV**) über die Zwischenstufen **VIII, IX**, bzw **XII, XIII** dargestellt. **X** bildet mit Salzsäure ein labiles Oxonium-Salz, dagegen liefern **XI, XIII** und **XIV** weder Oxonium-Salze, noch Oxime. Ausser den erwähnten Verbindungen wurden noch der n-Butylester (**XV**) der bekannten 6,7-Dimethoxy-chromon-2-carbonsäure [9] und das schon beschriebene[10] 2-Methyl-6,7-dimethoxy-chromon (**XVI**) hergestellt und pharmakologisch geprüft. Die pharmakologischen Untersuchungen (ausgeführt am isolierten Kaninchen- und Katzenherz) haben die aktivierende Rolle der Methoxyle in der Reihe **III** bewiesen, denn **X** erwies sich 5—6-mal wirksamer als das methoxylfreie 2-Methyl-chromon und Khellin selbst. Dagegen wurde die Wirkungsstärke der Carbonsäureester (**IV**) durch die Methoxyle kaum beeinflust. Die Stellung der Methoxyle scheint nur eine kleine Rolle zu spielen, denn **XV** und **XVI**s erwiesen sich fast so aktiv wie **X** und **XIV**.

LITERATUR

1. *K. Samaan,*: Brit. J. Urol. **5**, 213 (1933).
2. *E. Spaeth*, und *W. Gruber,*: Ber. **71**, 106 (1938).
3. *J. R., Clarke, A. Robertson,*: J. Chem. Soc. **1949**. 302.
4. *R. A., Baxter, G. R., Ramage; Timson, J. A.*: J. Chem. Soc. **1949**, S. 30.
5. *V. V. Murti, S., T. R. Seskadri,*: Proc. Indian Acad. Sci. **30A**, 107 (1949).
6. *J., Schmutz, H., Lauener, R. Hirt, M. Sanz*: Helv. **34**, 767 (1951).
7. *L., Vargha, J., Ramonczai, J. Báthory*: J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2652 (1949).
8. *W., Baker, N. C. Brown, J. A. Scott,*: J. Chem. Soc. **1939**, 1922.
9. *G. G., Badcock, F. M., Dean, A., Robertson, W. B. Whalley*: J. Chem. Soc., **1950**, 907.
10. *G. H., Jones, J. B. D., Mackenzie, A., Robertson, W. B.*: *Whalley*, J. Chem. Soc. **1949**, 567.

СИНТЕЗ БИОЛОГИЧЕСКИ ЭФФЕКТИВНЫХ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХРОМОНА

Л. Варга и М. Радош

(Фармакологический исследовательский институт, Будапешт.)

Поступило: 31. X. 1952

Р е з ю м е

Согласно исследованиям Шмутца и его сотрудников (6), некоторые простые производные хромона (III, IV, $R = H$, или алкил) оказывают такой-же самый, или даже иногда более сильный эффект на расширение коронарных сосудов, как сам келлин 1. Эти простые производные хромона не содержат метоксильных групп келлина. С целью изучения фармакологического эффекта этих метоксилов, исходя из 2-окси-3,6-диметокси-ацетофенона VII (8), получены неизвестные до сих пор 2-метил-5,8-диметокси-хромон 2 и 5,8-диметокси-хромон-2-карбоновая кислота XIII, то есть *n*-бутиловый эфир последней XIV через промежуточные продукты VIII, IX, то есть XII, XIII. Соединение X с соляной кислотой образует лабильную оксониевую соль, напротив этому соединения XII, XIII и XIV не образуют ни оксониевых солей, ни оксимов. Кроме указанных соединений были еще получены и фармакологически проверены н-бутиловый эфир XV известного уже 6,7-диметокси-хромон-2-карбоновой кислоты (9) и описанный уже (10) 2-метил-6,7-диметокси-хромон XVI. Фармакологические исследования, проведенные на изолированных кроличьем и кошачьем сердцах, подтвердили активирующую роль метоксилов в серии соединений III, так как соединение X оказалось примерно в 5—6 раз эффективней, чем не содержащее метоксила соединение 2-метил-хромон, и даже чем келлин. Однако, на эффективность сложных эфиров карбоновой кислоты IV метоксилы почти что не оказывают никакого влияния. Положение метоксилов играет только подчиненную роль, так как соединения XV и XVI оказывали почти такой эффект, как соединения X и XIV.

SYNTHESIS OF BIOLOGICALLY ACTIVE NEW CHROMONE DERIVATIVES

L. VARGHA AND M. RADOS

(Research Institute of the Pharmaceutical Industry, Budapest)

Received: October 31, 1952

SUMMARY

The investigations of *Schmutz* and associates (6) proved that certain simple chromone derivatives (**III**, **IV**; R=H or alkyl) show coronardilatatory effects identical or sometimes superior to that of khellin **I**. The methoxyl groups of khellin are absent in these simple chromone derivatives. In order to study the pharmacological effects of methoxyls the thus far unknown 2-methyl-5,8-dimethoxy-chromone **X** and 5,8-dimethoxy-chromone-2-carbonic acid **XIII**, further the n-butylester **XIV** of **XIII** were synthesized, using 2-oxy-3,6-dimethoxy-acetopl enone **VII** as a starting material, through compounds **VIII**, **IX** and **XII**, **XIII**, respectively, as intermediates. Compound **X** forms a labile oxonium salt with hydrochloric acid whereas **XII**, **XIII** and **XIV** formed neither oxonium salts nor oximes. Besides the mentioned compounds also the n-butylester **XV** of the known 6,7-dimethoxy-chromone-2-carbonic acid (9) and 2-methyl-6,7-dimethoxy-chromone **XVI** described in literature (9)(10) were produced and examined pharmacologically. Pharmacological tests with isolated rabbit's and cat's heart confirmed the activating role of methoxyl groups in compounds of type **III** in that compound **X** proved 5—6-times stronger in biological effect than methoxylfree 2-methyl-chromone or khellin itself. The presence of methoxyls affected the biological activity of the esters of carbonic acid **IV** but slightly. The position of methoxyl groups seems to play an insignificant role since **XV** and **XVI** were almost as effective as **X** and **XIV**.

Prof. Dr. László *Vargha*, Budapest, XI. Otthon u. 10. I.

STANNOMETRISCHE BESTIMMUNG DES NITRATIONS

Z. G. SZABÓ, L. G. BARTHA und J. SIMON-FIALA

(Institut für Analytische und Anorganische Chemie der Universität Szeged)

Eingegangen am 9. Oktober 1952

Die Reduktion von Nitraten kann mit Eisen-II-Hydroxyd in Gegenwart von Silberionen sehr schnell und quantitativ ausgeführt werden. Diese Reduktion bietet dreierlei Möglichkeiten zur Bestimmung des Nitrations: durch die Messung des freigemachten Ammoniaks, durch die Zurücktitration des angewandten Eisen-II-Salzüberschusses und endlich durch die Bestimmung des gebildeten Ferri-Eisens.

Das erstgenannte, das Ammoniak-Verfahren kann statt mit Silber- auch mit Kupfer-II-Ionen katalysiert werden und weil das Mass des Überdestillierens der Lauge verschwindend klein ist, kann die Methode mit Vorteil statt der *Dewarda*'schen verwendet werden, insbesondere dann, wenn der Ammonium und Nitrat-Stickstoff gleichzeitig bestimmt werden muss [1].

Die Verfasser haben auch durch die permanganometrische Zurückmessung des zur Reduktion verwendeten Eisen-II-Salzüberschusses ein sehr präzises und schnelles Verfahren ausgearbeitet [2, 3].

Nach der Gleichung:

$$KNO_3 + 8\ Fe(OH)_2 + 6\ H_2O = NH_3 + 8\ Fe(OH)_3 + KOH$$

wird Nitrat von acht Molen Eisen-II-Hydroxyd reduziert. Dieses kleine Equivalenzverhältnis beweist die grosse Genauigkeit der Methode. Es hat auch die Bestimmung von sehr kleinen Nitratmengen ermöglicht [4].

Da das Eisen-III-Ion nach dem Verfahren des einen Autors und *E. Sugár* [5, 6] stannometrisch sehr bequem und genau bestimmt werden kann, lag der Gedanke nahe, die Messung der Nitrationen auf die Titration des gebildeten Eisens-III einzurichten.

Eine solche Ausführung hat mehrere Vorteile. Einerseits kann die Genauigkeit der Methode weiter gesteigert werden, da der Fehler des Abmessens der Eisen-II-Lösung nicht mehr in Rechnung kommt. Im Falle der permanganometrischen Methode verursacht eine 0,01 ml Differenz bei dem Pipettieren des Eisen-II-Salzes einen Titrationsfehler von 0,05 ml. (Man verwendet zur Reduktion 10 ml von der Eisen-II-Ammoniumsulfatlösung, welche etwa 50 ml von Permanganat verbraucht.) Diese Fehlermöglichkeit fällt bei der Titration

des Eisens-III aus, ferner kann auch aus folgenden Gründen die Dauer der Bestimmung durch das neue Verfahren stark verkürzt werden. Erstens genügt beim Ansäuern schon 20 ml 30%-ige Salzsäure statt 40 ml 30%-ige Schwefelsäure und da das Hinzufügen der Säure zu der siedenden Flüssigkeit tropfenweise erfolgen muss, kann dadurch eine nicht zu vernachlässigende Zeit erspart werden. Zweitens löst sich der Niederschlag sofort bei der Einleitung der Säure, während mit Schwefelsäure zur vollständigen Klärung der Flüssigkeit noch weiteres Sieden von etwa 3—4 Minuten nötig ist. Nach der Beendigung des Ansäuerns muss die Probe nicht gekühlt werden, da die stannometrische Titration des Eisens-III gerade bei 75—85° C erfolgt.

Man darf auch nicht ausser Acht lassen, dass die Bürettenverbrauche bei den Titrationen des Eisens-III bedeutend kleiner sind, als bei der permanganometrischen Methode. Bei diesem neuen Verfahren betragen die Blindversuche einige Zehntel ml von der 0,1 n Zinn-II-Chloridlösung, im Gegensatz zu den permanganometrischen Leerversuchen, wo etwa 48 ml Massflüssigkeit verbraucht wird.

Bei der permanganometrischen Methode war die obere Grenze des zubestimmenden Nitrats 20 mg, da die Reduktion einen ziemlich grossen Eisen-II-Salz-Überschuss benötigt, der dagegen nicht mehr sein durfte, als die Menge, die mit cca 50 ml Permanganatlösung equivalent ist. Anderseits genügt etwa 50 ml 0,1 n Zinn-II-Chloridlösung zum Titrieren von etwa 40 mg Nitrat und etwa dieselbe Menge könnte auch bestimmt werden, wenn entsprechend grössere Mengen von dem Eisen-II-Salz hinzugefügt würden. In diesem Falle ist jedoch das Volumen des Eisenhydroxyds so gross, dass es schwer ist, das Ausspritzen der Mischung zu vermeiden.

Zur Bestimmung sind die folgenden Lösungen nötig:

Eine 30%-ige Natronlauge (möglichst karbonatfrei).

Eine gesättigte Silberdiamminsulfatlösung (für die Bereitung s. Literaturangabe: 3)

Eine 20%-ige Eisen-II-Ammoniumsulfatlösung, welche 30 ml konz. Schwefelsäure pro Liter enthält.

Eine 30%-ige Salzsäure.

Eine 0,1 n Zinn-II-Chloridlösung, ferner für die Endpunktanzeige: eine 0,1 n Kaliumrhodanidlösung,

eine 0,1 n Dinatriumhydrogenphosphatlösung und

eine gesättigte Ammoniummolybdatlösung.

Die Ausführung der Bestimmung

Bei der Ausführung der Bestimmung verfährt man bis zur Titration ganz auf dieselbe Weise, wie bei der Permanganatmethode, es wird nur statt Schwefel- mit Salzsäure angesäuert. Die Arbeitsvorschrift ist wie folgt:

In einem 200 ml fassenden Kolben wird die 1—20 mg Nitrat enthaltende Lösung gemessen, 10 ml 30%-ige Natronlauge hinzugefügt und mit destilliertem

Wasser auf 90 ml ergänzt. Die Flüssigkeit wird 5—6 Minuten lang im Sieden gehalten und nachher — unter stetigem Sieden — 10 ml Silberdiammin-Sulfatlösung und 10 ml Eisen-II-Ammoniumsulfatlösung hinzugefügt. Dann wird das mit einer Flansche versehene Verlängerungsrohr in den Kolbenhals gesetzt und die den Niederschlag enthaltende Lösung solange erhitzt, bis die Reaktion vollständig abgelaufen ist. Dies bemerkt man daraus, dass kein Ammoniak mehr aus dem Kolben entweicht. Dann wird 20 ml 30%-ige Salzsäure durch das Aufsatzrohr zu der Flüssigkeit getröpfelt. Nacher werden einige Marmorstückchen, 3—4 g Ammoniumchlorid und weitere 5 ml konz. Salzsäure hinzugefügt und das gebildete Eisen-III-Gehalt gleich darauf mit zehntelnormaler Zinn-II-Chloridlösung titriert.

Den Untersuchungen von *Weiss* [7] bezüglich des zwischen Zinn-II-Chlorid und Eisen-III-Ion bestehenden Reaktionsmechanismus, ferner den Daten der schon erwähnten Eisenbestimmung [5, 6] gemäss beschleunigen die Chloridionen die Reaktion erheblich. Um dieses Ziel zu erreichen, fügt man das Ammoniumchlorid hinzu, während die Salzsäure die Hydrolyse des Ferrisalzes zurückdrängt. Die Luftoxydation der überschüssigen und bei der Titration gebildeten Eisen-II-Ionen wird durch die aus dem Kalziumkarbonat sich entwickelnde Kohlendioxyd-Atmosphäre vermieden. Die Titration wurde teils potentiometrisch, teils durch die Farbe umschlagende Endpunktanzeige ausgeführt.

Die Titration mit potentiometrischer Endpunktanzeige

Das Problem der potentiometrischen Titration des Eisen-III-Ions mittels Zinn-II-Chloridlösung hat schon *Müller* und *Görne* beschäftigt [8]. Bei Zimmertemperatur ist der Vorgang ziemlich langsam, bei etwa 75° C dagegen charakterisiert ein scharfer Sprung und sofortige Einstellung des Potentials die Methode.

Die relative Änderung des EMK wurde mit einem Metrohm Titriskop Typ. 166 aufgenommen. Als Indikatorelektrode diente ein Platindraht, dessen Potential gegen gesättigte Kalomelelektrode gemessen wurde. Während der ganzen Titration wurde die Lösung mit einem elektrisch heizbaren magnetischen Rührer gerührt. Die Massflüssigkeit wurde gegen den Equivalenzpunkt in 0,1 ml Portionen hinzugefügt. Das Verblassen der ursprünglich gelben Farbe der Eisen-III-Ionen zeigt gut die Annäherung des Endpunktes. Tabelle 1 und Abb. 1 zeigen den Verlauf der Änderung des Potentials während der Titration.

Der Endpunkt wurde nach der Differenzenquotientenmethode von *Hahn* festgestellt [9]. Einige Beleganalysen sind in Tabelle 2 enthalten. Der prozentuale Fehler der Bestimmungen über 5 mg Nitrat ist immer weniger als ein Zehntel, an Genauigkeit lässt also die Methode nichts zu wünschen übrig.

TABELLE 1

Titration des bei Reduktion von Nitrat gebildeten Eisen-III-Salzes mit 0,1 n Zinn-II-Chloridlösung.

ml 0,1 n $SnCl_2$(v)	Δv	Potential mV(E)	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta v}$
2,0		14		
	1,0		18	18
3,0		32		
	0,5		14	28
3,5		46		
	0,5		32	64
4,0		78		
	0,1		15	150
4,1		93		
	0,1		27	270
4,2		120		
	0,1		120	1200
4,3		240		
	0,1		66	660
4,4		306		
	0,1		24	240
4,5		330		
	0,5		44	88
5,0		374		
	0,5		16	16
6,0		390		

Maximaler Verbrauch: 4,263 ml 0,1 n $SnCl_2$.

Δv: Volumschritt
ΔE: Potentialschritt
$\frac{\Delta E}{\Delta v}$: Differenzenquotient

TABELLE 2

Blindversuch: 0,95 ml 0,1 n $SnCl_2$

Einwaage mg NO_3	ml 0,1 n $SnCl_2$	Gefunden mg NO_3	Differenz %
1,128	2,42	1,139	+ 1,01
2,256	3,86	2,256	— 0,02
2,256	3,88	2,324	+ 0,67
5,641	8,22	5,635	— 0,11
8,543	11,96	8,534	— 0,10
8,543	11,98	8,549	+ 0,08
14,577	18,50	14,580	+ 0,02
14,577	18,49	14,572	— 0,04
19,437	26,01	19,424	— 0,07

Die Titration mit Indikatorendpunktanzeige

Entsprechend der schon erwähnten Eisen-III-Ion-Bestimmung [5, 6] wurde die Titration mit der folgenden doppelten Indikation ausgeführt. Man titriert zuerst in Gegenwart von drei Tropfen 0,1 n Kaliumrhodanid bis zur strohgelben Farbe, dann werden 1—2 Tropfen 0,1 n Dinatriumhydrogenphosphatlösung und 6—8 Tropfen kalt gesättigte Ammoniummolibdatlösung hinzugefügt. Eine grüne Färbung entsteht, die im Equivalenzpunkt ins hellblaue umschlägt.

In Anwesenheit von sehr wenigen Eisen-III-Ionen (entsprechend einem Bürettenverbrauch von weniger als 1 ml 0,1 n $SnCl_2$) ist diese Indikation nicht genug scharf und bestimmt, wie z. B. bei der Titration des Blindversuches, besonders wenn die Eisen-II-Ammoniumsulfatlösung frisch bereitet ist. Es ist daher zweckmässig von vornherein Eisen-III-Chlorid der Lösung hinzuzufügen ; etwa 3 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ pro Liter Lösung genügt vollkommen.

Die Beleganalysen mit Indikatorendpunktanzeige lieferten auch befriedigende Ergebnisse, waren aber weniger genau, als die potentiometrischen Titrationen. Einige Bestimmungen sind in Tabelle 3 ersichtlich.

TABELLE 3

Einwaage mg NO_3	ml 0,1 n $SnCl_2$	Gefunden mg NO_3	Differenz %
Blindversuch : 1,22 *ml* 0,1 *n* $SnCl_2$			
2,256	4,11	2,240	— 0,71
2,256	4,16	2,279	+ 1,01
8,543	12,20	8,511	— 0,38
8,543	12,17	8,526	— 0,20
12,411	17,18	12,371	— 0,33
12,411	17,19	12,378	— 0,26
Blindversuch : 1,44 *ml* 0,1 *n* $SnCl_2$			
3,103	5,46	3,116	+ 0,42
5,641	8,75	5,666	+ 0,44
5,641	8,74	5,658	+ 0,30
13,959	19,40	13,921	— 0,27
16,854	23,23	16,890	+ 0,21
19,437	26,46	19,393	— 0,23
19,437	26,55	19,463	+ 0,13

Die stannometrische Nitratbestimmung wird von denselben fremden Ionen gestört, wie die permanganometrische. Betreffs Einzelheiten und des Ausschaltens der Störungen sei auf die Originalarbeit [3] hingewiesen.

ZUSAMMENFASSUNG

Die auf der Reduktion mit Eisen-II-Hydroxyd und auf Zurücktitration des Ferrosalzüberschusses beruhende Bestimmung des Nitrations wurde von den Verfassern so modifiziert, dass die bei der Reduktion des Nitrats gebildete Eisen-III-Menge mit Zinn-II-Chloridlösung titriert wird. Der Endpunkt kann entweder potentiometrisch oder mit einer doppelten Farbenindikation gezeigt werden. Das Verfahren wurde durch diese Methode beschleunigt und präziser.

LITERATUR

1. *Z. G. Szabó* und *L. G. Bartha:* Analytica Chimica Acta **6**, 416 (1952).
2. *Z. G. Szabó* und *L. G. Bartha:* Nature **166**, 309 (1950).
3. *Z. G. Szabó* und *L. G. Bartha:* Analytica Chimica Acta **5**, 33—45 (1951).
4. *Z. G. Szabó* und *L. G. Bartha:* Mikrochemie **38**, 413 (1951).
5. *Z. G. Szabó* und *E. Sugár:* Anal. Chem. **22**, 361 (1950).
6. *Z. G. Szabó* und *E. Sugár:* Analytica Chimica Acta **6**, 293 (1952).
7. *J. Weiss:* J. Chem. Soc. **1944**, 309.
8. *E. Müller* und *J. Görne:* Z. anal. Chem. **73**, 385 (1928).
9. *E. Müller:* Die elektrometrische (potentiometrische) Massanalyse (5. Auflage, Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig) 1932. 80.

СТАННОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА НИТРАТА

З. Г. Сабо, Л. Г. Барта и Й. Шимон-Фиала

(Институт неорганической и аналитической химии при Университете, Сегед.)

Поступило: 9. X. 1952

Резюме

Метод определения иона нитрата, основывающийся на восстановлении гидроокисдом железа (II) и на обратном титровании избытка железистого (II) раствора, авторы изменили таким образом, что количество железа, образовавшегося при восстановлении нитрата, (III) измеряют титрованием, проведенным хлоридом олова (II). Конец титрования определяют либо при помощи потенциометра, либо двойным цветоиндикатором. В результате этого видоизменения метод становится более быстрым и точным.

STANNOMETRIC DETERMINATION OF NITRATE ION

Z. G. SZABÓ, L. G. BARTHA and J. SIMON-FIALA

(Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, University Szeged)

Received: October 9, 1952

The method of determination of nitrate ion — based upon its reduction by ferrous hydroxide and the titration of excess ferrous solution — has been modified by the authors in that the quantity of trivalent iron formed at the reduction of nitrate is measured by titration with stannous chloride solution. The end-point of the titration is observed either by potentiometry or by applying a double colour indication. The modification raised the quickness and accuracy of the method.

Prof. Dr. Zoltán G. *Szabó*, Szeged, Beloiannisz-tér 7.

EVERICIN, A NEW ANTIBIOTIC

M. BODÁNSZKY

(Research Institute of Pharmaceutical Industry, Budapest)

Received November 21, 1952

An unidentified strain of Actinomyces isolated from a soil sample taken in the surroundings of our laboratories was found to produce an antibiotic substance. This substance should be referred to as Evericin.

The microorganism was grown in a medium of soya bean meal-dextrose in submerged cultures. The bacterial spectrum of Evericin was found to resemble that of Streptomycin, its activity toward Mycobacterium tuberculosis being particularly notable, while the distinct difference from Streptomycin is being demonstrated by the activity toward strains which are Streptomycin resistant. Details of the fermentation method, bacterial spectra and the biological assay will be published by *I. Horváth* elsewhere.

The activity of the new antibiotic can be assayed by the technique of the Streptomycin-assay (inhibition of B. subtilis on agar plates). As unit an amount was chosen which produced an inhibition equal to that of 1 γ of Streptomycin. The activity measured by the serial dilution method, was found to be twice that shown by the agar plate method, since the new antibiotic is diffunding slower.

While at room temperature reasonable stability was observed, at 60° C slow decomposition occurs between p_H 2—6, which quickens at p_H 8. At 100° C the activity disappears rapidly. Mèthanolic solutions of the hydrochloride behave similarly.

The antibiotic has been isolated from the fermentation broth by the methods used for Streptomycin, being adsorbed from the broth to activated charcoal and eluted with diluted acids or with acidic methanol, or isolated with carboxylic ion exchange resin. The broth was acidified with oxalic acid and filtered. After neutralisation practically the whole activity was bound by an ion exchange column from which it could be eluted with dilute hydrochloric acid. The eluate was evaporated to dryness at room temperature under reduced pressure. The residue was dissolved in methanol and filtered from the inorganic salts. By pouring this methanolic solution into acetone, Evericin hydrochloride precipitated as a white, amorphous, hygroscopic powder. The best fermentation liquors, containing 180 U/ml gave a crude product of about 90 U/mg purity.

Purification of the product was attempted by chromatography on activated alumina, in 80% methanol. It proved more effective on an activated carbon-diatomaceous earth column in water, at p_H 4, on which a solid hydrochloride was obtained, which assayed for 350 U/mg. Repetition of the same procedure and subsequent conversion of the substance into the sulphate gave a product of 370 U/mg, which appears to be the upper limit of activity. Hydrochlorides of at least 300 U/mg crystallized spontaneously from methanol. Since the hydrochloride proved to be highly hygroscopic, for further experiments the nonhygroscopic sulphate was used.

The ultraviolet spectrum showed an end-absorption at the short wavelengths and a characteristic little shoulder at 240—244. mμ.

Metathesis with methylorange gave a crystalline helianthate. The orange precipitate crystallized from dilute methanol in platelets and melted at 217° C with decomposition. It had a biological activity of 226 U/mg.

On heating alkaline solutions of Evericin, no maltol, which is a characteristic degradation product of Streptomycin, was found to be forming, no violet colour developed with ferric sulphate in dilute sulphuric acid. The negative Molisch reaction and the paper chromatography of the acid hydrolysate revealed the absence of sugar compounds. Reduction of ammoniacal silver solution (Tollens reaction) suggests the probable presence of a carbonyl group. Sakagouchi tests, and the biuret and ninhydrin reactions were positive.

On chromatography of the acid hydrolysate on activated carbon, in the first fractions amino-acids could be detected, but no guanidine group, in the following fractions guanidine group but no amino acids. Thus it seems that the guanidine group is not attached to an amino acid. By two dimensional paper chromatography in phenol-water and butanol-acetic acid-water systems four amino acids seem to be present, not identical with any of the common amino acids. Their positions in the chromatogram are pointing to a basic character. One of the spots was of a remarkable intensity. Its R_f value is between the R_f values of arginine and lysine. As the corresponding amino acid does not contain a guanidine group it would seem to be similar to lysine but not identical with it. It should be noted that β-lysine is a constituent of Streptolin [1], Streptothricin [2] and Viomycin [3] and that the latter also contains α—β-diamino propionic acid. It seems that atypical diamino-monocarbonic acids are not uncommon in antibiotics.

Evericin showed delayed toxicity in mice. Its LD_{50} is at 10—12,5 mg/kg both in intravenous and subcutaneous administration.

EXPERIMENTAL

Isolation of Evericin from fermentation broth

Fermentation broth (12,3 l) containing 126 units pro ml was acidified with oxalic acid to p_H 2, filtered, neutralized with 5 *N* NaOH and made to flow through a bed of a carboxylic

cation exchange resin in sodium cycle. The bed consisted of a glass tube of 2 cm in diameter, in which the resin formed a 28 cm high layer. The flow rate was 20—25 ml pro minute. After having been washed with water the column was eluted with 1,5 *N* hydrochloric acid. The neutralized eluate (320 ml) was evaporated to dryness under reduced pressure at a water-bath temperature of 35° C, the residue taken up in 100 ml of methanol, the sodium chloride filtered off and the filtrate poured into 800 ml of acetone. Evericin hydrochloride precipitated in white flakes, was filtered, washed with acetone and dried over sulphuric acid in vacuo. It weighed 10,8 g, purity 86 U/mg.

$[\alpha]_D = -20{,}1°$ (c=1%, water); Cl: 30,5%, N: 10,8%.

Purification by carbon chromatography

75 g activated carbon was suspended in water and the mixture was acidified with hydrochloric acid to p_H 4. After pouring it into a glass tube of 5,5 cm in diameter it gave a column of 15 cm height. 4 g of crude Evericin hydrochloride (86 U/mg) dissolved in 10 ml of water was let to flow through, followed by water, acidified by hydrochloric acid to p_H 4, under a slight pressure of about 0,1 atm. After 6 fractions, elution was continued and brought to end by methanola

TABLE 1

Number of fraction	Volume ml	Activity U/ml	Total units	Dry material mg	Potency U/mg
0	200	0	0	220	0
1	200	0	0	1512	0
2	200	376	75200	332	226
3	310	568	176000	510	345
4	300	109	32400	355	92
5	400	35	14000	196	72
6	125	16	2000	—	—
7 (MeOH)	500	19	9500	112	85

The total recovered activity was 305 400 units, 89% of the 344 000 units contained in the starting material. Fractions 2 and 3 were separately neutralized on an anion exchange column and evaporated to dryness under reduced pressure.

Evericin sulphate

Dry material recovered from the third chromatography fraction was converted to the sulphate by the aid of an anion exchange column in sulphate cycle. The solution thus obtained was concentrated under reduced pressure and poured into methanol. The sulphate precipitated had a potency of 361 U/mg. N: 13,68%; H_2SO_4: 30,3%.

Evericin helianthate

93 mg of evericin sulphate dissolved in 2 ml of water was made to react with a hot solution of 100 mg of sodium helianthate in 10 ml of water, at 70° C. A red precipitate instantly formed. The mixture was cooled to room temperature and allowed to stand overnight in an icebox. The precipitate (microscopic red platelets) was collected, washed twice with 2 ml portions of water and dried at room temperature, under reduced pressure over phosphorus pentoxide. The mother liquor was treated again with a sodium helianthate solution (100 mg in 10 ml of water at 70° C) and a second crop collected. The procedure was repeated twice more. The

precipitate, formed at the last repetition showed no more biological activity ; it proved to be sodium helianthate. The first crop of Evericin helianthate weighed 102 mg and assayed 144 U/mg, the second 85 mg (246 U/mg) and the third 28 mg (176 U/mg).

Evericin helianthate (182 mg) was dissolved in hot methanol (50 ml), some insoluble dark-violet impurity filtered off, the filtrate diluted with an equal volume of water, and left for two days in a desiccator over anhydrous $CaCl_2$. The red platelets, which formed spherical groups, were filtered and dried over phosphorus pentoxide. Evericin helianthate (126 mg) of a potency of 226 U/mg was recovered. It melted sharply at 217° C (uncorr.) with decomposition,

For analysis it was dried under reduced pressure over P_2O_5 at 100° C, when it darkened considerably and showed a loss of weight of 1%.

Found : C : 47,53% ; H : 5,55% ; N : 13,83%, 14,13% ; S : 6,47%, 6,33%.

Carbon chromatography of Evericin hydrolysates

0,30 g of crude Evericin hydrochloride (90 U/mg) was dissolved in 25 ml of 5 N HCl and refluxed for seven hours. The solution was evaporated to dryness on a water bath, the residue dissolved in 15 ml of water, evaporated to dryness and redissolved, now in 5 ml of water.

A column of 1 cm diameter was prepared from 4 g of activated carbon and 2 g of diatomaceous earth. The solution of Evericin hydrochloride, acidified with hydrochloric acid to pH 4. was forced through the column by a pressure-head of 1 atm. and 20 ml fractions were collected. The first of them was displaced water and gave negative tests, both for amino acids (ninhydrin) and for guanidine groups (Sakaguchi). Fractions 2—6 were positive for amino acid test but negative or very weakly positive for Sakaguchi test. From the 7th fraction onwards, ninhydrin. test was negative, Sakaguchi positive, becoming stronger in every following fraction and reaching a peak of intensity in fractions 11—15.

Paper chromatography of Evericin hydrolysates

10,9 mg Evericin sulphate was hydrolysed in a sealed tube in 2,5 *N* sulphuric acid for three hours, at 170° C. After neutralizing with $Ba(OH)_2$, the solution was evaporated to dryness, the residue dissolved in water. This solution was analyzed by paper-chromatography. The results are summarized in Table 2.

TABLE 2

Material	R_f in phenol one dimensional	R_f in butanol-acetic acid two dimensional	
Histidine.....	0,70		
Arginine	0,57	0,55	0,03
Lysine	0,40	0,40	0,02
1. spot	0,22	0,23	0,02
2. «	0,32	0,33	0,02
3. «	0,47	0,48	0,02
4. «	0,59	0,62	0,02

The fourth spot is dominating. Its R_f value is near to that of arginine, but its colour is quite different from that of the arginine and all the other spots.

The colour intensity of the spots (compared with that of protein hydrolysates) shows that only a part, about $^1/_4$—$^1/_3$ of the whole material is of polypeptide character. As can be seen from the two dimensional chromatogramms, all four spots correspond to basic amino acids.

The author is indebted to Dr. *I. Szára* for the paper-chromatogramms, to Dr. *Elisabeth Weisz* for the absorption spectra, to the Institute of Organic Chemistry of Szeged and to the Institute of Organic Chemistry of the Technical University in Budapest for the microanalytical work.

SUMMARY

An unidentified strain of Actinomyces was found to produce an antibiotic substance: Evericin. The bacterial spectrum of Evericin was found to resemble that of Streptomycin. The active material was isolated from the fermentation broth by a column of carboxylic ion exchange resin from which it could be eluted with dilute hydrochlorid acid.

The crude hydrochloride was purified by chromatography on an activated carbon-diatomaceous earth column. Further purification was achieved on crystallizing the helianthate rom dilute methanol. Evericin is in part a polypeptid : four basic amino acids could be detected by paper chromatography of the acid hydrolysate. All were different from the common basic amino acids. A guanidine group is attached to the non-peptid part of the molecule.

LITERATURE

Cf. *M. Bodánszky* and *I. Horváth :* Preliminary publication. Magyar Kémiai Folyóirat 59, 31 (1953).

1. *E. E. van Tamelen, E. E. Smitsman :* J. Am. Chem. Soc. **74,** 3713 (1952).
2. *H. E. Carter, W. R. Hearn, E. M. Lansford, Jr., A. C. Page, Jr., N. P. Salzman, D. Shapiro, V. R. Taylor :* J. Am. Chem. Soc. **74,** 3704 (1952).
3. *T. H. Hasskel, S. A. Fusari, R. P. Frohardt,* Q. *R. Bartz :* J. Am. Chem. Soc. **74,** 599 (1952).

ЭВЕРИЦИН — НОВЫЙ АНТИБИОТИК

М. Бодански

(Фармакологический исследовательский институт, Будапешт.)

Поступило : 21. XI. 1952.

Резюме

Неидентифицированный до сих пор штамм актиномицетов продуцирует новый нтибиотик, названный нами эверицином. Бактериальный спектер эверицина похож а таковой стрептомицина. Активное вещество бродильных растворов связывается ионообменной смолой карбоксильного типа ; со смолы антибиотик отмывается слабой соляной кислотой. Очищение сырого гидрата хлора удалось провести в водной среде при помощи хроматографирования на колонке, состоящей из активного угля и диатомовой земли. В процессе последующего очищения гелиантат перекристаллизовывался из слабого метанола.

Эверицин является отчасти полипептидом. В солянокислом гидролизате при помощи бумажной хроматографии можно обнаружить четыре основных аминных кислот которые отличаются от обыкновенных аминных кислот. К непептидной части присоединяется гуанидинная группа.

EVERICIN, EIN NEUES ANTIBIOTIKUM

M. BODÁNSZKY

(Forschungsinstitut für die Heilmittelindustrie, Budapest)

Eingegangen am 21. November 1952

ZUSAMMENFASSUNG

Ein bisher nicht identifizierter Stamm von Actinomyces erzeugt ein neues Antibiotikum, dem der Verfasser die Bezeichnung Evericin gab. Sein Bakterienspektrum ähnelt dem des Streptomycin. Die aktive Substanz der Gährungslösungen wurde mittels eines Ionentauschharzes vom Karboxyltyp gebunden und hernach das Antibiotikum mittels verdünnter Salzsäure vom Harz abgewaschen. Die Reinigung des rohen Chlorhydrats wurde in wässerigem

Medium mittels Chromatographie an einer Säule von Aktivkohle—Diatomèenerde vorgenommen. Eine weitere Reinigung wurde durch Umkristallisierung des Helianthats aus verdünntem Methanol erzielt.

Das Evericin ist zum Teil ein Polypeptid. Im salzsauren Hydrolysat lassen sich mittels Papierchromatographie vier basische Aminosäuren erkennen, die sämtlich von den gewöhnlichen Aminosäuren verschieden sind. An den nichtpeptidischen Bestandteil schliesst sich eine Guanidingruppe an.

Miklós *Bodánszky*, Gyógyszeripari Kutató Intézet Budapest, VII Rottenbiller-u. 26.

ULTRAVIOLET ABSORPTION SPECTRA OF DIPHENYL SULPHONE AND BENZENE SULPHONIC ACID.—THE NATURE OF THE S=O BOND

GY. VARSÁNYI and J. LADIK

(Institute for Physical Chemistry, Technical University, Budapest)

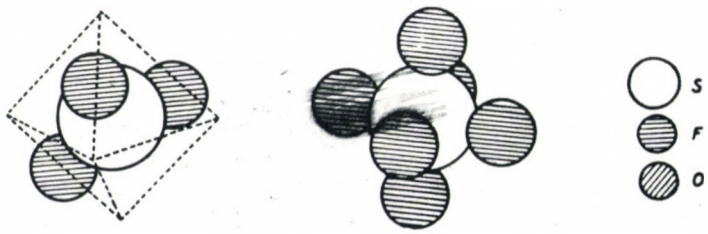
Received 18. December 1952

In the customary electron formulae of sulphonic acids, sulphones and sulphoxides many authors indicate a dative bond between sulphur and oxygen with the sulphur as donor atom, the electron octet theory in the case of sulphur being maintainable only in this way.

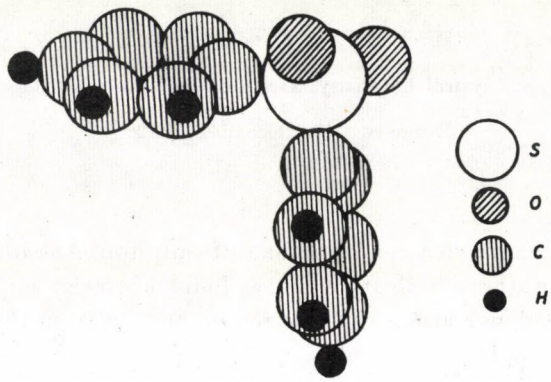
This, however, is a formal and unnecessary assumption since, as it is well known, the greatest energetic stability of the octet configuration (s^2p^6) is invariably true only for the elements in the second period of the Periodic Table. As the valence electrons in the sulphur atom are situated on the n=3 orbitals with d orbitals also available for them there appears to be possible also an electron configuration greater than eight around the sulphur atom.

If one does not insist on the octet theory an electron decet or electron dodecet can be assumed involving configurations s^2p^3d and sp^3d^2, respectively.

The valence directions for the sp^3d^2 configuration can be obtained by linear combination of the orbital functions, similarly as for the sp^3 configuration of the carbon atom. Whereas in the latter case the calculations, as it is well known, had yielded a tetrahedral symmetry, in the case of the sulphur octahedral symmetry was obtained. This latter symmetry is perfectly realized in the SF_6 molecule. The double bonds in the SO_3 molecule may be composed of the neighbouring valences — an assumption also supported by the absence of dipole moment and by the planar structure of the molecule.



The diphenyl sulphone model, for example, may be obtained from the SO_3 model by substituting one of the oxygen atoms with two phenyl radicals:



In the schematic model the planes of the two benzene rings are perpendicular to one another, one of each of the two C—S and S=O bonds lies in the plane of the one, the other of each in the plane of the other benzene ring. The angle formed by the valence directions of the two oxygen atoms is 120°. The valence directions, however, are somewhat distorted so that the molecule approaches a tetrahedral symmetry. The chief reason for not quite attaining this symmetry is the electrostatic repulsion between the oxygen atoms, causing the oxygen-oxygen valence angle to be greater than the tetrahedral 109° and permitting but a small declination from the planes of the benzene rings.

The nature of the S=O bond

Suter [1], leaning on dipole moment measurements claims a nearly tetrahedral symmetry for the diphenyl sulphone molecule. On this account he remarks that the tetrahedral symmetry indicates the absence of double bonds in sulphones and, furthermore, that the polarity of the bonds, calculated from the dipole moment, should be an evidence for the presence of dative bonds. These arguments to prove the presence of dative bonds, however, are not convincing as the said phenomena can be explained as well by assuming a double bond between sulphur and oxygen.

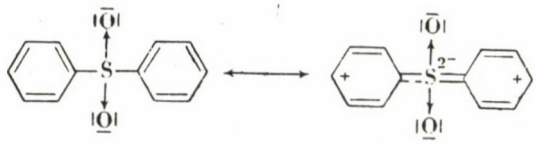
The tetrahedral symmetry in itself reveals nothing since, as it has been pointed out, there is an easy transition from the octahedral to the tetrahedral symmetry by slightly distorting the model, whereas the single bonding in the tetrahedral configuration being characteristic of carbon cannot be applied to sulphur. The bond, no doubt, is of semipolar character, but partially polar are all bonds between two different atoms. To take semipolar and dative bonds for identical is, on the other hand, quite incorrect. As evidence for the existence of dative or, correctly speaking, semipolar bonds in sulphoxides many authors

mention the optical activity of the said compounds. In this relation we want to mention that in 1952 the Institute for Organic Chemistry of the Loránd Eötvös University, Budapest, succeeded in explaining the optical activity of sulphoxides, involving non-planar molecules, by maintaining the assumption of double bonds.

The only compounds with an alleged donor nature of the sulphur are the sulphones and the sulphoxides. The bonds occurring in these compounds, however, are — as stated above and to be proved in the following — not dative bonds. It can be observed that e. g. intermolecular hydrogen bonding occurs only in the case of elements which, in some of their compounds, display a donor character (N, O, F). The abnormally high melting and boiling points and heats of vaporization of ammonia, water and hydrogen fluoride can be explained by hydrogen bonding. Contrary to these the hydrogen sulphide has the lowest melting and boiling points (—82,9° C and —59,6° C) among all of the hydrogen compounds of the elements in the sixth column of the Periodic Table. Consequently, hydrogen bonding, a phenomenon somehow relatable to the ability of the elements to act as donor, is lacking in both solid and liquid hydrogen sulphide. Therefore we maintain the assumption that in sulphonic acids and sulphones an electron dodecet and in sulphoxides an electron decet is realised around the sulphur atom.

Ultraviolet spectrum

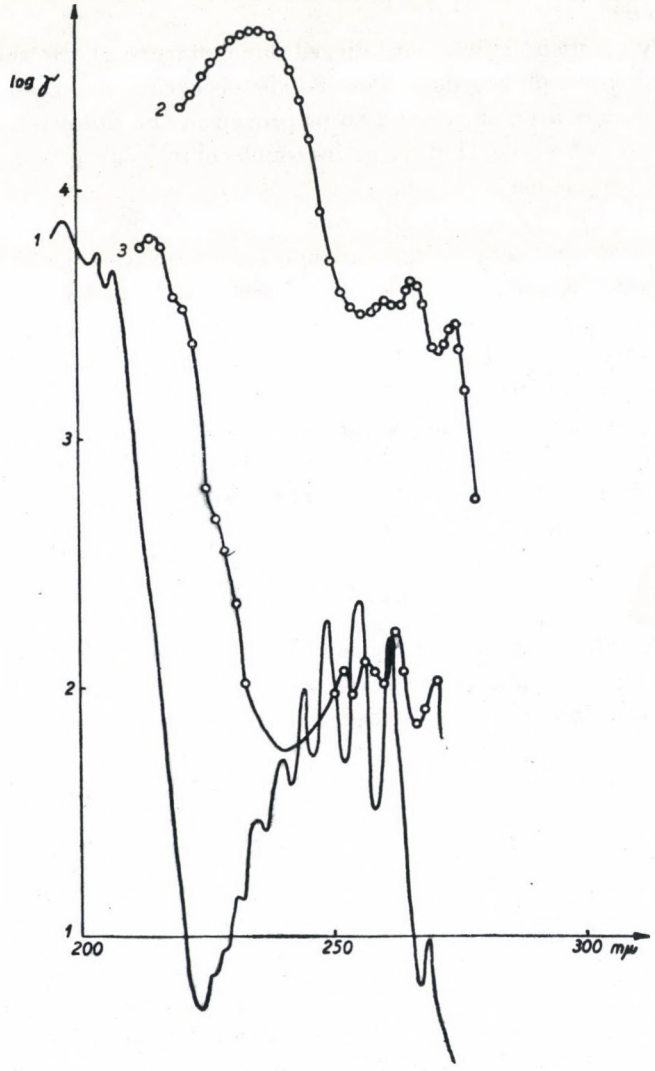
Árpád Kiss [2] without criticizing the alleged donor properties of the sulphur atom, in his studies concerning the mesomery of the sulphone group, assumes at least in one of the so called »*mesomere Grenzform*«-s a dodecet configuration :



In the ultraviolet absorption spectrum of diphenyl sulphone (Fig. 3, curve 2) there can be revealed the characteristic near ultraviolet band-system [3] of benzene, attributable to the A_{1g}—B_{2u} transition, displaced by 12 mμ towards the visible spectrum, and the A_{1g}—E_{2g} band-system (Figs. 3 and 4, curve 1) of benzene [5] subject to a much greater bathochromic effect.

The fact that the bathochromic effect observable in the first band-system is small makes a »mesomeric system« involving both rings improbable in complete accordance with what is to be expected from the steric position of the two rings. A conjugational interaction is generally to be expected whenever the orbitals of the π-electrons lie almost in the same plane, whereas in the diphenyl

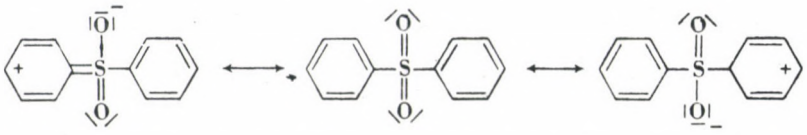
sulphone molecule the planes of the two benzene rings form a small obtuse angle, almost 90° [1]. At last it must be stressed that in an organic molecule the existence of normal states differing in the electron configuration of one of the



atoms (the electron configuration of the sulphur ought to change from octet to dodecet or, perhaps, to decet) would be an almost singular case.

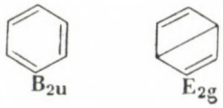
Árpád Kiss, however, interprets the mechanism of light absorption by diphenyl sulphone correctly, by assuming the formation of a quinoidal like structure. The only source of contradictions is the maintenance of the dative bond. The ultraviolet absorption spectrum of diphenyl sulphone was examined

by us as well and our idea about the fictive normal states due to the conjugation influencing the spectrum is as follows :



To this schematic formulation it must be noted that in the steric mo del it is the benzene ring on the left hand side of the above formula and the upper S = 0 bond, on the one hand, and the benzene ring on the right hand side and the lower S = 0 bond, on the other hand, that lie in nearly the same plane. The electron dodecet configuration is of a stable character.

As to the spectrum of the diphenyl sulphone at first it must be made clear why the bathochrome effect experienced in the $A_{1g} - B_{2u}$ band-system of benzene is much smaller than the one observed in the $A_{1g} - E_{2g}$ band-system. The excitation energies pertaining to the above two band-systems of benzene are 110,2 and 137,8 Kcal/mole respectively. These change in the case of diphenyl to 105,3 and 121,6 Kcal/mole respectively, i. e. the excitation energies of the $A_{1g} - B_{2u}$ band-system and that of the $A_{1g} - E_{2g}$ band-system decrease by 4,9 and 16,2 Kcal/mole respectively. In the wave mechanical interpretation of the benzene-spectrum the electron distribution corresponding to the *eigenvalue* denoted by B_{2u} resembles the Kekulé formulation whereas the one denoted by E_{2g} the Dewar formulation of benzene.[2]



Hence it can be seen that the E_{2g} electron distribution lies much closer to the quinoidal structure than the B_{2u} distribution. Consequently it is qualitatively evident that if, say due to polarization, the quinoidal structure is to a certain percentage also present in the ground state of the molecule, the E_{2g} electron distribution becomes a great deal more probable than in the case of the totally symmetrical ground state of the benzene molecule. A similar phenomenon is experienced with nitrobenzene and aniline that carry a much more intensive chromophore and auxochrome respectively. The excitation energies and the decrease thereof referred to those of benzene are collected in Table I.

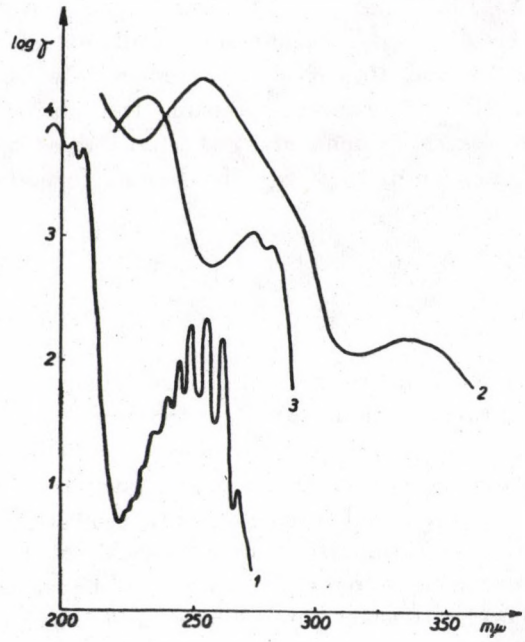
From the examination of the spectrum of benzene sulphonic acid there follows a much smaller bathochrome effect for this molecule (Fig. 3, curve 3) than for the diphenyl sulphone. This fact necessitates the conclusion that

in the ground state of the molecule the quinoidal structure is present but in insignificant percentage. This may be rendered evident by the following consid-

TABLE I

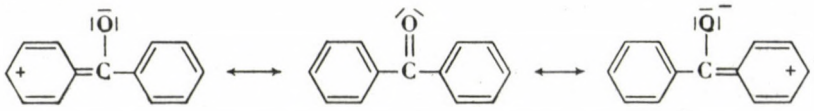
Compounds	A_{1g}—B_{2u}			A_{1g}—E_{2g}		
	m^{-1}	*Kcal*	Decr.	cm^{-1}	*Kcal*	Decr.
Diphenyl-sulphone ...	36900	105,3	4,9	42600	121,6	16,5
Nitrobenzene [6]	35100	100,2	10,0	40000	114,1	23,7
Aniline [7].....	34700	99,05	11,15	42900	122,4	15,4
Benzene sulphonic acid	37600	107,4	2,8	46700	133,3	4,5
Benzophenone [7] ...	33900	96,8	13,4	39500	112,7	21,5
Benzoic acid [7]	35800	102,2	8,0	43500	124,1	13,7

eration : In the benzene sulphonic acid — a weak acid — the hydrogen of the acid group is attached to the rest of the molecule by an electron bond whereas it must be assumed to belong equally to all of the oxygen atoms. Between the



three oxygen atoms and the hydrogen atom there is an interaction decreasing the energy of the molecule. The steric arrangement of the SO_3 group is pyramidal. There is a free rotation possible around the C—S bond, that in the diphenyl sulphone molecule is greatly hindered due to the position of the two phenyl

groups (Fig. 5). Consequently, the formation of a quinoidal structure is improbable for two reasons: 1. the S=O bonds are only for a small fraction of the time in the plane of the benzene ring and 2. the SO_3H group involves a very stable electron distribution with an activation need for decomposition. There is an exellent analogy to be seen between benzophenone and benzoic acid. In the spectrum of benzophenone the A_{1g}—E_{2g} band-system is at 253 mμ, whereas in the spectrum of benzoic acid the same is at 230 mμ. In the spectrum of benzophenone the band-systems A_{1g}—B_{2u} and A_{1g}—E_{2g} merge, since the former suffers a much smaller bathochromic change than the latter (Fig. 4). The reason for this is also due to the fact that the quinoidal structure facilitates the E_{2g} electron distribution.



In the spectrum of benzophenone (curve 2) the maximum at 333 mμ belongs to the band system of the C=O chromophore. In the spectrum of benzoic acid (curve 3) the displacement of the A_{1g}—E_{2g} band-system is much smaller due to the very same reasons that have been mentioned in connection with benzene sulphonic acid.

A comparison between the spectra of diphenyl sulphone and benzene sulphonic acid on the one side and those of nitrobenzene, aniline, benzophenone and benzoic acid on the other side leads to the conclusion that the SO_2 group possesses a much smaller bathochromic effect than the NO_2, NH_2 and CO groups. The former does not enter into interaction but with strongly conjugated systems as, for instance, the benzene ring. The characteristic absorption of the sulphone group (in dimethyl sulphone) is at a wavelength somewhat shorter than 180 mμ [8], and even in divinyl sulphone only about 190 mμ [9]. The great excitation energy of the sulphone group is not the least contrary to the existence of double bonds, since the absorption of the C=C group is also at 195 mμ. Also *Ley* and *König* [8] treat the S=O bond, in their paper referred to, as a double bond.

The sulphoxide group is a somewhat more intensive chromophore. The absorption maximum of di-β-chlorethyl-sulphoxide [10] is at 220 mμ, whereas the α-ω-dichlore-butane absorbs only under 200 mμ. In conjugation with a double bond the excitation energy suffers a further decrease, so that the absorption maximum of, for example, methyl vinyl sulphoxide [11] is at 229 mμ. The displacement is not great, but considering that also the corresponding maxima of butadiene and ethylene differ only by 15 mμ (195—210 mμ) the conclusion may be drawn that by the conjugation of only two double bonds the excitation energy is not greatly diminished.

The examination of the ultraviolet absorption spectra of the sulphoxides (as all chromophores containing double bonds) again necessitates the conclusion that the sulphur and the oxygen are heldtogether by double bonds in these compounds as well. The reason for the moderate chromophore effect of the suphone group is the cumulation of the double bonds, a phenomenon not at all singular in the absorption spectroscopy [4].

Infrared spectrum

In the infrared absorption spectra of sulphones the bands pertaining to the S=O valence vibrations are characterised by the following wave numbers [9]:

TABLE II

Compound	$\tilde{\nu}_1$	$\tilde{\nu}_2$
Diphenyl sulphone	1329 cm^{-1}	1160 cm^{-1}
p-p'-dibrome-diphenyl-sulphone	1341 «	1162 «
Thioxanthene-9-9-dioxide	1321 «	1167 «
Dicyclo-hexyl-sulphone	1305 «	1134 «
Divinylsulphone	1332 «	1138 «
Diethylsulphone	1323 «	1138 «

In the infrared spectra of orthanilic, methanilic and sulphanilic acids (o-, m- and p-amino-benzene-sulphonic-acid) there are, in addition to the above bands, characteristic bands at 1550, 1535 and 1550 cm^{-1} respectively [12], that are not present in the infrared absorption spectra of aniline and of o-, m- and p-chlore-aniline as well. Consequently, the band represents the SO_3H group. Further examinations have revealed that not the sulphonic acid group as a whole is responsible for this band, since the same band is present also in the spectra of the corresponding acid amides. There are two possibilities as to the origin of this frequency: it is due to the vibration either of the C—S or of the S=O bond. As, however, in the infrared spectrum of diethylsulphide this band is not to be revealed, only the last possibility is left: this band, too, is due to the vibration of the S=O bond.

The vibrational frequency is considered a good clue to the nature of bonds. The value of the force constant k defined by the expression

$$k=\mu(2\pi\,\tilde{\nu}\,\mu)^2$$

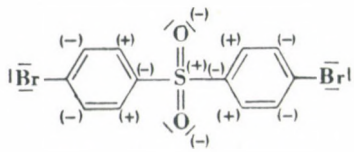
is 4—6.10^5 dynes/cm for single bonds and 8—12.10^5 dynes/cm for double bonds and greater than 12.10^5 dynes/cm for triple bonds. μ is the reduced

mass of the two vibrating atoms, c is the velocity of light, and $\tilde{\nu}$ harmonic vibrations supposed, is the wave number of the band. Though the vibrations within the molecule are more or less anharmonic, this has but a small effect on the value of $\tilde{\nu}$ when excitation in the ground state is concerned. Consequently, the above expression is still very valuable for orientation purposes. From the frequency data in the first column of Table 2

$k=10{,}64 \cdot 10^5$—$11{,}22 \cdot 10^5$ dynes/cm and from the data of the second column of said Table

$k=8{,}02 \cdot 10^5$—$8{,}51 \cdot 10^5$ dynes/cm is obtained. Considering the frequencies in the spectra of orthanilic, methanilic and sulphanilic acids the value of k varies between $14{,}69 \cdot 10^5$ and $14{,}99 \cdot 10^5$ dynes/cm. Consequently, the value of the force constant suggests a double bond even in the least frequency range, whereas the greater frequencies apparently correspond to triple bonds. That may be explained by considering the cumulation of double bonds that increases the excitation energy (stiffens the bond). An analogous phenomenon may be observed, for example, in the infrared spectrum of phenyl isocyanate, where the absorption maximum characteristic of the C=O bond is at 1780 cm^{-1}. From this $k=12{,}72 \cdot 10^5$ dynes/cm is obtained, suggesting a triple bond or, more correctly, the cumulation of double bonds.

The question may arise whether the great value of the force constant of the S=O bond is not due to polarity, for this would prevent to regard it as a proof against the assumption of dative bond. It is a known fact, however, that polarity only slightly increases the vibrational excitation energy, and what more, the force constants of pure ionic bonds are in order of magnitude smaller than those of the covalent bonds. The most intensive infrared absorption band of NaCl and KCl is at 61,1 μ and 70,7 μ respectively. The k value calculated thereof is for both compounds $0{,}22 \cdot 10^5$ dynes/cm. The stiffening effect due to the increase in polarity can be observed in the infrared spectrum of p-p'dibromo-diphenyl-sulphone, where the maximum is displaced from 1329 cm^{-1} to 1341 cm^{-1} as compared to diphenyl sulphone :

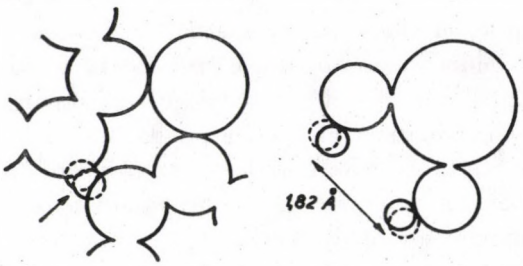


Electron diffraction

The sum of the atomic radii of sulphur and oxygen is 1,70 in the case of single bond and 1,49 Å in the case of double bond [13]. From electron diffraction measurements, however, we have 1,44 Å for the same distance in diphenyl-

sulphone [1]. This value is smaller than the average distance of the S=O double bond, that together with the anomalously great force constant may be ascribed to cumulation.

For information concerning atomic distances in dative bonds recourse may be taken to data measured on complex molecules. Electron diffraction measurements show that in the cobaltihexamin complex ion, for example, the Co—N atomic distance is 1,90 Å, whereas the sum of the atomic radii is 1,26+0,70—1,96 Å [14]. It can be seen that the dative bond reduces the atomic distance, equalling the sum of the atomic radii, by 3% only. One may argue, however, that this may be due to the steric position of the ammonia molecules preventing them from getting nearer to the central cobalt atom. Our calculations made on this line have shown that the minimum distance between hydrogens attached to two neighbouring nitrogens is 1,82 Å, whereas the distance



between the hydrogens on the same nitrogen is 1,65 Å. If, in addition, we consider that the cobalt exerts an electrostatic repulsion on the hydrogens, it follows that the distances between the vicinal hydrogens must increase, and those between the geminal hydrogens, however, must decrease. Consequently, there is no steric hindrance possible. The planar section of one part of the cobalthexamin ion together with the diphenyl sulphone — of which we have above stated that in it the phenyl radicals cannot freely rotate because of steric hindrances — are shown together with the atomic distances in Fig. 5 (the N—H valence directions distorted under the influence of the electrostatic repulsion are indicated by dashed lines).

If the above 3% is subtracted from the sum of the atomic radii of sulphur and oxygen, 1,65 Å is obtained for the S=O bond, a value greater by 0,21 Å than the atomic distance measured in sulphones.

We express our thanks to *Géza Schay*, Corresponding Member of the Hungarian Academy of Sciences, for his excellent criticism and advices which meant a great contribution to the successful solution of our problems, to *Zoltán Földi*, Doctor of Chemical Sciences, who helped us with his own preparations, and to *Zoltán Csűrös*, Academician, who drew our attention to precious data in literature.

SUMMARY

We have shown that in organic sulphonic acids, sulphones and sulphoxydes the sulphur is not donor, but there is a double bond between the sulphur and oxygen atoms. It follows therefrom that around the sulphur atom instead of an electron octet there is a dodecet, in the case of sulphonic acids and sulphones and a decet, in the case of sulphoxides. The arguments for a dative bond were : 1. the octet can be formed only thus, 2. the bond is semipolar, 3. the valence directions of the sulphur possess an almost tetrahedral symmetry and 4. the sulphoxides are optically active compounds. Our counter-arguments have been as follows : 1. the 3rd period on the octet formation is not a necessary condition of the chemical bond, 2. the bonds between two different atoms are always partially polar (the covalent bond is not always homeopolar and the semipolar bond is not always dative), 3. the tetrahedral symmetry of sulphur is different from that of carbon and 4. the dative bond is not a necessary prerequisite of optical activity. On the other hand, we have proved the existence of the double bond in the said compounds by the following facts :

1. From the ultraviolet absorption spectra it follows that the S=O bond enters into an energy diminishing interaction with conjugated systems resulting in a bathochromic effect especially in the case of the A_{1g}—E_{2g} band-system of benzene.

2. The force constant calculated from the infrared spectra definitely indicate the presence of a double bond and, the values of the force constants, due to cumulations, in sulphones and sulphonic acids, are even greater than the values characteristic of the double bonds.

3. The same conclusion is drawn from electron diffraction measurements, showing that the S=O atomic distance is even smaller than the value characteristic of the double bonds whereas the atomic distance in the case of dative bonds only insignificantly differs from the sum of the atomic radii deduced from measurements made on single bonds.

LITERATURE

1. *Ch. M. Suter:* The Organic Chemistry of Sulfur. (John Wiley and Sons, Inc., New York) 1948. 659.
2. *Á. Kiss— E. Csetneky:* Acta Chimica et Physica, Univ. Szeged. Tm. II. Fasc. I. (1948).
3. *H. Sponer—E. Teller:* Rev. Mod. Phys. **13,** 74 (1939).
4. *W. Brode:* Chemical Spectroscopy. (Jon Wiley and Sons, Inc., New York) 1943. 231.
5. *D. P. Craig:* Disc. Far. Soc. **9,** 5. (1951).
6. *K. L. Wolg—W. Herold:* Z. Phys. Chem. **13,** 201 (1931).
7. *R. A. Friedol—M. Orchin* · Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds (John Wiley and Sons, Inc., New York) 1951. 140.
8. *H. Ley—E. Kőnig:* Z. Phys. Chem. **41,** 365 (1939 B.)
9. *E. S. Waight:* J. Chem. Soc. **1952,** 2440.
10. *A. Mohler:* Helv. Chim. Acta **20,** 1188 (1937).
11. *Ch. Price—R. D. Gilbert:* J. Am. Chem. Soc. **74,** 2073 (1952).
12. *R- B. Barnes—U. Liddel — C. Gore — V. Z. Williams:* Infrared Spectroscopy (Reinhold Publishing Corporation, New York) 1944. 87.
13. *O. K. Rice:* Electronic Structure and Chemical Binding (McGraw-Hill Book Company, Inc., New York) 1940. 319.
14. *F. Hein:* Chemische Koordinationslehre (S. Hirzel Verlag, Leipzig) 1950. 249.

УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЙ СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ ДИФЕНИЛСУЛЬФОНА И БЕНЗОЛ-СУЛЬФОКИСЛОТЫ. ПРИРОДА СВЯЗИ S=O.

Д. Варшаньи и Й. Ладик

(Политехнический университет, Физико-химический институт, Будапешт)

Поступило : 18. XII. 1952

Резюме

Авторы показали, что в органических сульфокислотах, сульфонах и сульфоокисях сера не является донором, а соединяется с кислородом двойной связью. Это значит, что вокруг серы образуется не октет, а в сульфокислотах и в сульфонах электрондодецет, в сульфоокисях же — децет. Прежние аргументы в пользу дативной связи были следующие : 1. октет может образоваться только при этом условии ; 2. связь является семи-

полярной; 3. направление валентностей серы обуславливает почти тетраэдрическую симметрию, и 4. сульфоокиси являются оптически активными. Напротив этому доказано, что: 1. начиная с третьего периода, образование октета не является необходимым условием связи; 2. связь, возникающая между двумя различными атомами, всегда отчасти полярная (ковалентная связь не всегда »гомеополярная«, а семиполярная связь не свегда является дативной); 3. тетраэдрическую симметрию серы нужно рассматривать на совершенно иной основе, чем такову углерода и наконец 4. дативная связь не является необходимым условием оптической активности. Наличие двойной связи авторы доказали следующими фактами:

1. Из ультрафиолетового спектра поглощения следует, что связь S = O вступает в взаимосвязь, понижающую энергию, с конъюгированными системами и в связи с этим оказывает батохромное действие, главным образом, на систему полос A_{1g}—E_{2g} бензола.

2. Силовая постоянная, высчитанная из инфракрасного спектра поглощения, определенно указывает на наличие двойной связи; в сульфонах и сульфокислотах — в результате наличия кумуляции — силовая постоянная даже больше чем характерная для двойной связи величина.

3. Результаты электронно-дифракционных измерений подтверждают тоже самое, а именно, что расстояние между S = O является даже меньшим, чем расстояние, характерное для двойной связи, а расстояние дативной связи не отличается значительно от суммы атомных радиусов, измеренных при одинарной связи.

DIE ULTRAVIOLETTEN ABSORPTIONSSPEKTREN DES DIPHENYLSULFONS UND DER BENZOLSULFOSÄURE. DIE NATUR DER BINDUNG S=O

GY. VARSÁNYI und J. LADIK

(Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Budapest)

Eingegangen am 18. Dezember 1952

ZUSAMMENFASSUNG

Verfasser haben nachgewiesen, dass in organischen Sulfosäuren, Sulfonen und Sulfoxyden der Schwefel nicht als Donor auftritt, vielmehr Schwefel und Sauerstoff durch eine Doppelbindung aneinandergeschlossen sind. Dies geht damit einher, dass sich um den Schwefel herum kein Oktett, sondern in den Sulfosäuren und Sulfonen ein Elektronendodezett und in den Sulfoxyden ein Dezett ausbildet. Frühere Argumente zu Gunsten der dativen Bindung sind die folgenden: 1. nur so kann es zur Bildung eines Oktetts kommen, 2. die Bindung ist semipolar, 3. die Valenzrichtungen des Schwefels besitzen annähernd tetraedrische Symmetrie und 4. die Sulfoxyde sind optisch aktiv. Dem ist entgegenzusetzen, dass 1. von der dritten Periode an die Bildung eines Oktetts keine notwendige Voraussetzung der Bindung ist, 2. Bindungen zwischen zweierlei Atomen stets teilweise polar sind (kovalente Bindungen sind nicht immer »homöopolar« und semipolare Bindungen sind nicht immer dativ), 3. die tetraedrische Symmetrie ist auf ganz anderer Grundlage zu behandeln, als die des Kohlenstoffs und schliesslich 4. die dative Bindung ist keine notwendige Voraussetzung der optischen Aktivität. Demgegenüber haben die Verfasser das Vorhandensein der Doppelbindung durch folgende Sachverhalte belegt:

1. Aus dem Absorptionsspektrum im Ultraviolett folgt, dass die Bindung S=O mit konjugierten Systemen in eine die Energie mindernde Wechselwirkung tritt und im Zusammenhange hiemit übt die Bindung S=O hauptsächlich auf das Bändersystem A_{1g}—E_{2g} des Benzols eine bathochrome Wirkung aus.

2. Die aus dem infraroten Spektrum berechnete Kraftkonstante deutet zweifellos, auf eine Doppelbindung und infolge der in den Sulfonen und Sulfosäuren vorhandenen Kumulation übertrifft die Kraftkonstante sogar noch den für Doppelbindungen charakteristischen Wert.

3. Aus Messungen der Elektronendiffraktion ergibt sich das gleiche, dass nämlich der Bindungsabstand S=O noch kleiner ist, als der für die Doppelbindung charakteristische Wert, wogegen der Abstand der dativen Bindung nicht wesentlich von der Summe der in den Einzelbindungen gemessenen Atomradien abweicht.

dr. György *Varsányi*, Budapest, XI., Sztoczek-u. 2.

UMSETZUNGEN MONOARYLIERTER UND SYMM. DIARYLIERTER HARNSTOFFDERIVATE

(Vorläufige Mitteilung)

R. BOGNÁR, I. FARKAS und I. BÉKÉSI

(Institut für Organische Chemie der L. Kossuth Universität, Debrecen)

Eingegangen am 17. Februar 1953

Aromatisch monosubstituierte Harnstoffderivate verwandeln sich bei Schmelzpunktstemperatur zu symmetrischen Diarylharnstoffderivaten [1]. Die Geschwindigkeit und das Mass der Umsetzung sind hauptsächlich von den Reaktionsbedingungen (Temperatur, Zeitdauer, Mengeverhältnisse der Reaktanten), aber auch von der Lage und der Beschaffenheit der aromatischen Substituenten abhängig. Wie Tabelle I zeigt, führen Substituenten erster Ordnung (-Cl, -Br, $-CH_3$) in *para*-Lage zu rascher und praktisch vollständiger

TABELLE I

Ausgangssubstanz				Herauspräparierte Produkte			
				monosubst.		disubst.	
Name	Gew. (g)	Einwirkungstemp.*	Zeitdauer des Schmelzens	Gew. (g)	%	Gew. (g)	%
Phenyl-Harnstoff	3	10°	30′	1,22	40,6	0,85	36,4
Phenyl-Harnstoff	3	20°	60′	1,0	33,3	1,08	46,1
Phenyl-Harnstoff	3	13°	120′	0,76	25,3	1,26	53,8
m-Sulfamylphenyl-Harnstoff	3	10°	30′	0,57	19	1,38	54,4
m-Sulfamylphenyl-Harnstoff	5	20°	60′	—	—	1,62	37,8
p-Sulfamylphenyl-Harnstoff	3	10°	30′	0,83	27,8	1,5	58,1
p-Sulfamylphenyl-Harnstoff	2	20°	60′	—	—	1,38	80,2
o-Tolyl-Harnstoff	5	10°	60′	1,46	29,2	2,00	50,0
p-Tolyl-Harnstoff	3	10°	30′	—	—	2,37	98,7
p-Chlor-phenyl-Harnstoff ..	5	10°	30′	—	—	4,15	100,0
m-Chlor-phenyl-Harnstoff .	3	10°	60′	0,60	20	1,10	44,5
p-Brom-phenyl-Harnstoff**	1,5	10—15°	8′	—	—	Angaben über Einzelheiten fehlen	
4-Diphenylyl-Harnstoff** .	2,12	cca. 10°	10′	—	—	1,60	87,0

* Einwirkungstemperatur bedeutet in jedem Fall die Temperatur über dem Schmelzpunkt.
** Nach Angaben von *Kurzer* (siehe Cit. 1).

Umsetzung, während Substituenten zweiter Ordnung ($-SO_2NH_2$) in gleicher Stellung langsamer wirken. Die gleichen Substituenten in *meta*-Stellung beeinflussen die Umsetzung der Grundverbindung nur unwesentlich.

Wir haben auch die bisher anscheinend noch nicht untersuchte Umsetzung [2] der symm. substituierten Harnstoffderivate mit Harnstoff, die bei Schmelztemperatur zu entsprechenden Monoarylharnstoffen führt, untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengestellt.

TABELLE II

Ausgangssubstanz		Harnstoff Gew. (g)	Temperatur der Schmelze	Zeitdauer des Schmelzens	Herauspräparierte Produkte			
					monosubstit.		disubstit.	
Name	Gew. (g)				Gew. (g)	%	Gew. (g)	%
Diphenyl-Harnstoff	3,0	1,72 (2 Mol)	200°, nachher 170—180°	30′	0,95	24,7	0,55	18,3
Di-*m*-sulfamyl-phenyl-Harnstoff	3,0	0,96 (2 Mol)	190—200°	30′	0,73	21,0	1,6	53,3
Di-*p*-sulfamyl-phenyl-Harnstoff	5,0	1,60 (2 Mol)	200°, nachher 170—180°	30′	4,20	72,4	0,6	12,0
Di-*p*-tolyl-Harnstoff	3,0	1,50 (2 Mol)	190—200°	30′	1,15	30,6	1,7	56,6
Di-*p*-chlor-phenyl-Harnstoff	3,0	1,92 (3 Mol)	200—210°	30′	0,70	19,3	1,5	50,0
Di-*p*-nitro-phenyl-Harnstoff	3,0	1,20 (2 Mol)	210°, nachher 190—200°	60′	1,05*	37,7	0,5	16,6

* = *p*-Nitranilin.

Wir möchten hervorheben, dass auf diesem Wege der symm. Di-(*p*-sulfamylphenyl)-Harnstoff in guter Ausbeute *p*-Sulfamylphenyl-Harnstoff liefert.

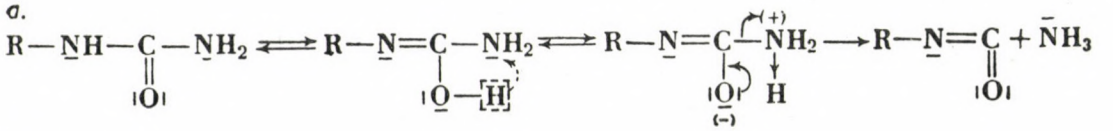
Im Laufe dieser Umsetzungen ergaben Di-phenyl-Harnstoff, Di-(*p*-tolyl)-Harnstoff und Di-(p-chlorphenyl)-Harnstoff Monoaryl-Harnstoffe der berechneten Zusammensetzung. Diese Produkte schmelzen jedoch auch nach wiederholter Reinigung um etwa 15—20° niedriger als die gleichen auf anderen bekannten Wegen bereiteten Verbindungen. Gegenseitiges Impfen der gesättigten Lösungen verändert den Schmelzpunkt in keinem Fall, wogegen die Acetylderivate von den bekannten Acetylderivaten sich nicht unterscheiden. *Seiberlich* und *Campbell* beschreiben neuerlich [3] die Gewinnung eines Harnstoffs-Isomeren, welches durch 40—60 maliges Schmelzen des gewöhnlichen Harnstoffs gewonnen wird. Der Schmelzpunkt des Isomeren liegt um etwa 20° tiefer

(Isoharnstoff?) als der des Harnstoffs. Unter Zulassung der Möglichkeit einer Polymorphie, könnten unsere substituierte Harnstoffderivate vielleicht Abkömmlinge des Isoharnstoffs sein. Eine endgültige Stellungnahme erfordert jedoch noch weitere Untersuchung der Frage.

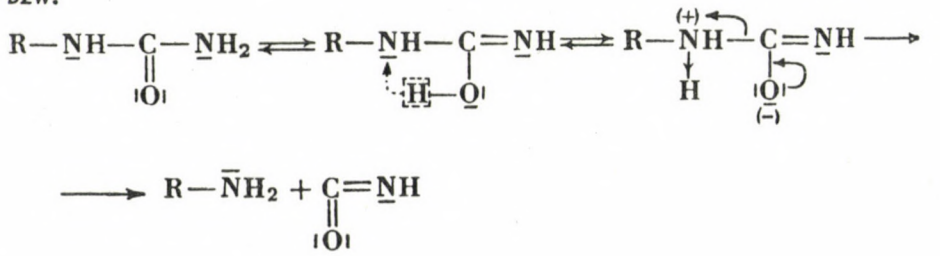
Auf Grund älterer und eigener Beobachtungen erscheint der folgende Mechanismus für diese Umsetzungen wahrscheinlich :

I. Umsetzung der Monoarylharnstoffe zu symm. Diarylharnstoffen (Schmelztemperatur).

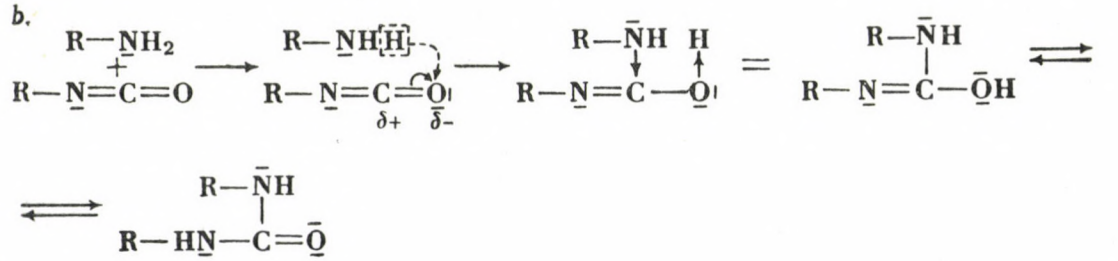
a.



bzw.

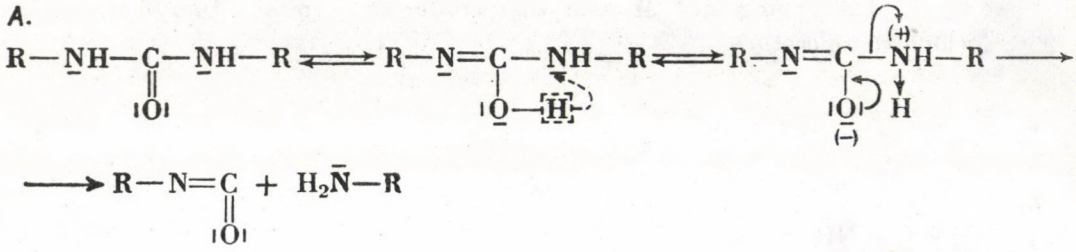


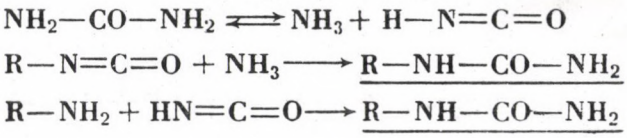
b.



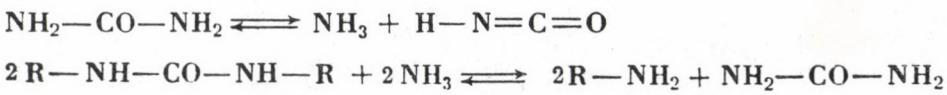
II. Umsetzung symmetrischer Diarylharnstoffe zu Monoarylharnstoffen (Schmelztemperatur).

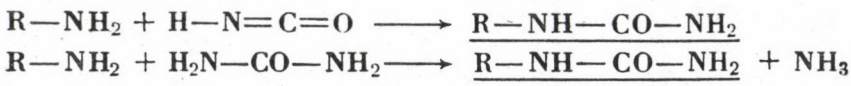
A.





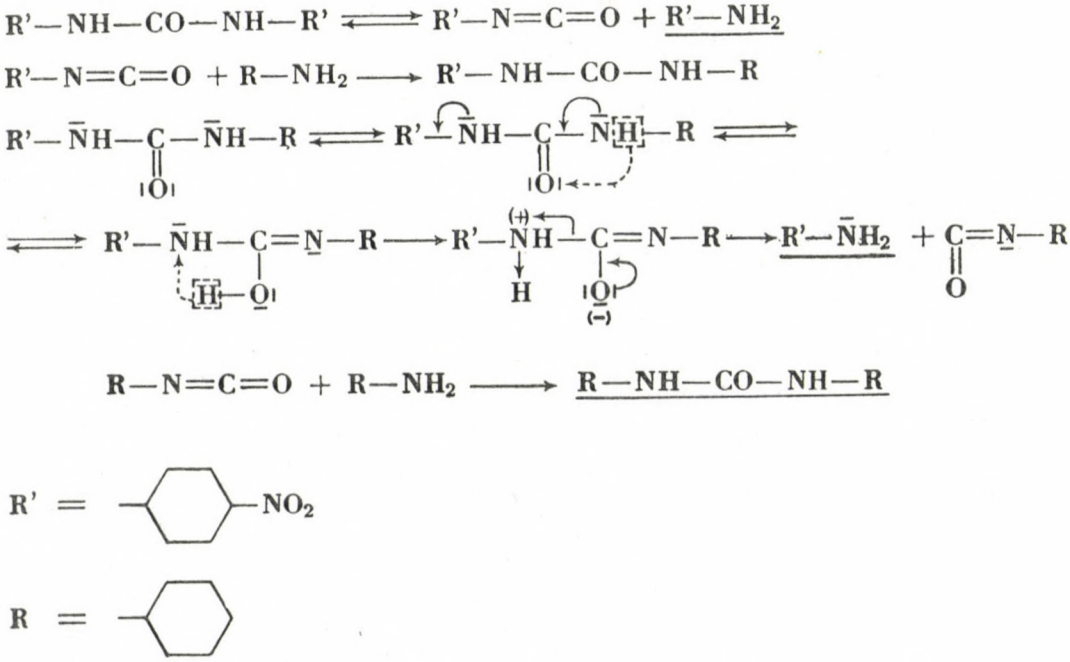
B.





Für Mechanismus **A)** spricht die bekannte Temperaturdissoziation der Diarylharnstoffe zu Aminen und Isocyansäurederivaten. Für Mechanismus **B)** spricht die Entstehung erheblicher Mengen von *p*-Nitranilin (Ammonolyse!), an Stelle von *p*-Nitrophenylharnstoff, in der Harnstoffschmelze des Di-(*p*-nitrophenyl)-Harnstoffs. *p*-Nitranilin konnte übrigens auch mittels der Cyanatmethode von *Wöhler* nicht zu *p*-Nitrophenyl-Harnstoff umgesetzt werden. Es bleibt anzunehmen, dass die Reaktionen **A)** und **B)** simultan verlaufen.

Die auch praktisch interessierende *p*-Nitranilin-Herstellung von *Kogan* und *Kutyepov* [5] scheint daher nach folgendem Mechanismus zu verlaufen:



Die vorliegende Arbeit erscheint in ausführlicherer Fassung an anderer Stelle.

Wir danken der Ungarischen Akademie der Wissenschaften für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

1. *Sell:* Ann. **126,** 157 (1863); *T. L. Davis, H. W. Underwood jr.:* J. Am. Chem. Soc. **44,** 2595 (1922); *T. L. Davis, K. C. Blanchard:* J. Am. Chem. Soc. **45,** 1816 (1923); *F. Kurzer:* J. Chem. Soc. **1949,** 2292.

2. *Schiff:* Ann. **352,** 82 (1907); *Riedel:* DRP. 73083 (Frdl. **3,** 907 (1890—1894).

3. *J. Seiberlich, W. C. Campbell:* Science, **115,** 546 (1952).

4. siehe *Davis et al.* loc. cit; *Y. Iwakura, K. Nagakubo:* Bull. Tokyo Inst. Techn. **18,** 25 (1948); *T. Hoshino, T. Mukaiyama, H. Hoshino:* J. Am. Chem. Soc. **74,** 3097 (1952).

5. *I. M. Kogan, D. F. Kutyepov:* Ж. Общ.Хим. (Z. allg. Chem.) **21,** 1050, 2028. (1951).

Prof. Dr. Rezső *Bognár*, Debrecen, Szerves Kémiai Intézet.

THE BOND LENGTHS OF 1,12—BENZOPERYLENE

R. PAUNCZ and F. BERENCZ

(Department of Theoretical Physics, University of Szeged)

Received November 24, 1952

Introduction

The knowledge of bond lengths in aromatic hydrocarbons is interesting for it gives information about the shape of the molecule and serves as a basis for the estimation of the strength of different bonds. The experimental determination of these values is possible with X-ray methods and has been carried out in connection with many aromatic condensed compounds *(J. M. Robertson* [1]). Investigations proved that bond lengths of corresponding compounds can be determined with an error not exceeding 0,02 Å. Taking measurements is facilitated by the fact that these compounds are of a planar structure. Thus the use of the two-dimensional Fourier-analysis is permitted, although in certain cases the three-dimensional analysis is needed. In both cases, experimental procedure and mode of computation are rather cumbersome.

The determination of bond length is also possible with the aid of the various quantum mechanical methods of approximation: *a.* Molecular orbital method, *b.* Valence-bond method *(C. A. Coulson, R. Daudel, J. M. Robertson* [2]). In the few cases investigated so far the values determined by both methods showed very good agreement, the mean deviation not exceeding the experimental error. This fact is very encouraging since it shows that it is possible to determine bond lengths of aromatic hydrocarbons by theoretical computations instead of applying experimental tests necessitating intricate techniques. In the following it is intended to supplement research made up to this time by further theoretical investigations into a relatively complicated molecule, that of 1,12-*benzoperylene*, using the molecular orbital method. Since the experimental data concerning it are already known [1], it will be possible to make further comparisons between them and those obtained by theoretical computations.

Outlines of the method of computation

Calculation of bond lengths was attempted with the aid of a simplified version of the molecular-orbital method. The following assumptions are used :

The deviations from the mean bond length are determined by the distribution of the π-electrons. The π electron-function is taken to be the product

of one-electron functions, each one-electron function which means a *molecular-orbital* extending over the whole molecule, is approximated by the *linear combination of atomic orbitals* :

$$\varphi = c_1 u_1 + c_2 u_2 + \ldots + c_n u_n \tag{1}$$

where u_i means the electron-function belonging to atom i, the c_k values are coefficients as yet undetermined. Their determination can be carried out from the condition that the value of the energy should be a minimum. This condition gives a system of homogeneous linear equations for the evaluation of c_k values :

$$(H_{rr} - E)\, c_r + \Sigma' H_{rs}\, c_s = 0 \qquad r = 1, \ldots n \tag{2}$$

(The prime added to the sum denotes that the term containing r = s must be omitted.)

$$H_{rr} = \int u_r H u_r \, dv \qquad H_{rs} = \int u_r H u_s \, dv \tag{3}$$

E means the possible values of the energy.

The equation (2) is only valid if the *overlap integral*

$$S_{rs} = \int u_r u_s \, dv$$

can be equated to zero. This assumption does not mean any restriction for the calculation of bond lengths, as *Chirgvin and Coulson* [3] have pointed out that for a certain class of aromatic compounds (to which benzoperylene also belongs) the *bond order* is independent of the numerical values of the overlap integral. It is practical — in agreement with the symmetry of the molecule — to introduce instead of atomic functions (u_r) their linear combination :

$$v_{+r} = \frac{1}{\sqrt{2}} (u_r + u_{r'}) \qquad v_{-r} = \frac{1}{\sqrt{2}} (u_r - u_{r'}) \tag{4}$$

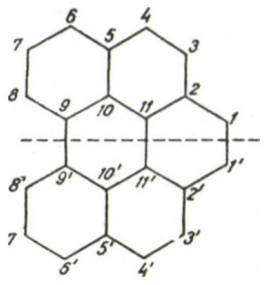
v_{+r} remains invaried by the reflection to the plane of symmetry of the molecule (positive representation), whereas v_{-r} changes its sign (negative representation). As the matrix elements H_{rs}^{+-} belonging to the different representations disappear, the system of equation (2) decomposes into two independent systems of equations :

$$\begin{aligned} &a) \quad (H_{rr}^{+} - E^{+})\, c_r^{+} + H_{rs}^{+} c_s^{+} = 0 \qquad r = 1 \ldots 11 \\ &b) \quad (H_{rr}^{-} - E^{-})\, c_r^{-} + H_{rs}^{-} c_s^{-} = 0 \qquad r = 1, \ldots 11 \end{aligned} \tag{5}$$

where

$$H_{rr}^{\pm} = \frac{1}{2} (H_{rr} + H_{r'r'} \pm 2 H_{rr'}) \tag{6}$$

$$H_{rs}^{\pm} = \frac{1}{2} (H_{rs} + H_{r's'} \pm H_{rs'} \pm H_{r's}) \tag{7}$$



Thus instead of (1) the following equations are obtained :

$$\varphi_+ = \Sigma c_r^+ v_{+r} \qquad \varphi_- = \Sigma c_r^- v_{-r} \qquad r = 1, \ldots 11. \tag{8}$$

The system of homogeneous linear equations only possesses a solution different from the trivial if the determinant is zero. In writing down the determinantal equation the following simplifications are applied :

a) All H_{rr} values to be equal (α)

b) H_{rs} is considered to differ from zero only if r and s are indices of adjacent atoms, in the latter case all H_{rs} values, too, are taken to be equal (β).

From these two assumptions the first is fully justified, because the value of H_{rr} depends on the electron density around atom r and in our case this is the same with each single C atom. The second is not entirely warranted as the value of H_{rs} depends on the bond lengths and these show minor variations in the molecule ; but the error in the calculation resulting from this is under 0,006 Å, so it lies considerably under the experimental error.

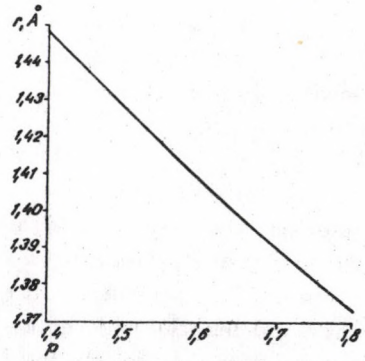
On dividing the system of homogeneous equations by β and introducing denotation $x = \dfrac{E - \alpha}{\beta}$ the following determinantal equations are obtained :

$$D_{\pm} = \begin{vmatrix}
-x \pm 1 & 1 & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\
1 & -x & 1 & . & . & . & . & . & . & . & 1 \\
. & 1 & -x & 1 & . & . & . & . & . & . & . \\
. & . & 1 & -x & 1 & . & . & . & . & . & . \\
. & . & . & 1 & -x & 1 & . & . & . & 1 & . \\
. & . & . & . & 1 & -x & 1 & . & . & . & . \\
. & . & . & . & . & 1 & -x & 1 & . & . & . \\
. & . & . & . & . & . & 1 & -x & 1 & . & . \\
. & . & . & . & . & . & . & 1 & -x \pm 1 & 1 & . \\
. & . & . & . & 1 & . & . & . & 1 & -x & 1 \\
. & 1 & . & . & . & . & . & . & . & 1 & -x \pm 1
\end{vmatrix} = 0 \tag{9}$$

It seems practical to introduce the use of x because on calculationg the values of $c_r^{\pm}$ the application of the numerical values of the empirical parameters α and β can be avoided. On substituting the radicals of the determinantal equations in systems of equations (5 a, b,) the ratio of the unknown c_r^+ values can be determined. (The members of the coefficient system pertaining to x_l^+ are designed by c_{lk}^+.) From these — using equations (8) and (4) — the coefficients of the atomic orbitals are as follows:

$$\text{a) positive representation:} \quad \varphi_i^+ = \sum_r c_{ir}^+ v_{+r} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sum_r c_{ir}^+ u_r + \sum_{r'} c_{ir}^+ u_r'\right)$$

$$\text{b) negative representation:} \quad \varphi_i^- = \sum_r c_{ir}^- v_{-r} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sum_r c_{ir}^- u_r - \sum_{r'} c_{ir}^- u_r'\right) \qquad (10)$$



The absolute value of the coefficients can be determined from the condition of normalization of $\varphi_i^{\pm}$.

Knowing their value, the ***bond order*** characteristic of the strength of the bond, can be calculated:

$$p_{rs} = \sum_i n_i c_{ir} c_{is} \qquad (11)$$

where n_i means the electrons in the i-th molecular orbital. In our case each of the lowest 11 orbitals contains 2 electrons (Pauli-principle), the others being empty.

The relation between bond order and bond length is established by a semi-empirical method: by comparing the bond order of certain compounds and using the bond lengths experimentally determined, a well interpolable curve is obtained. The basic points are the values of ethane p = 0, r = 1,541 Å, graphite

p = 0,535 r = 1,421 Å, ethylene p = 1 r = 1,340 Å. The curve agrees very well with the following function determined by *Coulson* [4] theoretically:

$$r = s - \frac{(s-d)\,(p-1)}{k + (1-k)\cdot(p-1)} \tag{12}$$

where s means the length of a single, (1,541 Å), d of a double bond (1,340 Å), and $k = 0{,}7766$.

The results of our calculations are indicated by the following table. As a comparison the experimental data and the values obtainable by the method of calculation of *O. Chalvet* and *R. Daudel* [5] are given. The latter method based on a simplified version of the method of spin-states is less precise, permits, however, an extremely rapid calculation. (For a comparison of the various methods see [2]).

Bond	-order	-length	Exper. value	Chalvet Daudel
1—2	1,550	1,418	—	1,420
2—3	1,519	1,424	1,43	1,420
3—4	1,765	1,379	1,38	1,380
4—5	1,513	1,425	1,41	1,420
5—6	1,579	1,413	1,40	1,420
6—7	1,688	1,392	—	1,388
7—8	1,649	1,399	—	1,388
8—9	1,627	1,404	—	1,414
9—10	1,537	1,421	—	1,430
10—11	1,516	1,425	—	1,425
11—2	1,545	1,419	1,42	1,436
10—5	1,530	1,422	1,41	1,436
1—1′	1,734	1,384	—	1,380
9—9′	1,427	1,443	—	1,436
11—11′	1,519	1,424	1,42	1,425

Certain experimental data are missing because owing to the unfavourable position of the molecule in the crystal they could not be determined.

Our data agree very well with the experimental data and with the results obtained by other quantum mechanical methods of approximation.

Sincere thanks are due to *Mr. V. Kocsis*, *Mrs. R. Pauncz* and *Mr. J. Ronyecz* for carrying out the numerical calculations.

SUMMARY

The bond lengths of 1,12-benzoperylene have been calculated on the basis of the molecular orbital method. The values obtained are in very good agreement with the experimental data, and with the results derived by other quantum mechanical methods of approximation.

LITERATURE

1. *J. M. Robertson :* Journ. de Chimie Physique **47**, 41 (1950).
2. *C. A. Coulson, R. Daudel,* and *J. M. Robertson :* Proc. Roy. Soc. A. **207**, 306 (1951).
3. *B. H. Chirgwin* and *C. A. Coulson :* Proc. Roy. Soc. A. **201**, 196 (1950).
4. *C. A. Coulson :* Journ. of Phys. Chem. **56**, 311 (1952).
5. *O. Chalvet* and *R. Daudel :* Journ. of Phys. Chem. **56**, 365 (1952).

РАССТОЯНИЕ СВЯЗЕЙ 1,12-БЕНЗОПЕРИЛЕНА

Р. Паунц и Ф. Бэренц

(Кафедра теоретической физики при Университете, Сегед)

Поступило : 24. ноября. 1952

Р е з ю м е

Ра сстояния связей бензоперилена рассчитаны на основе метода траектории моле кул. По лученные величины очень хорошо совпадают с экспериментальными данными эреднее отклонение не превышает предел экспериментальной погрешности.

DIE BINDUNGSLÄNGEN VON 1,12-BENZOPERYLEN

R. PAUNCZ und F. BERENCZ

(Lehrstuhl für Theoretische Physik der Universität Szeged)

Eingegangen am 24. November 1952

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden die Bindungslängen des 1,12-Benzoperylens mittels der Methode der „molecular orbital" berechnet. Die erhaltenen Werte sind in einem guten Übereinstimmen mit den Versuchsergebnissen und mit den Zahlen, die durch anderen quantenmechanischen Approximationsmethoden abgeleitet wurden.

D ozent Rezső *Pauncz*, Szeged, Aradi vértanúk tere 1.

Ferenc *Berencz*, Szeged, Aradi vértanúk tere 1.

STUDIES ON THE ALKALINE HYDROLYSIS OF GELATIN

Z. KŐRÖS and H. HARTMANN

(Institute of General Chemistry, L. Eötvös University, Budapest)

Received December 12, 1952

Our experiments were carried out with the aim of observing the gradual decomposition of the gelatin molecule under the effect of cold alkali. For this purpose a 2 per cent gelatin solution, which was 1,0 *N* as regards sodium hydroxide, was kept for about three weeks in a thermostat at 9°. The progress of hydrolysis was followed by a number of diverse examinations of periodically taken and neutralised samples. The values determined by means of samples taken at different times were: *a)* the amount of the liberated ammonia-nitrogen, *b)* the quantity of the increased amino-nitrogen and, in addition, *c)* the number, nature and conversion of the terminal groups — amino acids at the end of the peptide chains — and finally, *d)* detection — by way of paper chromatography — of the acids and peptides completely cleaved during hydrolysis.

Analytical methods

a) To determine the amount of ammonia-nitrogen the sample taken from the hydrolysate was instantly neutralised by 1,0 *N* hydrochloric acid, transferred into a Parnass flask and — after addition of a borate buffer of pH 11 — the liberated ammonia was distilled under reduced pressure and collected in a measured amount of 1/70 *N* sulphuric acid. The titration of excess acid gave directly the quantity of ammonia-nitrogen.

b) The quantity of amino-nitrogen was determined by measuring the α-NH_2-N content of the sample according to the *van Slyke* method [1] — from an aliquot portion of the ammonia-free liquid obtained from the previously described estimation.

c) For the determination of the terminal groups the dinitrofluorobenzene method proposed by *Sanger* [2] and described in detail in an earlier paper by *Kőrös* [3] has been employed. The standard technique was modified in that the dinitrophenyl derivative (the product formed after treatment by dinitrofluorobenzene) has not been separated from the solution. The liquid was, however, instantly acidified to attain a 20 per cent concentration referred to hydrochloric acid and hydrolysed for 8 hours in acidic medium. Nor had the excess of dinitrofluorobenzene been removed since experience proved that dinitrofluorobenzene does not react with amino acids in the presence of 20 per cent hydrochloric acid even at boiling point. Owing, however, to the fact that dinitrofluorobenzene also is yellow, its presence was taken into consideration when carrying out chromatographic investigations.

d) For the detection of the liberated amino acids the paper chromatographic method based upon the ninhydrin colour reaction [4, 5] has been applied. Prior to testing, the solutions were freed from salts because the considerable amount of sodium chloride formed during neutra-

lisation proved to interfere strongly when carrying out paper chromatography [6]. Phenol-butanol-acetic acid solvents were applied in our experiments.

Chromatograms were developed in an oven at 100—105° by a 0,2 per cent solution of ninhydrin in butanol saturated with water. Filter papers No. 589 and 612 of *Schleicher* and *Schüll* proved most suitable.

Experimental results

a) It has been observed that the ammonia-nitrogen is completely liberated at the beginning of the hydrolysis and that no quantitative changes take place during its further course. In 1 g gelatin 0,9 mg ammonia-nitrogen was measured, this being the total content of ammonia-nitrogen in gelatin.

b) The quantity of amino-nitrogen steadily increases in the course of the hydrolysis as shown by Fig. 1 where the duration of hydrolysis is plotted on the abscissa in hours and the amount of amino nitrogen liberated from 1 g gelatin on the ordinate in mg.

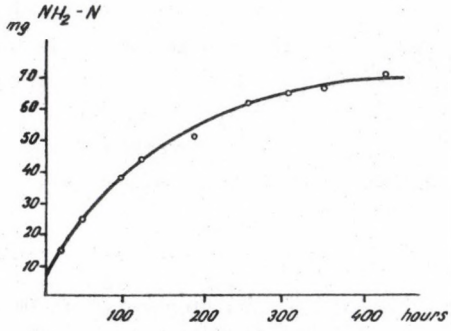


Fig. 1

Table 1 indicates the quantities of terminal groups pertaining to different periods, calculated on the basis of the assumed molecule weight (10300) of gelatin [7].

c) Terminal amino acid groups have been detected by the usual method, i. e. by separating in the hydrolysate the dinitrophenyl amino acids soluble in ether from those that are insoluble. The unremoved dinitrofluorobenzene has been found in the first group. The following amino acids have been detected as terminal groups: aspartic acid, glycine, alanine, valine, phenylalanine, α-lysine, ε-lysine and arginine. This list can be completed by two more amino acids (proline and leucine) because paper chromatographic examinations confirmed their occurrence as terminal groups as well (see below).

Already at the beginning of the hydrolysis all the above mentioned amino acids are present as terminal groups, increasing solely in quantity in the course of the hydrolysis.

TABLE 1

Number	Duration, hours	Amino-nitrogen mg	Molecule number of terminal groups referred to one mole gelatin
1	0	3,33	2,5
2	20	14,7	10,8
3	44	24,4	18,0
4	92	38,2	28,2
5	120	43,5	32,5
6	140	—	—
7	188	51,4	37,8
8	260	62,5	46,5
9	308	65,0	47,7
10	356	66,6	49,0
11	430	70,0	51,1

Table 2 shows the quantitative data. The vertical columns contain values in certain moments of the hydrolysis. The last vertical column indicates the percentages of decomposition of the examined dinitrophenyl amino acids taking place during hydrolysis with hydrochloric acid and interfering with the determination. These values are included in the number of terminal groups of amino acids, although no accurate observations were attainable as regards the degree of decomposition, thus only the data of *Sanger* could serve as a basis.

The deviation between the numbers of terminal groups calculated on the basis of the *van Slyke* values and those found by experiments is due to proline and leucine which could not be taken into consideration.

TABLE 2

Amino acid	20h	44h	92h	140h	260h	Breakdown percentage
Aspartic acid	1,8	2,7	3,3	2,7	4,5	40
Glycine	5,0	6,5	6,5	14,5	19,0	60
Alanine	1,5	1,1	2,0	3,1	9,0	20
Valine	0,1	0,1	0,6	0,5	0,6	20
Phenylalanine	0,4	0,3	0,8	0,8	1,9	30
α-lysine	0,1	0,4	0,6	0,8	1,2	—
ε-lysine	0,1	0,3	0,5	0,6	1,0	—
α-arginine	1,2	1,6	2,0	2,5	2,5	—
Total	10,2	13,0	16,3	25,5	40,7	—
Van Slyke terminal group ...	10,8	18,0	28,2	35,5	46,5	—

Besides the above named amino acids other substances also appear in the chromatograms. Both the ethereal and the aqueous phases showed a component which could not be identified with any of the amino acids. Closer investigations showed that all these substances behave similarly in all columns, i. e. give a rapidly descending stripe. None of the known dinitrophenyl amino acids show such a behaviour. It was observed that certain dinitrophenyl amino acids decompose more or less during hydrolysis with hydrochloric acid. Experiences showed further that dinitrophenyl proline yields at this decomposition an ether soluble yelow substance giving in all columns a rapidly descending stripe. These facts seem to indicate that both unknown components mentioned are decomposition products of dinitrophenyl proline and of the dinitrophenyl derivatives of other amino acids.

d) Liberated amino acids (i. e. amino acids cleaved off the ends of peptide chains) appeared only in an advanced course of the hydrolysis. Proline was definitely detectable in the sixth test (i. e. after carrying out the hydrolysis for 140 hours), showing also a little amount of leucine. Besides the spots characterising both components other spots were observable also. Neither of these latter spots could be identified as amino acids. Hence it can be supposed that these spots are caused by smaller or greater peptides.

The free amino acids appearing in paper chromatograms are at the same time necessarily terminal groups also. However, neither proline nor leucine could be detected when investigating the terminal groups. This can obviously be explained as follows. Although proline appeared in paper chromatography in a considerable quantity as free amino acid and dinitrophenyl proline may have been formed from it, the latter presumably decomposed during the hydrolysis with hydrochloric acid following the reaction to such an extent that the detection of its presence was impossible. The decomposition of dinitrophenyl proline at the hydrolysis of pure dinitrophenyl proline with hydrochloric acid was also observed in our experiments. On the other hand, we have established that the decomposition product of the hydrolysis with hydrochloric acid is identical with the substance showing rapidly descending stripes in all columns during chromatography. This substance is supposed to be a decomposition product.

Attempts to identify leucine in the form of dinitrophenyl leucine proved unsuccessful. This is apparently due to the fact that analysis by paper chromatography represents a considerably more sensitive method than chromatography on silica gel. Leucine, as will be seen later, occurs amongst free amino acids only in insignificantly small amounts.

Besides the previously mentioned amino acids valine, then very definitely alanine and later glycine were also detected in further tests. The results are shown in Table 3.

TABLE 3

Duration of hydrolysis in hours	Definitely detectable	Just perceptible
0—140	Proline, peptides	leucine
140—180	Proline, peptides	leucine, valine
180—260	Proline, peptides, alanine	leucine, valine
260—430	Proline, peptides, alanine, glycine	leucine, valine
430—480	Proline, peptides, alanine, glycine	leucine, valine

Attempts to determine the quantity of the detected amino acids failed. Methods proposed for quantitative paper chromatography [8] were tried but no quantitative correlations could be obtained by these methods.

SUMMARY

The hydrolysis of gelatin by 1,0 *N* sodium hydroxide in two weeks at 9° has been investigated. Ammonia-nitrogen was established to be cleaved completely of the gelatin molecule instantly whereas the amount of amino-nitrogen rose from 3,3 to 70,0 mg, corresponding to the formation of 51 terminal groups (peptide ends). These terminal groups proved to occur at the identical amino acids both at the beginning and at the termination of hydrolysis. Aspartic acid, glycine, alanine, valine, phenylalanine, lysine and arginine were detectable as terminal groups by the dinitrofluorobenzene method. Proline, alanine, glycine, leucine and valine were detectable by paper chromatography in the hydrolysate as completely cleaved groups.

LITERATURE

1. *K. Hinsberg* and *K. Lang:* Medizinische Chemie.
2. *F. Sanger:* Biochem. J. **39,** 507 (1945).
3. *Z. Kőrös:* Magyar Kémiai Folyóirat **56,** 131 (1950).
4. *C. E. Dent:* Biochem. J. **43,** 169 (1949).
5. *G. Pongor:* Magyar Kémikusok Lapja **6,** 374 (1951); **7,** 23 (1952).
6. *Consden, Gordon, Martin:* Biochem. J. **41,** 590 (1947).
7. *Cohn* et al: J. Biol. Chem. **63,** 721 (1925).
8. *J. Awapara:* J. Biol. Chem. **178,** 113 (1949).

ИЗУЧЕНИЕ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА ЖЕЛАТИНЫ

З. Кэрэш и Г. Хартман

(Институт Общей Химии Университета им. Л. Этвеша, Будапешт)

Поступило: 12. декабря 1952

Резюме

Авторы изучали гидролиз желатины, происходящий в течение двух недель при воздействии нормальным раствором гидрата окиси натрия при температуре в 9° С. Установили, что весь аммонийный азот моментально отщепляется от молекулы желатины, при чем количество амино-азота возрастает с 3,3 мг до 70,0 мг, что связано с образованием всего 51 оконечной группировки (пептидной оконечной группы). Оконечные группы как в начале, так и в конце гидролиза находятся на тех-же самых аминных кислотах. Проводя определения динитрофторбензольным методом, авторам удалось установить наличие оконечных группировок аспарагина, гликоколя, аланина, валина, фенилала, нина лизина и аргинина. Методом бумажной хроматографии удалось обнаружить в гидролизате пролин, аланин, гликоколь, лейцин и валин в совертенно отщепленной форме.

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE HYDROLYSE DER GELATINE DURCH ALKALIEN

Z. KŐRÖS und H. HARTMANN

(Institut für allgemeine Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 12. Dezember 1952

Die Hydrolyse der Gelatine durch eine zwei Wochen lang dauernde Behandlung mit 1,0 n Natriumhydroxid bei 9° wurde untersucht. Es wurde festgestellt, dass der Ammoniakstickstoff vom Gelatin-Molekül sofort vollkommen abgespaltet wird, während der Gehalt an Aminostickstoff gleichzeitig von 3,3 zu 70,0 mg steigt, entsprechend der Bildung von 51 Endgruppen (Peptid-Enden). Die Endgruppen befinden sich am Anfang und Ende der Hydrolyse an den gleichen Aminosäuren. Asparaginsäure, Glycocoll, Alanin, Valin, Phenylalanin, Lysin und Arginin waren als Endgruppen mit der Dinitrofluorbenzolmethode nachweisbar. Der Nachweis von Prolin, Alanin, Glycocoll, Leucin und Valin in vollkommen abgespalteter Form gelang im Hydrolysat mit der papierchromatographischen Methode.

Dr. Zoltán *Kőrös*, Budapest, XII. Beck Ö. Fülöp-u. 7.

ÜBER DIE BIURETREAKTION DER PROTEINE

II. UNTERSUCHUNG DES KUPFERKOMPLEXES DES EDESTINS

J. NYILASI und Z. KOVÁTS

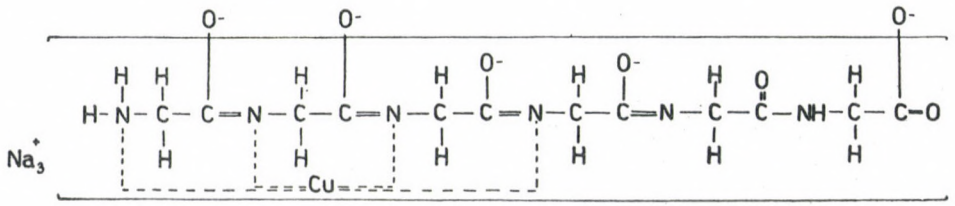
(Institut für Allgemeine Chemie, L. Eötvös-Universität Budapest)

Eingegangen am 23. Dezember 1952

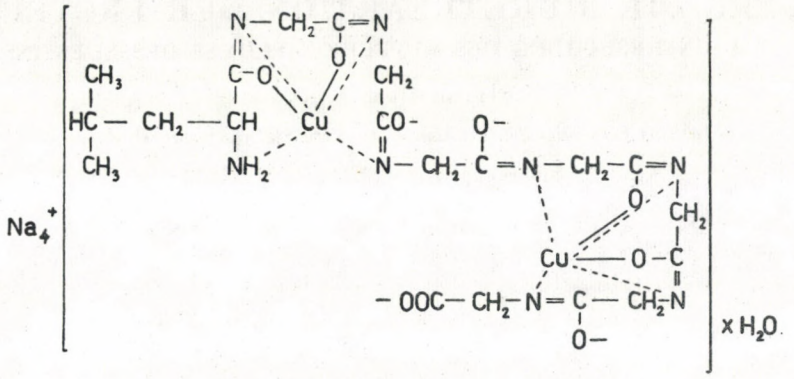
I. Einleitung

Man unterscheidet im allgemeinen zwei Typen von Farbreaktionen der Proteine. Zur ersten Type gehören die Reaktionen, deren Zustandekommen an die Anwesenheit bestimmter Aminosäuren gebunden ist, zur zweiten diejenigen, die durch das Vorhandensein von für das Eiweissmolekül kennzeichnenden Bindungen bedingt sind. Die Biuretreaktion gehört zur letzteren Gruppe. Mit der Theorie ihrer Ausbildung — von der qualitativen Wahrnehmung bis zu den auf quantitative Beziehungen bezüglichen neueren Erkenntnissen — haben sich zahlreiche Forscher [1] befasst, ohne dass die Frage in jeder Beziehung in eindeutiger Weise geklärt worden wäre.

Gemäss den Untersuchungen von *Mary M. Rising* [2] und *J. Feldmann* [3] erfordert das Zustandekommen der Reaktion das Vorhandensein von ionisierbaren H-Atomen und zur Bildung von Kupriammoniumkomplexen geeigneten N-Atomen. Diese Bedingungen können im Falle von Peptiden durch Tautomerisation zustandekommen, in der Weise, dass von den Amid-N-Gruppen H-Atome zu den Carbonyl-O-Gruppen wandern, d. h. dass zwischen C- und N-Atomen Enol-Doppelbindungen entstehen. Auf Grund dieser Vorstellungen stellt sich *J. E. Saurwein* [4] die Struktur des Biuretkomplexes des Pentaglycil-Glycins wie folgt vor:



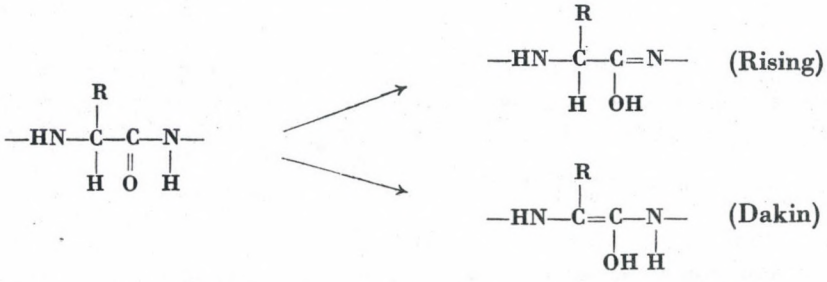
Ein ähnliches Strukturprinzip teilt auch *M. J. Plechan* [5] auf Grund der spektrophotometrischen Untersuchung der Biuretkomplexe von Polypeptiden mit. Beispielsweise gibt er die Strukturformel des Kupferkomplexes des Leucyl-Hexaglycil-Glycins wie folgt an:



Mit der *Rising*-schen Theorie der Struktur der Biuretkomplexe lassen sich auch die Wahrnehmungen von *F. Lieben* und *H. Jesserer* in Einklang bringen, wonach die Metallkomplexe der Proteine weniger Methylgruppen aufzunehmen vermögen, als die reinen Proteine, was darauf hindeutet, dass die N-Atome der Aminogruppen an der Komplexbildung beteiligt sind.

Unsere früheren, auf den Biuretkomplex der Gelatine bezüglichen Versuche [7] haben u. a. zu dem Ergebnis geführt, dass die Anwesenheit von Kupfer die sonst auf Einwirkung von Laugen eintretende Racemisation [8] der einzelnen Aminosäuren verhindert. Dies haben wir — auf Grund der *Rising*-schen Theorie — derart gedeutet, dass das Zustandekommen von Enolbindungen zwischen C- und N-Atomen, anlässlich der Überführung der Proteine in Komplexe, die Ausbildung von Doppelbindungen zwischen C-Atomen verhindert, was zum Aufhören der Asymmetrie der asymmetrischen Kohlenstoffatome führen würde und was gemäss der Auffassung von *Dakin* [9] der Racemisierung der einzelnen Aminosäureglieder vorhergehen müsste.

Diese zweierlei Enolisierungsmöglichkeiten der Peptidbildung veranschaulichen die nachstehenden Formeln:



Die *Rising*-sche, mit der Komplexbildung einhergehende Enolisierung könnte daher — unserer Voraussetzung nach — die Ursache des Ausbleibens

der Racemisierung sein, was daher hinwiederum als experimenteller Beweis des oben angegebenen Strukturprinzips angesehen werden könnte.

Parallel zu den Racemisierungsversuchen haben wir die Geschwindigkeiten der Abspaltung von Ammoniak und Aminogruppen aus der Gelatine untersucht, und zwar einerseits in rein alkalischen Lösungen (normalen und 0,1-normalen NaOH-Lösungen) bei 25° C, andrerseits in Lösungen gleicher Alkalität, die die Gelatine in Form ihres Kupferkomplexes enthielten. Eines der Ergebnisse unserer Vergleichsmessungen besagte, dass das Komplex der hydrolytischen Wirkung der Base viel stärker widersteht, als das reine Eiweiss selbst. Zum gleichen Ergebnis führten auch unsere, auf den papierchromatographischen Nachweis der freigewordenen Aminosäuren gerichteten Versuche.

Die Ursache des grösseren Ausmasses des Freiwerdens von Ammoniak aus kupferhaltigen Gemengen, verglichen mit kupferfreien Lösungen, fanden wir in der Desamidierung eines Teiles des Glykokolls.

Wir haben es der Mühe wert gefunden, die gleichen Untersuchungen auch bezüglich anderer Eiweissarten auszuführen, vor allem um festzustellen, in welchem Masse die bisher gewonnenen Erfahrungen und die aus denselben gezogenen Schlüsse verallgemeinert werden dürfen.

II. Experimenteller Teil

Das Edestin, das wir auf Grund der Vorschrift von *Th. B. Osborne* [10] darstellten, haben wir in 1-n, bezw. 0,1-n-NaOH-Lösung bei 25° C untersucht. Wir verwendeten das Doppelte der Kupfermenge, die zur Bildung des Biuretkomplexes gemäss den Angaben von *H. Jesserer* und *F. Lieben* [11] für Edestin charakteristisch ist. Bezüglich der angewandten Versuchsmethoden, zumal diese in jeder Beziehung die gleichen waren, wie seinerzeit bei der Untersuchung der Gelatine, verweisen wir auf unsere vorhergehende Mitteilung [7].

a) Die Geschwindigkeiten des Freiwerdens des Ammoniaks zeigen die Kurven der Abb. 1. Auf die Abszisse ist die Zeitdauer der Hydrolyse in Stunden, auf die Ordinate die Menge des Ammoniakstickstoffs in Milligrammen aufgetragen, auf 1 g Eiweiss (186,5 mg N) bezogen.

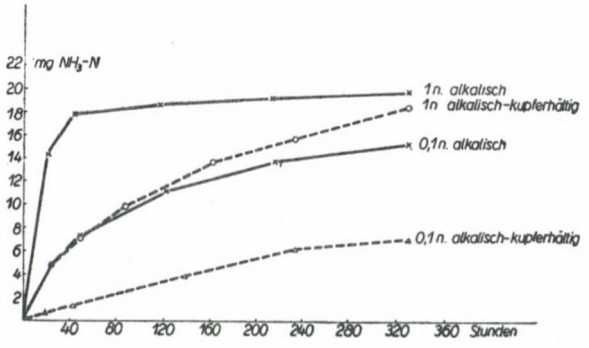


Abb. 1

Wie aus den Kurven ersichtlich, ist im Falle beider Alkalikonzentrationen die Geschwindigkeit der Ammoniakabspaltung beim Kupferkomplex geringer, als bei den kupferkomplexfreien Lösungen. Bei den angegebenen Versuchsbedingungen beträgt die maximale Menge des freiwerdenden Ammoniakstickstoffs 19,80 mg, die in der Hauptsache offenbar von den Säureamiden geliefert werden. (Der Gehalt des Edestins an Säureamidstickstoff beträgt nach *Chibnall* [12] 17,69 mg).

b) Die bei der Messung der Geschwindigkeit des Freiwerdens von Aminostickstoff gewonnenen Ergebnisse sind in Abb. 2 angegeben.

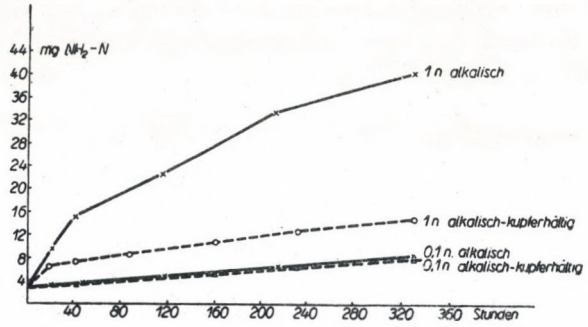


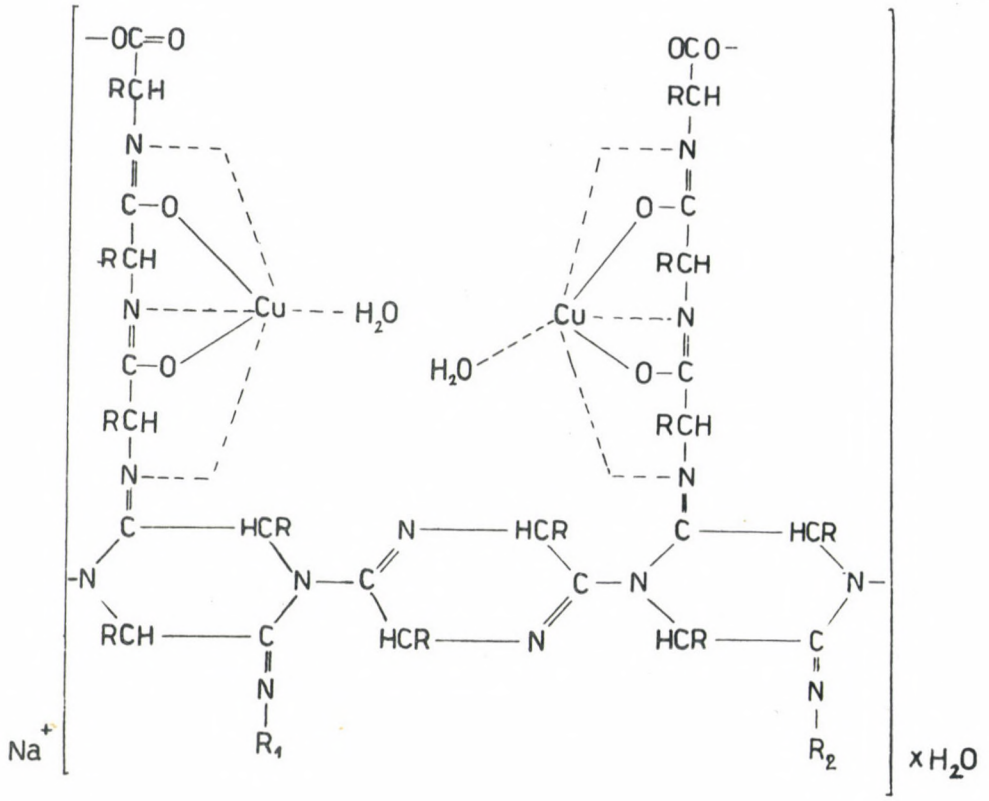
Abb. 2

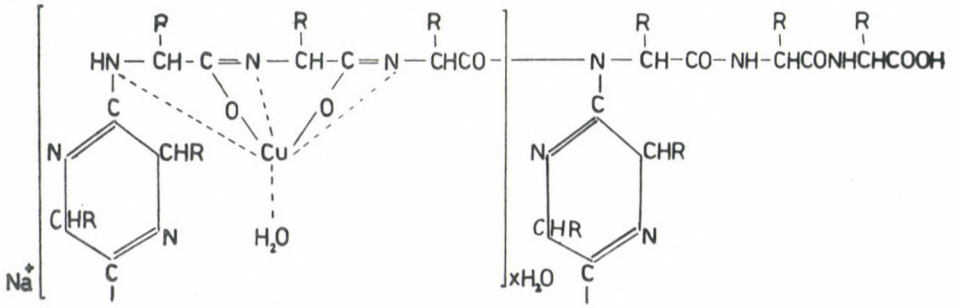
Bei Gemischen von 1-n-Alkalität ist auch hier eine weitgehende Schutzwirkung zu beobachten, nicht aber bei den Lösungen von geringerer Alkalikonzentration. Vergleicht man die gewonnenen Resultate mit den früher bei der Gelatine gefundenen Daten, so lässt sich feststellen, dass die Gelatine der hydrolytischen Wirkung der Base viel geringeren Widerstand entgegensetzt wie das Edestin. Mit Rücksicht darauf, dass die Gelatine vergleichsweise viel Glykokoll enthält, lässt sich dieser Befund mit der Behauptung von *Ch. Granacher*[13] in Einklang bringen, wonach die Glykokoll enthaltenden Polypeptide wesentlich rascher zerfallen, als sonstige Aminosäuren enthaltende Polypeptide, was besonders dann zutrifft, wenn die die freien Aminogruppen des Polypeptids tragende Aminosäure das Glykokoll ist.

c) Die Ergebnisse der papierchromatographischen Untersuchung der in kupferfreiem Medium freigewordenen Aminosäuren fasst die nachfolgende Tabelle zusammen:

	0,1-n NaOH			1-n NaOH				
	94	164	330	17	41	90	162	330 Stunden
Asparaginsäure	—	+	+	(+)	(+)	(+)	+	++
Glykokoll	—	(+)	+	(+)	(+)	(+)	+	++
Leucin	—	—	+	—	—	—	—	+
Alanin	—	—	(+)	—	—	—	—	+
Serin	—	—	—	—	—	—	—	+
Threonin	—	—	—	—	—	—	—	+
Prolin	—	—	—	—	—	—	—	+
Valin	—	—	—	—	—	—	—	(+)

++ kräftiges Auftreten; + schwächeres Auftreten; (+) eben noch nachweisbar.





Bei den einen Kupferkomplex enthaltenden Gemengen war die Anwesenheit von freier Aminosäure nicht wahrzunehmen, was ebenfalls daran hindeutet, dass das Kupferkomplex der basischen Hydrolyse besser widersteht, als die reine Edestinlösung.

III. Schlussfolgerungen

Die Racemisierungsuntersuchungen wurden bei 25° C an 18, 51, 124, 193 und 357 Stunden lang in Medien von 1-n, bzw. 0,1-n NaOH gestandenen Gemischen vorgenommen. Folgende Aminosäuren wurden untersucht : Arginin, Hystidin, Lysin, Glutaminsäure, Asparaginsäure, Alanin, Valin, Leucin, Prolin, Phenylalanin, Serin, Threonin und Methionin. Darüber, welche Aminosauren — im Falle metallkomplexfreier Gemenge — ansonsten bei gleichen Bedingungen — racemisieren und über das Ausmass der Racemisierung, wurde in einer unserer früheren Mitteilungen [14] bereits berichtet.

Im Verlauf der Untersuchung des Kupferkomplexes des Edestins hat sich — in Übereinstimmung mit den bei der Gelatine früher gewonnenen Erfahrungen — ergeben, dass *unter den angewandten Versuchsbedingungen keine der genannten Aminosäuren racemisiert, vielmehr alle ihre L-Konfiguration beibehalten.*

Die Ursache des Nichteintretens der Racemisation kann auch hier dem Umstande zugeschrieben werden, dass bei der Komplexbildung das Zustandekommen von Doppelbindungen zwischen C- und N-Atomen die Enolisierung der Bindungen -CH(R)-CO- verhindert, wo doch die Enolisierung eben die Vorbedingung der Racemisierung der einzelnen Aminosäureglieder bildet.

Unsere Schlussfolgerung wird auch durch die neuesten Untersuchungen von *K. T. Poroschin* [15] bestätigt. *Poroschin* setzt, gestützt auf die die Struktur der Eiweissstoffe betreffenden Forschungsarbeiten von *N. D. Zelinski, N. J. Gawrilow, R. G. Petrowa, N. A. Poddubnaja* und *L. N. Akimowa* [16], für die Struktur des Kupferbiuretkomplexes des Proteins die auf Seite 277 befindlichen zwei Strukturprinzipien als möglich voraus.

Wie aus dem hervorgehenden ersichtlich, schliesst die erste Strukturformel die Möglichkeit einer *Dakin*schen Enolisierung bzw. Racemisierung gänzlich, dagegen die zweite nur zu grossem Teile aus. Nachdem die Aminosäuren der unsrerseits bisher untersuchten Kupferkomplexe der Gelatine und des Edestins auf Einwirkung von Basen keinerlei Konfigurationsänderung gezeigt haben, halten wir bei diesen die erste Strukturhypothese *Poroschins* für die wahrscheinlichere.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei Untersuchung der Abspaltungsgeschwindigkeit des Ammoniaks und der Aminogruppen, die im Laufe der alkalischen Hydrolyse aus dem Edestin, bzw. dem Kupferkomplex des Edestins entstehen, wurde festgestellt, dass der Komplex sich gegenüber der Hydrolyse widerstandsfähiger erweist, als das reine Protein. Zu dem gleichen Ergebnis führten auch die auf den Nachweis der freigewordenen Aminosäuren gerichteten papierchromatographischen Versuche.

In Übereinstimmung mit früheren, auf die Gelatine bezüglichen Versuchen, ergab sich auch im Falle des Edestins, dass die Überführung des Proteins in den Kupferkomplex die Dakinsche Enolisierung, bzw. Racemisierung verhindert.

Diese Beobachtung steht im Einklang mit den auf die Struktur des Biuretkomplexes bezüglichen Schlussfolgerungen von *Rising, Plechan* und *Poroschin.*

LITERATUR

1. *H. Schiff:* Ber. **29,** 298 (1896); Ann. **299,** 236 (1898); **318,** 287 (1901); **352,** 73 (1907).
L. Tschugaeff: Ber. **38,** 2899 (1905); **39,** 3190 (1906); **40,** 1973 (1907).
H. Ley: Z. Elektrochem. **10,** 954 (1904).
W. Traube, G. Glaubitt: Ber. **63,** 2094 (1930).
H. Ley, F. Werner: Ber. **40,** 705 (1907).
M. Tomita: Z. physiol. Chem. **201,** 38 (1931).
N. I. Gawrilow, A. I. Peradaschwili, A. I. Goworow: Biochim. **4,** 35 (1939).
A. Küntzel, Th. Dröscher: Biochem. Z. **306,** 177 (1940).
M. I. Plechan, N. I. Gawrilow: Usp. Chim. **16,** 85 (1948).
E. Barbu, J. Lessiau, M. Mecheboeuf: Bull. de la Soc. Biol. **31,** 1254 (1949).
2. *M. M. Rising, F. M. Parker, D. R. Gaston:* J. Amer. Chem. Soc. **56,** 1178 (1934).
3. *J. Feldmann:* J. Amer. Chem. Soc. **59,** 1657 (1937).
4. *J. E. Saurwein:* J. Amer. Chem. Soc. **59,** 2177 (1937).
5. *M. I. Plechan:* Shurnal Obschtschei Chimii **21,** 312, 316, 574, 579 (1951); **22,** 1663 (1952).
6. *F. Lieben, H. Jesserer:* Biochem. Z. **285,** 36 (1936); **287,** 71, 84 (1937).
7. *J. Nyilasi, Z. Kováts:* Magyar Kém. Folyóirat **59,** 33 (1953); Acta Chim. Hung. **2,** 451 (1952).
8. *Gy. Gróh, J. Nyilasi:* Acta Chim. Hung. **2,** 1 (1952).
9. *H. D. Dakin, H. H. Dale:* Biochem. J. **13,** 248 (1919).
10. *Th. B. Osborne, Abderhalden:* Handbuch der biochem. Arbeitsmethoden II. 1.289.
11. *H. Jesserer, F. Lieben:* Biochem. Z. **292,** 403 (1937).
12. *A. C. Chibnall:* Proc. Roy. Soc. B. **131,** 136 (1942).
13. *Ch. Granacher:* Hand. d. biol. Arbeitsmeth. **4,** 704 (1929).
14. *J. Nyilasi, Z. Kováts:* Magyar Kémiai Folyóirat **58,** 289 (1952); Acta Chim. Hung. **2,** 147 (1952).
15. *K. T. Poroschin:* Iswestija Akad. Nauk S. S. S. R. **5,** 972 (1952).
16. *N. D. Selinski, N. I. Gawrilow:* Westnik MGU **7,** 57 (1947); *N. I. Gawrilow, R. G. Petrowa, N. A. Poddubnaja:* Shurnal Obschtschei Chimii **21,** 284 (1951); *N. I. Gawrilow, L. N. Akimowa:* Shurnal Obschtschei Chimii **21,** 289, 294 (1951).

О БИУРЕТОВОЙ РЕАКЦИИ БЕЛКОВ, II. ИСПЫТАНИЕ МЕДНОГО КОМПЛЕКСА ЭДЕСТИНА

Я. Нилаши и З. Ковач

(Институт Общей Химии Университета им. Л. Этвеша, Будапешт)

Поступило: 23. декабря 1952

Р е з ю м е

Изучая скорость освобождения аммония и аминных групп, образовавшихся в процессе щелочного гидролиза эдестина и медного комплекса эдестина, авторы установили, что комплекс является более устойчивым к гидролизу, чем сам чистый белок. Аналогичный результат получен и в процессе бумажно-хроматографического определения освободившихся аминокислот.

Аналогично прежним опытам авторов в связи с желатиной, и в случае эдестина оказалось, что переход белка в медный комплекс препятствует т. н. Дакиновой энолизации и рацемизации отдельных аминокислот. Это наблюдение полностью согласуется с заключениями Ризинга, Плехана и Порошина о структуре биуретовых комплексов.

THE BIURET TEST OF PROTEINS
II. STUDY IN THE COPPER COMPLEX OF EDESTIN

J. NYILASI and Z. KOVÁTS
(Institut for General Chemistry, L. Eötvös University, Budapest)

Received December 23, 1952

SUMMARY

The rate of cleavage of ammonia and of amino groups developed from edestin and from the copper complex of edestin, respectively, in the course of an alkaline hydrolysis has been studied. The complex proved more resistant to hydrolysis than the pure protein. Attempts to detect the liberated amino acids by paper chromatography gave the same result.

In accordance with previous experiments carried out on gelatin, it has been observed also in case of edestin that conversion of proteins into a copper complex prevents the *Dakin* enolisation and racemisation, respectively.

This observation agrees with the conclusions referring to the structure of the biuret complex arrived at by *Rising*, *Plechan* and *Poroschin*.

Dr. János *Nyilasi*, Budapest, VIII., Múzeum-körút 6.
Zoltán *Kováts*, Budapest, VIII., Múzeum-körút 6.

ALKALIMETRISCHE BESTIMMUNG VON NATRIUM UND KALIUM NEBENEINANDER

E. SCHULEK und E. KŐRÖS

(Institut für anorganische und analytische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 23. Januar 1953

Aus den wässrigen Lösungen der Alkalicarbonate, -hydrogencarbonate, -cyanide und -sulfide können Kohlensäure, Cyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff unter gut gewählten Versuchsbedingungen mit Borsäure ausgekocht werden.

Sulfite, Thiosulfate und Thiocyanate werden dabei von der Borsäure nicht zersetzt, da sich doch der Wasserstoffexponent der Lösung — wie dies von uns in einer unlängst erschienenen Arbeit [1] auch experimentell nachgewiesen wurde — während des Kochens kaum ändert und sein Wert sich um pH = 7,5 bewegt. Die gebildeten Alkaliborate kann man mit Säuren messen, die unverändert gebliebenen Alkalisulfite, -thiosulfate und -thiocyanate können nachher mit anderen Messmethoden leicht bestimmt werden. Die auf diesem Prinzip ruhenden Methoden sind einfach und genau.

Zur alkalimetrischen Bestimmung anderer Salze der Alkalimetalle arbeiteten *E. Schulek* und *L. Szlatinay* [2] ein genaues und gut anwendbares Verfahren aus. Nach diesem Verfahren werden die Alkalinitrate, -nitrite, -halogenide mit Borsäure geglüht, in Borate übergeführt und das gebildete Alkaliborat in Gegenwart eines entsprechenden Indikators mit Säure titriert.

Nitrite und Nitrate können durch Glühen am leichtesten in Borate übergeführt werden und eben deshalb haben genannte Verfasser die Halogenide (die Jodide über Chloride) durch mehrfaches Eindampfen mit Salpetersäure in Nitrate umgewandelt. Das Borsäure-Alkali-Verhältnis haben sie so gewählt, dass auf ein Atom Alkali acht Molekeln Borsäure fielen. Unter diesen Bedingungen trat beim Glühen kein Alkaliverlust auf.

Die Umwandlung von Arsenat und Sulfat gelang nur nach vorhergehender Reduktion. Zur Reduktion wurde Glucose verwendet. Phosphat konnte mit Borsäure nach der beschriebenen einfachen Methode nicht umgewandelt werden.

E. Schulek und L. Szlatinay führten ihre Versuche mit solchen Stoffen aus, welche nur ein Alkaliion enthielten. In den meisten Fällen kommen jedoch Kalium und Natrium nebeneinander vor (Trinkwasser, Gesteine, Blutserum usw.); es schien also von Wichtigkeit die Bestimmungsmethode der beiden

Alkalimetall-Ionen nebeneinander, unter Anwendung des erwähnten Prinzips auszuarbeiten.

Das Prinzip unseres Verfahrens ist folgendes:

Die auf entsprechende Weise in Nitrate umgewandelten Alkaliverbindungen werden mit Borsäure geglüht, die gebildeten Alkaliborate mit Perchlorsäure titriert und die Lösung auf dem Wasserbade verdampft. Die Salzmasse wird bei 130°—140° getrocknet und nachher das Natriumperchlorat und die Borsäure mit absolutem Äthylalkohol aus dem Salzgemisch herausgelöst.* Die Einzelbestimmung der so getrennten Alkaliperchlorate ist eine weitere Aufgabe. Wird die Menge des isolierten Kaliumperchlorats gravimetrisch bestimmt, so ist aus diesem Befunde und aus dem Titrationsergebnis der gesamten Alkaliborate, die Menge des Kaliums und Natriums berechenbar.

Es wurden auch Versuche durchgeführt um die Alkaliperchlorate in Borate zu überführen und dann die Menge der Alkaliborate mit Säure messen zu können. Anschliessend wurde die Möglichkeit einer Reduktion, bzw. Umwandlung der Alkaliperchlorate untersucht. Aus den weitläufigen Versuchen — welche wir in einer anderen Mitteilung bringen [3] — konnte festgestellt werden, dass Perchlorate mit Borsäure bei 800° geglüht, ohne Verlust in Borate umgewandelt werden.**

Es wurde schon bemerkt, dass die Alkaliverbindungen erst in Nitrate übergeführt werden müssen. Die Umwandlung von Chlorid, Bromid und Jodid ist verhältnismässig einfach durchführbar, das Versuchsmaterial kann aber auch Phosphat und Sulfat enthalten. Diese werden durch Eindampfen mit Salpetersäure in Nitrate nicht umgesetzt, können aber in folgender Weise entfernt werden.

Entfernung des Phosphats, wenn Sulfat nicht vorhanden ist

Die Versuchslösung wird mit einigen Tropfen Phenolphthalein und gesättigter Bariumhydroxydlösung versetzt, dann wird solange Kohlendioxyd eingeleitet, bis die rote Farbe der Lösung infolge Bildung von Bariumhydrogencarbonat verschwindet. Die Lösung wird samt Niederschlag auf dem Wasserbade zur trockene verdampft, mit Wasser aufgenommen, filtriert und der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird mit Kohlendioxyd angesäuert und abermals eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und das

* Kaliumperchlorat ist in Äthylacetat und Butylalkohol weniger löslich. Ein Nachteil dieser beiden Lösungsmittel ist jedoch, dass sie auch Natriumperchlorat und besonders Borsäure weniger lösen als Äthylalkohol.

** Aus den Versuchen über Thermoreaktionen — welche wir in einer folgenden Mitteilung beschreiben[4] — ergab sich, dass das Alkalisulfat mit Borsäure (auf 1 Atom Alkali 16 Molekeln Borsäure) bei 950°—1000° geglüht, quantitativ in Alkaliborat übergeführt werden kann.

allenfalls noch ausscheidende Bariumcarbonat filtriert. Nun werden die Halogenide durch Eindampfen mit Salpetersäure in Nitrate umgewandelt und weiterhin so verfahren, wie schon beschrieben wurde.

Entfernung des Phosphats und Sulfats

Beit Anwesenheit von Sulfat muss das zur Entfernung des Phosphats beschriebene Verfahren abgeändert werden. Wird nämlich Sulfat mit Bariumhydroxyd gefällt, so entsteht ein schwer filtrierbares, sehr feinkörniges Bariumsulfat. Deshalb wird zur Abscheidung des Sulfats eine mit Salzsäure schwach angesäuerte Bariumchloridlösung benützt und verkehrt gefällt, indem die sulfathaltige Lösung zur Bariumchloridlösung geträufelt wird. Hiedurch wird der durch Mitfällen von Alkalisulfat verursachte Alkaliverlust, welcher besonders im Falle von Kaliumsulfat beträchtlich ist, bedeutend vermindert. Der Bariumchlorid-Überschuss wird mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat gefällt und die Alkalisalze nach dem Vertreiben der Ammoniumsalze in der beschriebenen Weise untersucht.

Beschreibung des Verfahrens

Das im Prinzip beschriebene Verfahren wird an Hand einiger praktischen Anwendungen ausführlich beschrieben.

1. *Bestimmung von Natrium und Kalium in einfachen Salzmischungen*

(Mischung von KBr, NaBr und NH_4Br im Verhältnis 1 : 1 : 1, das sog. Polybromsalz.)

Von dem Salzgemisch wird eine 0,1—1,0 mg-äqu. Natrium und 1,0—0,1 mg-äqu. Kalium enthaltende Menge in eine kleine Glasschale auf 0,1 mg genau gewogen und mit 1—2 ml 50%-iger Salpetersäure auf dem Wasserbade 2—3mal zur trockene verdampft. Das in Nitrate übergeführte Salz wird in 2 ml Wasser gelöst, die Lösung in eine Platinschale gespült und 0,5 g doppelt kristallisierte Borsäure darin aufgelöst. Die Lösung wird dann am Wasserbade verdampft, wobei mit einem selbst angefertigten kleinen Glaspistill umgerührt wird. Der Rückstand wird bei 130°—140° getrocknet und nach sorgfältigem Verreiben langsam und vorsichtig bis zum Schmelzfluss erhitzt. Die Schmelze wird unter Erwärmen am Wasserbade in 30—40 ml Wasser gelöst und die erkaltete Alkaliboratlösung nach Zugabe von 1—2 Tropfen einer 0,2%-igen alkoholischen p-Äthoxychrysoidinchlorhydratlösung mit 0,1 n Perchlorsäure titriert. Die austitrierte Lösung wird am Wasserbade eingetrocknet, der Rückstand bei 130°—140° getrocknet, mit dem Glaspistill fein gepulvert und fünfmal mit je 4 ml abs. Äthylalkohol ausgezogen. Die Lösungsanteile werden auf ein auf 0,1 mg genau gewogenes, kleines, trockenes Jenaer G3—Filter gegossen und schliess-

lich das zurückgebliebene Kaliumperchlorat mit abs. Alkohol auch auf das Filter gespült. Nach Durchspülen mit abs. Alkohol wird das Kaliumperchlorat im raschen Luftstrom oder im Trockenschrank bei 130° getrocknet und nachher gewogen.

1 mg $KClO_4$ entspricht 0,2822 (lg ,45056) mg K ; 1 mg $KClO_4$ ist 0,07217 (lg ,85836) ml 0,1 n Perchlorsäure äquivalent. In Kenntnis dieser Daten kann auch die Menge des Natriums aus der verbrauchten Perchlorsäuremenge berechnet werden.

Die alkoholische Lösung wird in Platinschale auf dem Wasserbade eingetrocknet. Zum Rückstand wird soviel Borsäure gegeben, dass dessen Gewicht ungefähr 0,5 g sein soll. Das sorgfältig verriebene Gemisch wird bei 130°—140° getrocknet, dann 10 Minuten bei 800° geglüht. Der Glührückstand wird am Wasserbade in 30—40 ml Wasser gelöst und die erkaltete Lösung mit 0,1 n $HClO_4$ titriert. Als Indikator werden 1—2 Tropfen einer 0,2%-igen alkoholischen p-Äthoxychrysoidin-HCl-Lösung verwendet.

Will man auch das Kalium titrieren, so wird das Kaliumperchlorat in wenig heissem Wasser gelöst, in einer Platinschale mit 0,5 g Borsäure verrührt, eingetrocknet und weiterhin in der beschriebenen Weise verarbeitet.

1 ml 0,1 n Perchlorsäure entspricht 2,300 mg (lg ,36173) Na, bzw. 3,910 mg (lg ,59218) K.

2. *Bestimmung von Natrium und Kalium neben Phosphat*

Von der Salzmischung wird eine auf 0,1 mg genau gewogene, 0,1—1 mg-äqu. Natrium und 1—0,1 mg-äqu. Kalium enthaltende Menge in 10 ml Wasser gelöst und mit 20 ml 5%-iger Bariumhydroxydlösung und 4—5 Tropfen 1%-iger alkoholischer Phenolphthaleinlösung versetzt. In das Reaktionsgemisch wird bis zum Verschwinden der roten Farbe Kohlendioxyd eingeleitet. Die den Niederschlag enthaltende Lösung wird am Wasserbade eingetrocknet, der Rückstand mit wenig (4—5 ml) Wasser mittels Glaspistill verrieben und wieder eingetrocknet. Der Trockenrückstand wird viermal mit je 2—3 ml Wasser verrieben und die Lösungsanteile durch ein kleines Papierfilter (4 cm ∅) blank filtriert. Das Filtrat wird in einer kleinen Glasschale mit Salpetersäure angesäuert und zur trockene verdampft. Das Eintrocknen wird mit je 1 ml 30%-iger Salpetersäure noch zweimal wiederholt. Des weiteren wird die Bestimmung laut 1. fortgesetzt.

3. *Bestimmung von Natrium und Kalium neben Sulfat (und Phosphat)*

Von der Salzmischung wird eine auf 0,1 mg genau gewogene, 0,1—1,0 mg-äqu. Natrium und 1,0—0,1 mg-äqu. Kalium entsprechende Menge in wenig Wasser gelöst und mit Salzsäure in Gegenwart von Methylrot eben angesäuert. Diese saure Lösung wird aus einer geeigneten Vorrichtung [5] mit einer Ge-

schwindigkeit von 1—2 Tropfen in der Sekunde in eine lebhaft siedende, aus 50 ml Wasser, 0,5 g $BaCl_2$, $2H_2O$ und 1 ml n HCl bereitete Lösung geträufelt. Das die Versuchslösung enthaltende Gefäss, sowie die zum Träufeln benützte Bürette wird mit wenig Wasser ausgespült und zur Bariumchloridlösung gegossen. Zur abgekühlten Lösung wird in dünnem Strahl 10 ml 1% Ammoniak enthaltende 5%-ige Ammoniumcarbonatlösung gegossen, der gebildete Niederschlag auf einen kleinen (6 cm ∅) Papierfilter gesammelt und mit 1%-iger Ammoniaklösung ausgewaschen. Das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat wird in einer kleinen Platinschale in kleinen Anteilen zur trockene verdampft. Der bei 150° getrocknete Rückstand wird zwecks Verflüchtigung der Ammoniumsalze sehr vorsichtig und langsam erhitzt, nachher in einer Glasschale in der unter 2. beschriebenen Weise in Nitrate umgewandelt und die Bestimmung wie unter 1. durchgeführt.

4. *Bestimmung des Natrium- und Kaliumgehaltes von Trink- und Mineralwasser*

Von dem zu untersuchendem Wasser wird eine 0,1—1,0 mg-äqu. Natrium bzw. 1,0—0,1 mg-äqu. Kalium entsprechende Menge auf dem Wasserbade verdampft. Der Trockenrückstand wird mit kleinen Anteilen Wasser mittels Glaspistill verrieben, ausgezogen, die Lösungsanteile durch ein kleines Papierfilter in ein Becherglas filtriert und in Gegenwart von Methylrot mit Salzsäure eben angesäuert. Die Flüssigkeit wird wie unter 3. behandelt. Nachdem die Ammoniumsalze durch Erhitzen verflüchtigt wurden, wird der Rückstand dreimal mit je 1 ml wasserfreiem primären Isobutylalkohol ausgezogen, um das Calcium und Magnesium zu entfernen. Die Isobutylalkohol-Anteile werden durch ein trockenes Papierfilter von etwa 3 mm Dm. filtriert. Die in der Platinschale zurückgebliebenen Alkalichloride werden in Wasser gelöst, durch das vorher benützte Papierfilter in eine Glasschale auf kristallklar filtriert um die ev. zurückgebliebenen Erdalkalicarbonate zu entfernen. Der eingetrocknete Rückstand wird wie unter 2. in Nitrate umgewandelt und die Bestimmung wie unter 1. weitergeleitet.

Die in den Tabellen 1—4 zusammengestellten Ergebnisse weisen dahin, dass die Genauigkeit der beschriebenen Methoden befriedigend ist.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Methode von *E. Schulek* und *L. Szlatinay* wurde zur Bestimmung von Natrium und Kalium nebeneinander weiter entwickelt. Die Alkalimetalle werden in Borate umgewandelt und mit Perchlorsäure titriert. Aus der eingedampften Lösung wird $NaClO_4$ und H_3BO_3 mit abs. Alkohol ausgezogen, das $KClO_4$ filtriert, getrocknet, gewogen, oder in heissem Wasser aufgelöst, in Borat übergeführt und titriert. Die alkoholische Lösung wird eingetrocknet, das $NaClO_4$ ebenfalls in Borat umgewandelt und titriert. Die störenden Phosphate und Sulfate können in angegebener Weise vorher entfernt werden. Die genaue Arbeitsweise ist an Hand einiger praktischen Anwendungen beschrieben.

TABELLE 1

Einwage		Gesamtverbrauch 0,1 n $HClO_4$ ml	Nach dem Isolieren verbraucht 0,1 n $HClO_4$ ml für		Gefunden mg		Δ%	
K mg (als 0,1 m KCl—Lösung)	Na mg (als 0,1 m NaCl—Lösung)		K	Na	K	Na	K	Na
7,819	11,496	6,97	1,98	4,98				
(= 2,00 ml)	(= 5,00 ml)	6,99	1,97	4,99	7,741	11,453	—1,0	—0,34
		6,98	1,98	4,98				
3,910	22,997							
(= 1,00 ml)	(= 10,00 ml)	10,98	0,99	9,96	3,871	22,905	—1,0	—0,40

TABELLE 2

Einwage Na mg (als 0,1 m NaCl Lösung)	Verbraucht ml 0,1 n $HClO_4$	Gefunden mg Na	Δ %	Bemerkung
11,496	4,98	11,441	—0,48	
(= 5,00 ml)	4,97			
6,899	2,98	6,853	—0,67	
(= 3,00 ml)				Die Versuchslösungen enthielten
4,599	1,98	4,553	—1,0	ungefähr 50 mg H_3PO_4.
(= 2,00 ml)				
2,300	0,99	2,277	—1,0	
(= 1,00 ml)				

TABELLE 3

Einwage K mg (als 0,05 m K_2SO_4 Lösung)	Verbraucht ml 0,1 n $HClO_4$ einzeln	im Mw	Gefunden mg K	Δ%
19,548	4,96			
(= 5,00 ml)	4,98	4,97	19,431	—0,60
	4,97			

TABELLE 4

Die Analysen wurden nach Eindampfen von je 2 kg Budapester Leitungswasser durchgeführt

Gesamtverbrauch ml 0,1 n $HClO_4$	Nach dem Isolieren* verbraucht ml 0,1 n $HClO_4$ für K	Na	Gefunden K	mg/kg aN
I. 9,15	0,82	8,28	1,58	9,50
II. 9,06	0,79	8,23		

* In dem isobutylalkoholischen Auszug der Alkalichloride wurden mit der komplexonometrischer Titriermethode von *E. Kőrös*[6] 0,4 mg Ca und 1 mg Mg gefunden.

LITERATUR

1. *E. Schulek* und *E. Kőrös:* Acta Chim. Hung. **3,** 111 (1953).
2. *E. Schulek* und *L. Szlatinay:* Z. anal. Chem. **112,** 336 (1938).
3. *E. Schulek* und *E. Kőrös:* Acta Chim. Hung. **3,** 289 (1953).
4. *E. Schulek* und *E. Kőrös:* Acta Chim. Hung. **3,** 301 (1953).
5. *E. Schulek* und *I. Boldizsár:* Z. anal. Chem. **123,** 394 (1942).
6. *E. Kőrös:* Magyar Kémiai Folyóirat **59,** 137 (1953).

АЛКАЛИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТРИЯ И КАЛИЯ ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ИХ ПРИСУТСТВИИ

Э. Шулек и Э. Кэрэш

(Институт Неорганической и Аналитической Химии Университета им. Л. Этвеша, Будапешт)

Поступило: 23. января 1953

Р е з ю м е

Авторы занялись дальнейшей разработкой метода, предложенного Шулеком и Слатинаи, для определения щелочных металлов, в целях применения его для определения натрия и калия при одновременном их присутствии. Щелочные металлы они превращают в борат, титруют 0,1 или 0,02 н. хлорной кислотой, раствор выпаривают, а затем абсолютным спиртом извлекают. Оставшийся $KClO_4$ превращают прокаливанием с борной кислотой в борат и титруют. Спиртовую вытяжку ($NaClO_4 + H_2BO_3$) посло высушивания тоже превращают в борат и титруют. Сульфат и фосфат предварительня необходимо устранить. Данный метод хорошо используем при определении содержание щелочных металлов в питьевых и минеральных водах, в сыворотке крови, и т. д.

ALKALIMETRIC DETERMINATION OF SODIUM AND POTASSIUM IN THE PRESENCE OF EACH OTHER

E. SCHULEK and E. KŐRÖS

(Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, L. Eötvös University, Budapest)

Received January 23, 1953

SUMMARY

The method proposed earlier by *Schulek* and *Szlatinay* for the determination of alkali metals has now been further developed for the simultaneous determination of sodium and potassium. Alkali metals are converted into borates, titrated with 0,1 or 0,02 *N* perchloric acid, the liquid evaporated to dryness and extracted with absolute alcohol. The residual potassium perchlorate is ignited with boric acid to convert it into borate, and then titrated. The alcoholic extract ($NaClO_4 + H_3BO_3$) is evaporated to dryness, and also converted into borate, then titrated. Prior to titration, sulphates and phosphates must be eliminated. The method lends itself to the determination of alkali metals in drinking waters, mineral waters, blood serum, etc.

Prof. Dr. Elemér *Schulek*, Budapest, VIII. Múzeum-körút 4/b.
Endre *Kőrös*, Budapest, VIII. Múzeum-körút 4/b.

ÜBER DIE REDUKTION DER ALKALIPERCHLORATE UND DEREN UMWANDLUNG IN BORATE

E. SCHULEK und E. KŐRÖS

(Institut für anorganische und analytische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 23. Januar 1953

In unserer früheren Mitteilung [1] befassten wir uns mit der Bestimmung des Natriums und Kaliums nebeneinander. Die Alkalisalze wurden in Borate umgewandelt und mit Perchlorsäure titriert. Die austitrierten Lösungen wurden eingedampft, der aus Alkaliperchlorat und Borsäure bestehende Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und das Kaliumperchlorat abgesondert. Da wir die isolierten Perchlorate in Borate überführen wollten um diese als Basen titrieren zu können, mussten wir uns mit der Reduktion der Perchlorate eingehend befassen. Bei diesen Versuchen musste jener Umstand besonders beachtet werden, dass das zu reduzierende Alkaliperchlorat auch Borsäure enthält.

Perchlorate können in wässrigen Lösungen wie auch in fester Phase reduziert werden.

Perchlorat-Ion wird in wässriger Lösung nur von den stärksten Reduktionsmitteln ($V^{\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot}$, $Ti^{\cdot\cdot\cdot}$, $S_2O_4^{\cdot\cdot}$) reduziert. Das Reduktionsprodukt ist stets Chlorid-Ion.

In fester Phase ist die Reduktion schon verhältnismässig einfach, durch Glühen durchführbar. Nach der thermogravimetrischen Untersuchung von *Marvin* und *Woolaver* [2] wird $NaClO_4$ bei 480°, $KClO_4$ bei 510° zersetzt. Die Zersetzung verläuft nach der bekannten Gleichung

$$KClO_4 = KCl + 2O_2.$$

Es scheint auf den ersten Blick, dass die Reduktion leicht durchführbar und das Produkt (Alkalichlorid) zur quantitativen Analyse geignet ist. Solche Analysen führen aber beinahe immer zu niedrigeren Ergebnissen, welche mit der beträchtlichen Tension der Alkalichloride bei 500°—600° und mit den die Sauerstoffentbindung begleitenden mechanischen Verlusten erklärlich sind. Diese in fester Phase verhältnismässig leicht verlaufende Reduktion ist unter den angedeuteten Bedingungen für analytische Zwecke unbrauchbar.

Wir erstreckten unsere Versuche auf die Reduktion der Perchlorate in wässriger Lösung, später auch in fester Phase. Nach der Reduktion muss der

Überschuss des Reduktionsmittels entfernbar sein und die Lösung muss farblos bleiben um nachher Säure-Base-Messungen durchführen zu können. Es wurden verschiedene Reduktionsmittel erprobt, worüber wir in der Folge berichten.

I. *Reduktion in Lösungen*

Die Versuche wurden mit je 3 ml 3%-iger $NaClO_4.H_2O$ Lösung in mehreren Gruppen durchgeführt.

1. Die Lösung wurde mit Glucose und Salpetersäure am Wasserbade mehrmals eingedampft in der Hoffnung, dass die gebildete salpetrige Säure das Perchlorat reduzieren wird. In der wässrigen Lösung des Eindampfrückstandes konnte aber kein Chlorid nachgewiesen werden. Eine Reduktion erfolgte also nicht.

2. Versuche mit Hydroxylamin, Hydrazin, bzw. Askorbinsäure blieben auch erfolglos.

3. Konzentrierte Salzsäure, sowie HBr und auch HJ reduzierten vom Perchlorat auch bei wiederholten Eindampfen nur einige Perzente.

II. *Reduktion in fester Phase*

1. Perchlorat mit Glucose gemischt verglimmt bei gelinden Erwärmen, wodurch Verluste auftreten.

2. Mit Oxalsäure vermischtes Perchlorat geht bei 160°—180°, dann auf Rotglut erhitzt in Carbonat über. Die Umsetzung ist nicht quantitativ. Mit dieser Methode befassten wir uns eingehender, da nach den Untersuchungen *Tananajevs* [3] Alkalichloride und -nitrate mit Oxalsäure abgeraucht in Oxalate übergehen, diese dann bei 450°—500° in Carbonate umgewandelt werden können. Die Methode *Tananajevs* überprüfend stellte *Murawloff* [4] fest, dass die Umsetzung nicht quantitativ ist. Das Ergebnis der Analyse ist von der Glühtemperatur abhängig.

Unsere diesbezüglichen Versuche ergaben, dass dreimaliges Abrauchen mit Oxalsäure und 30 Minuten langes Erhitzen auf 500° höchstens 96% des Perchlorats in Carbonat überführt. Ausser diesem sehr wesentlichen Fehler musste die Methode auch darum verworfen werden, da mehrfaches Abrauchen und 30—40 Minuten langes Glühen die Zeitdauer der Analyse sehr verlängerte.

3. Auch die thermische Dissoziation wurde untersucht. Das mit der 8—10-fachen Menge Natriumcarbonat gemischte Perchlorat erhitzten wir 30 Minuten lang auf schwache Rotglut [5]. Aus dem Perchlorat entstand quantitativ Chlorid. Wir erwähnten schon in der Einleitung, dass bei unserem Verfahren zur Alkalibestimmung Borsäure zugegen ist und diese — laut Ergebnis unserer

Versuche — einen Teil des Alkalichlorids in Borat umsetzt. Infolge des Chloridverlustes führen argentometrische Messungen zu niedrigeren Resultaten.

Wenn wir das Perchlorat ohne Natriumcarbonat glühten, erhielten wir als Folge der Flüchtigkeit der Alkalichloride ebenfalls niedrigere Werte.

4. Wir erprobten auch die in der Literatur empfohlene Reduktion mit Ammoniumjodid. Nach *Moser* und *Marian* [6] wird Perchlorat nach öfterem Abrauchen mit Ammoniumjodid bei 500°—550° in Jodid übergeführt. *Moser* und *Marian* verdampften die in Jodid umgesetzte Probe mehrmals mit Salzsäure zur trockene, erhielten dadurch aus dem Jodid Chlorid und bestimmten dessen Gewicht. In dieser Weise kann man aber 1—2 mg Alkaliperchlorat nicht mit genügender Genauigkeit bestimmen. Wir wollten diese Methode bei unseren Alkalibestimmungen in jenen Fällen anwenden, wo eines der Alkalimetalle nur in sehr geringer Menge vorhanden ist. Für diesen Fall haben wir die Methode insofern abgeändert, dass wir das als Produkt des Abrauchens entstandene Jodid mittels Chlorwasser zu Jodat oxydierten und das aus Kaliumjodid freigesetzte Jod massen (*Winkler* [7]). Auf diese Art sind 1—2 mg Alkaliperchlorat genau bestimmbar. Es zeigte sich jedoch aus unseren Versuchen, dass eine quantitative Umsetzung nicht leicht erreichbar und somit unsicher ist.

Bei niedriger Temperatur ist Ammoniumjodid nur in geringem Masse dissoziiert, somit ist die Konzentration des bei der Umsetzung ausschlaggebenden Jodwasserstoffs klein. Bei höherer Temperatur, wo die Dissoziation vollständig ist, verflüchtigt das Ammoniumjodid schnell, darum gaben die in hohen, engen Tiegeln durchgeführten Umsetzungen bessere Resultate als die in niedrigen, weiten Tiegeln durchgeführten.

Es musste also die optimale Temperatur erforscht werden, wo die Dissoziation des Ammoniumjodids schon bedeutend ist, das Versuchsmaterial jedoch noch nicht sublimiert.

Wir studierten zwar die Kinetik der Reaktion nicht, konnten aber doch annehmen, dass bei der Reduktion des Perchlorats auch der aus der Dissoziation des Jodwasserstoffs stammende Wassersftoff mitspielt. *Bodensteins* Messungen und die Berechnungen *Nernsts* weisen darauf hin, dass bei der von uns angewendeten Temperatur (ungefähr 500°) der Jodwasserstoff etwa zu 25% dissoziiert ist. Ein bedeutender Teil des Wasserstoffs entweicht aus dem System, ein kleiner Bruchteil nimmt aber wahrscheinlich an der Reduktion teil. Die Umsetzung vollzogen wir auf einem Sandbade, dessen Temperatur mit einem Pt-PtRh-Thermoelement kontrolliert wurde.

Aus den Angaben der Tabelle 1 kann man feststellen, dass eine vollständige Umsetzung schwer erreichbar ist und die Ergebnisse auch bei scheinbar identischen Versuchsbedingungen abweichen. Dieser Umstand, wie auch jener, dass wir im Laufe der Alkalianalyse das Versuchsmaterial schon in Borate umsetzten und dass somit das beim Titrieren mit Perchlorsäure gebildete Perchlo-

rat auch Borsäure enthält, welche einen Teil des Jodids in Borat überführt, würde die Anwendung dieser Methode nur nach vollständiger Entfernung der Borsäure ermöglichen.

TABELLE 1

Umgesetzt je 1,3855 mg (= 1,00 ml 0,01 m $KClO_4$-Lösung) $KClO_4$

	Temperatur C°	Vewendet H_4NJ g	Verbraucht 0,01 n $Na_2S_2O_3$ ml	Umgesetzt in %-en der Einwage
Einmaliges Abrauchen.....	560	0,10	5,35	89,1*
	560	0,10	5,94	99,0*
	560	0,10	4,36	72,6**
	520	0,10	6,04	100,6*
	520	0,10	6,05	100,8*
	520	0,10	4,60	76,6**
	500	0,10	5,15	85,8*
	500	0,10	3,17	52,8**
	500	0,10	5,25	87,5*
	500	0,10	4,06	67,6**
	500	0,10	4,26	71,0**
	500	0,10	4,55	75,8**
	400	0,10	2,67	44,5**
	400	0,10	1,14	19,0**
Zweimaliges Abrauchen.....	500	0,10	5,74	95,6**
	500	0,10	5,84	97,3**
	500	0,10	6,02	100,3*
	500	0,10	6,04	100,6*
	500	0,10	5,10	85,0**
	500	0,10	5,84	97,3*
	500	0,10	4,16	69,3**
	500	0,10	6,04	100,6*
	500	0,10	5,54	92,3**
Dreimaliges Abrauchen	500	0,10	5,89	98,1**
	500	0,10	5,62	93,6**

* Umsetzung im hohen engen Tiegel.
** Umsetzung im niedrigen weiten Tiegel.

* * *

Nachdem unsere Reduktionsversuche nicht zu dem erstrebten Ziel führten, stellten wir uns die Aufgabe, Perchlorat in Borat zu überführen. Uns leitete der Gedanke, dass Borsäure eine sehr wenig flüchtige Säure ist, die beim

Glühen andere flüchtigere Säuren aus deren Salzen in Freiheit setzt. Alkaliperchlorate gehen bei 500° in Chloride über, man kann also erwarten, dass die Borsäure bei höherer Temperatur die Salzsäure, bei geringerer die Perchlorsäure austreibt. Wenn man also Alkaliperchlorat mit genügend Borsäure mischt und das Gemisch in einer Platinschale glüht, wird Alkaliperchlorat in Alkaliborat übergeführt.

Die Versuche bestätigten unsere Annahme. Bekannte Mengen $KClO_4$ bzw. $NaClO_4$ enthaltende Lösungen wurden mit entsprechenden Mengen Borsäure in Platinschalen eingetrocknet. Der bei 150° getrocknete Rückstand konnte durch 8—10 Minuten langes Glühen quantitativ in Borat umgesetzt werden. Die Lösungen wurden während des Eintrocknens am Wasserbade gerührt, da gegen Ende des Eindampfens die Borsäure an der Oberfläche der Flüssigkeit eine Kristallhaut bildet und diese die Verdampfungsgeschwindigkeit herabsetzt. Um den infolge Spratzen auftretenden Verlust zu vermeiden, wurde der Rückstand bei 150° getrocknet. Beim darauffolgenden Erhitzen entweicht anfangs Wasser, welches eine kleine Menge (1—2 mg) Borsäure mitnimmt. Nachher beginnt die Umsetzung. Plötzliches Erhitzen ist zu vermeiden, da 1—2% mechanischer Materialverlust auftreten kann. Sehr wichtig ist, dass die Borsäure und das umzusetzende Material sorgfältig vermischt seien. Wenn hierauf nicht besonders geachtet wird, kann der Verlust 5—10% betragen. Bei der Glühtemperatur (etwa 900°) hat das gebildete Alkaliborat keine nennenswerte Tension, die Alkalichloride sind aber unter diesen Bedingungen flüchtig. Laut eigener Versuche sublimieren 40% des Natriumchlorids und 60% des Kaliumchlorids aus der Platinschale. Bei unseren Versuchen wurden auf 1 Atom Alkali etwa 16 Molekeln Borsäure verwendet, aber bei sehr sorgfältigem Homogenisieren der Mischung können auch mit 8 Molekeln Borsäure genaue Werte erreicht werden. Unsere Versuchsergebnisse sind in den Tabellen zusammengestellt.

Im Laufe unserer Untersuchungen stellten wir Natrium- und Kaliumperchlorat selbst her, indem wir $NaHCO_3$-bzw. $KHCO_3$-Lösungen bekannten Titers mit Perchlorsäure titrierten, die Lösung eintrockneten, in Borat überführten und neuerdings massen. Die für $NaHCO_3$ und $KHCO_3$ erhaltenen Werte stimmen mit denen für Borate erhaltenen gut überein. Die Ergebnisse der Parallelversuche in den Tabellen 2, 3, 4, und 5, beweisen die Brauchbarkeit der Methode.

Da die Umsetzung der Alkaliperchlorate in der beschriebenen Weise gelang, richteten wir unsere Aufmerksamkeit auf die Klärung des Mechanismus der Umsetzung.

Bei der thermischen Zersetzung bei 500° entstehen aus Alkaliperchloraten Alkalichlorid und Sauerstoff. Die Zersetzung ist bei bestimmter Temperatur vollständig. Es ist zu erwarten, dass sich der Mechanismus der Reaktion in Gegenwart von Borsäure ändert.

TABELLE 2

Einwage K mg als 0,1 m $KClO_4$-Lösung	Verwendet H_3BO_3 g	Verbraucht ml 0,1 n $HClO_4$ einzeln	Verbraucht ml 0,1 n $HClO_4$ Mw	Gefunden K mg	Δ%
19,548 (= 5,00 ml)	0,50	4,98 4,98 4,96 4,99	4,98	19,470	—0,40
11,729 (= 3,00 ml)	0,50	2,97 2,99 2,99 2,98	2,98	11,651	—0,67
7,819 (= 2,00 ml)	0,50	1,99 2,00 1,98 1,99	1,99	7,780	—0,50
3,910 (= 1,00 ml)	0,50	0,99 1,00 1,00 1,01	1,00	3,910	0,00

Die Mischung von 1 Mol Kaliumperchlorat und 8 Mol Borsäure wurde in einem Platinschiffchen 10 Minuten lang auf verschiedene Temperaturen erhitzt. Das Platinschiffchen wurde in einem Röhrenofen in einer Quarzröhre erhitzt und die Temperatur mit einem Pt-PtRh-Thermoelement kontrolliert. Durch das Rohr wurde ein lebhafter Sauerstoffstrom geleitet, die gasförmigen Reaktionsprodukte in an die Quarzröhre gekoppelten Gaswäschern gesammelt und die Gase identifiziert.

Nach der Beendigung des Erhitzens wurde das Platinschiffchen aus der Quarzröhre geschoben, der Inhalt in einem Erlenmeyer-Kolben mit kochendem Wasser herausgelöst und mit 0,1n $HClO_4$ titriert. Aus dem Ergebnis der Titration wurde der Grad der Umsetzung berechnet. Tabelle 6 zeigt die Menge des umgesetzten $KClO_4$ bei verschiedenen Temperaturen.

Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, dass die Umsetzung bei 800° vollständig ist.

Bei um 400° durchgeführten Versuchen konnte die Titration nicht immer durchgeführt werden. Es entstand bei der Umsetzung auch ein oxydativ wirkendes Produkt, welches die Farbe des Indikators zerstörte. Wir dachten an Per-

TABELLE 3

Einwage K mg als 0,02 m $KClO_4$-Lösung	Verwendet H_3BO_3 g	Verbraucht ml 0,02 n $HClO_4$ einzeln	Verbraucht ml 0,02 n $HClO_4$ Mw.	Gefunden K mg	Δ%
3,910 (= 5,00 ml)	0,15	4,99 4,96 4,96 4,98 4,97 4,96	4,97	3,886	—0,62
2,346 (= 3,00 ml)	0,10	2,97 2,99 2,99 2,98 2,98 2,97	2,98	2,330	—0,68
1,564 = 2,00 ml)	0,10	1,98 1,98 1,97 1,99 1,97 1,99	1,98	1,548	—1,02
0,782 (=1 ,00 ml)	0,10	0,98 0,98 1,00 1,00 0,98 1,00	0,99	0,774	—1,02

borsäure oder an irgendwelche Chlor-Sauerstoff-Verbindung. Die Jod-Ausscheidungsfähigkeit der Lösung untersuchend stellten wir folgendes fest:

1. Die Lösung scheidet auch im schwach alkalischen Medium aus KJ Jod aus.

2. Wird in der mit KCN versetzten Lösung KJ aufgelöst und die Lösung angesäuert, bleibt die Jodausscheidung aus.

3. Wurde die mit Salzsäure angesäuerte Lösung ausgekocht und nach dem Abkühlen darin KJ gelöst, war keine Jodausscheidung zu beobachten.

Diese Beobachtungen weisen eindeutig darauf hin, dass der Indikator durch Hypochlorit entfärbt wurde.

TABELLE 4

Einwage Na mg als 0,1 m $NaClO_4$-Lösung	Verwendet H_3BO_3 g	Verbraucht ml 0,1n$HClO_4$ einzeln	Verbraucht ml 0,1n$HClO_4$ Mw.	Gefunden Na mg	Δ%
		10,00			
		9,97			
22,997	1,00	9,97	9,98	22,954	—0,19
(= 10,00 ml)		9,99			
		9,98			
		9,97			
		4,98			
		5,00			
11,498	0,50	5,00	4,99	11,477	—0,19
(= 5,00 ml)		4,98			
		5,00			
		4,99			
		2,98			
		2,99			
6,899	0,30	2,98	2,99	6,877	—0,32
(= 3,00 ml)		3,00			
		2,98			
		3,00			
		2,00			
		2,01			
4,599	0,25	2,00	2,00	4,599	0,00
(= 2,00 ml)		1,98			
		2,00			
		2,01			
		1,00			
		0,98			
2,300	0,15	0,98	0,99	2,277	—1,00
(= 1,00 ml)		0,99			
		1,00			
		0,99			

Die Bildung von Hypochlorit — womit gleichzeitig der Mechanismus der ganzen Zersetzung aufgeklärt wird — ist folgender Weise erklärlich. Die Borsäure setzt aus dem Kaliumperchlorat Perchlorsäure, aus dem bei der thermischen Zersetzung des Kaliumperchlorats gebildeten Kaliumchlorid Salzsäure frei. Bei dieser Temperatur zerfällt Perchlorsäure wahrscheinlich nach folgenden Gleichungen:

TABELLE 5

Einwage Na mg als 0,02 m $NaClO_4$-Lösung	Verwendet H_3BO_3 g	Verbraucht ml 0,02 n $HClO_4$ einzeln	Mw.	Gefunden Na mg	Δ%
		4,98			
		4,98			
2,300	0,15	4,96	4,97	2,286	—0,61
(= 5,00 ml)		4,97			
		4,98			
		4,96			
		2,97			
		2,97			
1,380	0,10	2,98	2,97	1,366	—1,01
(= 3,00 ml)		2,97			
		2,97			
		2,97			
		2,00			
		1,99			
0,920	0,10	2,00	1,99	0,915	—0,54
(= 2,00 ml)		1,98			
		1,99			
		1,99			
		0,98			
		0,99			
0,460	0,10	0,99	0,99	0,455	—1,08
(= 1,00 ml)		0,98			
		0,99			
		1,00			

TABELLE 6

Temperatur C°	Umgesetztes $KClO_4$ in %-en der Einwage
200	0
300	3,1
400	14,7
500	47,9
600	79,8
700	92,6
800	100,0

$$4\ HClO_4 = 7\ O_2 + 2\ Cl_2 + 2\ H_2O \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 1)$$

$$HClO_4 = 2\ O_2 + HCl \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 2)$$

(Die Salzsäure reagiert mit der Perchlorsäure:)

$$7\ HCl + HClO_4 = 4\ Cl_2 + 4\ H_2O \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 3)$$

Die Produkte der Zersetzung sind also Sauerstoff, Chlor und Chlorwasserstoff. Letztere konnten wir mit Silbernitrat, das Chlor mit essigsaurer KJ—Lösung nachweisen.

Das Chlor reagiert mit der inzwischen alkalisch gewordenen Reaktionsmischung unter Bildung von Hypochlorit.

Man kann aber auch annehmen, dass eine geringe Menge Chlorgas beim Erhitzen in der Borsäure eingeschlossen zurückbleibt und nur beim Auflösen mit der alkalischen Lösung reagiert. In einer Reaktionsmischung, welche 10 Minuten lang auf 400° erhitzt wurde, fanden wir 0,3—0,4% Hypochlorit.

An dieser Stelle erwähnen wir, dass wir dieselbe Erscheinung (Hypochlorit-Bildung) schon bei auf 200° erhitzter $KClO_3 + H_3BO_3$ Mischung beobachten konnten. Es ist annehmbar, dass der Reaktionsmechanismus auch in diesem Falle derselbe, oder teilweise derselbe ist.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Reduktionsversuche der Alkaliperchlorate mit verschiedenen in der Literatur empfohlenen Reduktionsmitteln blieben erfolglos. Erhitzen der Perchlorate mit genügender Menge Borsäure führt zur quantitativen Umsetzung. Der Verlauf der Reaktion konnte zum Teil geklärt werden.

LITERATUR

1. *E. Schulek* u. *E. Kőrös:* Acta Chim. Hung. **3,** 111 (1953).
2. *G. G. Marvin* u. *L. B. Woolaver:* Ing. Eng. Chem. Anal. Ed. **17,** 474 (1945).
3. *N. A. Tananajev:* Z. anorg. Chem. **154,** 186 (1926).
4. *L. N. Murawloff:* Z. anal. Chem. **72,** 15 (1927).
5. *K. A. Hofmann, A. Metzler* u. *K. Höbold:* Ber. **43,** 1080 (1910).
6. *L. Moser* u. *S. Marian:* Ber. **59,** 1335 (1926).
7. *L. W. Winkler:* Z. anal. Chem. **39,** 85 (1900).

О ВОССТАНОВЛЕНИИ ЩЕЛОЧНЫХ ПЕРХЛОРАТОВ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИИ В БОРАТЫ

Э. Шулек и Э. Кэрэш

(Институт Неорганической и Аналитической Химии Университета им. Л. Этвеша, Будапешт)

Поступило: 23. января 1953

Резюме

Изучая восстановление щелочных перхлоратов, авторы установили, что при помощи гидразина, гидроксиламина, крепких галогеноводородов они восстанавливаются только частично. Восстановление с помощью NH_4J тоже неприменимо для аналитических целей. Изучая термическую реакцию $KClO_4$—H_3BO_3, установили, что для полного превращения необходима температура в 800° С. Отчасти удалось выяснить и механизм реакции.

REDUCTION AND CONVERSION INTO BORATES OF ALKALI PERCHLORATES

E. SCHULEK and E. KŐRÖS

(Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, L. Eötvös University, Budapest)

Received January 23, 1953

SUMMARY

The authors established that alkali perchlorates can only partially be reduced with hydrazine, hydroxylamine, concentrated hydrohaloid acids, etc. and that reduction with ammonium iodide is unsuitable for analytical purposes.

Investigation of the thermoreaction $KClO_4$—H_3BO_3 confirmed that a temperature of 800° C is required for a complete conversion. The authors succeeded in clearing up partially he mechanism of this reaction.

Prof. Dr. Elemér *Schulek*, Budapest, VIII. Múzeum-körút 4/b
Endre *Kőrös*, Budapest, VIII. Múzeum-körút 4/b.

STUDIUM DER THERMOREAKTION VON ALKALIVERBINDUNGEN MIT BORSÄURE

E. SCHULEK und E. KŐRÖS

(Institut für anorganische und analytische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 23. Januar 1953

In unserer vorhergehenden Mitteilung [1] befassten wir uns ausführlich mit der Umsetzung von Alkaliperchloraten in Borate. Aus unseren Versuchsergebnissen stellten wir fest, dass zur Umsetzung von Kaliumperchlorat mit Borsäure in Kaliumborat ein Erhitzen auf mindestens 800° notwendig ist. Es gelang auch zum Teil den Verlauf der Umsetzung zu klären.

Weitere Versuche mussten die Frage lösen, welche Temperatur nötig ist um die wichtigsten Alkaliverbindungen (Chloride, Nitrate, Sulfate) mit Borsäure in Alkaliborate zu überführen. Zu diesem Zwecke wurde eine Menge von 100—200 mg von der mit Borsäure im Molverhältnis 8 : 1 sorgfältig homogenisierten Mischung der entsprechenden Alkaliverbindung auf 0,1 mg genau in ein Platinschiffchen eingewogen und dieses 10 Minuten lang in einer Quarzröhre auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Nachher wurde das Schiffchen aus der Quarzröhre geschoben, die Reaktionsmischung in einem Erlenmeyer-Kolben in siedendem Wasser aufgelöst und das gebildete Alkaliborat in Gegenwart von p-Äthoxychrysoidin mit 0,1 n Salzsäure titriert.

Die Ergebnisse unserer Versuche zeigt Tab. 1. (Der Vollständigkeit halber geben wir auch hier die für $KClO_4$ erhaltenen Werte an.)

Die angegebenen Werte weisen darauf hin, dass die Umsetzung von KNO_3 am leichtesten, bei relativ niedriger Temperatur durchführbar ist. Sollte bei Alkalibestimmungen die Überführung in Nitrat keine besondere Schwierigkeit oder Zeitverlust verursachen, ist es ratsam diese Umsetzung in den Gang der Analyse einzuschalten.

Bei der Untersuchung der Umsetzung der Alkalichloride (LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl) in Alkaliborate mittels Borsäure konnten wir beobachten, dass die zur vollständigen Umsetzung nötige Temperatur mit dem Schmelzpunkt der Alkalichloride parallel verläuft. Die vollständige Umsetzung von LiCl (Schmp. 614°) erfolgt schon bei 300°, die des CsCl (Schmp. 642°) und RbCl (Schmp. 717°) bei 400°, die des KCl (Schmp. 770°) und NaCl (Schmp. 800°) bei 800°—850°.

Die Thermoreaktion $KCl + H_3BO_3$ studierten wir eingehender. Den Verlauf der Umsetzung verfolgten wir nicht nur mit chemisch-analytischen Methoden.

TABELLE 1

t C°	Umgesetzt, in Prozenten der Einwage				
	KNO_3	KCl	$KClO_4$	K_2SO_4	
105	0	0	0	0	
150	15,0	0	0	0	
200	39,4	25,0	0	0	
300	69,4	56,0	3,1	0	
400	85,4	—	14,7	0	
450	—	—	—	2,3	Erhitzungsdauer
500	100,0	65,6	47,9	4,3	10 Minuten
600	—	71,3	79,8	20,8	
700	—	96,0	92,6	60,0	
800	—	100,0	100,0	90,8	
900	—	—	—	98,0	
1000	—	—	—	100,0	

Es wurden auch röntgenographische Aufnahmen gemacht und die Reaktionsmischung unter dem Polarisationsmikroskop untersucht.

Das Röntgenogramm der auf 350°* bzw. 900° erhitzten Reaktionsmischung zeigt folgendes. In der auf 350° erhitzten Substanz erscheint neben dem scharf gezeichneten KCl-Diagramm in der d = 5,7 Å Periode auch ein amorpher Ring. In der bei 900° umgesetzten Rektionsmischung ist das KCl-Diagramm nicht sichtbar, aber in den d = 3,5 Å und d = 2,0 Å Perioden sind zwei amorphe Ringe sichtbar. Das Reaktionsgemisch ist vollständig verglast.

Den Verlauf der Umsetzung verfolgten wir auch mikroskopisch.

Zu diesen Versuchen wählten wir das Molverhältnis KCl/H_3BO_3 zu 1 : 4. (Grosser Borsäureüberschuss stört die Untersuchung.)

Die Untersuchung des auf 350° erhitzten Reaktonsgemisches zeigte, dass die bei der Umsetzung gebildete Verbindung hexagionale Kristalle bildet und optisch negativ ist.

Bei hoher Temperatur (über 600°) erfolgt vollständige Verglasung und unter dem Mikroskop konnten nur ein-zwei Kristallkeime entdeckt werden.

Die stöchiometrische Zusammensetzung des Reaktionsproduktes (Kaliumborat) konnte wegen prinzipiellen Schwierigkeiten nicht bestimmt werden.

An dieser Stelle danken wir dem Dozenten *Dr. Kálmán Sztrókay* für die weitgehende Mithilfe bei der Verrichtung und Auswertung der mikroskopischen Untersuchungen, sowie dem Forschungs-Ingenieur *Dr. Kálmán Sasváry* für die Erledigung der Röntgenaufnahmen.

* Diese Temperatur wurde darum gewählt, da hier die Verglasung noch unbedeutend ist, die Umsetzung aber schon etwa 60% erreicht.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der thermischen Umwandlung der wichtigsten Alkaliverbindungen mit Borsäure konnte festgestellt werden, dass die innigen Mischungen der Salze mit Borsäure im Molverhältnisse 1 : 8 beim Glühen restlos in Borate übergeführt werden. Am leichtesten wird KNO_3 umgesetzt. In der Schmelze des Kaliumchlorids mit Borsäure konnten die hexagonalen Kristalle von Kaliumborat beobachtet werden.

LITERATUR

1. *E. Schulek* u. *E. Kőrös :* Acta Chim. Hung. **3**, 289 (1953).

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ЩЕЛОЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С БОРНОЙ КИСЛОТОЙ

Э. Шулек и Э. Кэрэш

(Институт Неорганической и Аналитической Химии Университета им. Л. Этвеша, Будапешт)

Поступило : 23. января 1953

Резюме

Авторы детально изучили термические реакции KNO_3—H_3BO_3, KCl—H_3BO_3 и K_2SO_4—H_3BO_3 и установили, что полное превращение в случае KNO_3 происходит при 500° С, в случае KCl — при 800° С, а в случае K_2SO_4 — при 1000° С. В экспериментах молярное соотношение изучаемой соли и борной кислоты равнялось 1 : 8. Реакцию KCl—H_3BO_3 проследили и под микроскопом и обнаружили, что продукт этой реакции (борнокислый калий) кристаллизируется в гексагональной системе.

A STUDY ON THE THERMOREACTION OF ALKALI COMPOUNDS AND BORIC ACID

E. SCHULEK and E. KŐRÖS

(Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, L. Eötvös-University, Budapest)

Received January 23, 1953

SUMMARY

A thorough study of the thermoreactions KNO_3—H_3BO_3, KCl—H_3BO_3, and K_2SO_4—H_3BO_3 proved that complete conversion is attained in case of KNO_3 at 500° C, of KCl at 800° C and of K_2SO_4 at 1000° C. The mole ratio of salts to boric acid ranged 1 : 8 in all experiments. The reaction KCl—H_3BO_3 was followed up by microscopic investigations and it was found that the product (potassium borate) crystallizes in the hexagonal system.

Prof. Dr. Elemér *Schulek*, Budapest, VIII, Múzeum-körút 4/a.

Endre *Kőrös*, Budapest, VIII. Múzeum-körút 4/a.

ÜBER DAS ACYLIEREN VON PHENOLISCHEN HYDROXYLGRUPPEN

MIT HILFE DES METHANSULFONYL-(MESYL)-RADIKALS UND DIE ANWENDUNG DIESER METHODE ZU EINER NEUARTIGEN DARSTELLUNG DES MONONITROPHLOROGLUCINS. DER REAKTIONSMECHANISMUS DES CHLORSULFONIERENS UND DES MESYLIERENS

J. SCHAWARTZ und J. LADIK

(Institut für Organische Chemie und Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 29. Januar 1953

Die Erfahrung hat gezeigt, dass phenolische Hydroxylgruppen in stark sauren Medien am besten durch die Mesylgruppe $CH_3—SO_2—$ geschützt werden können, worauf *Helferich* [1] aufmerksam gemacht hat. Im Verlauf unserer Arbeit haben wir versucht das Trimesylphloroglucin zu nitrieren und erhielten als Produkt Mononitrotrimesylphloroglucin, aus dem wir durch Hydrolyse mit 1,0 n NaOH Mononitrophloroglucin darstellen konnten. Die Bildung von Mononitrophloroglucin spricht für eine grosse Stabilität der Mesyloxygruppe. *Nietzki* [2] hat nämlich beim Nitrieren des Phloroglucintriacetats Trinitrophloroglucin erhalten, weil die Acetylgruppen der Einwirkung des stark sauren Mediums nicht widerstehen konnten und hydrolysierten, was zur Folge hatte, dass die entstandenen drei phenolischen Hydroxylgruppen die Reaktionsfähigkeit des Benzolringes derart erhöhten, dass an alle drei freie Stellen Nitrogruppen eintraten.

Vergleicht man die Dissoziationskonstanten der verschiedenen Carbonsäuren und Sulfonsäuren, so wird ersichtlich, dass die Dissoziationskonstante der Methansulfonsäure die der Karbonsäuren um 3, bzw. jene der Ameisensäure um 2 Grössenordnungen übertrifft. Nachdem der Wert der Dissoziationskonstante zu der Stärke der Säure in eindeutiger Beziehung steht, so wird klar, dass die Methansulfonsäure eine viel stärkere Säure ist, als die aliphatischen Carbonsäuren. So wird auch verständlich, dass die Ester der Methansulfonsäure in saurem Medium viel stabiler sind, als die entsprechenden Ester der aliphatischen Carbonsäuren.

Säure	Ka bei 25° C, in Wasser
$H—COOH$	$1{,}76 \cdot 10^{-4}$
$CH_3—COOH$	$1{,}75 \cdot 10^{-5}$
$CH_3CH_2—COOH$ ..	$1{,}40 \cdot 10^{-5}$
CH_3SO_3H	$5{,}45 \cdot 10^{-2}$
$C_6H_5—SO_3H$.....	$2{,}1 \cdot 10^{-1}$
$p—CH_3C_6H_4SO_3H$.	$2{,}84 \cdot 10^{-2}$

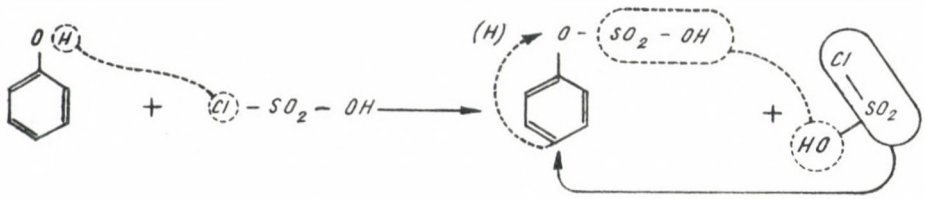
Die angegebenen Werte für die Dissoziationskonstanten der Methansulfonsäure und der p-Toluolsulfonsäure sind das Ergebnis eigener Messungen.

Überblickt man die Tabelle, so mag es auffällig erscheinen, dass der Wert der Dissoziationskonstante der Benzolsulfonsäure auch die der Methansulfonsäure um eine Grössenordnung übertrifft. Dies kann auf bekannte Weise folgendermassen gedeutet werden: das leicht bewegliche System der π-Elektronen im Benzolring fördert die Verteilung des bei der Dissoziation des Säureprotons zurückbleibenden negativen Ladungsüberschusses auf den ganzen Ring. So lässt sich das Proton der aromatischen Sulfonsäure leichter abspalten. Die Differenz zwischen der Stärke der Benzolsulfonsäure und der p-Toluolsulfonsäure lässt sich in der Weise gut deuten, dass die Methylgruppe, als Substituent erster Ordnung, gerade in der Parastellung einen Überschuss an negativer Ladung hervorruft und so die Dissoziation des Wasserstoffs der in Parastellung zur Methylgruppe befindlichen Sulfongruppe erschwert.

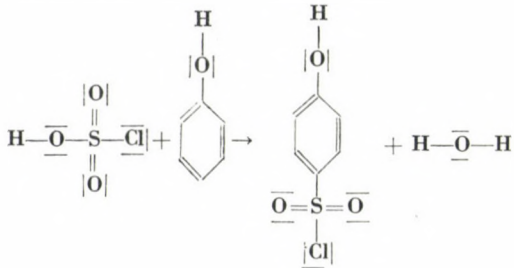
Im weiteren versuchen wir eine Deutung der Reaktionen von Phenolen mit Chlorsulfonsäure, bzw. mit Methansulfonsäurechlorid. Es ist eine bekannte Erfahrungstatsache, dass, wenn man eine phenolische Hydroxylgruppen enthaltende Verbindung mit Chlorsulfonsäure ohne Verdünnungsmittel reagieren lässt, niemals die Hydroxylgruppe einen Sulfonsäureester bildet, vielmehr eine Chlorsulfonierung des aromatischen Kerns eintritt [3]. Es gibt allerdings Fälle, wo in Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels das Wasserstoffatom der phenolartigen Hydroxylgruppe mit dem Chloratom der Chlorsulfonsäure reagiert und Phenolschwefelsäureester entsteht. Es muss aber vorausgesetzt werden, dass in solchen Fällen auch das Lösungsmittel im Verlauf der Reaktion irgendeine Rolle spielt, ferner muss dafür gesorgt werden, dass die entstandene Salzsäure gebunden wird [4].

Setzen wir voraus, wie das einzelne Autoren tun [5], dass in der Chlorsulfonsäure das Chloratom reagiert. In diesem Falle stellt man sich die Reaktion so vor, dass primär das Chloratom der Chlorsulfonsäure vom Kern der das phenolartige Hydroxyl enthaltenden Verbindung ein Proton abspaltet und die gebildete aromatische Sulfonsäure mit einem zweiten Molekül Chlorsulfonsäure reagiert, wobei Sulfonsäurechlorid und Schwefelsäure entstehen. Unverständlich bleibt aber, warum das Chloratom, wenn es wirklich zuerst reagiert, nicht vom phenolartigen Hydroxyl Wasserstoff abspaltet und warum niemals Phenolschwefelsäureester entsteht, es sei denn dass man ein spezielles Lösungsmittel und einen die Salzsäure bindenden Hilfsstoff gebraucht. Der Fall nämlich ist unvorstellbar, dass, wenn zuerst Phenolschwefelsäureester entstehen sollte, dieser auf Einwirkung des zweiten Moleküls Chlorsulfonsäure abreissen und die Sulfonsäuregruppe in die p-Stellung gelangen sollte. Diese absurde Voraussetzung wird durch das Schema a. S. 307 veranschaulicht.

Zugleich ist es eine Erfahrungstatsache, dass wenn man Methansulfonsäurechlorid mit einer phenolartiges Hydroxyl enthaltenden Verbindung reagieren lässt, das Chloratom das Proton stets von der OH-Gruppe abspaltet und niemals vom Kern. Aus allen diesen Gründen mussten wir annehmen,



dass wenn man Chlorsulfonsäure mit einem aromatischen Kern reagieren lässt, zuerst nicht das Chloratom, sondern die OH-Gruppe in Reaktion tritt. Für diese Annahme sprechen die nachfolgenden Überlegungen physikalisch-chemischer und struktureller Natur. (Zu bemerken ist, dass die Reaktion von Phenolen oder beliebigen anderen aromatischen Verbindungen mit Chlorsulfonsäure mit der Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure einhergeht. Das besagt aber durchaus nicht, dass die Salzsäure aus der Reaktion des Chloratoms der Chlorsulfonsäure mit dem aromatischen Kern herstammt. *Woroshzow* [6] erklärt diese Salzsäureentwicklung durch die Annahme, dass das aus der Reaktion der Hydroxylgruppe der Chlorsulfonsäure mit dem Wasserstoff des Kerns entstandene Wasser mit der noch vorhandenen Chlorsulfonsäure reagiert und so Schwefelsäure und Salzsäure entstehen.) Auf die obigen Ausführungen zurückkommend lässt sich die vorausgesetzte Reaktion durch das nachfolgende Schema darstellen :



Gemäss obigen Schema lösen sich im Laufe der Reaktion eine O-S-Bindung und eine C-H-Bindung und es entstehen je eine neue S-C- und O-H-Bindung. Die bezüglichen Bindungsenergien sind mit Ausnahme von ε_{O-S} bekannt. Die untenstehenden Werte sind derart definiert, dass die Differenz ihrer Beträge die Reaktionswärme bei 291°K angibt [8].

$\varepsilon_{O-S} = ?$ $\qquad$ $\varepsilon_{S-C} = 54{,}5$ kcal/Mol

$\varepsilon_{C-H} = 87{,}3$ kcal/Mol $\qquad$ $\varepsilon_{O-H} = 110{,}2$ kcal/Mol

Die Reaktionswärme ergibt sich — bei Beachtung der auf das thermodynamische Vorzeichen bezüglichen Übereinkunft — aus folgender Gleichung :

$$\Delta H = (\varepsilon_{O-S} + \varepsilon_{C-H}) - (\varepsilon_{O-H} + \varepsilon_{C-S})$$

Nach Substituierung der obigen Werte:

$$\Delta H = (\varepsilon_{O-S} + 87{,}3) - 164{,}7 = \varepsilon_{O-S} - 77{,}4 \text{ kcal/Mol.}$$

Obwohl der Bruttovorgang exotherm verläuft, liess sich Grösse und Vorzeichen der eigentlichen Reaktionswärme unmittelbar nicht feststellen, nachdem das im Laufe der Reaktion entstandene Wasser mit der Chlorsulfonsäure reagiert und dieser letztere Vorgang mit der Erzeugung beträchtlicher Wärme einhergeht.

Zur weiteren Entwicklung des Gedankenganges ist eine Abschätzung des Wertes der Stärke der Bindung S-O erforderlich. Wie bekannt, lässt sich eine gute Annäherung für die Stärke einer zwischen den Atomen A und B zustandegekommenen Bindung erzielen, wenn man zur Hälfte der Summe der Bindungsstärken A-A und B-B noch ein additives Glied hinzufügt:

$$\varepsilon_{A-B} = \frac{1}{2}(\varepsilon_{A-A} + \varepsilon_{B-B}) + \Delta$$

Zwischen dem Wert Δ und der Differenz der Elektronegativitäten der Atome A und B besteht folgende empirische Beziehung:

$$\Delta = 23{,}06\,(X_A - X_B)^2, \quad \text{wobei } X_A, \text{ bzw. } X_B$$

die Elektronegativitäten für das Atom A, bzw. für das Atom B darstellen [8].

Das obige auf die Bindung S—O angewandt, ergibt

$$\varepsilon_{O-O} = 34{,}9 \text{ kcal/Mol}$$

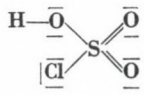
$$\varepsilon_{S-S} = 63{,}8 \text{ kcal/Mol}$$

$$X_O = 3{,}5$$

$$X_S = 2{,}5$$

$$\varepsilon_{S-O} = \frac{1}{2}(34{,}9 + 63{,}8) + 23{,}06 \cdot 1 = 72{,}4 \text{ kcal/Mol}$$

Es sei bemerkt, dass die zum Chlorsulfonieren verwendete Chlorsulfonsäure 100%ig ist, daher als praktisch undissoziiert anzusehen ist und demnach durch folgende Strukturformel beschrieben werden kann:



Gemäss dieser Formel ist die sich im Laufe der Reaktion lösende S-O-Bindung als einfache Bindung anzusehen.

Auf Grund des Obigen lassen sich die folgenden Argumente dafür anführen, dass nicht das Chloratom,sondern die Hydroxylgruppe der Chlorsulfonsäure mit dem aromatischen Kern reagiert :

$$\varepsilon_{O-S} > \varepsilon_{S-Cl} \qquad \varepsilon_{C-S} = 54{,}5 \text{ kcal/Mol}$$

$$\varepsilon_{O-H} > \varepsilon_{H-Cl} \qquad \varepsilon_{C-H} = 87{,}3 \text{ kcal/Mol}$$

$$\varepsilon_{O-S} = 72{,}4 \text{ kcal/Mol}$$

$$\varepsilon_{S-Cl} = 66{,}1 \text{ kcal/Mol}$$

$$\varepsilon_{O-H} = 110{,}2 \text{ kcal/Mol}$$

$$\varepsilon_{H-Cl} = 102{,}7 \text{ kcal/Mol}$$

Das Reagieren der Hydroxylgruppe vorausgesetzt, beträgt die Reaktionswärme :

$$\Delta H = 72{,}4 - 77{,}4 = -5 \text{ kcal/Mol}$$

Im Falle, dass das Chloratom reagiert, ist die Reaktionswärme :

$$\Delta H = \varepsilon_{S-Cl} + \varepsilon_{C-H} - (\varepsilon_{H-Cl} + \varepsilon_{C-S}) = -3{,}8 \text{ kcal/Mol}$$

Hieraus ist zu ersehen, dass beim Reagieren der Hydroxylgruppe die Reaktionswärme um einiges negativer ist, d. h. dass die Reaktion etwas stärker exotherm verläuft, als im Falle des Reagierens des Chloratoms.

2. Zu beachten ist, dass beim Reagieren der Hydroxylgruppe das entstehende Wasser die im Überschuss vorhandene Chlorsulfonsäure hydrolysiert und dass diese Hydrolyse, als stark exothermer Prozess, das Ablaufen des Vorganges, dessen Reaktionswärme nahezu Null ist, fördert. Falls das Chloratom reagiert, ensteht kein Wasser, daher bleibt die eben erwähnte Wirkung aus.

3. Nachdem die Elektronegativität des Sauerstoffs sich zu der des Chloratoms wie 3,5 : 3 verhält, erscheint es als logisch, dass die negative OH-Gruppe das Proton abspaltet.

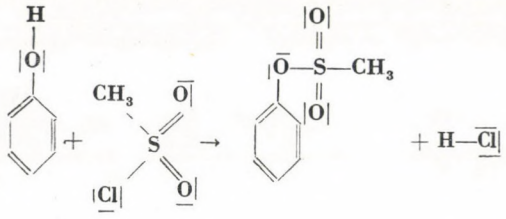
4. Betrachtet man die Reaktion vom Gesichtspunkt des chemischen Gleichgewichts aus, so ist leicht einzusehen, dass — nachdem die Chlorsulfonsäure eine starke Säure ist und auch die OH-Gruppe von Phenolcharakter als ziemlich sauer angesehen werden muss — die vorhandene ziemlich grosse Konzentration des H^+ die Reaktion stark hemmen würde, falls man ein Reagieren des Chloratoms und daher die primäre Bildung von HCl annähme.

Demgegenüber verläuft die Chlorsulfonierung der Salicylsäure mit guter, 76—78 v. H. betragender Ausbeute (7). (Wie bekannt, entsteht im Verlauf der Reaktion 5-Sulfonsäurechlorid).

Nimmt man an, dass in der Chlorsulfonsäure die Hydroxylgruppe reagiert, so lässt sich der Umstand, dass die Abspaltung des Protons aus dem Kern und nicht aus dem phenolartigen OH erfolgt, einfach deuten. Es ist nämlich sehr wahrscheinlich, dass die beiden OH-Gruppen — infolge ihrer gegenseitigen

abstossenden Wirkung — einander nicht so nahe kommen können, dass eine Reaktion zwischen ihnen stattfinden könnte.

Im weiteren wollen wir die Mesylierung von Hydroxylen von Phenolcharakter untersuchen. Das Reaktionsschema ist das folgende:



$$\varepsilon_{S-Cl} = 66{,}1 \text{ kcal/Mol} \qquad \varepsilon_{H-Cl} = 102{,}7 \text{ kcal/Mol}$$

$$\varepsilon_{O-H} = 110{,}2 \text{ kcal/Mol}$$

$$\Delta H = (\varepsilon_{S-Cl} + \varepsilon_{O-H}) - (\varepsilon_{O-S} + \varepsilon_{H-Cl})$$

$$\Delta H = 73{,}6 - \varepsilon_{O-S};$$

nachdem $\varepsilon_{O-S} < 73{,}6$, ist ΔH positiv, d. h. die Reaktion ist etwas endotherm.

Mesylierungsreaktion pflegt man allgemein in einem Medium von abs. Pyridin vorzunehmen. Nachdem die Bildung des Pyridinchlorhydrats ein stark exothermer Vorgang ist, geht die ganze Reaktion unter Erwärmung vor sich. Es ist anzunehmen, dass die Bildung des Pyridinchlorhydrats die Aktivierungsenergie herabsetzt und daher die Reaktion mit messbarer Geschwindigkeit verläuft. Es ist nämlich bekannt, dass die Aktivierungsenergie irgendwelcher Reaktion durch den Schnittpunkt der den Anfangs- und den Endzustand des Systems kennzeichenden Potentialkurven bestimmt wird. Sofern das Pyridin im Aktivierungskomplex teilnimmt, wird das Minimum der den Endzustand des Systems kennzeichnenden Potentialkurve durch die bei der Entstehung des Pyridinchlorhydrats freiwerdende Wärme herabgesetzt, so dass auch der Schnittpunkt tiefer gerät, d. h. dass die Aktivierungsenergie abnimmt. Diese Annahme scheint auch die von uns festgestellte Tatsache zu unterstützen, wonach die Reaktion der Mesylierung in abs. Aceton, einem Lösungsmittel, in welchem sich beide Komponenten gut lösen, auch bei Erwärmung nicht vor sich geht. Das Erwärmen vermag nämlich nur die für die Reaktion erforderliche Wärmemenge zu liefern, nicht aber die Aktivierungsenergie zu vermindern. Demzufolge bleibt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante sehr gering, d. h. die Reaktion geht praktisch nicht vor sich.

Eine zweite und wahrscheinlich wichtigere Rolle spielt das Pyridin insofern, als es die entstehende Salzsäure bindet und so das Reaktionsgleichgewicht in der Richtung des mesylierten Produktes verschiebt.

Schliesslich ist leicht einzusehen, dass das negative Chloratom darum mit dem Wasserstoff des Hydroxyls von Phenolcharakter und nicht mit dem

am Kern haftenden Wasserstoff reagiert, weil im ersten Fall infolge des saueren Charakters die Abspaltung eines Protons viel leichter eintritt.

*Experimenteller Teil**

I. Darstellung des Trimesylphloroglucins

1,26 g (0,01 Mol) vorher 12 Stunden lang bei 110° C getrocknetes Phloroglucin wurde in 30 ml abs. Pyridin gelöst und sodann bei Ausschluss der Luftfeuchtigkeit bei — 3° C mit 4,0 g (0,035 Mol) Methansulfonsäurechlorid reagieren gelassen. Das Reaktiongemisch wurde 50 Stunden lang im Kühlschrank gehalten und hernach mit 130 ml Eiswasser vermischt. Nun schied sich das rohe Trimesylphloroglucin in Form eines weissen Niederschlages aus. Nach 5 Minuten langem Stehen wurde der Niederschlag abfiltriert, mit 3 × 10 ml kaltem Wasser gewaschen, sodann bei 60° C im Vakuum getrocknet. Gewonnen wurden 3,44 g Rohprodukt, Schmp. 141—142° C, Ausbeute 95,5%.

Das Rohprodukt haben wir aus 32 ml heissem Eisessig bei Zugabe von 0,1 g Klärkohle umkristallisiert. Die aus der filtrierten Lösung ausgeschiedenen farblosen Krystalle haben wir nach 24-stündigem Stehen abfiltriert und dann nach Auswaschen mit 3 × 5 ml kaltem Wasser bei 100° C im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2,96 g (82%), Schmp.149,5—150° C.

	Ber.	C 30,02	H 3,35%
$C_9H_{12}O_9S_3$ (360,27)	Gef.	C 29,87	H 3,44%

II. Darstellung von Mononitrotrimesylphloroglucin

0,360 g (0,001 Mol) einmal kristallisiertes, fein gepulvertes Trimesylphloroglucin wurde im Verlauf von 15 Minuten bei ständigem Umrühren, bei Temperaturen zwischen —12° und —8° C, in ein Gemisch von 4,5 ml 100%iger HNO_3 und 4,5 ml 20%igem Oleum eingestreut, wobei das eingebrachte Trimesylphloroglucin in Lösung ging. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Einbringen noch 30 Minuten lang bei —4° C stehen gelassen und dann in ein Gemenge von 50 ml Wasser und zerkleinertem Eis gegossen. Sogleich schied sich ein voluminöser weisser Niederschlag aus, den wir nach dem Schmelzen des Eisbreis mittels eines Glasfilters abfiltrierten, mit 5 × 5 ml kaltem Wasser wuschen und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure trockneten. Wir erhielten 0,394 g (97,2%) Mononitrotrimesylphloroglucin, Schmp. 126—128° C.

Das Rohprodukt wurde aus 4,5 ml 50%iger Essigsäure mit wenig Klärkohle kristallisiert; die Kristallausscheidung begann bereits aus der noch warmen Lösung. Letztere wurde noch 24 Stunden im Kühlschrank belassen, dann durch ein Glasfilter filtriert, der Niederschlag mit 2 × 1 ml kaltem Wasser gewaschen und im Vakuum bei 60° C über CaO getrocknet. Die Ausbeute betrug 0,365 g (90%), Schmelzpunkt der farblosen, säulenförmigen Kristalle war 129,5° C.

$C_9H_{11}O_{11}S_3N$ (405,36)	Ber.	C 26,71	H 2,90	N 3,39%
	Gef.	C 26,66	H 2,73	N 3,45%

III. Hydrolyse des Mononitrotrimesylphloroglucins, Darstellung von Nitrophloroglucin

0,405 g (0,001 Mol) aus 50%iger Essigsäure einmal umkristallisiertes Mononitrotrimesylphloroglucin wurde mit 15 ml 1,0 n NaOH-Lösung vermischt, wobei das Nitroprodukt alsbald mit orangeroter Farbe in Lösung ging. Die Lösung wurde 24 Stunden lang auf 50° C gehalten, sodann auf dem Wasserbad im Vakuum zur trockene eingedampft. Die zurückgebliebene rotgefärbte Kristallmasse wurde mit 15 ml 1,0 n Schwefelsäure vermischt. Aus der Lösung schied sich sofort eine gelbliche Kristallmasse aus, die wir nach 12-stündigem Stehen im Kühlschrank

* Die gemessenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

abfiltrierten und anschliessend im Vakuum über konz. Schwefelsäure trockneten. Das erhaltene Produkt stellte ein Gemisch von 0,132 g Nitrophloroglucin und einer kleinen Menge Monomesylnitrophloroglucin vom Schmp. 168—170° C dar. Dieses Rohprodukt lösten wir in 4 ml heissem Wasser auf und kühlten die Lösung im Laufe von 10 Minuten auf 45—47° C ab. Inzwischen schied sich das Nitrophloroglucin in Form feiner orangeroter Nadeln aus. Nun brachten wir den Niederschlag rasch auf ein Filter und trockneten ihn in einer Vakuumpistole bei 60° C. Wir erhielten 0,092 g wasserfreies Nitrophloroglucin, Schmp. 186—186,5° C. Das erhaltene Produkt zeigte mit einem aus Mononitrophloroglucindicarbonsäurediäthylester durch Decarboxylieren dargestellten Nitrophloroglucin vermengt keinerlei Schmelzpunkterniedrigung.

$C_6H_5O_5N$ (171,10) Ber. N 8,18%
Gef. N 8,31%

IV. Versuch zum Mesylieren von Phenol in abs. Aceton

a) Wir lösten 0,94 g (0,001 Mol) Phenol in 5 ml abs. Aceton. Die Temperatur der Lösung betrug 23,5° C. Nun liessen wir im Verlauf von 2 Minuten bei Ausschluss der Luftfeuchtigkeit 1,14 g (0,001 Mol) Methansulfonsäurechlorid hinzutropfen. Irgendwelche Temperaturveränderung war nicht zu bemerken. Wir liessen das Reaktionsgemisch 24 Stunden lang bei Zimmertemperatur (20—22° C) stehen, sodann destillierten wir das Aceton bei Zimmertemperatur im Vakuum ab. Das zurückbleibende dicke, ölige Produkt vermischten wir mit 15 ml Eiswasser, worauf sich dasselbe sofort in zwei Phasen schied, die wir hernach von einander trennten. Die untere Phase erwies sich als 1,02 g regeneriertes Methansulfonsäurechlorid.

b) Wir versuchten auch die Reaktion durch Erwärmen zu erzwingen. Wir haben das oben angegebene Gemisch 5 Stunden lang unter einem Rückflusskühler gekocht und anschliessend wie oben weiterverarbeitet. Das Ergebnis war lediglich die Regenerierung von 1,04 g Methansulfonsäurechlorid.

V. Messung der Dissoziationskonstante der Methansulfonsäure

Die Bestimmung der Dissoziationskonstante geschah durch Messung des pH-Wertes. Die Konzentration der gemessenen wässerigen Lösung betrug 7,9264 g/l. Dementsprechend betrug die Volumenkonzentration $8{,}26 \cdot 10^{-2}$ Mol/l. Die Messung wurde mittels einer Chinhydron-p_H-Messelektrode und einer mit KCl gesättigter Kalomel-Vergleichselektrode bei 25° C ausgeführt.

Gemessen wurde E = 0,3750 V, woraus

$$p_H = \frac{0{,}454 - E}{0{,}059} = \frac{0{,}454 - 0{,}3750}{0{,}059} = 1{,}345\,.$$

Die Bestimmung von E wurde nach der Kompensationsmethode mit einem mittels eines Westonschen Normalelements eingestellten Feussnerschen Kompensator vorgenommen.

Wenn man die Aktivitätskoeffizienten nicht berücksichtigt, so ist die Gleichgewichtskonstante der Dissoziation:

$$K = \frac{(\alpha\, c_0)^2}{(1-\alpha)c_0} = \frac{\text{num.lg}\,(-p_H)^2}{c_0 - \text{num.lg}\,(-p_H)} \quad \text{nachdem } \alpha\, c_0 = \text{num. lg}\,(-p_I)$$

wo α = Dissoziationsgrad
c_0 = Volumenkonzentration;
nach Substitution der obigen Werte für c_0 und p_H, ergibt sich:

$$K_a = \frac{(4{,}515 \cdot 10^{-2})^2}{8{,}26 \cdot 10^{-2} - 4{,}515 \cdot 10^{-2}} = 5{,}45 \cdot 10^{-2}$$

Die derart erhaltene Dissoziationskonstante gibt tatsächlich annähernd die auf die Aktivitäten bezogene Dissoziationskonstante an, nachdem in einer dermassen verdünnten Lösung der Aktivitätskoeffizient der undissoziierten Säure zu 1 angenommen werden kann, der p_H-Wert aber gibt unmittelbar die H_3O^+-Aktivität an, und es ist anzunehmen, dass die Aktivität der $CH_3SO_3^-$-Ionen von dieser nicht erheblich abweicht.

VI. Die Messung der Dissoziationskonstante der p-Toluolsulfonsäure geschah in völlig gleicher Weise wie oben. Die Konzentration der wässerigen Lösung wurde zu 2,021 g/l gemessen, daher war

$$c_0 = 1{,}17 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l};$$

E wurde zu 0,3325 V gemessen, daher $p_H = 2{,}050$, ferner

$$K_a = 2{,}84 \cdot 10^{-2}.$$

Wir sprechen Akademiker *Géza Zemplén*, korrespondierendem Mitglied der Ungarischen Akademie der Wissenschaften *Géza Schay* und Adjunktem *György Varsányi*, die uns bei vorliegender Arbeit mit Rat und Kritik unterstützt haben, unseren aufrichtigen Dank aus.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird versucht, die Reaktion des Methansulfonsäurechlorids mit Hydroxylgruppen von Phenolcharakter aufzuklären, wobei wir diese Reaktion mit der Reaktion zwischen Chlorsulfonsäure und Phenolen vergleichen. Es wird festgestellt, dass im Falle der Chlorsulfonierung in primärer Weise die OH-Gruppe der Chlorsulfonsäure und nicht ihr Chloratom reagiert. Es wird die hohe Stabilität der Mesyloxygruppe in stark saurer Umgebung gedeutet und die Mesylierungsreaktion bei der Darstellung von Mononitrophloroglucin verwertet. Derzeit sind Untersuchungen im Gange, welche die Erscheinung der partiellen Hydrolyse zum Gegenstande haben, die sich in alkalischer Umgebung an Polymesyloxybenzolverbindungen und deren Derivaten zeigt.

LITERATUR

1. *B. Helferich* und *P. Papalambrou:* Ann. **551,** 235 (1942).
2. *R. Nietzki* und *F. Moll:* Ber. **26,** 2185 (1943).
3. *I. W. Kulikov* und *S. B. Panowa:* Shurnal obschtschei Chimii **2,** 736 (1932), (angeführt von *Woroshzow*, s. 6.)
4. *G. N. Burkhardt* und *A. Lapworth:* J. Chem. Soc. (London) **129,** 684 (1926).
5. *P. H. Groggins:* Unit Processes in Organic Synthesis (Mc. Graw-Hill Book Co.) 1947, 206.
L. Fieser und *M. Fieser:* Textbook of Organic Chemistry, (D. C. Heath Co.) 1950, 471.
6 *N. N. Woroshzow:* Основы синтеза Промежуточных продуктов и красительей (Grundlagen der Synthese von Farbkörpern und Zwischenprodukten. Moskau) 1950. 103.
7. Ind. Eng. Chem. **43,** 2039 (1951), Unit Processes, Kapitel: »Sulfonation«.
8. *L. Pauling:* The Nature of the Chemical Bond (Cornell University Press) 1948, 53, 60.

АЦИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛЬНОЙ ГИДРОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ МЕТАНСУЛЬФОНИЛЬНЫМ РАДИКАЛОМ (МЕЗИЛОМ) И ПРИМЕНЕНИЕ ЕГО В НОВОМ МЕТОДЕ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОНИТРОФЛОРОГЛЮЦИНА. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ХЛОРСУЛЬФОНИРОВАНИЯ И МЕЗИЛИРОВАНИЯ

Й. Шаварц и Я. Ладик

(Политехнический Университет, Институт Органической Химии и Институт Физической Химии, Будапешт)

Поступило: 29 января 1953

Резюме

Авторы в процессе сбоих опытов пытались выяснить реакцию хлористой метансульфокислоты с фенольной гидроксильной группой, сравнивая ее с реакцией хлорсульфокислоты и фенолов. Установили, что в случае хлорсульфонирования, первично реагирует группа OH хлорсульфокислоты, а не атом Cl. Выяснили большую стабильность мезилокси-группы в сильно-кислой среде и реакцию мезилирования применили для получения мононитрофлороглюцина. Исследование явления частичного гидролиза, возникающего в щелочной среде на полимезилоксибензол-соединениях и их производных, продолжаются.

ON THE ACYLATION OF PHENOLIC HYDROXYL GROUPS WITH THE USE OF THE METHANE SULPHONYL (MESYL) RADICAL AND THE APPLICATION OF THIS METHOD TO A NEW ROUTE OF PREPARING MONONITROPHLOROGLUCINOL. THE REACTION MECHANISM OF CHLOROSULPHONATION AND MESYLATION

J. SCHAWARTZ and J. LADIK

(Institute of Organic Chemistry and Institute of Physical Chemistry, Technical University, Budapest

Received January 29, 1953

SUMMARY

An attempt is made to clear up the reaction of methane sulphonic chloride with hydroxyl groups of phenolic character. This reaction has been compared with that taking place between chlorosulphonic acid and phenols. It has been stated that in the case of chlorosulphonation instead of the chlorine atom primarily the hydroxyl group of chlorosulphonic acid reacts. The high stability of the mesyloxy group in a strongly acid medium is explained, and the mesylation reaction applied to the preparation of mononitrophloroglucinol. For the time being, examinations are carried out in the study of partial hydrolysis observed in an alkaline medium on polymesyloxybenzene compounds and their derivatives.

József *Schawartz* Budapest, XI. Gellért-tér 4.

János *Ladik*, Budapest, XI. Sztoczek-u. 2.

EINE SCHNELLE ZINKBESTIMMUNG NEBEN PROTEINEN

L. ERDEY, GY. RÁDY und L. KÁPLÁR

(Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 14. Februar 1953

Das von *H. Fischer* zur Bestimmung von Schwermetallspuren eingeführte Diphenylthiocarbazon (Dithizon) besitzt nebst der hohen Empfindlichkeit noch den besonderen Vorteil, dass man damit die Schwermetalle leicht trennen kann. Den entstehenden, intensiv gefärbten Metall-dithizonkomplex kann man nämlich mit organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln, z. B. mit Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform extrahieren. Wählt man einen geeigneten p_H-Wert und überführt man die eventuell störenden Salze in eine inaktive Verbindung, so kann man ein Trennungsverfahren für verschiedene Fälle ausarbeiten, so auch neben organischen Verbindungen, ohne diese vorangehend zerstören zu müssen. Im letzten Falle, aber besonders bei Bestimmungsversuchen neben Proteinen, entsteht während des Ausschüttelns eine Emulsion, wodurch die Abtrennung der wässrigen Schicht von der organischen sehr verzögert wird. Deswegen ist man meistens gezwungen die Bestimmung erst nach der Zerstörung der organischen Begleitstoffe auszuführen.

Dieser Fall trat ein, als wir mit Dithizon den Zinkgehalt von Zink-Protinsulin-Präparaten zu bestimmen versuchten, wo das Zink zwecks Verzögerung der Absorption dem Insulin beigesetzt ist.

Das sowjetische Arzneibuch VIII. findet einen qualitativen Nachweis des Zinkes für genügend, das U. S. Arzneibuch XIV. schreibt eine quantitative Bestimmung vor, bei welcher die Proteine mit Trichloressigsäure gefällt werden müssen. Zu dieser Bestimmung sind aber solche Instrumente nötig (Zentrifuge, Photometer, usw.), worüber Apotheken meistens nicht verfügen.

Wir versuchten eine solche Zinkbestimmung neben Proteinen auszuarbeiten, welche schnell und genügend genau ist, keine Zerstörung oder Ausfällung der Proteine, und auch keine besondere oder teuere Einrichtung benötigt.

Dies dachten wir folgends zu erzielen: wählt man die wässrige Schicht verhältnismässig klein, so wird das Zinkdithizonat wahrscheinlich schon mit einmaligem Ausschütteln in die Tetrachlorkohlenstoffschicht übergehen. Gibt man zur entstehenden Emulsion einen festen hygroskopischen Stoff (trockenes Na_2SO_4) oder irgendeine trockene hydrophile Cellulose-Sorte (Watte, Gaze oder Filtrierpapierstreifen), so ist zu erwarten, dass dieser Stoff die kleine wässrige

Phase aufsaugt und damit eine schnelle Scheidung beider Schichten ermöglicht.

Wir fanden Filtrierpapierstreifen zur Verhinderung der Emulsionbildung am geeignetsten. Die Zinkdithizonat-Tetrachlorkohlenstoffschicht ist von den Streifen leicht abgiessbar. Mit wenig reinem Tetrachlorkohlenstoff kann man die Papierstreifen schnell zinkfrei waschen. Den Zinkgehalt der organischen Schicht kann man dann sowohl photometrisch als massanalytisch bestimmen. Besonders die Titration fanden wir zur schnellen, einfachen, in einer Apotheke ausführbaren Kontrolle geeignet.

Bereitung der notwendigen Lösungen

Da das Dithizon gegenüber Metallspuren sehr empfindlich ist, sind die angewendeten Reagenzien und Lösungsmittel sorgsam von denselben zu befreien. Um die Metallspuren zu entfernen, ist es ratsam, auch analysenreine Reagenzien vor der Benützung mit tetrachlorkohlenstoffiger Dithizonlösung mehrmals zu extrahieren.

Das Wasser und der zinkfreie CCl_4 soll zweimal aus einem gläsernen, eingeschlieffenen Apparat destilliert werden.

Die *Zinksulfatlösung* wird aus 575 mg chemisch reinem, kristallisierten Zinksulfat pro Liter bereitet. Zu unseren Versuchen wurde ein Teil dieser Lösung noch auf das hundertfachste verdünnt. Es wird empfohlen diese Lösung stets frisch zu bereiten und sie höchstens 2 Tage lang aufzubewahren. Die Lösung enthält 1,3 μg Zn^{2+}/ml.

Vor der Bereitung der *Dithizonlösung* muss das Dithizon von seinem ständig vorhandenen Oxydationsprodukte befreit werden: 30 mg Dithizon wird in 200 ml CCl_4 gelöst, eine Nacht hindurch stehen gelassen und, wenn notwendig, durch ein Filtrierpapier in einen Scheidetrichter von 1 Liter Inhalt filtriert. Die so erhaltene Lösung wird mit 300—500 ml 1 : 200 verdünnter NH_4OH-Lösung vermischt. Dithizon geht in die wässrige Schicht über, während das Oxydationsprodukt mit dem CCl_4 entfernt werden kann. Endlich werden noch 300 ml CCl_4 hinzugegeben, die wässrige Schicht mit wenig verdünnter HCl angesäuert, die beiden Schichten vermischt und neuerdings das Dithizon extrahiert. Die genügende Ansäuerung ist durch einen bleibenden Farbenwechsel der wässrigen Schicht sichtbar. Die grüne Dithizonlösung wird noch mehrmals mit Wasser gewaschen, wobei die untere CCl_4-Schicht in einen reinen Kolben abgelassen wird. Die erhaltene Lösung wird mit reinem CCl_4 auf 1—1,5 Liter verdünnt, und mit 1%-iger H_2SO_4 überschichtet an einem kühlen Orte in einer braunen Flasche aufbewahrt. Die Lösung wird zur photometrischen Bestimmung benützt; zu massanalytischen Zwecken wird diese Lösung mit CCl_4 aufs sechsfache verdünnt: dadurch wird die Dithizonmasslösung hergestellt.

Eine 10%-ige Natriumacetatlösung wird aus kristallisiertem Salz mit zweimal destilliertem Wasser bereitet und durch Schütteln in einem Scheidetrichter mit Dithizon von Metallspuren gereinigt.

Eine 0,05%-ige Natriumsulfidlösung wird durch Auflösen des kristallisierten Salzes bereitet.

Durchführung der Bestimmung

Aus dem zu bestimmenden Injektionspräparat werden mittels einer Mikropipette 1—5 ml in einem 100 ml Erlenmeyer-Kolben mit geschliffenem Glasstöpsel gemessen, 2 ml 10%-ige Natriumacetatlösung und Dithizonlösung im

Überschuss hinzugefügt. Danach wird der Kolben 3—4 Minuten hindurch kräftig geschüttelt. Bei der massanalytischen Bestimmung muss jedoch die Menge der zugesetzten überschüssigen Dithizonlösung bekannt sein. Wegen der Schaumbildung der Eiweissstoffe ist das Innere des Kolbens meistens mit einer Emulsion beider Schichten bedeckt. Die eventuelle rote Farbe der CCl_4-Schicht zeigt, dass die Menge des Dithizons nicht genügend ist; in diesem Falle wird noch weitere Dithizonlösung hinzugefügt und abermals vermischt. Nun werden zwei Stück Filtrierpapiere (von 11 cm Durchmesser) mit reinen Händen in Streifen gerissen, mit Tetrachlorkohlenstoff benetzt und in den Kolben gesetzt. Nach zweiminutigem, kräftigem Umschütteln verschwindet die Emulsion, und die Tetrachlorkohlenstoffschicht klärt sich, da die wässrige Schicht vom Filtrierpapier vollständig aufgesaugt wurde.

Das weitere Verfahren hängt nun davon ab, ob die Bestimmung photometrisch oder massanalytisch ausgeführt wird. Im ersten Falle wird die CCl_4-Schicht in einen 100 ml Scheidetrichter dekantiert und Kolben und Filtrierpapier 3—5-mal mit je 5—10 ml reinem CCl_4 so lange gewaschen, bis letztere vollständig weiss wird. Zur massanalytischen Bestimmung wird die CCl_4-Schicht in einem 100 ml Messkolben gesammelt und das Filtrierpapier in kleinen Anteilen mit — insgesamt 25 ml — reinem CCl_4 gewaschen.

a) Photometrische Bestimmung

Die im Scheidetrichter befindliche tetrachlorkohlenstoffige Lösung wird mit 25 ml 0,05%iger Natriumsulfidlösung geschüttelt, wodurch das überschüssige Dithizon in die wässrige Schicht übergeht. Das Ausschütteln wird so oft wiederholt, bis die wässrige Phase farblos bleibt. Die Tetrachlorkohlenstoffschicht wird jedesmal in ein Becherglas abgelassen. Die wässrige Schicht wird endlich noch einmal mit wenig reinem CCl_4 nachgespült, und dieses auch in das Becherglas abgelassen. Nach dem Entfernen der wässrigen Lösung aus dem Scheidetrichter wird die organische Lösung in denselben zurückgegossen und die Extraktion mit Natriumsulfid nochmals wiederholt. Die zurückbleibende rote Zinkdithizonatlösung wird in einen 10 bzw. 20 ml Messkolben gegossen und mit reinem Tetrachlorkohlenstoff bis zur Marke gefüllt. Die Lösung wird nun durch ein aschenfreies Faltenfilter — zwecks Entfernung des eventuell noch emulgierten Wassers — in die Photometer-Küvetten filtriert. Die Extinktion wird mit dem Pulfrich Photometer, mit Filter S 53 gemessen.

Zur Bestimmung der Vergleichskurve wird die erwähnte Zinksulfatlösung benützt, aus welcher Anteile von 1 bis 30 ml genommen werden, deren auf 1 cm Küvettenlänge entfallender E_k-Wert nach obigen Verfahren bestimmt wird. Die Ergebnisse sind aus Tabelle I bzw. Abbildung 1 zu entnehmen.

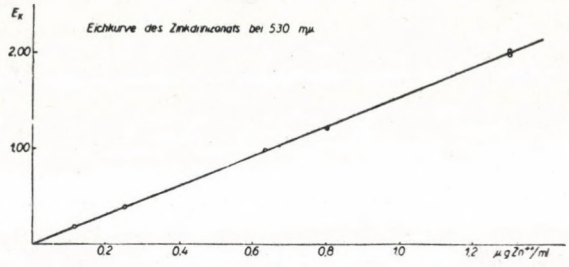


Abb. 1

TABELLE I

Einwage μg Zn++	Volumen der CCl_4-Lösung	Zn++ μ g/ml	Schichtdicke m/m	Extinktion	E_K
—	10 ml	—	30	0,15	0,05
1,3	10 ml	0,13	10	0,254	0,254
2,6	10 ml	0,26	10	0,392	0,392
6,5	10 ml	0,65	5	0,501	1,002
13,0	20 ml	0,65	5	0,497	0,994
26,0	20 ml	1,30	2,5	0,482	1,928
39,0	50 ml	0,78	5	0,590	1,180

b) Massanalytische Bestimmung

Die massanalytische Bestimmung des Zinkdithizonats erfordert keine Instrumente, nur eine Zinksulfatstammlösung und eine Dithizonlösung von bekanntem Wirkungswert. Die Bereitung der Zinksulfatlösung wurde schon im vorausgehenden behandelt. Die Dithizonlösung ist so zu bereiten, dass ungefähr 20 ml derselben mit 30 μg Zink äquivalent seien.

Ihr Titer wird folgends bestimmt: 20 ml Dithizonmasslösung wird in einen 100 ml Messkolben gemessen, 25 ml reiner Tetrachlorkohlenstoff, 10 ml destilliertes Wasser und 5 ml 10%ige Natriumacetatlösung hinzugefügt. Dann wird sie mit der bekannten Zinklösung titriert. Die grüne Farbe der Tetrachlorkohlenstoff-Phase wird allmählich grau und im Endpunkt schwach rosa. Der Kolben muss natürlich nach Eintropfen der Masslösung immer kräftig geschüttelt werden. Es wird empfohlen, nach Zufluss und Vermischung von jedem Teil der Masslösung den Kolben zu verstopfen und mit dem Halse abwärts zu halten. In diesem Falle sammelt sich die organische Schicht im engen Halse des Kolbens, wo die Farbenänderung sehr gut beobachtbar ist.

Die zur Titerbestimmung gebrauchte Lösung wird bei den Bestimmungen als Farbenvergleichslösung benützt, womit der von der Beobachtung des Farbumschlages stammende Fehler beseitigt wird. Es ist dabei nur darauf zu achten, dass die Farbe der titrierten Lösung mit jener der Vergleichslösung übereinstimme. Es empfiehlt sich bei der Titerbestimmung nur bis zum ersten rosa Stich der Lösung zu titrierten, da sonst bei den Bestimmungen leicht über den Endpunkt hinaus titriert werden kann.

Aus obigen Umständen geht hervor, dass der Indikatorfehler einen ziemlich grossen additiven Wert besitzt. Deswegen zeigt die zur Titration verschiedener Volumina Dithizonlösung verbrauchte Menge Zinksulfatlösung keine strenge Proportion (Siehe Tabelle II).

TABELLE II

Titerbestimmung			Massanalytische Bestimmung		Abweichung
Dithizon-lösung ml	$ZnSO_4$-lsg Verbrauch ml				
5	5,05	5,00	Einwage :	Gefunden :	
10	9,95	10,05	27,10 ml =	27,65 ml	
20	19,80	19,80	= 35,23 μg	27,60 «	+ 0,64 ml =
40	36,85	36,90	Zn^{++}	27,80 «	= + 0,83 μg
	36,85	36,95		27,85 «	Zn^{++}
	37,05	36,95		27,80 «	
50	45,35	45,45		27,74 «	
			Mittelwert :	27,74 ml = 36,06 μg Zn^{++}	

Die Bestimmung des Zinkpräparates wird in derselben Weise ausgeführt. Zu 1—5 ml des Injektionspräparates werden 2 ml 10%ige Natriumacetatlösung und ein bekanntes Volumen der Dithizonlösung von bekanntem Zinkäquivalent hinzugefügt. Die Tetrachlorkohlenstoffschicht wird nach Zugabe von Filtrierpapierstreifen und Schütteln in einen 100 ml Messkolben dekantiert. Die Papierstreifen werden mit 25 ml CCl_4 ausgewaschen. Das vollständige Auswaschen ist in diesem Falle nicht so wesentlich, da nur das leicht und schnell auswaschbare Dithizon, und nicht das schwerlösliche Zinkdithizonat bei der Bestimmung in Betracht kommt. Nun werden noch 10 ml zweimal destilliertes Wasser und 5 ml 10%ige Natriumacetatlösung in den Messkolben zugesetzt und die Lösung mit der Zinksulfatlösung titriert wie angegeben. Der Zinkgehalt lässt sich aus der Differenz der zugefügten Dithizonmenge und der verbrauchten Zinksulfatlösung leicht berechnen.

TABELLE III

$ZnSO_4$-lsg ml	Zn^{++}-Gehalt μg	Gefunden	
		photometrisch Zn^{++} μg	massanalytisch Zn^{++} μg
1	10,44	10,74	10,50
2	20,88	20,23	21,06
		20,60	
3	31,30	33,00	32,60
4	41,76	41,91	
5	52,20	50,26	
		51,80	

Die Genauigkeit der Methode ist aus den im rechten Teil der Tabelle II angeführten Ergebnissen zu ersehen. Diese Ergebnisse wurden bei Versuchen mit einer Zinkstammlösung erhalten, die einzelnen Titrationen weichen höchstens um 0,14 ml = 0,52% voneinander ab; dagegen weicht der Mittelwert der Titrationen von dem Theoretischen um +0,64 ml = 2,4% ab.

Tabelle III gibt einen Vergleich zwischen photometrischen und massanalytischen Bestimmungen, die ebenfalls mit Stammlösungen ohne Proteinen ausgeführt wurden. Mit beiden Methoden wurden praktisch befriedigende Werte erhalten.

Zur Prüfung unseres Verfahrens dachten wir bekannte Mengen von Zink zu zinkfreien Insulinpräparaten zu mischen und so die Ergebnisse zu kontrollieren. Bei diesen Versuchen fanden wir aber, dass alle von uns untersuchten, angeblich zinkfreien Insulinpräparate einen geringen Zinkgehalt besitzen, dessen Wert wir zu 8,5—10,3 μg/ml bestimmten.

Diesen Gehalt in Betracht genommen bereiteten wir insulinhaltige Zinkstammlösungen und bestimmten den Zinkgehalt sowohl photometrisch als auch massanalytisch.

TABELLE IV

$ZnSO_4$-lsg ml	Insulingehalt ml	Gesamt Zn++-gehalt μg	Gefunden	
			photometrisch Zn++ μg	massanalytisch Zn++ μg
1	0,1	11,39	11,80	11,35
2	0,2	22,58	22,20	22,75
3	0,3	33,85	33,79	34,35
4	0,4	45,16	46,20	
5	0,5	56,45	54,69	
			58,00	

Tabelle IV beweist, dass die Ergebnisse beider Methoden auch neben Insulin befriedigend sind.

Danach untersuchten wir mit dieser Methode 6 verschiedene Zinkinsulinpräparate. Zur Kontrolle führten wir die Bestimmung sowohl nach der Vorschrift des Amerikanischen Arzneibuches, als auch so aus, dass wir nach Eindampfen und Glühen der Probe den Zinkgehalt der Asche mit Dithizon bestimmten. Tabelle V beweist die gute Übereinstimmung der erhaltenen Werte.

Dieses Verfahren wurde zur Aufnahme in die in Vorbereitung befindliche fünfte Auflage des Ungarischen Arzneibuches von dem Redaktionsausschuss zur Bestimmung des Zinkgehaltes der Insulinpräparate empfohlen.

TABELLE V

Bestimmung des Zinkgehaltes verschiedener Injektionspräparate

Nummer	Gefunden Zn++ μ g/ml			
	photometrisch	massanalytisch	photometrisch (nach Glühen)	mit der Methode des U. S. P. XIV.
1	102	102	100,1	
	98,2			
2	57,5	58		57,4
3	53,4	53,7		51,6
4	52,8		50,2	
5	99,0	102,9	102,0	
	94,0			
6	51,2	51,8		49,82

Das Verfahren eignet sich natürlich auch zur Bestimmung anderer, mit Dithizon extrahierbarer Schwermetalle neben Eiweisstoffen oder anderen emulsionsbildenden Stoffen.

Wir danken Frau *Katalin Winkler* für die Mithilfe bei unseren Versuchen.

ZUSAMMENFASSUNG

Ein Verfahren zur Bestimmung von Metallspuren neben Proteinen ist dargelegt, bei welchem die Schaumentwicklung und Emulsionsbildung bei der Extraktion des Zinkdithizonats verhindert wird, ohne die Proteine vorangehend entfernen, oder zerstören zu müssen. Dies wird mit Zusatz von Filtrierpapierstreifen erreicht, welche die wässrige Schicht nach der Extraktion aufsaugen, wodurch die Absonderung der zwei Schichten beschleunigt wird und das Schäumen verschwindet. Die Bestimmung ist sowohl photometrisch als massanalytisch ausführbar. Besonders letztere ist sehr einfach und beansprucht keine besondere Einrichtung. Mit dem Verfahren wurde der Zinkgehalt von Zinkinsulinpräparaten bestimmt.

LITERATUR

1. *H. Fischer:* Angewandte Chemie **50,** 919—938 (1937).
2. VIII. Sowjetisches Arzneibuch 1946. Artikel 309 und 690.
3. XIV. U. S. P. »Protamine Zinc Insulin Injection« (Seite 296).

БЫСТРЫЙ МЕТОД ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЛЕДОВ ЦИНКА В ПРИСУТСВТИИ БЕЛКОВ

Л. Эрдеи, Дь. Ради и Л. Каплар
(Политехнический Университет, Институт Общей Химии, Будапешт)

Поступило: 14 февраля 1953

Резюме

Разработан метод для определения следов металлов в присутствии белков. С помощью этого метода исключается образование пены и эмульсии в процессе дитизонного вытряхивания без предварительного устранения белка. Это удалось достичь таким

образом, что после дитизонного вытряхивания для всасывания водной фазы применялись полоски фильтровальной бумаги. Тем самым ускорилось отделение двух фаз и прекратилось пенообразование. Метод цветного титрования проводится просто, без особого оборудования. Для проверки метода провели определение небольшого количества цинка, находящегося в инзулине. Определение проверили и фотометрическим методом.

QUICK DETERMINATION OF ZINC IN THE PRESENCE OF PROTEINS

L. ERDEY, GY. RÁDY and L. KÁPLÁR

(Institute for General Chemistry, Technical University, Budapest)

Received February 14, 1953

SUMMARY

A method has been evolved for the determination of metal traces in the presence of proteins. Foam development and emulsion formation at the extraction of zinc dithizonate are prevented without a previous elimination or destruction of proteins. This is carried out by the addition of strips of filter paper absorbing the aqueous phase after the termination of extraction. The separation of the two phases is thus encouraged and foam quickly disappears. The determination can be carried out both by photometry and by titration. The latter method is remarkably simple and requires no special equipment. The zinc content of various zinc insulin preparations has been determined with the use of this method.

Prof. Dr. László *Erdey*, Budapest, XI. Gellért-tér 4.
Dr. György *Rády*, Budapest, XI. Gellért-tér 4.
László *Káplár* Budapest, XI. Gellért-tér 4.

SYNTHESIS OF COMPOUNDS WITH GANGLION BLOCKING EFFECTS. PART II.

MONOQUATERNARY TROPEINES*

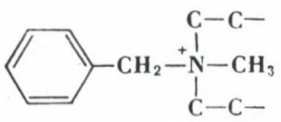
K. NÁDOR and L. GYERMEK

(Institute of Pharmacology, Medical University, Budapest)

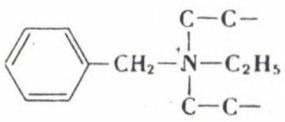
Received February 10, 1953

Several mono- and bis-quaternary tropeines of an acetylcholine-antagonistic effect have previously been known. Thus Eumydrin (1909: *Jowett* and *Pyman)* [1] and especially Novatropin (1917: *Issekutz)* [2] are characteristic compounds with effects antagonistic to parasympathicolytic actions. Bis-quaternary tropeines (1950: *Nádor* et al.) [3,4] act as acetylcholine-antagonists on cross-striated musculature. Monoquaternary tropeines as antagonists affecting vegetative ganglia, the third point of acetylcholine attack, were also described by us first [5,6].

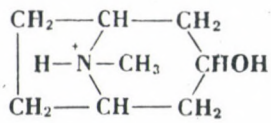
This effect was first demonstrated in the case of several known monoquaternary tropeines [5]. This made it of interest to study quite a number of different tropeines from the point of view of their effects on the ganglia. Our attention was mostly centered to observing the consequences of systematic variations of the ester group responsible for side effects, especially from the viewpoint of the cation head bearing active centres. Owing to the different accessibility of tropine, we studied previously the correlation of changes of ganglion blocking and exciting effects with the variations in chemical structure, using — as model substances — compounds prepared by the synthesis of tetrasubstituted ammonium derivatives with ganglion effects. Following this method, we stated in a previous communication [7] that bond types **I** and **II** proved optimal as structures securing ganglion blocking potencies. Thus we succeeded in doubtlessly excluding all structures with ganglion exciting effects.



I.



II.



III.

A comparison of this optimal type of bond with the structure of tropinium salts **III** shows strikingly this resemblance. This gave foundation to our

* Prepared in 1951—1952, supported by a grant of the Hungarian Academy of Sciences.

expectation that our model studies will be applicable to tropinium derivatives as well.

This way we succeeded in clarifying the composition of the cation head of all compounds tested in the present series of experiments and found that it must be an aralkyl-ammonium group.

In attaining this result we were helped much by the finding that the compound formed at the synthesis of bis-quaternary tropeines at room temperature [3] — the reaction proceeds otherwise quite smoothly at 100° — (applying 2 moles benzoyl tropeine and 1 mole p-xylylene dibromide) showed strong hypotensive effects. In essence, this phenomenon proved to be a ganglion blocking action. We failed to isolate the pure hypotensive substance from this »bis-quaternary« compound, although it appeared to be analytically pure. On the basis of our former experiments we seemed justified in supposing, however, that a monoquaternary compound [namely p-bromomethyl-benzyl-(benzoyl-tropinium bromide)] was formed here, and the side effect observed was due to its formation.

We prepared first in the course of our experiments a number of simple alkyl tropinium esters. Their pharmacological examination showed considerable ganglion blocking effects (2—4 times stronger than that of *TEA**), but they also had a strong parasympathic blocking action, thus reducing their usefulness.

An important role was played in our further investigations by the previous observation that the ganglion blocking effect of the aralkyl-quaternary derivatives of tropeines is generally stronger and not weaker than that of the alkyl-quaternary derivatives. The parasympathic blocking action — up to then appearing as an unfavourable side effect — was reduced to a minimum. This finding of theoretical significance defines the chemical structure of the compounds to be prepared. We can summarize it as follows :

By synthesizing the aralkyl-quaternary derivatives of tropeines — in place of alkyl-quaternary derivatives — the parasympathic blocking (antimuscarine) effect of tropeines can be reduced better without diminishing their ganglion blocking (antinicotine) action, than by the substitution of aromatic oxy-acids with simple aromatic acids.

Up till now it has been recognised that esters of tropine formed with aromatic oxy-acids (e. g. tropic acid) are strong ganglion blocking agents, and that this action is not reduced by alkyl quaternarisation. Tropeines esterified with simple aromatic acids (e. g. benzoic acid) showed, however, local anesthetic effect instead of a parasympathic blocking action. Alkyl quaternarisation produced no parasympathic blocking effect in these compounds, but their ganglion blocking action was distinctly observable.

* *TEA* = tetraethyl ammonium bromide

Thus two possibilities lent themselves for synthesizing aralkyl-tropinium esters with ganglion blocking effects :

1. Starting with the finding that aralkyl quaternarisation of aromatic oxy-acid esters strongly reduces the parasympathic blocking action making place for a ganglion blocking effect.

2. Starting out with simple aromatic acid esters (where the detrimental parasympathic blocking action as a side effect is, in principle, avoided) and finding a cation head which secures the proper ganglion blocking activity.

Both possibilities have certain advantages and drawbacks. In the first case a favourable ganglion blocking effect may be coupled (owing to the aromatic oxy-acid character) with a non-reducible parasympathic blocking action. This is not so in the second case, but the proper degree of activity is less likely here.

The investigation of the correlation of structure and effect was made difficult also by the fact that the spatial structures of tropine and ψ-tropine were previously unknown. Since we succeeded in clearing this up [8] and also its correlation with pharmacological effects [9] we prepared and examined in our subsequent experiments the derivatives of tropine or more precisely, of anti-tropanol. Only two derivatives of syn-tropanol (ψ-tropine) were prepared.

Considering the two afore mentioned possibilities, we prepared a great number of compounds from both types [10] (Table I).

Tropine esters were quaternarized, in general, by treating a cold solution of the corresponding tropeine in absolute acetone with the necessary alkyl or aralkyl halogen. The reaction was completed in most cases in 6—8 hours at room temperature, whereas in certain instances it was necessary to keep the mixture at 100° in a sealed tube.

The synthesis was carried out in a number of cases by transferring first the aralkyl halogen on the tropinium (i. e., on the basic alcohol) and then O-acylating the product with the halogen derivative of the appropriate acid. This latter method proved especially suitable in case of simple aromatic acids :

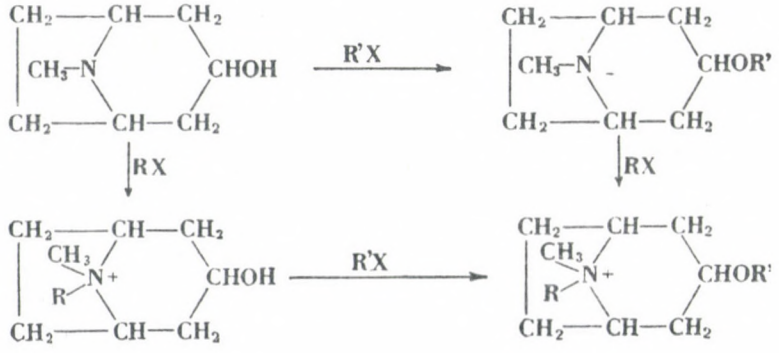
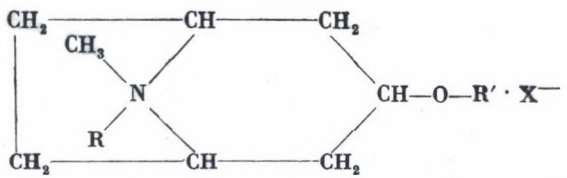
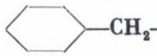
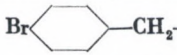
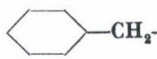
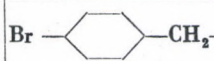
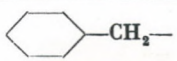
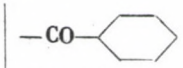
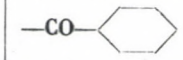
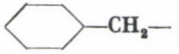
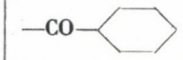
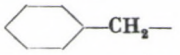
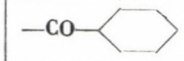
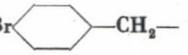
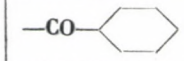
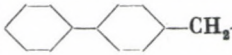
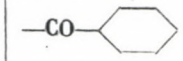
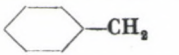
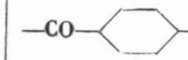
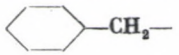
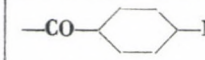
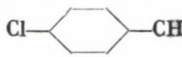
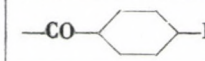
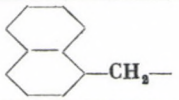
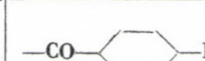
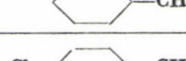
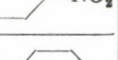
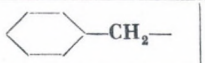
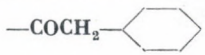
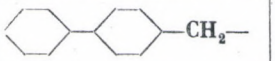
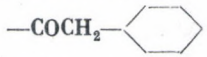
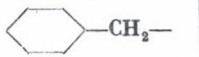
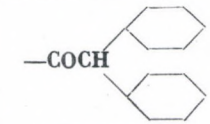
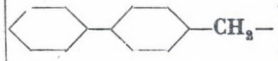
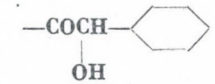
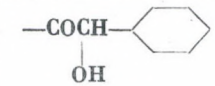


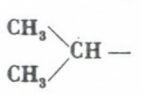
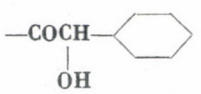
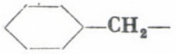
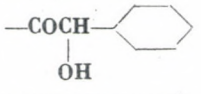
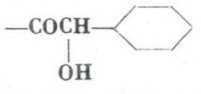
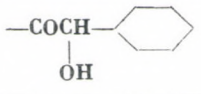
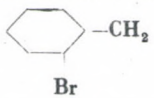
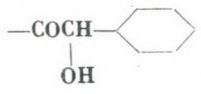
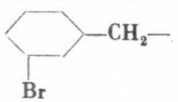
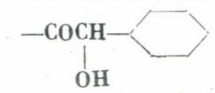
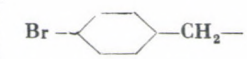
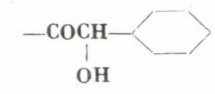
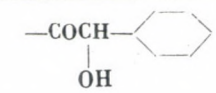
Table 1

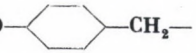
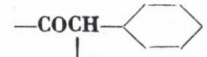
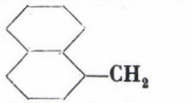
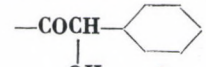
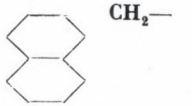
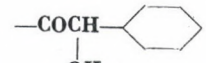
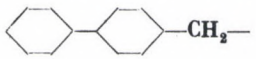
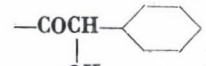
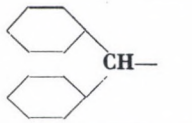
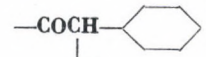
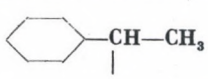
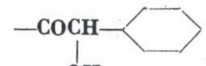


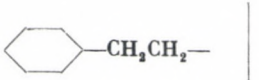
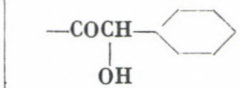
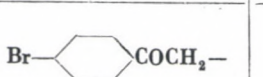
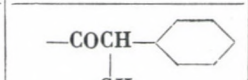
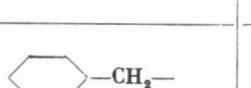
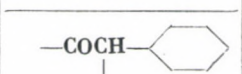
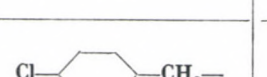
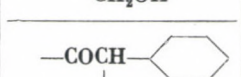
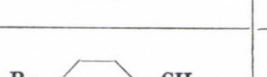
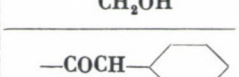
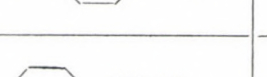
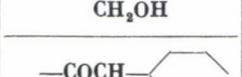
No.	R	R′	X	Ganglion blocking (TEA=1)	Parasympathicolytic (Atropine=1)	Recrystallised from	M. p. and decomposition point °C	Analysis	Nitrogen Caled.	Nitrogen Found	Ionic halogen Caled.	Ionic halogen Found	Note
				effect					percent				
N-131	CH_3—	H	J	1	—	methanol	>315	$C_9H_{18}ONJ$	4,94	4,89	44,82	44,76	a. h.
N-149	C_2H_5—	H	J	1	—	ethanol	304	$C_{10}H_{20}ONJ$	4,71	4,62	42,71	42,59	b. h.
N-192		H	Br	1	—	ethanol	256	$C_{15}H_{22}ONBr$	4,49	4,42	25,59	25,56	h.
N-254		H	Br	2,5	—	ethanol-ether	255	$C_{15}H_{21}ONBr_2$	3,58	3,42	20,43	20,42	h.
N-180	CH_3—	—$COCH_3$	J	<0,3	x	methanol ether	278	$C_{11}H_{20}O_2NJ$	4,31	4,20	39,03	39,00	x.
N-228		—$COCH_3$	Br	2	<0,005	ethanol-ether	250	$C_{17}H_{24}O_2NBr$	3,95	3,90	22,56	22,50	
N-242		—$COCH_3$	Br	1,5	—	ethanol-ether	249	$C_{17}H_{23}O_2NBr_2$	3,23	3,12	18,45	18,41	h.
N-268		—$CON(CH_3)_2$	Br	3	0,0025	ethanol-ether	250	$C_{18}H_{27}O_2N_2Br$	7,31	7,22	20,85	20,79	

N-160	CH_3—	—CO— 	J	2	0,04	methanol-ether	280	$C_{16}H_{22}O_2NJ$	3,62	3,59	32,77	32,69	c.
N-293	CH_3—	—CO— 	J	0,4	<0,005	ethanol-ether	265—266	$C_{16}H_{22}O_2NJ$	3,62	3,51	32,77	32,72	d.
N-220	 —CH_2—	—CO— 	Br	3	0,004	methanol-ether	233	$C_{22}H_{26}O_2NBr$	3,37	3,31	19,20	19,14	c.
N-294	 —CH_2—	—CO— 	Br	0,5	<0,005	methanol-ether	243	$C_{22}H_{26}O_2NBr$	3,37	3,33	19,20	19,09	d.
N-262	Br  —CH_2—	—CO— 	Br	8,2	—	ethanol	250	$C_{22}H_{25}O_2NBr_2$	2,83	2,75	16,15	16,12	h.
N-361	 —CH_2—	—CO— 	Br	—	<0,001	ethanol-ether	248—250	$C_{28}H_{30}O_2NBr$	2,85	2,79	16,23	16,12	e.
N-284	 —CH_2	—CO—  —Cl	Br	2,6	<0,005	ethanol	252	$C_{22}H_{25}O_2NClBr$	3,11	3,05	17,73	17,70	
N-234	 —CH_2—	—CO—  —NH_2	Br	8	0,005	methanol-ether	180—185	$C_{22}H_{27}O_2N_2Br$	6,50	6,44	18,53	18,46	f.
N-266	Cl  —CH_2—	—CO—  —NH_2	Br	22	—	methanol-ether	192—195	$C_{22}H_{26}O_2N_2ClBr$	6,02	5,94	17,16	17,09	h.
N-267	 —CH_2—	—CO—  —NH_2	Cl	10	0,007	methanol-ether	225—228	$C_{26}H_{29}O_2N_2Cl$	6,56	6,49	8,12	8,11	
N-261	Cl  —CH_2—	—CO— —NO_2	Br	8,2	0,007	methanol	250—251	$C_{22}H_{24}O_4N_2ClBr$	5,65	5,59	16,12	16,06	
N-308	CH_3	—$COCH_2$ 	J	3	0,08	methanol-ether	245	$C_{17}H_{24}O_2NJ$	3,49	3,42	31,63	31,51	

No.	R	R'	X	Ganglion blocking (TEA=1)	Parasympathicolytic (Atropine=1)	Recrystallised from	M. p. and decomposition °C	Analysis Nitrogen Calcd.	Nitrogen Found	Ionic halogen Calcd.	Ionic halogen Found	Note
				effect				percent				
N-309			Br	4,8	0,01	methanol-ether	237—238	$C_{23}H_{28}O_2NBr$	3,26	3,17	18,57	18,50	
N-351			Br	10	<0,01	methanol-ether	243—244	$C_{29}H_{32}O_2NBr$	2,77	2,69	15,78	15,70	
N-278	CH_3		J	5,3	0,05	ethanol-ether	188—190	$C_{23}H_{28}O_2NJ$	2,93	2,86	26,59	26,52	
N-299			Br	2,0	0,01	ethanol-ether	233	$C_{29}H_{32}O_2NBr$	2,77	2,76	15,78	15,69	
N-350			Br	10	0,01	methanol ether	226—228	$C_{35}H_{36}O_2NBr$	2,40	2,41	13,72	13,66	
Novatropine	CH_3		Br	4,5	0,13	—	—						
N-146	C_2H_5		Br	2,2	0,15	ethanol-ether	213	$C_{18}H_{26}O_3NBr$	3,64	3,60	20,79	20,71	

N-188			Br	0,8	0,10	methanol-ether	244	$C_{19}H_{28}O_3NBr$	3,52	3,40	20,06	20,00	
N-190			Br	3,0	0,004	ethanol-ether	220	$C_{23}H_{28}O_3NBr$	3,14	3,07	17,90	17,81	
N-272			Br	14,0	0,01	methanol-ether	220	$C_{24}H_{30}O_3NBr$	3,04	2,95	17,36	17,31	
N-252			Cl	16,0	—	methanol-ether	201	$C_{23}H_{27}O_3NCl_2$	3,21	3,16	8,13	8,07	h.
N-295			Br	4,1	0,015	ethanol-ether	197	$C_{23}H_{27}O_3NBr_2$	2,67	2,60	15,21	15,11	
N-300			Br	6,8	0,025	ethanol-ether	239	$C_{23}H_{27}O_3NBr_2$	2,67	2,63	15,21	15,19	
N-239			Br	19,0	0,015	methanol-ether	205—206	$C_{23}H_{27}O_3NBr_2$	2,66	2,88	15,21	16,18	g.
N-253			Br	16,0	0,05	methanol-ether	205	$C_{23}H_{27}O_5N_2Br$	5,70	5,62	16,26	16,18	

No.	R	R	X	Ganglion blocking (TEA=1)	Parasympathicolytic (Atropine=1)	Recrystallised from	M. p. and decomposition point °C	Analysis Nitrogen Calcd.	Nitrogen Found	Ionic halogen Calcd.	Ionic halogen Found	Note
				effect				percent				
N-296	CH_3O—  —CH_2—	—COCH(OH)— 	Cl	8,0	0,03	methanol-ether	210—211	$C_{24}H_{30}O_4NCl$	3,24	3,16	8,21	8,12	
N-248	 —CH_2	—COCH(OH)— 	Cl	7,0	—	ethanol-ether	227—228	$C_{27}H_{30}O_3NCl$	3,10	3,02	7,84	7,76	h.
N-263	CH_2— 	—COCH(OH)— 	Br	4,0	<0,025	methanol-ether	240	$C_{27}H_{30}O_3NBr$	2,82	2,76	16,10	16,02	
N-310	 —CH_2—	—COCH(OH)— 	Br	40,0	0,01	ethanol-ether	213—215	$C_{29}H_{32}O_3NBr$	2,68	2,65	15,29	15,36	
N-241	 —CH—	—COCH(OH)— 	Br	0,7	—	ethanol-ether	215	$C_{29}H_{32}O_3NBr$	2,68	2,62	15,29	15,21	h.
N-271	 —CH(—CH_3)—	—COCH(OH)— 	Br	1,6	—	acetone-ether	210—211	$C_{24}H_{30}O_3NBr$	3,04	3,00	17,36	17,32	h.

N-213			Br	1,0	0,02	methanol-ether	212	$C_{24}H_{30}O_3NBr$	3,04	3,10	17,36	17,30	
N-237			Br	4,0	0,015	water	227	$C_{24}H_{27}O_4NBr_2$	2,53	2,60	14,45	14,43	
			Br	2,1	0,1	methanol-ether	214	$C_{24}H_{30}O_3NBr$	3,04	2,96	17,36	17,30	i.
N-259			Br	7,5	0,1	methanol-ether	212	$C_{24}H_{29}O_3NClBr$	2,83	2,76	16,15	16,09	
N-243			Br	8,5	0,07	methanol-ether	224—225	$C_{24}H_{29}O_3NBr_2$	2,60	2,49	14,83	14,79	
N-238			Br	0,7	0,15	methanol-ether	163—168	$C_{25}H_{32}O_3NBr$	2,95	2,88	16,84	16,82	

Legend a) Turns brown at about 280° ; *b)* turns brown at about 275° ; *c)* here and in all other compounds excepting *d*), N-O is in an antiposition ; *d)* in the tropine-part N-O syn position ; *e)* this compound is at first ganglion exciting than blocking, like nicotine ; *f)* sublimes without melting ; *g)* for further analytical data see Experimental Part ; *h)* parasympathico-blocking action was not investigated *i)* m. p. in literature [14] 215° ; *x)* this compound showsa parasympathico-exciting action instead of parasympathico-blocking effect.

Although the structure of the compounds produced follows from the course of the synthesis and from the corroborating analytical data, the decomposition of one of the compounds (N—239) was also carried out to ascertain the structure. The quaternary ester was saponified, the liberated acid isolated and identified as a S-benzyl-iso-thiuronium salt, then p-bromo-benzyl-tropinium bromide isolated from the mother liquor.

All compounds prepared are listed in Table I, including every necessary data. We shall only describe in the Experimental Part one example in each type because the related compounds can be prepared readily with the same procedure.

As for the pharmacological effect of these compounds, Table I indicates that the benzyl-quaternary derivatives of tropeines show generally identical activities with the methyl-quaternary derivatives, but with slightly stronger ganglion blocking effects. These latter effects can be increased considerably by applying substituents (especially halogen, methoxy and p-phenyl) in p-position. We thus succeeded in preparing compound N—310 which is the most active ganglion blocking compound known at present (40 times stronger than TEA). It is also characteristic of aralkyl-quaternary derivatives that their parasympathic blocking effects are weaker than that of the corresponding methyl quaternary compounds. The bond $Ar—CH_2—\overset{|}{\underset{|}{N^+}}—CH_3$ is necessary for the ganglion blocking activity, while aralkyl-quaternary derivatives of another structure (e. g. N—213, N—271) showed hardly any effect.

The comparison of the methyl and benzyl-quaternary derivatives of tropeines acylated with different acids points to the conclusion that the larger the size of the esterifying acid group, the less is their increase of activity when replacing the methyl group with benzyl (see Table II).

TABLE II

Acid group in the quaternary tropeine	Ganglion blocking potency in case of	
	methyl	benzyl
	Quaternary derivatives (TEA activity = 1)	
acetyl-	0,3	2,0
dimethyl-carbaminoyl- ...	0,2	3,0
benzoyl-	2,0	3,0
dl-mandelyl-	4,5	3,0
dl-tropyl-	4,0	2,1
diphenyl-acetyl-	5,3	2,0

On the other hand, differences between the methyl and benzyl quaternary derivatives have been noted, especially the capability of benzyl quaternary

products to develop a selective ganglion blocking effect. The recognition of this relationship was extremely valuable since it showed that the most active compounds can be found among *aralkyl*-tropinium compounds acylated with aromatic acids of a small spatial requirement. This was why we prepared mainly mandelyl and benzoyl derivatives, overlooking the easily available benzylic acid derivatives of a similarly aromatic oxy-acid character. For synthesizing compounds of parasympathic blocking effect, however, the alkyl-quaternary derivatives of the basic esters of benzylic acid appear suitable. This is supported by the finding of *Dawes*, *Ing* and *Wajda* [11] attributing very active mydriatic effects to quaternary benzylic acid esters.

It has been established moreover that from the point of view of ganglion effects the anti-tropanol derivatives are far more active than the corresponding syn-compounds.

It is important from a theoretical and practical point of view that compound N—361 shows, in place of an anti-nicotine (ganglion blocking) effect, a nicotine (ganglion exciting) action much stronger than that of nicotine itself. This compound is the p-phenyl-benzyl analogue of compound N—220. This confirms the finding of other research workers that the original activity is reversed with the increase of the molecular weight, provided this effect is due to anellation or condensation.

Compounds N—239 *(Issekutz sen.)* and N—310 *(Gyermek)* were investigated most thoroughly. The pharmacology of these and other compounds will be published in detail elsewhere [12, 13]. The clinical examination of compounds N—239 and N—310 is under way.

***

On the basis of numerous quaternary compounds prepared it appears justified to state, that cholinerg effects can be made very selective to certain directions by the systematic variation of the cation head and the ester group. Previously, only the atropine-like (parasympathic blocking) effect of tropeines was known — besides the local anesthetic action of benzoyl tropine. Pharmaceutical chemists therefore considered atropine to be the proper initial substance for synthesizing new compounds of parasympathic blocking activity. We succeeded, however, in demonstrating that quaternary tropeines have also other effects — besides those mentioned previously — and that an appropriate change in chemical structure may produce compounds with very active curarine effect and the most active ganglion blocking and exciting effect known up to now. Thus it seems justified to consider quaternary tropeines in our future work as the best starting substances for synthesizing active compounds of simpler structure. When aiming at a parasympathic blocking effect, the synthesis of the models was successful by producing the esters of simple amino alcohols instead of the cyclic amino-alcohol (tropanol). If, however, ganglion effects

must be secured, then this procedure must be replaced — according to our investigations — by selecting quaternary derivatives of the appropriate esters of cyclic amino alcohols, like β-piperidino-ethanol.

Experimental Part

Almost all tropeines required for the synthesis were already known. They were prepared by the method described previously [4] (e. g. p-chloro-benzoyl-tropine) or they were readily available.

The quaternary compounds obtained all decomposed when melting. The best reproducible melting point and decomposition point values, respectively, were attained by applying a rapid heating (20° in a minute). All melting point values are uncorrected.

Dimethyl-carbaminoyl-anti-tropanol was prepared by pouring 2,35 g (0,022 mole) freshly distilled dimethyl-carbaminoyl-chloride on 3,54 g (0,02 mole) anti-tropanol-hydrochloride kept previously above P_2O_5, then heating the mixture for 3 hours at 115° in a ground glass flask sealed with a $CaCl_2$-tube. After the development of hydrochloric acid gas ceased the crude reaction mixture was taken up with 20 ml water, made alkaline with ammonia to pH 9 and shaken six times with 25 ml doses of chloroform. The combined chloroform solutions were clarified with carbon, evaporated, the traces of the solvent removed under reduced pressure (water pump) and the final residue distilled under 0,15 mm pressure (at a bath temperature of 140—150°). Yield: 3,40 g faint yellowish oil.

$C_{11}H_{20}O_2N_2$ (212,3) Calculated: N, 13,19%.
Found: N, 13,12%.

Attempts to prepare readily crystallizing, nonhygroscopic salts with mineral acids failed. Thus the substance was characterized by preparing its picrate, through treatment with an alcoholic picric acid solution.

Melting point (from ethanol) 192°, indistinct, with decomposition.

$C_{17}H_{23}O_9N_5$ (441,4) Calculated: N, 15,97%
Found: N, 15,89%

p-bromobenzyl-(dl-mandelyl-anti-tropinium)-bromide (N-239) was prepared by dissolving 13,8 g (0,05 mole) dl-mandelyl-tropine in 300 ml absolute acetone with gentle heating and then adding 12,5 g (0,05 mole) p-bromobenzyl-bromide dissolved in some acetone. After standing for a day, the crystallized substance was filtered, the unreacted residue removed by thorough washing with acetone. Yield: 20 g. On allowing the mother liquor to stand and adding ether 3,5 g more quaternary compound was obtained, raising the total yield to 89 per cent. M. p. (recrystallized from methanol-ether) 205—206° (decomposition).

$C_{23}H_{27}O_3NBr_2$ (525,29) Calculated: C 52,58, H 5,18 N 2,66, Br(ionic) 15,21%
Found: C 51,78, H 5,22, N 2,88, Br(ionic) 15,18%*

The hydrolysis of this compound was carried out by treating 5,25 g in aqueous solution with freshly precipitated silver oxide to obtain the corresponding ammonium hydroxide, evaporating the filtrate at 35° under reduced pressure, adding to the syrup-like residue an alcoholic solution of potassium hydroxide and heating for 3 hours on the water bath. Mandelic acid was precipitated in the form of its S-benzyl-iso-thiuronium salt following neutralisation by hydrobromic acid. On recrystallising from dilute ethanol m. p. 166°. M. p. of a mixture with the salt prepared from authentic substance 166°.

* Our thanks are due to Miss *Margit Kováts-Oskolás* for carrying out the determinations of C and H.

On evaporating the mother liquor and recrystallising the product repeatedly from ethanol, then from a mixture of ethanol and ether, p-bromobenzyl-tropinium bromide, m. p. 255° (decomposition) was obtained, identical with the compound prepared by the reaction of tropine with p-bromo-benzyl-bromide (see Table I).

$C_{15}H_{21}ONBr_2$ (391,16) Calculated : N 3,58, Br(ionic) 20,43%
Found : N 3,63, Br(ionic) 20,40%

Benzyl-anti-tropinium-bromide : 1,4 g anti-tropanol (0,01 mole) dissolved in 10 ml absolute acetone was treated with 1,2 ml benzyl bromide, allowed to stand for a short period, filtered, the precipitated salt washed with acetone. Yield : 79 per cent. When recrystallised from ethanol m. p. 256° (decomposition).

$C_{15}H_{22}ONBr$ (312,26) Calculated : N 4,49, Br 25,59%
Found : N 4,42, Br 25,56%

Benzyl-(benzoyl-anti-tropinium)-bromide : 1,6 of benzyl-anti-tropinium bromide was moistened with 2 ml benzoyl bromide and heated for 3 hours at 110—115° in a ground glass flask equipped with a $CaCl_2$-tube until the development of hydrobromic acid practically terminated. The crude reaction product was repeatedly rubbed with acetone and recrystallised from a mixture of methanol and ether, m. p. 233°. Yield : 94 per cent.

$C_{22}H_{26}O_2NBr$ (416,36) Calculated : N 3,37 ; Br 19,20%
Found : N 3,31 ; Br 19,14%

Benzyl-(benzoyl-cis-tropinium)-bromide was prepared by dissolving 2,45 g (0,01 mole) O-benzoyl-cis-tropanol in 12 ml acetone and keeping the solution with 2 ml benzyl bromide for 4 hours at 100° in a sealed tube. The precipitated quaternary compound was filtered, washed amply with acetone and recrystallised twice from a mixture of methanol and ether. M. p. 243°.

$C_{22}H_{26}O_2NBr$ (416,36) Calculated : N 3,37 ; Br 19,20%
Found : N 3,33 ; Br 19,09%

Our thanks are expressed to Miss *Magda Markó* for her valuable services rendered in preparing the compounds. Thanks are also due to Mr. *K. Seres* and Miss *I. Molnár* for carrying out the micro-analyses.

SUMMARY

1. Numerous monoquaternary tropeines have been prepared for the purpose of studying their ganglion blocking effect.

2. The synthesis of the compounds has been carried out either by quaternarising tropeines with alkyl or aralkyl halogens or by quaternarising the anti-tropanol and subsequently acylating the product.

3. The pharmacological examination of the compounds indicated that quaternarisation by aralkyl reduces the parasympathico-blocking action of tropeines much more than the exchange of aromatic oxy-acids with simple aromatic acids.

4. It has been demonstrated on the basis of the above findings that the aralkyl quaternary derivatives of aromatic acids of small space requirement are the best suitable initial substances for the synthesis because they secure the most favourable effects in the products.

5. Compound N-310 prepared by the authors represents the most active ganglion blocking substance known thus far (40 times as active as TEA) whereas compound N-361 proved to be one of the strongest agents with nicotine-effects (3 times stronger than nicotine itself).

6. It has been established that quaternary tropeines lend themselves readily as model substances for the synthesis of new compounds with curarine, ganglion blocking and exciting effects because they produce the most active derivatives known up to the present.

LITERATURE

1. *H. A. D. Jowett, F. L. Pyman :* J. Chem. Soc. **95,** 1020 (1909).
2. *B. Issekutz sen. :* Arch. exp. Path. Ther. **19,** 99 (1917).
3. *K. Nádor, L. Issekutz-Küttel, M. Kovatsits :* Magyar Kémiai Folyóirat **56,** 440 (1950)
4. *K. Nádor, L. Issekutz-Küttel :* Acta Chim. Hung. **3,** 71 (1953).
5. *L. Gyermek, L. Sztanyik :* Acta Physiol. Hung. **2,** 41 (1951).
6. *K. Nádor, L. Gyermek :* Magyar Kémiai Folyóirat **57,** 349 (1951).
7. *K. Nádor, L. Gyermek :* Acta Chim. Hung. **2,** 95 (1952).
8. *G. Fodor, K. Nádor :* Nature **169,** 462 (1952).
9. *L. Gyermek, K. Nádor :* To be published later.
10. *K. Nádor, L. Gyermek :* Hungarian Patent claim NA- 219 (1952).
11. *H. R. Ing, G. S. Dawes, I. Wajda :* J. Pharmacol. **85,** 85 (1945).
12. *B. Issekutz sen. :* Arch. exp. Path. Pharm. **215,** 283 (1952).
13. *L. Gyermek, K. Nádor :* Acta Physiol. Hung. **4,** 341 (1953).
14. *M. Scholtz, K. Bode :* Arch. Pharm. **242,** 574 (1904).

СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ, ПАРАЛИЗУЮЩИХ СИНАПСИС, II. МОНОЧЕТВЕРТИЧНЫЕ ТРОПЕИНЫ

К. Надор и Л. Дьермек

(Фармакологический Институт Медицинского Университета, Будапешт.)

Поступило : 10 февраля 1953.

Резюме

1. В целях изучения парализующего синапсис эффекта, приготовили ряд моно-четвертичных тропеинов.

2. Синтез указанных соединений осуществили кватернированием тропеинов с помощью галоидного алкила или аралкила, или-же кватернированием с последующим ацилированием антитропанола.

3. На основании фармакологического испытания соединений установили, что кватернированием при помощи аралкила гораздо сильнее ослабляется парализующий парасимпатические нервы эффект тропеинов, чем заменой ароматических оксикислот простыми ароматическими кислотами.

4. На основании использования полученных выше данных установили, что для синтеза важнейшими являются четвертичные аралкильные производные ароматических кислот, так как именно они обеспечивают получение соединений самого благоприятного действия.

5. Полученное соединение N-310 представляет собой, самое активное средство, парализующее синапсис (40-кратная активность TEA), а соединение N-361 оказывает самый сильный никотиновый эффект (3-кратная никотиновая активность).

6. Установили, что четвертичные тропеины необходимо считать моделями при синтезе новых, ганглионарного действия соединений (курарин, парализующее синапсис и раздражняющее средства), так как именно они являются самыми активными соединениями, с вашеуказанным эффектом.

SYNTHESE VON VERBINDUNGEN MIT EINER GANGLIENLEHMENDEN WIRKUNG

II. TEIL

MONOQUATERNÄRE TROPEINE

K. NÁDOR und L. GYERMEK

(Pharmakologisches Institut der Medizinischen Universität Budapest)

Eingegangen am 10. Februar 1953

ZUSAMMENFASSUNG

1. Es wurde eine grosse Anzahl monoquaternärer Verbindungen hergestellt, um deren ganglienlehmende Wirkung zu studieren.

2. Die Synthese dieser Verbindungen erfolgte entweder durch Quaternärisieren von Tropeinen mittels Alkyl- bzw. Aralkylhalogeniden, oder aber durch Quaternärisieren des Antitropanols und einen darauffolgenden Acylieren.

3. Auf Grund einer pharmakologischen Untersuchung der Verbindungen wurde bestätigt, dass das Quaternärisieren durch Aralkyle die parasympathischlehmende Wirkung der Tropeine viel mehr herabsetzt, als der Austausch aromatischer Oxysäuren mit einfachen aromatischen Säuren.

4. Auf Grund der vorher genannten Ergebnisse konnte bestätigt werden, dass die Aralkyl-quaternären Derivaten aromatischer Säuren mit kleinen Raumbedürfnissen für Synthesen die geeignetsten sind, weil sie Produkte mit der günstigsten Wirkung sichern.

5. Unter den hergestellten Verbindungen weist Verbindung N-310 die bisher bekannte grösste ganglienlehmende Wirkung auf (40-fache TEA-Aktivität), während Verbindung N-361 die grösste Nikotinwirkung zeigte (3-fache Nikotinaktivität).

6. Es wurde bestätigt, dass quaternäre Tropeine bei der Synthese von Verbindungen mit ganglienbeeinflussender Wirkung (Curarin, ganglienlehmende bzw. reizende Wirkung) als Modelle anzusehen sind, da sie die Herstellung von Produkten mit der grössten bisher bekannten Aktivität ermöglichen.

Dr. Károly *Nádor*, Budapest, VIII. Üllői-út 26.

ÜBER DIE HALTBARKEIT DER MIT IONEN-AUSTAUSCHERN BEHANDELTEN FRUCHTSÄFTE

K. VAS

(Forschungsinstitut für die Konserven-, Fleisch- und Kühlindustrie, Budapest)

Eingegangen am 26. Februar 1953

1. Einleitung

Die schweflige Säure wird in vielen Ländern zur vorübergehenden Haltbarmachung von Fruchtsäften, insbesondere von Traubenmost und Citrussäften herangezogen. Obwohl diese Säure zweifellos ausgezeichnete konservierende Wirkung besitzt, ist sie auch mit zahlreichen Nachteilen behaftet. Um nur zwei davon zu erwähnen, ist die Gegenwart grösserer Mengen von SO_2 in den Lebensmitteln aus gesundheitlichen Gründen nicht wünschenswert, ferner kann bei höheren SO_2-Konzentrationen ein gewisser Verlust an organoleptischen Eigenschaften immer wahrgenommen werden. Daher ist es notwendig, 1) dass die Haltbarmachung selbst mit möglichst wenig SO_2 geschehe und 2) dass die schweflige Säure aus dem Lebensmittel womöglich vollständig entfernt werde. Vom Gesichtspunkte des ersten Problems betrachtet spielt die chemische Zusammensetzung (z. B. Aldehyd-, Glukose-Gehalt) und das pH eine ausschlaggebende Rolle [1—7]; das Senken des letzteren kann eine bedeutende Ersparnis an Konservierungsmitteln zur Folge haben [8,9]. Die zweite Frage wurde bisher meist durch Erwärmen und Anwendung von Vakuum gelöst, doch weiss man, dass diese Methode noch weit vom Idealen ist.

In der vorliegenden Arbeit wurde nun versucht, für diese Probleme mit Hilfe von Ionenaustauschern eine neue, bessere Lösung zu finden.

Es ist bekannt, dass die Mikroorganismen zu ihrer Vermehrung und zur Gärung bestimmte Mineralbestandteile benötigen. In der Abwesenheit von gewissen Salzen werden die Gärung oder die Vermehrung oder gar alle mikrobiellen Lebenserscheinungen aufgehoben.

So wiesen z. B. *Fulmer*, *Underkofler* und *Lesh* [10] darauf hin, dass $MgSO_4$ die Entwicklung der Hefe günstig beeinflusst. *Lodge* und *Hinshelwood* [11] stellten fest, dass die Lag-Phase von Aerobact. aerogenes (B. lactis aerogenes) in der Abwesenheit von $MgSO_4$ sehr stark verlängert wird. Wenn mehr als 1—20 mg/l Mg anwesend sind, so geht die Entwicklung normalerweise vor sich. Nach *Kossel* [12] wird die Wirkung der Carboxylase (und damit die Hefegärung) von einigen Kationen (besonders von Mg^{++} und Mn^{++}) entscheidend beeinflusst. Bekanntlich [13] gibt es sehr viele enzymatische Reaktionen, die gewisse Metalle benötigen, z. B. Enolase (Mg, Mn), Phosphatase (Mg, Zn), Phosphoglucomutase (Mn, Mg), Polypeptidase (Zn, Fe), Protease (Ca, Mg) Brenztraubensäure-Decarboxylase (Mg), Brenztraubensäure-Dehydro-

genase (Mn, Mg) usw. *Foster* und *Heiligmann* [14] zeigten, dass ohne einige Metallionen (z. B. K^+) die Sporenbildung von aeroben Bakterien sehr schwer zustandekommt. In *Webbs* [15] Versuchen wurde nachgewiesen, dass in der Anwesenheit von zu wenig (z. B. 0,00003%) oder zu viel (z. B. 0,1—0,5%) Mg^{++} mehrere Bakterien lange Fadenformen aufnehmen: die normale Zellteilung wird gestört. Nach *Shankar* und *Bard* [16] kann sich Clostr. perfringens nur in Gegenwart von Ca^{++}, Mg^{++}, Fe^{++}, Na^+ und K^+ gut entwickeln. Ohne Ca^{++} aggregieren die Zellen, ohne Mg^{++} oder K^+ bilden sich viele langgestreckte Zellen. *Meyerhof* und *Kaplan* [17] zeigten, dass bei der Hefegärung K^+, NH_4^+ und Mg^{++} unentbehrlich sind.

Es wurde daher für wahrscheinlich gehalten, dass, wenn man die Fruchtsäfte von diesen Elektrolyten mit Hilfe von Ionenaustauschern befreit, die mikrobiologische Stabilität der Säfte derartig gesteigert werden kann, dass die zur Konservierung erforderliche SO_2-Menge wesentlich herabgesetzt, bzw. die Zugabe von SO_2 überhaupt vermieden werden kann.

2. Kationenaustausch

Da laut der erwähnten Literaturangaben zum Wachstum der Mikroben nicht nur *Salze* im allgemeinen, sondern, spezifisch, gewisse *Metall*ionen benötigt werden, schien es uns notwendig, Versuche zur mikrobiologischen Stabilisierung von Fruchtsäften *allein* durch die Entfernung dieser Metallionen einzustellen. Dies könnte sich auch deshalb vorteilhafter erweisen, da zur völligen Entsalzung die Säfte nacheinander auf einen Kationen- und einen Anionenaustauscher geschickt werden müssen, zur Entfernung der Metallionen aber eine einzige Behandlung an dem Kationenaustauscher genügt.

Diese Überlegung machte uns klar, dass die in den kationenfreien Fruchtsaft gelangten Mikroorganismen sich dort nicht vermehren oder Gärung hervorrufen können. Deshalb wurden in den zu beschreibenden Versuchen — im Gegensatz zu der bahnbrechenden Arbeit von *Challinor*, *Kieser* und *Pollard* [18], die zuerst über die mikrobiologische Stabilität von völlig entsalzten Fruchtsäften berichtet haben — nur die Kationen entfernt.

Zunächst wurde die Wirkung von Austauschadsorbentien auf die organoleptischen Eigenschaften, wie Farbe, Geschmack, Geruch, studiert, und dann auf das Problem der Stabilität näher eingegangen.

Zur Entfernung von Kationen (Basenaustausch) wurde das Kunstharz *Dowex* 50, zum Anionenaustausch das Harz *Duolite A 2* angewendet. Die Regenerierung geschah mit 2 N HCl, bzw. 2 N NH_4OH und das Waschen mit destilliertem Wasser. Das Harz wurde in Glasrohre von 14—33 mm Durchmesser gebracht. Die Durchflussgeschwindigkeit wechselte zwischen 250 und 800 ml pro Stunde.

Die stabilisierende Wirkung wurde durch Einimpfen von Mikroorganismen in den behandelten Saft geprüft. Vor der Impfung wurden die Mikroben durch wiederholtes Zentrifugieren in dest. Wasser von den anhaftenden Salzen befreit. Der infolge Gärung, minimales Verdunsten usw. enstandene Gewichtsverlust wurde durch Wägung auf der analytischen Waage bestimmt.

Im folgenden bedeuten die Ausdrücke »kationenfrei«, »entbast«, dass der Saft *nur* mit dem Kationenaustauscher behandelt wurde, die Worte »entsalzt«, »völlig entsalzt«, »ganz entionisiert« dagegen, dass der Saft nacheinander über einen Kationen- *und* einen Anionenaustauscher geführt wurde.

2.1. *Wirkung von Ionenaustauschern auf die Farbe*

Probe Nr. 1. 1000 ml eines mit Pektinol K behandelten, klaren, tiefgelben Apfelsaftes (pH = 3,45, Refraktionswert: 10,7°) wurden auf eine Kationenaustauscher-Kolonne (18 mm Durchmesser, 50 g Trockengewicht) gebracht und die durchlaufende Fraktionen mit der Ausnahme der ersten 50 ml-Fraktion (Refraktion: 0°) vereinigt.

Probe Nr. 2. Ein anderer Apfelsaft (pH = 3,45, Refr.: 12,1°) wurde auf gleiche Weise behandelt.

Eine Menge von beiden kationenfreien (entbasten) Proben wurde anschliessend mit dem Anionenaustauscher behandelt (entsalzt).

Das Absorptionsspektrum der 4 Proben wurde dann mit einem Pulfrich-Stufenphotometer aufgenommen *(Abb. 1)*.

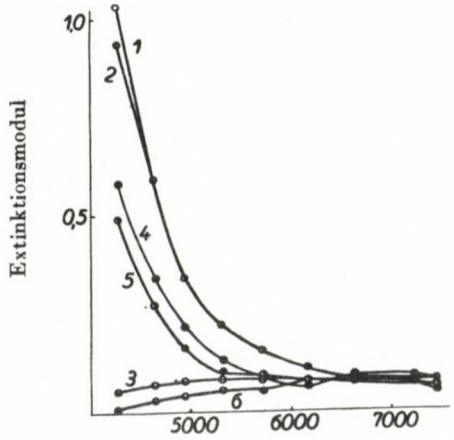


Abb. 1

1 : ursprünglicher Apfelsaft (1)
2 : (1) entbast
3 : (1) völlig entsalzt
4 : ursprünglicher Apfelsaft (2)
5 : (2) entbast
6 : (2) völlig entsalzt

Wie ersichtlich, wird die Farbintensität (bei 4280 Å) vom Kationenaustauscher um 9—15%, vom Anionenaustauscher um 95—98% herabgesetzt. — *Dowex* 50 bewirkt also praktisch keine Veränderung der Farbe. Das unwesentliche Bleichen kann teilweise auf die Verdünnung zurückgeführt werden, die durch das an der Kolonne gebliebene Wasser verursacht wurde.

2.2. *Wirkung von Ionenaustauschern auf den Geschmack und den Geruch*

Schon die ersten Versuche bestätigten die allgemeine Erfahrung, dass der Austausch von Kationen auf Wasserstoff eine Erniedrigung des pH-Wertes

(auf etwa 1,8—2,3) und damit eine Säuerung des Geschmacks hervorruft. Später wurden Experimente durchgeführt, um ein klares Bild darüber zu gewinnen, was für Geschmacksveränderungen hier auftreten, und um feststellen zu können, was die Aussichten eines eventuellen Mischens mit dem unbehandelten Saft und daher einer Standardisierung des Geschmacks sind. Ein Teil des kationenfreien Saftes wurde nachfolgend mit dem Anionenaustauscher völlig entsalzt. Durch das Mischen von diesen drei Proben (ursprünglicher, kationenfreirer bzw. entsalzter Saft) konnte dann das pH und der Geschmack beliebig eingestellt werden.

Ein Versuch mit einem Apfelsaft (geklärt mit Pektinol K, pH = 3,45, Refr. : 12,1°), der in verschiedenen Verhältnissen mit der kationenfrei gemachten (pH = 2,15, Refr. : 11,6°) bzw. völlig ionenfreien Probe (pH = 7,4, Refr : 10,4°) desselben Saftes gemischt wurde, ergab die folgende Geschmacksbewertung *(Abb. 2)*.

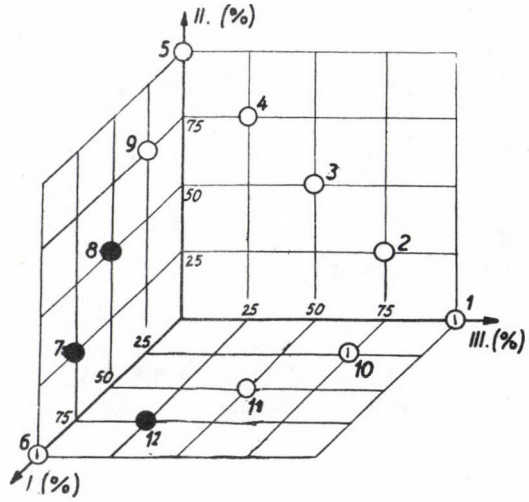


Abb. 2

I : ursprünglicher Apfelsaft
II : entbaster Saft
III : entsalzter Saft

① : schwach : 18—25 Punkte
○ : mittelmässig : 26—34 Punkte
● : gut : 35—40 Punkte.

(Die grossen Zahlen sind die laufenden Nummer der Proben)

Aus den Ergebnissen geht hervor, dass die besten Resultate die Muster (7) und (8) erzielten, die 25 bzw. 50 Vol.% entbasten, neben 75 bzw. 50 Vol.% unbehandelten Saftes enthielten. Auch Muster (12), das aus 25 Vol.% völlig entsalzten und 75 Vol.% unbehandelten Saftes zusammengesetzt war, wurde für gut gefunden. Der originelle Apfelsaft [Muster(6)] erzielte nur 18 Punkte. (Höchstzahl der Punkte : 40.)

Für die Bewertung des Wohlgeruches derselben Muster wurde das Geruchsprüfungsschema von *Almási* [19] angewendet. Die Ergebnisse sind in *Abb. 3* zusammengefasst.

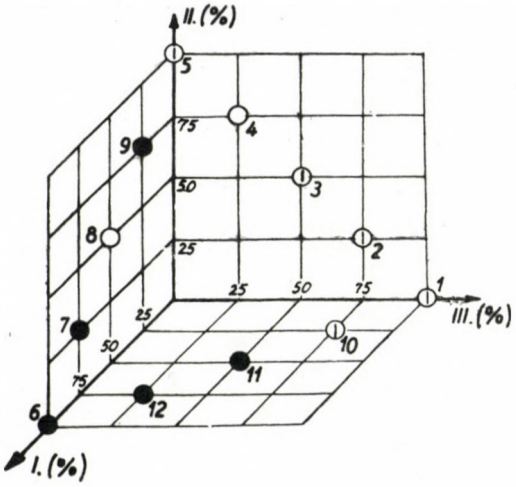


Abb. 3

I : ursprünglicher Apfelsaft
II : entbaster Saft
III : entsalzter Saft

◐ : schwach
○ : mittelmässig
● : gut

(die grossen Zahlen sind die laufenden Nummer der Proben)

Wie ersichtlich, besassen den besten Geruch (6), (7) und (9), die 100, 75 bzw. 25 Vol.% unbehandelten neben 0, 25 bzw. 75 Vol. % entbasten Saftes enthielten, wie auch Muster (11) und (12), bei denen 50 bzw. 75 Vol. % Originalsaft mit 50 bzw. 25 Vol. % ganz entionisierten Saftes gemischt wurde. Das Buket von den Mustern (1), (2), (3), (10), die viel völlig entsalzten Saft enthielten, und von Muster (5), d. h. von dem entbasten Saft selbst, war minderwertig.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden aus drei Komponenten, nämlich: *a)* aus einem mit Pektinol K (pH = 3,45, Refr. : 10,7°)geklärten, *b)* aus dem vom letzteren durch Behandlung auf dem Kationenaustauscher gewonnenen (pH = 2,20, Refr. : 10,3°), sowie *c)* aus dem völlig entsalzten Saft (pH = 3,75, Refr. : 9,50°) bestehende Mischungen hergestellt und der Geschmacksprüfung unterworfen *(Abb. 4)*.

Aus *Abb. 4* geht hervor, dass von den aus drei Komponenten zusammengesetzten Mischungen viel mehr als gut befunden werden konnten, als von den Mustern, die nur zwei Komponente enthielten. Selbst ein Zusatz von 67 Vol. % aus dem entsalzten Saft wirkt sich nicht ungünstig aus, wenn ein wenig (z. B. 17 Vol. %) entbasten Saftes dem unbehandelten zugefügt wird [Muster (9)].

Natürlich ist damit die Frage der Geschmacks- und Geruchsänderungen noch nicht endgültig abgeschlossen. Hierzu werden noch viele weitere Versuche benötigt. Allerdings kann man schon auf Grund der beschriebenen Ergebnisse feststellen, dass die Befreiung des Saftes von Kationen einen gewissen Geschmacksverlust bzw. eine Säuerung verursacht. Die völlige Entsalzung

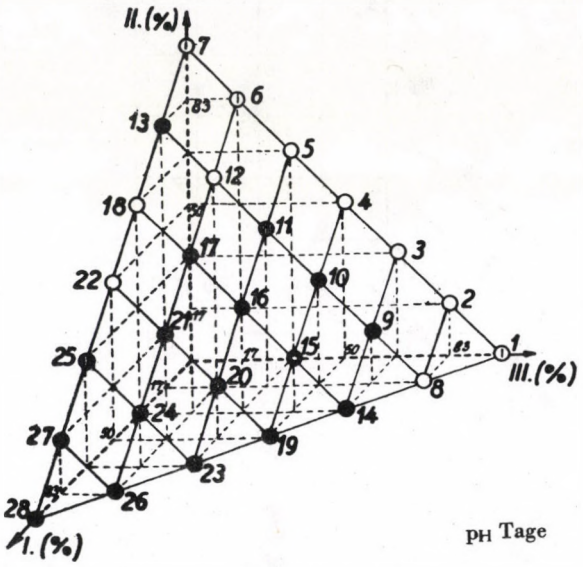


Abb. 4.

I: ursprünglicher Apfelsaft
II: entbaster Saft
III: entsalzter Saft

①: schwach
○: mittelmässig
●: gut
◍: ausgezeichnet

(die grossen Zahlen sind die laufenden Nummer der Proben)

(mit den erwähnten Kunstharzen) hatte einen sozusagen vollständigen Verlust an Geschmack und Geruch zur Folge. Durch Mischen von den drei Säften konnten aber Muster erhalten werden, die dem unbehandelten Saft gleichwertig, ja sogar ihn übertreffend gefunden wurden.

2.3. *Wirkung von Ionenaustauschern auf die Haltbarkeit*

Die Ergebnisse der Sinnesprüfungen an mit Ionenaustauschern behandelten Fruchtsäften legten den Grund für die weiteren Versuche zur Haltbarmachung der Säfte durch blossen Kationenaustausch. Wenn nämlich das einfache Entbasen die mikrobiologische Stabilität sichert, so kann man, durch späteres Mischen des kationenfreien Saftes mit völlig, bzw. gar nicht entsalztem (durch Zusatz von Chemikalien oder durch Erhitzen haltbar gemachtem)

TABELLE 1

Protokollnummer		970	981	982.1	982.2	982.3	990,1, 2	991	992	993	995	996	1022
Fruchtsaft		A	A	A	A	A	Tm	Tm	Tm	Tm	Tm	Tm	Tm
Ionen-austausch	Kationenaustauscher	D50	D50	D50	D50	D50	D50	D50	D50	D50	D50	D50	D50
	Dimension der Kolonne(mm)	14 × 300	18 × 125	18 × 125	18 × 125	18 × 125	33 × 240	—	33 × 240	33 × 240	33 × 240	33 × 240	33 × 240
	Anionenaustauscher	—	DA2	DA2	DA2	DA2	—	—	—	—	—	—	—
	Dimension der Kolonne(mm)	—	18 × 215	18 × 215	18 × 215	18 × 215	—	—	—	—	—	—	—
Durchflussgeschwindigkeit (ml pro St.)		260	—	—	—	—	—	750	700	700	700	700	290
pH	des ursprünglichen Saftes	3,52	3,45	3,45	3,45	3,60	3,05	3,05	3,05	3,05	3,05	3,05	3,50
	nach Kationenaustausch	2,28	2,15	2,20	2,20	2,40	1,95	1,95	1,85	1,85	1,85	1,85	1,90
	nach Anionenaustausch	—	7,40	3,75	3,75	—	—	—	—	—	—	—	—
Refraktions-wert	des ursprünglichen Saftes	12,0	12,1	10,7	10,7	10,7	20,6	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	15,1
	nach Kationenaustausch	11,3	11,6	10,3	10,3	10,3	18,8	16,8	16,8	16,7	16,7	16,7	14,6
	nach Anionenaustausch	—	10,4	9,5	9,5	—	—	—	—	—	—	—	—
Inokulum	Weinhefeart	T-19	K-2	Bad.-1	Bad.-1	BF-2	T-22	T-22	T-22	T-22	T-22	T-22	T-22
	Keimzahl (in 1 ml Saft)	10^5	10^5	10^5	10^5	10^5	10^6	10^5	10^5	10^6	10^6	10^6	10^6

Entwicklung nach Tagen (bei Zimmertemperatur)

	S	M	P	S	M	P	S	M	P	S	M	P	S	M	P	S	M	P	S	M	P	S	M	P	S	M	P	S	M	P	S	M	P	S	M	P
Im ursprünglichen Fruchtsaft	0,5	∞	∞	1	∞	∞	1	∞	∞	1	∞	∞	1	∞	∞	—	—	—	1	∞	∞	1	∞	∞	1	∞	∞	1	∞	∞	1	∞	∞	1	∞	∞
Im entbasten Fruchtsaft	∞	∞	3,5	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	15	∞	∞	4	∞	6	75	∞	∞	15	∞	∞	20	∞	∞	23	∞	∞	5	∞	∞	22	∞	∞	4
Im entsalzten Saft	—	—	—	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Abkürzungen :

A : Apfelsaft; *Tm :* Traubenmost ; *D :* Dowex ; *DA :* Duolite A ; *T :* Tokaj ; *K :* Kecskemét ; *BF :* Balatonfüred ; *Bad. :* Badacsony (alle vier aus der Weinhefekollektion des Ampelologischen Instituts, Budapest) ; *S :* Saccharomyces ; *M :* Mycoderma : *P :* Schimmelpilze ; ∞ : unendlich ; — : fehlende Angabe.

Safte, beträchtliche Ersparnisse an Konservierungsmitteln bzw. Wärmeenergie erzielen und auch eine Geschmacksverbesserung herbeiführen.

Die mikrobiologische Stabilität der mit Austauschadsorbentien behandelten Fruchtsäfte wurde folgenderweise untersucht.

Aus mehreren Apfelsaft- und Traubenmostproben wurden, durch Behandlung mit dem Kationen- und in manchen Fällen auch mit dem Anionenaustauscher, entbaste bzw. völlig elektrolytfreie, entsalzte Säfte hergestellt, und nach Impfen unter nicht aseptischen Bedingungen mit Hefe (Weinhefestämmen) wurde der Zeitpunkt des Auftritts mikrobiologischer Veränderungen (Gärung, evtl. Häutchenbildung, Schimmelung) beobachtet. Die Ergebnisse sind in *Tab. 1* zusammengefasst (Seite 345).

Der *Tab.* 1 ist es klar zu entnehmen, dass — im Vergleich zu den unbehandelten — die mit Kationenaustauschern behandelten Säfte eine auffallend grosse Stabilität gegenüber Hefen aufwiesen Alkoholische Gärung konnte in den entbasten Säften nie nachgewiesen werden, obzwar das Impfen mit beträchtlichen Mengen von Hefezellen (10^6 Zellen in 1 ml des eingeimpften Saftes) geschah. Merkwürdigerweise vermögen aber Infektionen, Schimmelpilze und manchmal auch Kahmhefen die behandelten Säfte viel leichter anzugreifen. Von Fall zu Fall kann ein Pilzüberzug an der Oberfläche der behandelten Säfte in 3, 4, 15, 20, 105 Tagen (Zimmertemperatur) beobachtet werden (an den unbehandelten Proben tritt dies wahrscheinlich wegen des sich durch Gärung bildenden Alkohols nicht auf). Aber auch das ist schon ein Teilerfolg, da bekanntlich die Bekämpfung von Schimmelpilzen und Kahmhefen viel einfacher ist, als die von Hefen (z. B. durch einfache Verringerung der Oberfläche des Saftes).

Es war naheliegend daran zu denken, dass der Grund für all dies die Tatsache ist, dass die Pilze niedere p_H-Werte besser ertragen können, als die Hefen. Es musste also untersucht werden, ob das Ausbleiben der Hefegärung die Folge des Mangels an Kationen oder aber des niedrigen p_H-Wertes ist.

Zur Entscheidung der Frage wurden cca. 2400 ml klaren Traubenmostes (p_H = 3,05, Refr.: 17,8°) über eine Kationenaustauscher-Kolonne (33 mm Durchmesser, 100 g) geführt (Durchlaufgeschwindigkeit: 700 ml pro Stunde). Das p_H des ursprünglichen und des behandelten (p_H = 1,85, Refr.: 16,7°) Saftes wurde in je 3 Portionen mit 25%-iger HCl bzw. 20%iger NaOH auf 3,05, 2,45 bzw. 1,85 gebracht, und 40 ml Portionen in mit Korkpfropfen und Glaskapillaren versehenen 100 ml Kolben mit der Weinhefe *Sacch. cerevisiae var. ellipsoideus Tokaj* 22* eingeimpft (10^6 Zellen in 1 ml eingeimpften Saftes). Nach dem Aufsetzen und Verschliessen der Pfropfen (an den Rändern) mit Paraffin wurde der Gewichtsverlust der bei Zimmertemperatur inkubierten Proben durch häufiges Messen (auf der analytischen Waage) festgestellt.

Aus *Abb. 5* und *6* ist zu ersehen, dass der unbehandelte Most auch auf p_H = 2,45 gebracht noch gut vergärt, dagegen bei p_H = 1,85 eine schleppende Gärung aufweist. (1,85 stellt übrigens bekanntlich cca. das p_H-Minimum der Vermehrung und Gärung der Hefe dar!) Andererseits kann aus den Abbildungen deutlich wahrgenommen werden, dass selbst ein starkes Erheben des p_H-Wertes die Gärung im entbasten Moste nicht hervorrufen kann.

* Aus der Sammlung des Ampelologischen Institutes, Budapest.

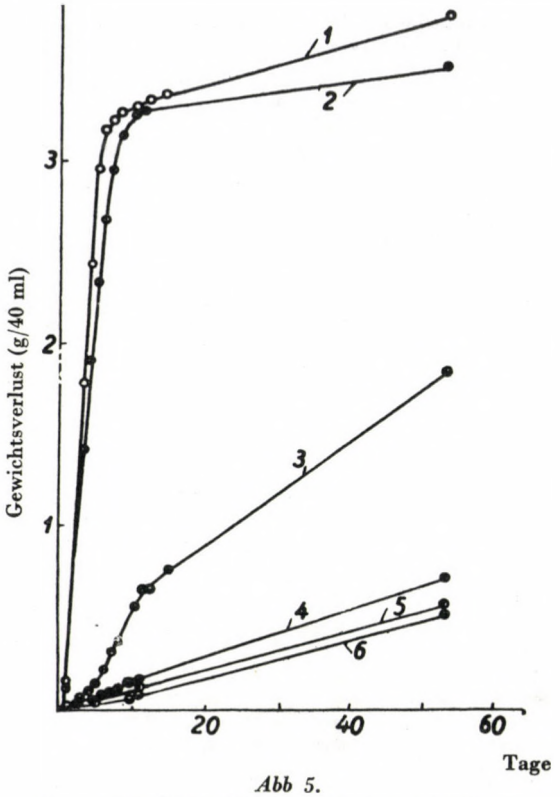


Abb 5.

1 : urspünglicher Traubensaft, pH = 3,05
2 : ursprünglicher Traubensaft, pH = 2,45
3 : ursprünglicher Traubensaft, pH = 1,85
4 : entbaster Saft, pH = 3,05
5 : entbaster Saft, pH = 2,45
6 : entbaster Saft, pH = 1,85

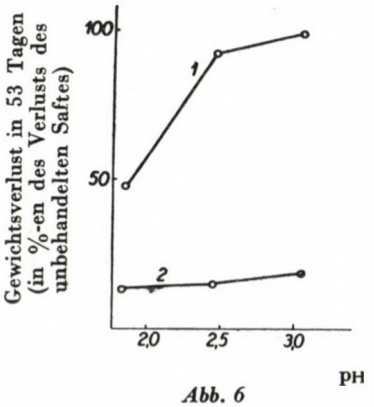


Abb. 6

1 : ursprünglicher Traubenmost
2 : entbaster Saft

In einer weiteren Versuchsreihe wurde eine Menge pasteurisierten Traubenmostes (p_H= 3,50, Refr.: 15,05°) über den Kationenaustauscher geführt. Das p_H einzelner Portionen des Durchlaufes (p_H = 1,90, Refr.: 14,55°) wurde mit NaOH, der p_H-Wert des Original-Saftes mit HCl auf 4,0, 3,5, 3,0, bzw. 2,5 gebracht. Dann wurden sämtliche Muster mit Weinhefe *Tokaj 22* eingeimpft (10^6 Zellen in 1 ml des Saftes), und 15 ml Proben in mit Glaskapillaren verschlossenen, weiten Reagenzgläsern bei 25° C inkubiert. Die Gewichtsverluste sind in *Abb. 7* wiedergegeben.

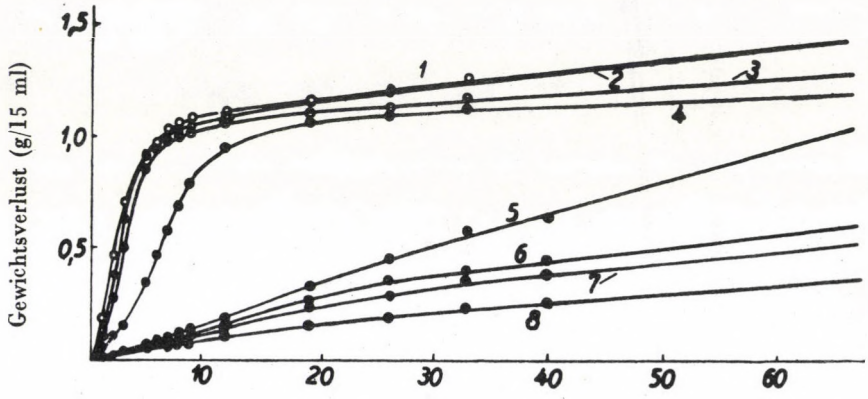


Abb. 7

1: ursprünglicher Traubensaft, p_H = 4,0
2: ursprünglicher Traubensaft, p_H = 3,5
3: ursprünglicher Traubensaft, p_H = 3,0
4: ursrpünglicher Traubensaft, p_H = 2,5
5: entbaster Saft, p_H = 4,0
6: entbaster Saft, p_H = 3,5
7: entbaster Saft, p_H = 3,0
8: entbaster Saft, p_H = 2.5

Es kann also festgestellt werden, dass in erster Linie nicht das Senken des p_H-Wertes, sondern der Mangel an Kationen für die Verzögerung der Gärung verantwortlich ist. Natürlicherweise trägt bei p_H = 1,85 dieser niedrige Wert selbst zur Hemmung der Entwicklung bei.

2.4. *Beeinflussung der Haltbarkeit entbaster Fruchtsäfte*

Die oben erwähnte Erfahrung, dass die entbasten Fruchtsäfte weniger stabil gegen Schimmelpilz- bzw. Kahmhefeinfektion sind, machte ein etwas ausführlicheres Studium der Frage notwendig. Daher wurde die Wirkung von Zusätzen 1. von unbehandeltem Saft, 2. von den anorganischen Komponenten des letzteren, 3. von einigen Salzen und endlich 4. von schwefliger Säure auf die Stabilität entbaster Früchtsäfte untersucht.

2.4.1. *Zusatz von unbehandeltem Saft*

Frisch gepresster, enzymatisch geklärter Traubensaft (p_H = 3,60, Refr.: 20,6°) wurde von den Kationen befreit. Der durchgelaufene Saft (p_H = 2,40, Refr.: 18,8°) wurde in ver-

schiedenen Verhältnissen mit dem ursprünglichen Saft gemischt und mit *Tokaj 22* Hefe eingeimpft (10^5 Zellen pro 1 ml geimpften Saftes). Der Gewichtsverlust bei 25° C der 40 ml Proben in mit Glaskapillaren verschlossenen 100 ml Kölbchen wurde häufig bestimmt *(Abb. 8, 9)*.

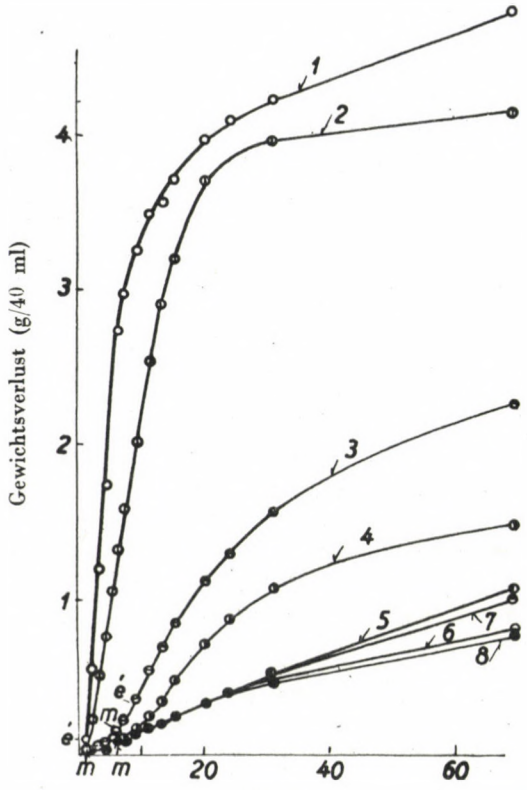


Abb. 8

1 : unbehandelter Traubensaft
2 : 20 Vol. % unbehandelter Saft im entbasten Most
3 : 4 Vol. % unbehandelter Saft im entbasten Most
4 : 0,8 Vol. % unbehandelter Saft im entbasten Most
5 : 0,16 Vol. % unbehandelter Saft im entbasten Most
6 : 0,031 Vol. % unbehandelter Saft im entbasten Most
7 : 0,006 Vol. % unbehandelter Saft im entbasten Most
8 : 0 Vol. % unbehandelter Saft im entbasten Most

é : einsetzende Gärung
m : Mykodermaanfall

Wie die Abbildungen *8* und *9* zeigen, ergibt ein Zusatz von 0,006, 0,031, bzw. 0,16 Vol. % unbehandelten Saftes noch keine wahrnehmbare Beschleunigung der Gärung. Bei 0,8 Vol. % ist schon eine gewisse Wirkung festzustellen. Die Zugabe von 4 Vol. % ursprünglichen Saftes bewirkte schon eine beträchtliche Gärung (ungefähr die Hälfte des Gewichtsverlusts des unbehandelten Saftes entstand in 70 Tagen). Durch Zufügung

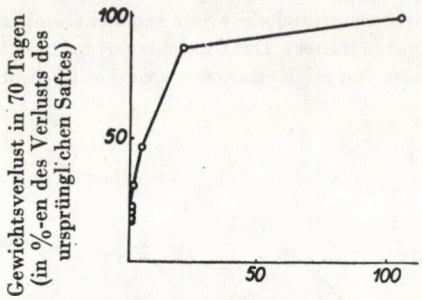


Abb. 9

von 20 Vol. % nicht behandelten Saftes wurde die Gärung beinahe vollständig.

2.4.2. *Zusatz von anorganischen Bestandteilen des unbehandelten Saftes*

Auf Grund des vorangehenden Experiments konnte noch nicht entschieden werden, ob die Förderung des Gärens durch die Zurückführung der anorganischen Bestandteile oder der eventuell am Harz adsorbierten organischen Komponenten (z. B. Wuchsstoffe, Aminosäuren, usw.) bedingt war. Zur Klärung des Problems wurde untersucht, ob die einfache Zurückgabe der anorganischen Bestandteile (Asche) in die entbasten Fruchtsäfte das Einsetzen normaler Gärung gestattet.

Traubenmost (p_H = 3,05, Refr.: 17,8°, Asche: 0,28 g/dl*) wurde von den Kationen befreit. 40 ml Portionen des gewonnenen Saftes (p_H = 1,95, Refr.: 16,8°, Asche: 0,019 g/dl) wurden mit verschiedenen Mengen der aus dem unbehandelten Saft hergestellten Asche versetzt und dann mit *Tokaj 22* Hefe geimpft (10^5 Zellen pro 1 ml Most). 61 Tage hindurch wurde der Gewichtsverlust bei 25° C — wie oben beschrieben — festgestellt (*Abb. 10, 11*).

Wie aus den *Abbildungen 10* und *11* ersichtlich, konnte mit Asche allein die Gärung nicht auf das Niveau des unbehandelten Saftes gebracht werden, selbst dann nicht, wenn mehr als die doppelte Menge der normalen Asche dem Saft zugefügt wurde. Dies könnte bedeuten, dass der Mangel einiger gärungsstimulierenden, *organischen* Verbindungen daran die Schuld ist. Es muss aber in Betracht gezogen werden, dass bei dem Veraschen wichtige anorganische Bestandteile der Säfte, die Ammoniumsalze, verloren gehen. Es wurde daher versucht, den Aschezusatz mit NH_4Cl-Gaben zu verknüpfen.

Traubenmost (p_H = 3,05, Refr.: 17,8°) wurde entbast. 40 ml Portionen des gewonnenen Saftes (p_H = 1,85, Refr.: 16,7°) wurden mit wechselnden Mengen Asche, bzw. konz. NH_4Cl-Lösung versetzt, und anschliessend mit *Tokaj 22* Hefe geimpft (10^6 Zellen pro 1 ml Most). Der Gewichtsverlust bei 25° C wurde, wie oben, bestimmt. Die Ergebnisse sind in *Abb. 12* zusammengefasst.

* Deciliter = 100 ml.

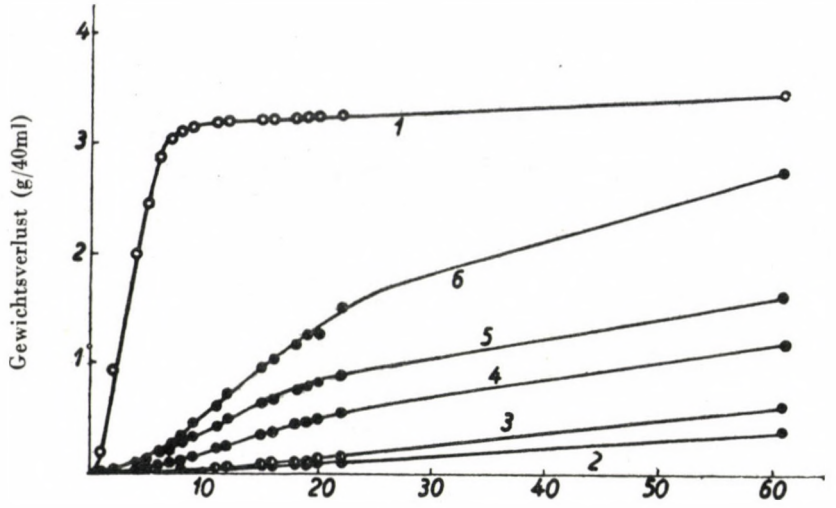


Abb. 10

1 : unbehandelter Traubenmost ($pH = 3,05$);
2 : entbaster Saft ($pH = 1,95$);
3 : entbaster Saft + 0,006 % Asche ($pH = 1,95$);
4 : entbaster Saft + 0,03% Asche ($pH = 2,05$);
5 : entbaster Saft + 0,15% Asche ($pH = 2,40$);
6 : entbaster Saft + 0,75% Asche ($pH = 3,50$)

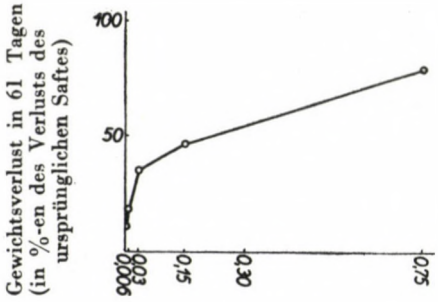


Abb. 11

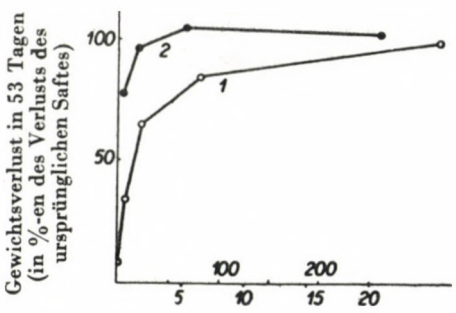


Abb. 12

1 : Asche (mit 20,8 mg/dl NH_4—N)
2 : NH_4^+ (mit 320 mg/dl Asche)

Es geht deutlich hervor, dass bei einem Zusatz von 0,32 g Asche zu 100 ml entbasten Saftes schon einige mg NH_4^+ pro dl genügen um die Gärung vollständig zu machen; bei einem Zusatz von 0,0268 g/dlNH_4^+ (0,0208 g/dl N) dagegen wurde nicht weniger als 0,32 g/dl Asche dazu benötigt.

2.4.3. *Zusatz von Salzen*

Es erwies sich interessant zu untersuchen, welche Bestandteile der Asche in der Gärung die Hauptrolle spielen.

40 ml Portionen eines entbasten Traubenmostes (pH = 1,95, Refr.: 16,8°, Asche: 0,02% wurden mit wechselnden Mengen Ca- ($CaCl_2$), Mg- ($MgSO_4$), K- (KCl) und NH_4- [$(NH_4)_2SO_4$] Salze versetzt. Nach dem Impfen mit *Tokaj* 22 Hefe (10^5 Zellen pro 1 ml Most) wurde bei 25° C inkubiert und während 60 Tage der Gewichtsverlust durch häufige Wägung bestimmt. Nach 60 Tagen wurden die in *Abb. 13* und *14* dargestellten Ergebnisse erhalten.

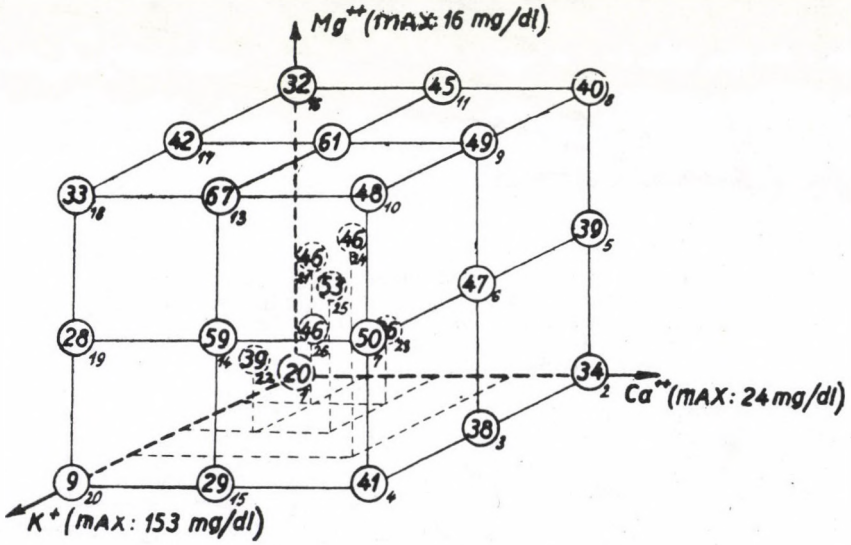


Abb. 13

Die grösseren Zahlen (in den Kreisen) stellen die Gewichtsverluste nach 60 Tagen dar (in %-en des Verlusts der ursprünglichen Saftes). Die kleinen Zahlen geben die laufenden Nummer der Proben an

Man kann beobachten, dass der Zusatz von Salzen eine gewisse Steigerung der Intesität der Gärung herbeiführte. Die Gärung war aber nie so stark, wie die des ursprünglichen Mostes (= 100%). Noch am nächsten dazu (= 74%) kam die Probe, die 24 mg/dl Ca^{++}, 153 mg/dl K^+, 16 mg/dl Mg^{++} und 5 mg/dl NH_4^+ enthielt.

Wenn man dieses Ergebnis mit den Resultaten der obenstehenden Versuche mit Aschezusatz vergleicht, ist es einleuchtend, dass vom Gesichtspunkte der Gärung nicht nur Ca^{++}, Mg^{++}, K^+ und NH_4^+, sondern auch die vermutlich kleinen Mengen anderer Aschebestandteile eine Rolle spielen.

2.4.4. *Zusatz von schwefliger Säure*

Aus dem bisherigen ist ersichtlich, dass die Hefegärung und die mikrobiologischen Veränderungen kationenfreier Fruchtsäfte durch Zugabe von

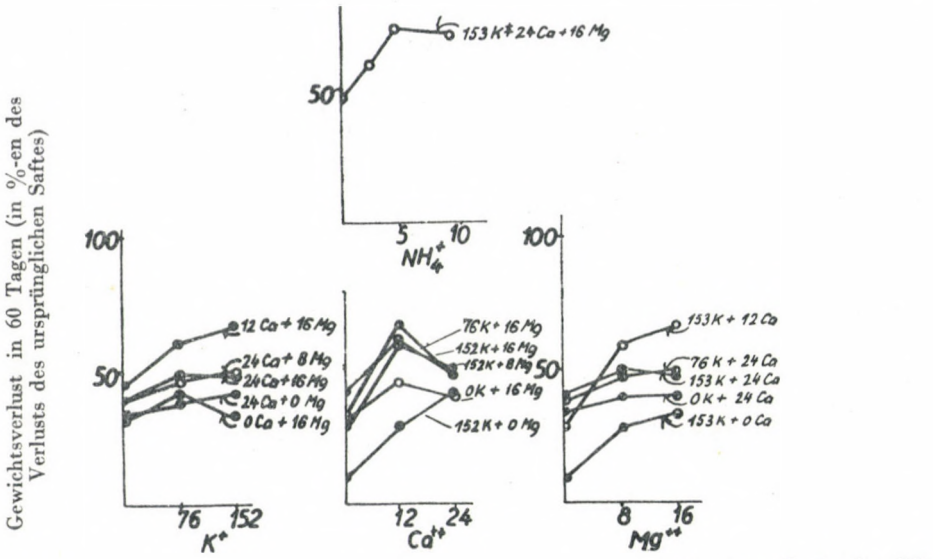


Abb. 14

unbehandeltem Saft, von Asche und von gewissen anorganischen Salzen in positivem Sinne beeinflusst werden können. Die Beeinflussung in negativer Richtung wurde mit schwefliger Säure versucht. Das war nötig, da es sich — wie oben beschrieben — zeigte, dass die Entbasung zwar das Gären verhindern, gegen Kahmhefen und Pilze aber keinen hinreichenden Schutz darbieten konnte. Die letztgenannten Mikroorganismengruppen sind also in Hinsicht auf Bedarf an Ionen weniger anspruchsvoll, als die Gattung *Saccharomyces*. Kationenaustausch mit Zusatz von schwefliger Säure zu kombinieren erschien auch aus dem Gesichtspunkte erwünschlich, dass bei den niedrigen p_H-Werten der entbasten Säfte die schweflige Säure — zufolge ihres pK_a-Wertes: 1,81 — sich in stark undissoziierter, also in mikrobiologisch wirksamer Form (H_2SO_3) befindet [6—9].

Traubenmost (p_H = 3,05, Refr.: 17,8°) wurde kationenfrei gemacht. Der behandelte Saft (p_H = 1,85, Refr.: 16,7°) wurde in 40 ml Portionen (in Freudenreich-Kölbchen) mit wechelnden Mengen schwefliger Säure versetzt. Nach Impfen mit *Tokaj 22* bzw. mit Kahmhefe* (10^6 Zellen pro 1 ml Most) wurde der Gewichtsverlust 122 Tage hindurch verfolgt. Die Ergebnisse sind in den *Abbildungen 15* und *16* wiedergegeben.

Die Kurven in *Abb. 15* und *16* sowie die Tatsache, dass beim Zusatz von 250 mg SO_2 zu 1 l unbehandelten Saftes, bzw. 30 mg SO_2 zu 1 l entbasten Saftes keine Bildung von Kahmhaut mehr beobachtet werden konnte, lassen erkennen, dass unter diesen Bedingungen bei dem entbasten Saft ungefähr 8-mal weniger SO_2 zur Haltbarmachung genügte. Diese geringe Konzentration vermochte auch das Auftreten von Pilzwachstum zu unterdrücken.

* Diese war eine Mischkultur, die auch ein wenig Saccharomyces enthielt und aus einer entbasten Mostprobe angereichert wurde, die mit Mycoderma befallen war.

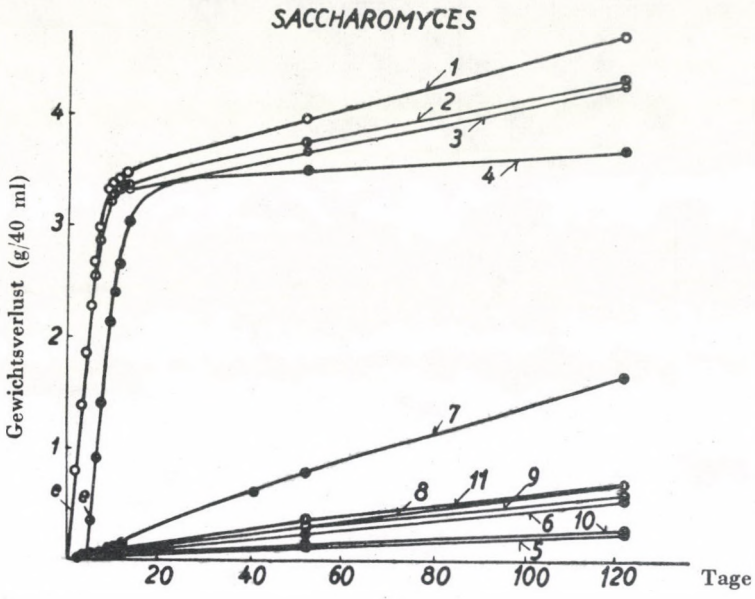


Abb 15

1 : ursprünglicher Traubensaft
2 : ursprünglicher Traubensaft + 30 mg/l SO_2
3 : ursprünglicher Traubensaft + 60 mg/l SO_2
4 : ursprünglicher Traubensaft + 120 mg/l SO_2
5.: ursprünglicher Traubensaft + 250 mg/l SO_2
6 : ursprünglicher Traubensaft + 1000 mg/l SO_2
7 : entbaster Saft
8 : entbaster Saft + 30 mg/l SO_2
9 : entbaster Saft + 60 mg/l SO_2
entbaster Saft + 120 mg/l SO_2
entbaster Saft + 250 mg/l SO_2
10 : entbaster Saft + 500 mg/l SO_2
11 : entbaster Saft + 1000 mg/l SO_2
e : einsetzende Gärung

3. Anionenaustausch

Die zweite, in der Einleitung erwähnte Möglichkeit einer Verbesserung der Haltbarmachung von Fruchtsäften besteht darin, dass man die zur vorübergehenden Konservierung dem Saft zugesetzte schweflige Säure nach dem Ablauf der Haltbarmachungs-Periode, vor der weiteren Verarbeitung, bzw. bevor die Ware zu den Konsumenten gelangt, aus dem Saft mit Hilfe von Ionenaustauschern entfernt. Bisher wurde dies durch Erwärmen, bzw. Erwärmen in Vakuum verrichtet, was aus dem Gesichtspunkte der Qualität (vgl. Buket-, Aromaverluste, nichtenzymatische Bräunung: Maillard-Reaktion, Wärmebedarf usw.) nicht ideal genannt werden kann.

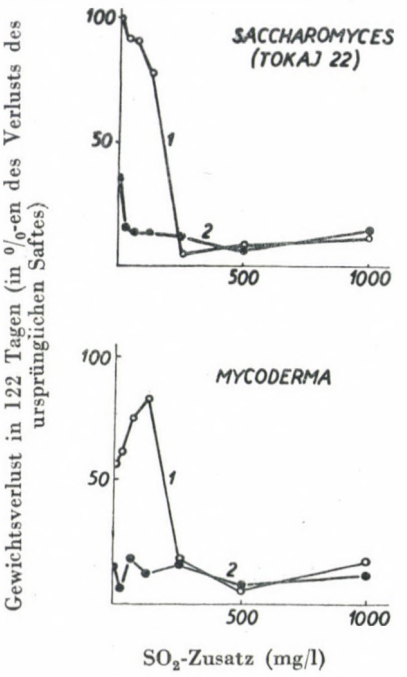


Abb. 16

1 : ursprünglicher Traubensaft
2 : entbaster Saft

Die Entfernung von überschüssiger schwefliger Säure durch Anionenaustauscher erschien als ein lösbares Problem, da der pK-Wert (pK_1) der schwefligen Säure kleiner ist, als die Werte anderer, in den Säften vorkommenden Säuren *(Tab. 2)*.

TABELLE 2

Säure	pK_1
Ameisen-	3,74
Apfel-	3,40
Zitronen-	3,08
Wein-	2,96
Phosphor-	1,96
Schweflige	1,77

Es war also zu erwarten, dass die schweflige Säure als Erste bzw. am stärksten an dem Anionenaustauscher gebunden wird. Deshalb konnte man auf die Möglichkeit einer selektiven Entfernung der schwefligen Säure rechnen.

Die Versuche wurden zuerst mit reinen wässrigen SO_2-Lösungen, dann mit geschwefelten Fruchtsäften durchgeführt.

3.1. Entfernung von schwefliger Säure aus wässrigen Lösungen

Da die orientierenden Proben mit einer wässrigen Lösung von 6000 mg/l SO_2 versprechend erliefen, wurden — um die Verhältnisse in den Fruchtsäften besser nachzuahmen — die weiteren Versuche mit einer Lösung von schwefliger Säure (2440 mg SO_2 im Liter), die Weinsäure (2%) enthielt, verrichtet. Diese Lösung wurde über eine 13 mm dicke Kolonne aus 10 g (lufttrocken) Anionenaustauscher geführt (Durchflussgeschwindigkeit: 150 ml pro Stunde). 5 ml Fraktionen wurden in kleinen Gläschen aufgefangen, die zum Nachweis des evtl. Übergangs von Säure 2 Tropfen 0,04%-iger Bromphenolblau-Lösung enthielten. Anschliessend wurde jede Fraktion zum Nachweis von SO_2 mit 0,05 ml gesäuerter Jodlösung (0,034 N I_2 in 0,1 N HCl) und 0,1 ml Stärkelösung versetzt. Hat die durchgelaufene Flüssigkeit die Bromphenolblau-Lösung gelb gefärbt, war Säure über die Kolonne übergegangen. Wenn die Fraktion von der sauren Jodlösung (+ Stärke) nicht blau geworden ist, so war das ein Zeichen dafür, dass auch SO_2 durchging, d. h. die Erschöpfung des Harzes eintraf. Indem es sich um das letztere handelte, wurde die Fraktion mit Jodlösung blau titriert. Die Ergebnisse sind in *Abb. 17* zusammengefasst.

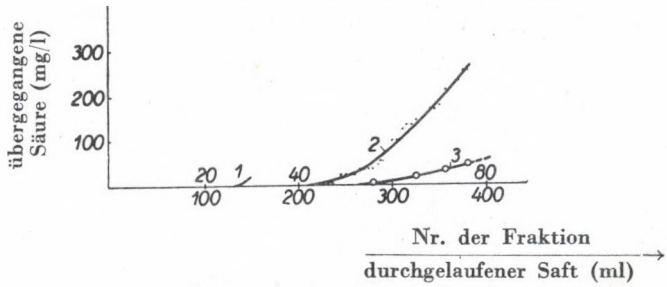


Abb. 17

1 : Weinsäure
2 : SO_2 in den einzelnen Fraktionen
3 : SO_2 in den vereinigten Fraktionen

Wie ersichtlich, hielt das Harz zuerst beide Komponenten zurück, nach der 25. Fraktion (125 ml) ging aber schon Weinsäure über. Von der 46. Fraktion (230 ml) an trat dann auch ein wenig SO_2 in den Durchlauf über. Von dem Anionenaustauscher wurden daher, bis zu diesem Zeitpunkt, an SO_2 5,6% des lufttrockenen Eigengewichtes gebunden. Dann trat immer mehr SO_2 in die durchgelaufene Lösung über, aber selbst in der 77. Fraktion war die SO_2-Konzentration zehnmahl kleiner, als in der ursprünglichen Lösung. — Will man — unter den obigen Bedingungen — den 2440 mg/l SO_2-Gehalt in den vereinigten Fraktionen auf 10 mg/l (d. h. auf 0,41% der ursprünglichen Konzentration) herabsetzen, so können 310 ml der Lösung übergeführt werden. Wenn eine Endkonzentration von 80 mg/l SO_2 (3,3% der ursprünglichen) gestattet ist, so können ungefähr 450 ml behandelt werden.

3.2. Entfernung von schwefliger Säure aus Fruchtsäften

Über dieselbe Kolonne, wie unter *3.1.* beschrieben, wurde (nach dem üblichen Regenerieren mit NH_4OH) ein geschwefelter Traubenmost ($pH = 3,92$, gesamte schweflige Säure: 2290

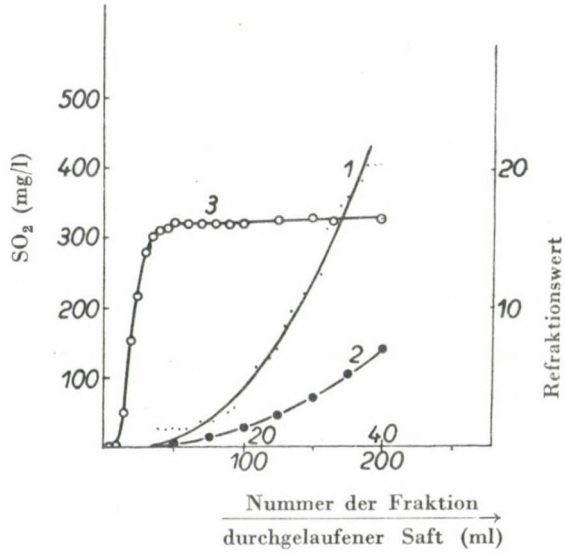


Abb. 18.

1 : freies SO_2 in den einzelnen Fraktionen
2 : freies SO_2 in den vereinigten Fraktionen
3: Trockensubstanzgehalt (Refraktionswert)

mg/l, freie schweflige Säure : 1230 mg/l) geführt (Durchflussgeschwindigkeit : 120 ml pro Stunde)· Die Anordnung des Versuches war dieselbe, wie bei dem vorangehenden. Hier wurde auch der Trockensubstanzgehalt (mit dem Refraktometer) bestimmt. *Abb. 18* zeigt die Ergebnisse.

Es lässt sich erkennen, dass die Bindung von SO_2 aus Fruchtsäften *bei diesem* p_H viel schwächer ist, als die aus einer wässrigen Weinsäurelösung. Hier tritt die (freie) schweflige Säure nicht nach der 46, sondern bereits nach der 7. Fraktion (35 ml) in den Durchlauf über. Während bei der wässrigen Weinsäurelösung der SO_2-Gehalt der vereinigten Fraktionen den Wert von 50 mg/l erst nach Durchfliessen von cca. 400 ml Flüssigkeit erreichte, trat dies bei dem Most schon nach 130 ml ein.

Im Laufe weiterer Versuche, bei denen der Behandlung mit dem Anionenaustauscher eine Durchführung über den Kationenaustauscher vorherging (pH-Erniedrigung von 3,50 zu 3,05), erwies sich die Entfernung der schwefligen Säure als viel erfolgreicher. Nach Überführen (in 1 Stunde) von 250 ml eines geschwefelten Traubenmostes (pH = 3,50, Refr.: 16,7°, gesamte schweflige Säure: 1870 mg/l, freie schweflige Säure: 965 mg/l) über 20 g des Kationenaustauschers und 20 g des Anionenaustauschers (in einem Rohr von 18 mm Durch- messer) war der Gesamtgehalt an SO_2 auf 2,7% des ursprünglichen gesunken.

Wenn man nur diesen Rückgang der schwefligen Säure betrachtete, könnte das obige ein versprechendes Ergebnis darstellen. Die geschilderte Behandlung

hatte aber eine sehr unangenehme Erscheinung zur Folge. Der Most wurde dadurch in eine farblose, aromafreie, nicht säuerliche, leer süss schmeckende, charakterlose Zuckerlösung verwandelt, die als Fruchtsaft nicht zu bewerten war.

Die diesbezüglichen Versuche sind noch nicht abgeschlossen. Es muss noch versucht werden, ob man mit anderen, schwächere Allgemein-Adsorption (Farbe, Aroma, Buket) aufweisenden Anionenaustauschern eine bessere selektive Entfernung von SO_2 erzielen kann.

*
* *

Es ist mir eine angenehme Pflicht für die wertvolle Unterstützung und Hilfe dem Ungarischen Ampelologischen Institut, Budapest, und insbesondere Ing. Chem. *Á. Ásvány* meinen besten Dank auszusprechen.

ZUSAMMENFASSUNG

Die mikrobiellen Lebenserscheinungen werden in Fruchtsäften, die *auschliesslich von ihren Kationen* befreit wurden, beträchtlich verlangsamt, sie können gelegentlich auch ganz aufhören.

In Anbetracht des Bedarfs an Kationen sind Unterschiede unter den einzelnen Mikrobengruppen festzustellen. Mycoderma und Schimmelpilze sind weniger anspruchsvoll, als Saccharomyces. Die beiden ersten gedeihen auch in (eventuell nicht quantitativ) entbasten Fruchtsäften, in denen Saccharomyces sich nicht entwickeln, bzw. Gärung hervorrufen kann.

In entbasten Säften tritt, nach Zusatz von unbehandeltem Saft, die Hefegärung ein.

Die Gärung kann auch durch Zugabe der Asche des unbehandelten Saftes zu dem entbasten angesetzt werden. Asche in Verbindung mit Ammoniumsalzen ruft eine vollständige Gärung hervor.

Die gemeinsame Einfuhr von Ca-, Mg-, K- und NH_4-Ionen in den kationenfrei gemachten Saft verursacht eine nicht volle Gärung. Zur letzteren sind also ausser den genannten Kationen noch andere Faktoren nötig.

Mit stark gemässigten SO_2-Mengen kann die Gefahr der Schimmelpilz- und Kahmhefeinfektion, sowie die der Hefegärung ausgeschlossen werden.

Die Wirkung der Ionenaustauscher auf die Farbe, den Geschmack und den Geruch der Fruchtsäfte wurde studiert.

Es wurde versucht, den Überschuss an schwefliger Säure nach der Konservierungsperiode, vor der weiteren Bearbeitung, durch Anionenaustausch aus dem Saft zu entfernen.

SO_2 kann durch einfachen Anionenaustausch zum Teil, durch vorheriges Behandeln mit einem Kationenaustauscher dagegen fast völlig aus dem Saft entfernt werden. Der zu den Versuchen zur Verfügung stehende Anionenaustauscher zeigte aber eine zu starke Allgemein-Adsorption, so dass die Säfte in charakterlose Zuckerlösungen verwandelt wurden. Solche Säfte können nur mehr zur Mischung mit anderen Säften verwendet werden.

Zur schonenden Frischhaltung von Fruchtsäften kann z. B. folgendes Schema vorgeschlagen werden: ein Teil des Saftes wird entbast und mit minimalen Mengen SO_2 haltbargemacht; vor dem Verbrauch, bzw. der Weiterverarbeitung kann dieser Saft mit dem übrigen Teil des ursprünglichen Saftes, der auf andere Weise (z. B. Hitze, normale Dosen von SO_2, oder anderen Konservierungsmitteln) stabilisiert wurde, und eventuell mit völlig entsaltztem Saft gemischt werden.

LITERATUR

1. *K. Farnsteiner:* Z. Unters. Lebensmitt. **7,** 449 (1904).
2. *W. Kerp* und Mitarb.: Arb. aus d. Kais. Gesundheitsamte **21,** 141, 156, 180 (1904); **26,** 231, 269, 297 (1907).
3. *A. W. E. Downer:* J. Soc. Chem. Ind. **62,** 124 (1943).
4. *M. Ingram:* J. Soc. Chem. Ind. **67,** 18 (1948); Food Res. **14,** 54 (1949).
5. *M. Ingram* und *K. Vas:* J. Sci. Food and Agric. **1,** 21, 63 (1950).

6. *W. V. Cruess, P. H. Richert,* und *J. H. Irish :* Hilgardia **6,** 295 (1931).
7. *O. Rahn* und *J. E. Conn :* Ind. Eng. Chem. **36,** 185 (1944).
8. *K. Vas* und *M. Ingram :* Food Manuf. **24,** 414 (1949).
9. *M. Schelhorn :* Z. Lebensmitt. Unters. Forsch. **92,** 256 (1951).
10. *E. I. Fulmer, L. A. Underkofler* und *J. B. Lesh :* J. Am. Chem. Soc. **58,** 1356 (1936).
11. *R. M. Lodge* und *C. N. Hinshelwood :* J. Chem. Soc. **1939,** 1692.
12. *A. J. Kossel :* Z. Physiol. Chem. **276,** 251 (1942).
13. *S. G. Knight :* in *Werkmann* und *Wilson :* Bacterial Physiology (Academic Press, New York), 1951. S. 500.
14. *J. W. Foster* und *F. Heiligmann :* J. Bact. **57,** 613 (1949).
15. *M. Webb :* J. Soc. Chem. Ind. **68,** 319 (1949).
16. *K. Shankar* und *R. C. Bard :* J. Bact. **63,** 279 (1952).
17. *O. Meyerhof* und *A. Kaplan :* Arch. Bioch. **33,** 282 (1951).
18. *S. W. Challinor, M. E. Kieser* und *A. Pollard :* Nature **161,** 1023 (1948).
19. *E. Almási :* Konzerv-, Hús- és Hűtőipari Kutatóintézet Évkönyve, S. 143 (1951—52).

О СОХРАНЯЕМОСТИ ФРУКТОВЫХ СОКОВ, ОБРАБОТАННЫХ ИОНОБМЕННЫМИ СМОЛАМИ

К. Ваш

(Исследовательский Институт Консервно-Мясной и Холодильной Промышленности, Будапешт)

Поступило : 26. февраля 1953

Р е з ю м е

1. Жизненные процессы микроорганизмов сильно замедляются или вообще устанавливаются, если из питательной среды — фруктового сока — удаляются катионы.

2. Относительно потребности катионов существуются первостепенные разницы между отдельными группами микроорганизмов. Saccharomyces более требовательные, чем Mycoderma или плесни.

3. Брожение начинается приданием необработанного сока малого количества к фруктовому соку, лишенному катионов.

4. Брожение начинается, если к фруктому соку, лишенному катионов, додается зола необработанного сока. Если зола и соли аммониака додаются совместно, брожение становится полным.

5. Совместным приданием ионов Ca, Mg, K, NH_4 начинается в соке, обработанном ионобменными смолами, частичное брожение.

6. При фруктовых соках, лишенных катионов, отстраняется опасность инфекции Микодермами и плесняями приданием умеренного количества SO_2.

7. Исследовалось влияние удаления катионов и электролитов на изменение цвета, вкуса и аромата фруктовых соков.

8. Излишнее количество SO_2, доданное для лучшего консервирования, удаляемо анионобменными смолами перед потреблением или дальнейшей переработкой.

9. В противоположность чистой воде, смола в фруктовых соках связывает меньшее количество SO_2.

10. По возможности следующие процессы внедряемые в практике :

а) Удаление излишнего количества SO_2 из сульфитированных соков с помощью соответствующей анионóбменной смолы, показывающей меньшую, но общую асорпцию.

в) Изменение метода консервирования фруктовых соков таким образом, что из части сока удаляются катионы ; эта часть (I) консервируется минимальным количеством SO_2 и перед потреблением смешивается необработанным соком (консервированным термообработкой, обыкновенным количеством SO_2 или другими средствами) и соком лишенным электролитов (II) или смешиваются только I. и II.

ON THE STABILITY OF FRUIT JUICES TREATED WITH ION EXCHANGERS

K. VAS

(Institute for Research in Canning, Meat Packing and Refrigeration, Budapest)

Received: February 26, 1953.

SUMMARY

1. Experimental evidence showed that microbial life processes slow down greatly or stop completely in fruit juices deprived *solely* of their metal ions.

2. Definite differences exists between the various groups of microorganisms as regards cation requirement, Saccharomyces being more exacting than Mycoderma or moulds.

3. Yeast fermentation was induced by adding to juices, freed from metal ions, a small amount of untreated juice.

4. When the ash of untreated juice was added to a juice free of metal ions, fermentation was also induced. When both ash and ammonium salts were added, complete fermentation ensued.

5. The simultaneous addition of Ca, Mg, K and NH_4 ions to juices treated with cation exchangers secured partial fermentation.

6. By the application of very moderate amounts of sulphurous acid, the occurrence of infections by Mycoderma or moulds can also be avoided in juices free of metal ions.

7. The effect of the removal of cations, and of complete demineralisation on the colour, taste and smell (aroma) of fruit juices was investigated.

8. The excess of sulphurous acid — usually applied in ample doses to secure adequate preserving effects — can be removed by treating the juices with ion exchange resins prior to use.

9. Excess SO_2 is removable from fruit juices preserved by sulphurous acid, provided an appropriate anion exchanger is applied. In comparison with pure aqueous solutions, in fruit juices the capacity of the resin to remove SO_2 is greatly diminished.

10. It seems probable that the following procedures may find application in the industry: a) removal of excess SO_2 from oversulphurised juices by suitable anion exchangers showing weak general adsorption, b) modification of the preservation of fruit juices, consisting 1) in the removal of metal ions in a portion of the product, preservation of this by minimal amounts of SO_2, and 2) in the subsequent admixture of the above portion — just before use — to the non deionised juice (which has been preserved by heat treatment, SO_2 or other preservatives) and/or to a completely demineralised juice.

Dr. Károly *Vas*, Budapest, II., Herman Ottó-út 15.

DIE SYNTHESE OPTISCH REINER α-POLYGLUTAMINSÄURE DER L- UND DER D-REIHE

EIN BEITRAG ZUR STRUKTURKLÄRUNG DER NATÜRLICHEN D-POLYGLUTAMINSÄURE

V. BRUCKNER, J. KOVÁCS und K. KOVÁCS

(Institut für Organische Chemie, L. Eötvös Universität, Budapest)

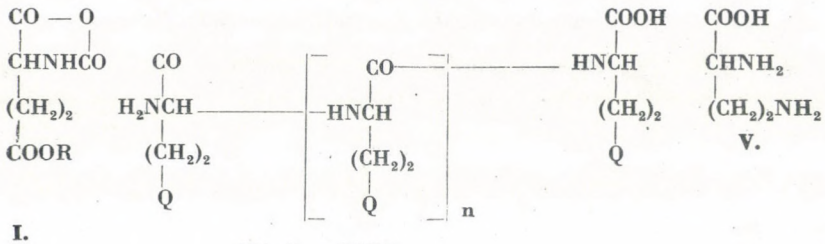
Eingegangen am 26. März 1953

Es wurde unlängst durch Abbau bewiesen [1], dass die natürliche D-Polyglutaminsäure (Molgewicht 6400—9000), isoliert [2] aus dem Nährboden geeigneter *Bac. subtilis* Stämme, γ-Glutamylbindugen in einem derart überwiegendem Masse enthält, dass die Anwesenheit von α-Glutamylbindugen schon äusserst fraglich erscheint. Hingegen dachten früher *Hanby* und *Rydon* [3] aus andersartigen Untersuchungen darauf schliessen zu können, dass die aus der Milzbrandbacillen-Kapsel isolierten D-Polyglutaminsäuren niedrigeren Molgewichtes (z. B. 6000—7000) fast ausschliesslich α-Glutamylbindugen enthalten, wogegen in mehr schonend abgetrennten Präparaten bedeutend höheren Molgewichtes auch γ-Glutamylbindugen anwesend sein dürften, allerdings nur in untergeordnetem Masse. Da nun nach serologischen und analytischen Belegen die D-Glutaminsäure-Präparate beider Herkunft und ungefähr gleichen Molgewichtes (6000—7000) wesentlich gleich zu sein scheinen [2], kann aus den Abbauergebnissen, die beim »Subtilis«-Polypeptid erreicht wurden, auf das Vorherrschen der γ-Glutamylbindugen auch im »Anthrax«-Polypeptid geschlossen werden.

Die Synthese optisch reiner α-Polyglutaminsäure (vornehmlich der D-Reihe) wurde jetzt deshalb angestrebt, um dieses Kunstprodukt mit natürlicher D-Polyglutaminsäure eingehend vergleichen zu können. Dieses Ziel hatten sich — entsprechend ihrer Auffassung über die Stuktur der natürlichen D-Polyglutaminsäure — schon *Hanby* und Mitarbeiter [4] gesetzt. Gleichzeitig berichtete auch *Coleman* [5] über die Synthese der α-Polyglutaminsäure. Beide Forscher gingen aus γ-Estern der L- bzw. D-Glutaminsäure aus, die zuerst zu den entsprechenden *Leuchs*-schen Anhydriden (**I**; R = CH_3, C_2H_5 oder $C_6H_5CH_2$) und diese dann bekannter Weise zu den Polyestern **(II)** umgesetzt wurden.

Es zeigte sich jedoch, dass die alkalische Verseifung der Alkylester eine erhebliche Racemisierung zur Folge hat [4]. Der Benzylester (**II**; R = $C_6H_5CH_2$) liess sich wiederum hydrogenolytisch nicht spalten; zwar konnte seine Spaltung mit Phosphoniumjodid oder Natrium (in flüssigem Ammoniak) ohne Racemisierung durchgeführt werden, jedoch nur unvollkommen, so dass in der auf diesem Wege gewonnenen α-Polyglutaminsäure ungefähr 12% der Carboxylgruppen noch verestert vorlagen [4]. Neuerdings haben *Green* und *Stahmann*

[6] berichtet, dass eine schonende Verseifung des Polyäthylesters der α-L-Polyglutaminsäure (II ; R = C_2H_5) mittels 0,5N alkoholischer Kalilauge ohne nennenswerte Racemisierung verläuft. Die so gewinnbare α-L-Polyglutaminsäure ist aber doch zu beanstanden, da sie ihre Aminogruppe infolge eines Lactamringschlusses am endständigen Glutaminsäure-Rest eingebüsst hat [6].



I. V.

II : Q = COOR
III ; Q = CON_2H_3
IV ; Q = NH_2

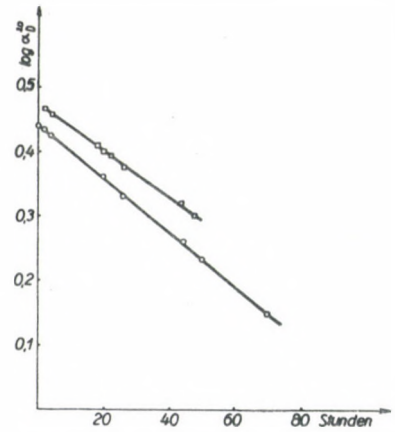
Obwohl *Hanby* und Mitarbeiter [4] bei ihrem der D-Reihe angehörenden Präparat, das im Gegenteil zur natürlichen D-Polyglutaminsäure in Wasser kaum löslich ist, keine serologische Reaktion nachweisen konnten, erblickten sie darin keinen unüberbrückbaren Widerspruch gegen die von ihnen angenommene Struktur der serologisch positiv reagierenden natürlichen D-Polyglutaminsäure.

Da aus der freien Glutaminsäure das *Leuchs*-sche Anhydrid (I ; R = H) nicht darstellbar ist [7], muss sich die Synthese der optisch reinen α-Polyglutaminsäure der L- oder D-Reihe auf die leichte Zugänglichkeit der Polyester (II) stützen. Wir haben vor kurzem gezeigt, dass aus dem Polymethylester der α-L-Polyglutaminsäure leicht ein Polyhydrazid (III) dargestellt werden kann [8], das in verdünnter Salzsäure leicht löslich ist. Durch mässiges Erwärmen der salzsauren Lösung erfolgt in kurzer Zeit — infolge der hydrolytischen Spaltung der Hydrazidgruppen — die Ausscheidung der schlecht löslichen α-Polyglutaminsäure (II ; R = H). Obzwar die meisten Polyhydrazid-Präparate nicht methoxylfrei zu erhalten waren, erwies sich die aus ihnen bereitete α-Polyglutaminsäure methoxylfrei. Es wurde auf diese Weise die α-Polyglutaminsäure sowohl der L-, wie auch der D-Reihe dargestellt. Das Drehungsvermögen und vielmehr der hydrolytische Abbau mit Bromwasserstoffsäure (s. unten), sprach für die optische Reinheit dieser Präparate.

Die α-Polyglutaminsäure obiger Darstellungsart stellt ein fast weisses, amorphes Pulver dar, das eine starke Biuretreaktion zeigt und sich in Wasser nur sehr spärlich löst. Aus dem Wert des Aminostickstoffes *(van Slyke)* lässt sich ein durchschnittliches Molgewicht von rund 5400—5600 berechnen. Dies würde einem Polypeptid entsprechen, das aus 42—43 Glutaminsäureresten aufgebaut ist. Es wurde nicht entschieden, ob diese Gliederzahl schon im Polyester

bzw. Polyhydrazid vorgebildet ist, oder ob einige Peptidbindungen des Polyesters während der Umsetzung zum Polyhydrazid infolge einer teilweisen Hydrazinolyse [9], bzw. einige Peptidbindungen des Polyhydrazids während der salzsauren Hydrolyse schon angegriffen werden. Wir haben bereits Untersuchungen zur Entscheidung dieser Frage in Gang gesetzt, die jedoch dadurch erschwert sind, dass der Polymethylester seiner Unlöslichkeit wegen zu der Aminostickstoff-Bestimmung nicht herangezogen werden konnte. Immerhin ist die erhaltene Polyglutaminsäure selbst sehr säurebeständig und wird auch durch stundenlange Einwirkung von kochender 7N-Salzsäure nicht angegriffen. Sie lässt sich nur durch Kochen mit 44 prozent. Bromwasserstoffsäure — dann allerdings sehr schnell — zu Glutaminsäure hydrolysieren. Das Drehungsvermögen der so gewonnenen Hydrolysate aus α-Polyglutaminsäure der L- bzw. D-Reihe zeigte, dass optisch reine Präparate vorlagen.

Besondere Erwähnung verdient der Befund, dass die Links- bzw. Rechtsdrehung der alkalischen Lösung (Alkalität = 1N) der α-Polyglutaminsäure der L- bzw. D-Reihe beim Aufbewahren bei Raumtemperatur verhältnismässig rasch abnimmt. Wie jede bisher kinetisch untersuchte Racemisierung, verläuft auch dieser Vorgang nach dem Reaktionstyp erster Ordnung (Fig.). Dasselbe haben auch *Green* und *Stahmann* [6] bei ihrem Präparat beobachtet.



Abfall des Drehungsvermögens des Natriumsalzes der α-Polyglutaminsäure in N-Natronlauge
Na-Salz der α-D-Polyglutaminsäure (c = 5 298 ; 1 dm)
Na-Salz der α-L-Polyglutaminsäure (c = 5 887 ; 1 dm)

Die synthetische α-D-Polyglutaminsäure, so auch ihre L-Antipode, weist in ihren sämtlichen Eigenschaften einen krassen Unterschied gegenüber der natürlichen D-Polyglutaminsäure auf. Letztere ist nämlich in Wasser äusserst leicht löslich, zeigt keine Biuretreaktion und das Drehungsvermögen ihrer alkalischen Lösung bleibt beim Aufbewahren praktisch unverändert. Aus

letzterer Beobachtung glaubte schon *Bovarnick* [10] auf das γ-Bindungssystem der natürlichen D-Polyglutaminsäure schliessen zu dürfen, doch wurde die Berechtigung dieser Folgerung von *Rydon* [11] — als eine unzulässige Verallgemeinerung der Deutung der partiellen Racemisierung der Proteine [12] und Polypeptide [13] durch Einwirkung von Laugen — abgewiesen. Dieser Rückhalt erscheint nun nach unseren Versuchsbefunden unberechtigt und es muss vielmehr betont werden, dass sämtliche Eigenschaften der synthetischen α-D-Polyglutaminsäure, so auch eben ihre rasche Racemisierung in alkalischer Lösung, entschieden dafür sprechen, dass in der natürlichen D-Polyglutaminsäure nicht α-, sondern γ-Glutamylbindungen vorherrschen, wie dies aus den Ergebnissen ihres Abbaues bereits gefolgert wurde [1]. Diese Auffassung ist umsomehr berechtigt, da das Molgewicht der synthetischen α-D-Polyglutaminsäure den Molgewichten jener serologisch hochaktiven D-Polyglutaminsäuren nahe steht, welche von *Ivánovics* und *Bruckner* [2] aus dem Nährboden entsprechender *B. subtilis* Stämme, weiterhin von *Hanby* und *Rydon* aus der Milzbrandbazillen-Kapsel isoliert worden sind. Diese Präparate verhältnismässig niedrigeren Molgewichtes sollten aber, nach *Hanby* und *Rydon* [3], schon keine γ-Glutamylbindungen enthalten, sondern ausschliesslich nur α-Glutamylbindungen. Demgemäss müsste das synthetische Produkt genau dieselben charakteristischen Eigenschaften aufweisen wie native D-Polyglutaminsäuren fast gleichen Molgewichtes, was aber — wie oben bereits erörtert wurde — eben nicht der Fall ist.

Vollständigkeitshalber haben wir das Hydrazid der α-D-Polyglutaminsäure dem Curtius-schen Abbau und dann einer Säurehydrolyse unterworfen; der gleiche Abbau wurde beim α-L-Polyglutaminsäure-polyhydrazid schon früher durchgeführt [8]. Im Hydrolysat liess sich erwartungsgemäss (**III** → **IV** → **V**) $\alpha \cdot \gamma$-Diaminobuttersäure nachweisen, jedoch keine β-Formylpropionsäure, wie dies beim analogen Abbau der nativen D-Polyglutaminsäure der Fall war [1a, 1b].

Beschreibung der Versuche

D-Glutaminsäure

200 g N-Acetyl-DL-glutaminsäure wurden nach dem für N-Chloracetyl-DL-glutaminsäure bereits beschriebenen Verfahren [14] auf enzymatischem Wege der partiellen Desacetylierung unterworfen, dann die N-Acetyl-D-glutaminsäure abgetrennt, und schliesslich durch ein stündiges Kochen mit 20 prozent. Salzsäure zu D-Glutaminsäure-hydrochlorid (25 g) verseift. Schmp. der freien Säure 202°—204° u. Zers.; $[\alpha]^{20}$—30,0 (Wasser + aequiv. Salzsäure, c = 2,942), übereinstimmend mit der Literaturangabe [15].

D-Glutaminsäure-γ-methylester

Die partielle Veresterung der D-Glutaminsäure erfolgte nach der a. a. O. [8] für die L-Glutaminsäure angegebenen Art. Es wurden 13,5 g D-Glutaminsäure-hydrochlorid je Ansatz verestert. Zwei Ansätze, vereinigt verarbeitet, ergeben 21 g (72,2%) analysenreines D-Glutaminsäure-γ-methylester-hydrochlorid vom Schmp. 154°.

$C_6H_{12}O_4NCl$ (197,62)	Ber.	C 36,46	H 6,12
	Gef.	C 36,21	H 6,47

Methylester des D-4-(β-Carboxyaethyl)-oxazolidin-2,5-dions (I; R = CH_3)

Die Darstellung richtete sich an die bereits beschriebene Darstellungsart der L-Antipode [8]. Aus 19 g D-Glutaminsäure-γ-methylester-hydrochlorid (suspendiert in 150 ml wasserfreiem Dioxan) wurden nach der Einwirkung von Phosgen und üblicher Verarbeitung des Reaktionsgemisches 11 g eines kristallinen Rohproduktes gewonnen, das dreimal aus Chloroform-Petrolaether unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluss umgelöst wurde. Ausbeute an analysenreinem Produkt 9 g (50,1%). Farblose Kristalle vom Schmp. 99°, übereinstimmend mit dem Schmp. der L-Antipode [4, 8].

α-D-Polyglutaminsäure-polymethylester (II; R = CH_3).

9 g des analysenreinen obigen Produktes wurden in 100 ml wasserfreiem Dioxan gelöst, die Lösung mit 0,2 ml mit trockenem Ammoniakgas bei Raumtemperatur gesättigten Dioxan versetzt und 48 Stunden lang stehen gelassen. Nach dem Dekantieren der überstehenden Flüssigkeit wurde die Ausscheidung im Zentrifugenrohr mit heissem Wasser wiederholt gewaschen, dann im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Weisses Pulver, 7,5 g. Zur Analyse wurde eine fein zerriebene Probe in der Pistole über Phosphorpentoxyd bei 100° noch einige Stunden getrocknet.

$[C_6H_9O_3N]n$	$[143,14]n$	Ber.	CH_3O 21,68	N 9,78
		Gef.	CH_3O 20,4	N 9,71

α-D-Polyglutaminsäure-polyhydrazid (III)

7,3 g des oben gewonnenen Polyesters wurden fein zerrieben, dann mit 24 ml 96 prozent Hydrazin 2 Stunden am Wasserbad erwärmt. Nach 24 Stunden wurde das gallertartig erstarrte Reaktionsgemisch bei Unterdruck eingedampft und der zerriebene fast farblose Rückstand im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt. Ausbeute 7,0 g. Zur Analyse wurde eine fein zerriebene Probe in der Pistole über Phosphorpentoxyd bei 100° noch 8 Stunden lang getrocknet.

$[C_5H_9O_2N_3]n$	$[155,25]n$	Ber.	N 29,35	CH_3O 0,0
		Gef.	N 28,2	CH_3O 0,43

Der gefundene Methoxylgehalt zeigt an, dass die Umsetzung des Polyesters nicht vollständig verlaufen ist. Dies liess sich auch bei wiederholter Behandlung mit Hydrazin nicht verwirklichen.

α-L-Polyglutaminsäure-polyhydrazid (III)

Die Darstellung des L-Polyhydrazids wurde a. a. O. [8] beschrieben. Zur Bereitung der α-L-Polyglutaminsäure (s. unten) wurde ein Präparat herangezogen, dessen Gesamtstickstoff 26,8%, Methoxylgehalt 0,6% betrug.

α-L-Polyglutaminsäure (II; R = H)

Eine Lösung von 1,5 g obigen L-Polyhydrazids in 25 ml 7N-Salzsäure wurde 30 Min. in ein 85°iges Wasserbad getaucht, dann das stark trüb gewordene Reaktionsgemisch 12 Stunden im Eisschrank aufbewahrt. Die abgeschleuderte, mit Wasser gründlich ausgewaschene und danach getrocknete Polyglutaminsäure (0,8 g) ist noch nicht ganz einwandfrei. Ihre Analyse liess darauf schliessen, dass etwa 1—2% der Carboxylgruppen nicht freigesetzt sind. Zur Dar-

stellung eines analysenreinen Produktes wurde die fein zerriebene Substanz mit 30 ml ganz gelinde siedender 6N-Salzsäure unter häufigem Umschütteln noch 1 Stunde behandelt, dann in der Zentrifuge abgesondert, mit Wasser bis zum Verschwinden der Chloridreaktion wiederholt gewaschen, nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator fein zerrieben und schliesslich in der Pistole (0,1 mm; P_2O_5) bei 110° bis zur Gewichtkonstanz getrocknet. Fast farbloses Pulver, in Wasser nur sehr spärlich, in verdünnten Laugen vollkommen löslich. Die alkalische Lösung zeigt eine starke Biuretreaktion. Die Substanz ist methoxylfrei. $[\alpha]_D^{20}$—63,3 (Natronlauge, überschüssige Alkalität 1 N, c = 5,0)

$[C_5H_7O_3N]\infty$ [129,11]∞	Ber.	C 46,51	H 5,46	N 10,85	Amino-N 0,0	Aequ. Z.	129,1
$[C_5H_7O_3N]_{42} \cdot H_2O$(5390)	Ber.	C 46,36	H 5,48	N 10,81	Amino-N 0,26	Aequ. Z.	126,5
	Gef.	C 46,7	H 5,60	N 11,0	Amino-N 0,26	Aequ. Z.	128,1

Kontrolle der optischen Reinheit: 0,2582 g der α-L-Polyglutaminsäure wurden mit 10 ml 44 prozent. Bromwasserstoffsäure 6 Stunden rückfliessend gekocht, wobei schon binnen 30 Min. vollständige Lösung erfolgte. Es wurde bei Unterdruck zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 5 ml Wasser aufgenommen, die Lösung abermals zur Trockne eingedampft und schliesslich aus dem Rückstand im 10 ml-Messkolben eine wässerige Lösung bereitet. [α^{25} + 0,87°, im 1 dm Rohr.] Dass die Hydrolyse vollständig war, ist dadurch bewiesen, dass der Gehalt der Lösung an Gesamtstickstoff und an Aminostickstoff praktisch gleich war (Kjeldahl: 2,85 mg, van Slyke: 2,86 mg pro ml; ber. 2,80). Eine — mit der beim obigen Versuch eingewogenen α-L-Polyglutaminsäure äquivalente — Menge reinster L-Glutaminsäure (0,2942 g) wurde derselben Behandlung mit 44 prozent. Bromwasserstoffsäure unterworfen und dann — wie oben — zur Drehungsmessung vorbereitet [α^{25} + 0,89°, im 1 dm Rohr]. — 0,2942 g reinster L-Glutaminsäure wurden im 10 ml-Messkolben mit der äquiv. Menge 44 prozent. Bromwasserstoffsäure versetzt, dann der Kolben bis zur Marke mit Wasser angefüllt [α^{25} + 0,88°, im 1 dm Rohr].

Abfall des Drehungsvermögens in alkalischer Lösung: 1,25 g α-L-Polyglutaminsäure wurden im 25 ml Messkolben in der äquivalenten Menge (4,3 ml) 2N-Natronlauge gelöst, die Lösung mit 12,5 ml 2N-Natronlauge vermischt und schliesslich mit Wasser auf 25 ml ergänzt. Die Ablesungen wurden bei Raumtemperatur (20° ±2°) im 2 dm Rohr vorgenommen. Die Versuchsdaten sind in der Fig. graphisch dargestellt. (Zweckmässigkeitshalber wurden an der Ordinate die Logarithmen der halben Drehungswerte aufgetragen.)

α-D-Polyglutaminsäure (II; R = H)

Eine Lösung von 4 g des D-Polyhydrazids in 48 ml 7N-Salzsäure wurde derselben Behandlung unterworfen wie dies bei der Darstellung der α-L-Polyglutaminsäure geschah. Das erhaltene Produkt (2 g) zeigt — ausser der Drehungsrichtung — dieselben Eigenschaften wie seine L-Antipode. Auch scheint der Polymerisationsgrad nur unwesentlich abzuweichen. $[\alpha]_D^{20}$ + 64,7 (Natronlauge, überschüssige Alkalität 1N, c = 4,5.)

$[C_5H_7O_3N]\infty$ [129,11]∞	Ber.	C 46,51	H 5,46	N 10,85	Amino-N 0,0	Aequ. Z.	129,1
	Gef.	C 45,7	H 5,8	N 11,06	Amino-N 0,5; 0,3	Aequ. Z.	131,8; 124,0

Die Kontrolle der optischen Reinheit erfolgte auf der bei der L-Antipode beschriebenen Art. — *Abfall des Drehungsvermögens in alkalischer Lösung:* 0,45 g α-D-Polyglutaminsäure + 6,76 ml 2N-Natronlauge, ergänzt mit Wasser auf 10 ml; (Alkalität 1 N). Die Ablesungen wurden bei Raumtemperatur (20° ± 2°) im 1 dm Rohr vorgenommen. Die Versuchsdaten sind in der Fig. graphisch dargestellt.

Abbau des α-D-Poliglutaminsäure-polyhydrazids zu α·γ-Diaminobuttersäure (III → IV → V).

300 mg des D-Polyhydrazids wurden in 8,6 ml 0,5 N-Salzsäure gelöst und die mit Eis gekühlte Lösung binnen 10 Min. unter stetigem Schütteln mit 6,5 ml 1,96 prozent. Natriumnitrit-Lösung tropfenweise versetzt. Nach Hinzufügen von 30 ml konz. Salzsäure und kurzem Erwärmen ging der klebrige Niederschlag unter Aufschäumen in Lösung. Die Lösung wurde 2 Stunden rückfliessend gekocht, dann bei Unterdruck eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und abermals eingedampft. Der Rückstand wurde in 6 ml Wasser gelöst und je 2 ml der Lösung auf die Anwesenheit von β-Formylpropionsäure, bzw. α · γ-Diaminobuttersäure in folgender Weise untersucht:

a) Die Lösung wurde eingedampft, der Rückstand in einigen Tropfen einer frisch bereiteten gesättigten Lösung von p-Nitrophenylhydrazin in N-Salzsäure gelöst. Die Bildung des p-Nitrophenylhydrazons der β-Formylpropionsäure konnte nicht beobachtet werden. — *b)* Die Lösung wurde mit 1 ml einer gesättigten, wässerigen Pikrinsäure-Lösung versetzt. Man erhielt 10 mg α · γ-Diaminobuttersäure-dipikrat, das der Literaturangabe entsprechend bei 188—189° schmolz und mit einem authentischen Präparat keine Depression zeigte. — *c)* Die Lösung wurde mit 1 ml einer kalt gesättigten, wässrigen Flaviansäure-Lösung versetzt, das sofort ausgeschiedene kristalline Diflavianat der α·γ-Diaminobuttersäure am Filter in Anteilen mit 2 ml 20 prozent. Schwefelsäure, dann mit 4 ml Methanol gewaschen. (Ausbeute: 20 mg.) Die Mutterlauge der Kristallisation wurde bis auf 1 ml eingeengt, dann mit einer Lösung von 1 g Phosphorwolframsäure in 1 ml Wasser versetzt, der filtrierte Niederschlag mit Wasser gewaschen und schliesslich mit 5 ml einer kalt gesättigten Barithydrat-Lösung aufgekocht. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlages wurde das Filtrat mit der zur Abscheidung der Barium-Ionen eben nötigen Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt, das Filtrat zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit 1 ml einer gesättigten, wässrigen Flaviansäure-Lösung versetzt und die ausgeschiedenen Kristalle üblicher Art gewaschen (13 mg). Gesamtausbeute an α·γ-Diaminobuttersäure-diflavianat 33 mg, Schmp. 230—235°, nach einmaligem Umlösen aus einigen Tropfen Wasser 238—240°, übereinstimmend mit der Literaturangabe. Eine Mischprobe mit einem authentischen Präparat zeigte keine Schmelzpunkterniedrigung.

*

Wir danken auch an dieser Stelle den Herren *M. Kajtár* und *A. Kótai* für ihre geschickte Hilfe bei der experimentellen Arbeit.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Synthese optisch reiner und zugleich konstitutionell einwandfreier α-Polyglutaminsäure (II; R = H) der L-, bzw. D-Reihe konnte bisher nicht verwirklicht werden[4, 5, 6]-obzwar die D-Antipode in bezug auf die Strukturfrage der natürlichen D-Polyglutaminsäure[2, 3, 10] von besonderem Interesse ist. Es wurde gefunden, dass sich der leicht zugängliche, optisch reine Methylester der α-Polyglutaminsäure (II; R = CH_3) der L- bzw. der D-Reihe in das säurelösliche Polyhydrazid (III) überführen lässt, dessen Hydrazidgruppen schon bei kurzem und mässigem Erwärmen mit 7N-Salzsäure hydrolytisch vollständig abgespaltet werden können. Die synthetische α-D-Polyglutaminsäure, wie auch ihre L-Antipode, weist in ihren charakteristischen Eigenschaften (spärliche Wasserlöslichkeit, positive Biuretreaktion, Racemisierung in alkalischer Lösung bei Raumtemperatur, Abbaubarkeit ihres Polyhydrazids zu α·γ-Diaminobuttersäure) einen krassen Unterschied gegenüber der natürlichen D-Polyglutaminsäure auf. Dies spricht entschieden dafür, dass in der natürlichen D-Polyglutaminsäure nicht α-, sondern γ-Glutamylbindungen vorherrschen, wie dies aus den Ergebnissen ihres Abbaues bereits gefolgert wurde[1].

LITERATUR

1. *a) J. Kovács* und *V. Bruckner:* Research, **5**, 194 (1952); *b) J. Kovács* und *V. Bruckner:* J. Chem. Soc., **1952**, 4255; *c) V. Bruckner, J. Kovács* und *H. Nagy:* J. Chem. Soc., **1953**, 148; *d) V. Bruckner, J. Kovács, K. Kovács* und *H. Nagy:* Experientia, **9**, 63 (1953).

2. *G. Ivánovics* und *V. Bruckner :* Naturwiss. **25,** 250 (1937); Z. Immunforsch., **90,** 304 (1937); **91,** 175 (1938).
3. *W. E. Hanby* und *H. N. Rydon :* Biochem. J., **40,** 297 (1946).
4. *W. E. Hanby, S. G. Waley* und *J. Watson :* J. Chem. Soc., **1950,** 3239.
5. *D. Coleman :* J. Chem. Soc., **1950,** 3222.
6. *M. Green* und *M. A. Stahmann :* J. Biol. Chem., **197,** 771 (1952).
7. *A. C. Farthing :* J. Chem. Soc., **1950,** 3213.
8. *J. Kovács, V. Bruckner* und *K. Kovács :* J. Chem. Soc., **1953,** 145.
9. *S. Akabori, K. Ohno* und *K. Narita :* Bull. Chem. Soc. Japan, **25,** 214 (1952), vgl. hierzu *K. Schlögl :* Österr. Chem. Ztg., **54,** 8 (1953).
10. *M. Bovarnick :* J. Biol. Chem. **145,** 415 (1942).
11. *H. N. Rydon :* Biochemical Society Symposia No. **1,** S. 42 (Cambridge, 1948).
12. *H. D. Dakin :* J. Biol. Chem., **13,** 357 (1912); *H. D. Dakin*land *H. W. Dudley :* J. Biol. Chem., **15,** 263 (1913); *Gy. Gróh* und *J. Nyilasi :* Magyar Kém. Fouyóirat, **56,** 400 (1950) Acta Chim. Hung., **1,** 1 (1951); *J. Nyilasi* und *Z. Kováts :* Acta Chim. Hung., **2,** 147 (1952).
13. *P. A. Levene* und *L. W. Bass :* J. Biol. Chem., **82,** 171 (1929); *P. A. Levene, L. W. Bass* und *R. E. Steiger :* J. Biol. Chem., **82,** 167 (1929); *P. A. Levene, R. E. Steiger* und *R. E. Marker :* J. Biol. Chem., **93,** 605 (1931); *M. Bovarnick* und *H. T. Clarke :* J. Am. Chem. Soc., **60,** 2426 (1938).
14. *V. E. Price, J. B. Gilbert* und *J. P. Greenstein :* J. Biol. Chem., **179,** 1171 (1949).
15. *V. Bruckner* und *G. Ivánovics :* Z. physiol. Chem., **247,** 281 (1937).

СИНТЕЗ L- И D-МОДИФИКАЦИЙ ОПТИЧЕСКИ ЧИСТОЙ α-ПОЛИГЛЮТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

В. Брукнер, Й. Ковач и К. Ковач
(Институт Органической Химии Университета им. Л. Этвеша, Будапешт)

Поступило: 26. марта 1953

Р е з ю м е

Синтез модификации L и D оптически чистой и одновременно структурально безупречной α-полиглютаминовой кислоты (II; R = H) до сих пор не был осуществим, хотя глубокое знание антипода D с точки зрения выяснения вопросов структуры естественной D-полиглютаминовой кислоты (2, 3, 10) представляется весьма существенным. Синтез удалось осуществить следующим путем: полученный в оптически чистом виде и принадлежащий к ряду L или D полиметиловый эфир α-полиглютаминовой кислоты (II; R = CH_3) может быть превращен в полигидразид (III); гидразидные радикалы этого кислоторастворимого продукта при коротком и слабом нагревании с 7 н. соляной кислотой гидролитически отщепляются. Самые характерные качества синтетической α-D-полиглютаминовой кислоты и ее L-антипода (плохая растворимость в воде, положительная биуретовая реакция, рацемизация в слабом щелочном растворе при комнатной температуре, разложение ее полигидразида в α-γ-диамино-масляную кислоту) резко отличаются от качеств естественной D-полиглютаминовой кислоты. Этот факт еще более подтверждает правильность заключения (1), сделанного на основании результатов разложения естественной D-полиглютаминовой кислоты, согласно которому в этом естественном полипептиде господствующей является система гамма-глютамиловой связи, а не альфа-глютамиловая связь.

SYNTHESIS OF OPTICALLY PURE α-POLYGLUTAMIC ACIDS OF THE L- AND OF THE D-SERIES

Contribution to the detection of the structure of the natural D-polyglutamic acid

V. BRUCKNER, J. KOVÁCS and K. KOVÁCS

(Institute of Organic Chemistry, L. Eötvös University, Budapest)

Received March 26, 1953

SUMMARY

Attempts to synthesize optically pure and at the same time structurally unobjectionable α-polyglutamic acids (**II**; R = H) of the L- and D-series, respectively, failed up to this time [4, 5, 6] although special importance is attributed to the D-antipode in connection with the problem of structure of the natural D-polyglutamic acid [2, 3, 10]. The authors established that the readily available optically pure methylester of α-polyglutamic acid (**II** ; R = CH_3) of the L- and D-series, respectively, can easily be converted into the polyhydrazide (**III**) soluble in acids. The hydrazide groups of the latter can completely be cleaved by hydrolysis carried out by a short and moderate heating with 7,0 *N* hydrochloric acid. Both the synthetical α-D-polyglutamic acid and its L-antipode show characteristic properties (poor solubility in water, positive biuret test, racemisation of their alkaline solution at room temperature, possibility of degradation of their polyhydrazide into α-γ-diaminobutyric acid) quite opposite to those of the natural D-polyglutamic acid. This definitely corroborates that instead of α-glutamyl bonds γ-bonds predominate in natural D-polyglutamic acid as has already been derived from experimental results obtained at their degradation [1].

Prof. Dr. Viktor *Bruckner*, Budapest, VIII., Múzeum-krt. 4/b.
Dr. József *Kovács*, Budapest, VIII., Múzeum-krt. 4/b.
Dr. Kálmán *Kovács*, Budapest, VIII., Múzeum-krt. 4/b.

ADDITION OF THIOL COMPOUNDS TO THE DOUBLE BOND

II.[1] ADDITION OF HYDROGEN SULPHIDE TO AZLACTONES

Z. FÖLDI

(Author's Laboratory, Budapest, and Research Laboratory of the Pharmaceutical Works Chinoin, Budapest)

Received April 1, 1953

The present work had been completed and submitted for publication to the Journal of the Chemical Society in 1947 but it was withheld because the monograph »The Chemistry of Penicillin« [6] was then being printed. Meanwhile, in 1949, this paper had been presented at a meeting held in Szeged by the Hungarian Chemical Society. The present treatise deals only with matter not described or insufficiently covered in the said monograph.

The investigations have been directed to study the action of hydrogen sulphide on azlactones. As a representative of this type of compounds the 2-phenyl-4-isopropylidene-oxazolone-(5) I has been chosen. I was first described by *Ramage* and *Simonsen* [2] and prepared by condensation of hippuric acid with acetone. Two groups of investigators, *K. Savard* et al. [3] and *R. Neher* et al. [4], studying the addition of benzyl mercaptan to I, also prepared I according to *Ramage* and *Simonsen*. The monograph [6] (p. 783) follows — with certain modifications — the same route.

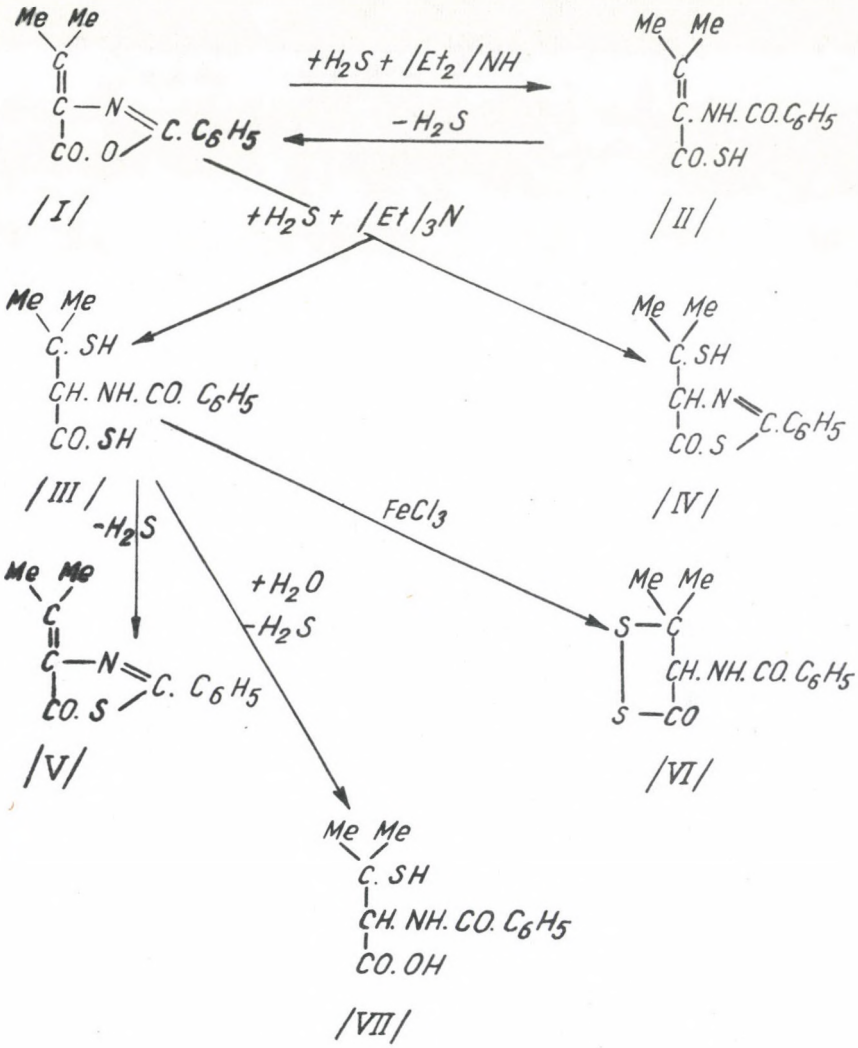
To prepare I by the action of acetic anhydride either on N-benzoyl-β,β-dimethylserine or on its methylether, a method has been adapted used by *H. E. Carter* and *C. M. Stevens* [5] for the preparation of analogous azlactones. Benzoylation of dimethylserine methylether and azlactonisation of the crude benzoyl product gave I in an overall yield of 86 per cent.*

Action of a hydrogen sulphide atmosphere, under anhydrous conditions, on a benzene solution of I in the presence of substanstial amounts of *triethylamine* results in the uptake of two molecules of hydrogen sulphide, yielding β-thiol-α-benzoylamino-isovaleric thiolacid (**III**) as the main product and 4-(α-mercapto-isopropyl)-2-phenyl-thiazolone-(5) (**IV**) as a by-product.

By effecting the action of hydrogen sulphide on azlactone I under the same conditions but using *diethylamine* instead of triethylamine, only *one* molecule of hydrogen sulphide takes part in the reaction; α-benzoylamino-dimethyl-acrylic thiolacid (II) is obtained in good yield. The moderately soluble diethylamine salt of this acid separates in the form of fine needles almost instan-

* See further: *Z. Földi:* Hung. Pat. No. 139711, filed in 1947.

taneously on the action of hydrogen sulphide. The free thiolacid can be obtained from this isolated diethylamine salt as monohydrate, appearing in fine sandy crystals. This experiment is interesting in many respects for it helps to elucidate



the mechanism of the reaction between hydrogen sulphide and azlactones containing a seminuclear double bond. First, it shows that the uptake of the first molecule of hydrogen sulphide is instantaneous and results in splitting the ring. If the thiolacid thus formed is eliminated from the reaction mixture in the form of an insoluble salt, the uptake of a second molecule of hydrogen sulphide is

prevented. It shows, further, that the second molecule of hydrogen sulphide adds more slowly to the olefinic double bond of the thiolacid. It is known that neither β,β-dimethyl-acrylic acid (see [1]) nor α-benzoylamino-β,β-dimethyl-acrylic acid (see monograph [6] p. 464) are able to combine with hydrogen sulphide, even though identical or quite similar experimental conditions were used. A more pronounced electron displacement — brought about by the presence of the CO·SH group — is thus necessary to induce addition of the hydrogen sulphide or, more correctly, of the sulphohydryl ion to the olefinic double bond.

Addition of hydrogen sulphide, in the form of an alcoholic solution of sodium sulphohydrate, on azlactone **I** takes place essentially in the same way as described above when using triethylamine in benzene solution. Owing to the easy solubility in alcohol of the sodium salt of the primarily formed thiolacid **II**, there is nothing to prevent the uptake of a further molecule of hydrogen sulphide. Compounds **IV** and **VI** could be isolated from the reaction mixture, both are secondary derivatives of **III** which formed as an intermediate. (Applying experimental conditions almost identical to those described in this paper, British Drug Houses' investigators also obtained thiolacid **III** and several by-products unidentified by them (see monograph [6] p. 464).

Further experiments furnished evidence for the structure of compounds **II** and **III**.

II is a strong organic acid. This fact — and the presence of a labile, readily cleaving SH group indicated by numerous heavy metal salts — leaves no doubt concerning the position of this SH group which certainly is within a CO·SH group. Under mild experimental conditions, *e. g.* when allowing a neutralised aqueous solution to stand for several days, or when heating with acetic anhydride, **II** is reconverted into azlactone **I** with elimination of *hydrogen sulphide*.

III is also a strong organic acid with a readily cleaving SH group as indicated by various heavy metal salts and by the fact that on boiling the aqueous-alcoholic solution of **III** hydrogen sulphide is splitted off and N-benzoyl-penicillamine (**VII**) is formed. On heating with acetic anhydride **III** cyclizes into a thiazolone ring under elimination of *water*, and simultaneously hydrogen sulphide is splitted off under the formation of the seminuclear unsaturated thiazolone **V**. The action of mild oxidizing agents (as air or ferric chloride) on **III** leads to the formation of an *intramolecular disulphide bridge* and yield a *1,2-dithiolane* ring (compound **VI**) so far unknown in the field of amino acids. **VI** can de distilled without substantial decomposition at a pressure of 10^{-3} mm Hg and an airbath temperature between 110 and 140°.

The behaviour of azlactone **I** was subsequently studied under conditions of hydrolysis. In a dilute alcoholic solution, under the effect of an equimolecular amount of 0,1 *N* sodium hydroxide, and on standing for several days at room temperature, azlactone **I** yields fine, slender, colourless needles of a

neutral compound, probably ethyl α-benzoylamino-β,β-dimethyl-acrylate, m.p. 112—113°. Azlactone **I**, when dissolved in ethanol and heated for some minutes with an equimolecular amount of 1,0 *N* sodium hydroxide, gives on acidification α-benzoylamino-β,β-dimethyl-acrylic acid in good yields.

Bacteriostatic properties. Among the mercapto products described above, compound **III** showed in fresh solutions (1 : 1000 to 1 : 10 000) marked inhibiting effect on *Staphylococcus aureus* when assayed on agar plates in the Florey test. **IV** was found to be less active, while the disulphide **VI** proved nearly inactive.

Experimental

(All melting points are uncorrected)

N-Benzoyl-d,l-β,β-dimethyl-serine methyl ether. Dimethylserine methyl ether* (2,94 g) in 20 ml of 1,0 *N* sodium hydroxide, treated with 5,6 g of benzoyl chloride and 24 ml. of 2,5 *N* sodium hydroxide by the usual Schotten-Baumann method, yielded 3,3 g of the benzoyl compound in the form of fine, feltlike needles, m.p. 104—106° (recrystallised twice from ethyl chloride).

$C_{13}H_{17}O_4N$	Calculated :	C 62,1 ; H 6,8% ; equiv. 251
	Found :	C 62,3 ; H 6,9% ; equiv. 251 (by titration).

N-Benzoyl-d, l-β, β-dimethyl-serine. With the use of the technique given by *Emil Fischer* for benzoyl alanine[8], 1,33 g of dimethyl serine in 15 ml of water was treated with 6 g of sodium hydrogen carbonate and 3,5 ml of benzoyl chloride. Yield : 1,6 g of the benzoyl compound in white, fine crystals, m.p. 144—146°.

$C_{12}H_{15}O_4N$	Calculated :	C 60,6 ; H 6,3% ; equiv. 237,1
	Found :	C 60,8 ; H 6,5% ; equiv. 232,0 (by titration)

2-*Phenyl*-4-*isopropylidene-oxazolone*-(5) **I**

a) Benzoyl-dimethylserine (0,47 g) was heated with acetic anhydride (1 ml) for 20 minutes on the water bath. On standing overnight, the oxazolone crystallised in fine, pale, yellow needles, m. p. 103—104°. Yield : 0,26 g.

$C_{12}H_{11}O_2N$	Calculated :	C 71,6 ; H 5,5%
	Found :	C 72,4 ; H 5,6%

b) Benzoyl-dimethylserine methyl ether (2,51 g) was heated with 5 ml of acetic anhydride. Volatile substances were removed under reduced pressure and the product recrystallised from aqueous methanol. Yield : 1,8 g of pure oxazolone (90 per cent), m. p. 100—101°.

c) Dimethyl-serine methyl ether (14,7 g) was benzoylated and the crude product subjected to azlactonisation. Yield : 17,2 g of pure oxazolone (86 per cent).

α-Benzoylamino-β,β-dimethyl-acrylic thiolacid **II**

The solution of 2,01 g of azlactone **I** in 10 ml of dry benzene was mixed with 2 ml of diethylamine, allowed to stand in a dry hydrogen sulphide atmosphere and shaken occasionally. Fine needles began almost immediately to separate. The liquid became a thick pulp in about an hour.

* The melting point of this starting substance is between 290 and 300° (accompanied by a nearly complete gasification), in contradiction to m.p. 250—260° recorded erroneously in the literature [7].

After standing overnight in the same atmosphere the increase of weight was 0,30 g. The crystals were isolated by centrifuging and decomposed with icecold 1,0 *N* hydrochloric acid (10 ml). A white thick paste separated which on addition of ether converted into fine sandy crystals. After filtering, washing with water and ether, and drying over sulphuric acid at room temperature under reduced pressure (0,1 mm Hg), 1,69 g of the product was obtained. M. p. 104—106° with a slow gas development. In about a week the m. p. sank to 103—104° and after a fortnight to 95—96°. When determining the equivalent weight, the fresh preparation showed the presence of one molecule of water of crystallisation.

$C_{12}H_{13}O_2NS \cdot H_2O$	Calculated :	equiv. 253
	Found :	equiv. 254, 253

For further analysis the substance was kept for two days over phosphorus pentoxide.

$C_{12}H_{13}O_2NS$	Calculated :	C 61,2 ;	H 5,6 ;	S 13,6 ;	N 6,0%
	Found :	C 61,3 ;	H 5,7 ;	S 13,5 ;	N 6,4%
		61,5	5,9	14,0	6,3
		61,8	5,9	13,7	

This compound is soluble in a solution of sodium hydrogen carbonate, in ethanol and in ethyl acetate. Its alcoholic solution gives a white precipitate with aqueous mercuric chloride or lead acetate. The precipitate with lead acetate turns black gradually when boiled. Silver nitrate solution gives instantaneously a black precipitate while copper sulphate yields an ochre yellow precipitate which turns black when boiled. When ferric chloride solution is given to the alcoholic solution, a transitional reddish-brownish violet colour appears.

Reconversion of thiolacid **II** *into azlactone* **I**

a) Thiolacid **II** (0,44 g) was heated with acetic anhydride (0,9 ml) for 15 minutes in a steam-cone, then the yellowish liquid evaporated to dryness under reduced pressure. After trituration with ether the crystalline residue was collected. Yield : 0,23 g. White, crystalline powder, m. p. 98—100° (no depression observed on admixture of azlactone **I**).

b) Neutral aqueous-alcoholic solutions of **II** (obtained at the estimation of the acid equivalent) turned alkaline within several days and showed abundant deposits of fine slender microscopic needles, m. p. 98—99° (no depression observed on admixture of azlactone **I**).

α-Benzoylamino-β-mercapto-isovaleric thiolacid **III**

The solution of 2,01 g of oxazolone **I** in 11 ml of dry benzene was mixed with 0,77 g of dry triethylamine, kept in a hydrogen sulphide atmosphere and shaken occasionally. After the elapse of two hours when the absorption slowed down, more triethylamine was added (0,67 ml), the mixture kept for 24 hours in a hydrogen sulphide atmosphere, the pale yellow liquid washed with 1,0 *N* hydrochloric acid (12 ml) and water, then extracted with 0,65 *N* sodium hydrogen carbonate (20 ml). On acidification with hydrochloric acid this extract yielded a white sticky mass which soon turned to a fine white crystalline powder. This was collected, washed with water and dried at room temperature under reduced pressure (0,1 mm). Yield : 1,83 g, m. p. 84—86°.

$C_{12}H_{15}O_2NS_2$	Calculated :	equiv. 269 ;	C 53,5 ;	H 5,6 ;	N 5,2 ;	S 23,8%
	Found :	equiv. 261 ;	C 53,1 ;	H 6,0 ;	N 5,6 ;	S 23,7%
		256	54,3	5,8	5,4	24,8
			54,1	5,8		24,2

The benzene solution extracted with sodium hydrogen carbonate was extracted with 0,5 *N* sodium hydroxide (10 ml). When the obtained yellow aqueous layer was acidified with hydrochloric acid, a gumlike mass appeared which soon crystallised. The crystals were collected, washed with water and dried at room temperature under reduced pressure (0,1 mm).

Yield : 0,39 g of 2-phenyl-4-(α-mercapto-isopropyl)-thiazolone-(5) **IV**, m. p. 116—118°. When recrystallised from aqueous acetone, apparently monocline stout microprisms, have been observed.

$C_{12}H_{13}ONS_2$	Calculated :	C 57,3 ; H 5,2%
	Found :	C 57,7 ; H 4,8%

Conversion of thiolacid **III** *into 2-phenyl-4-isopropylidene-thiazolone-(5)* **V**

One g of **III** was heated with 2,5 ml of acetic anhydride on the water bath for 20—30 minutes, then evaporated to dryness under reduced pressure. Yield : 0,82 g of faintly pink coloured crystals. On recrystallisation from aqueous methanol 0,75 g of rhombohedric pink crystals, m. p. 100—101°, were obtained. On admixture of **I** (m, p. 99—101°) to **V** a marked depression (about 10°) was observed.

V is insoluble in sodium hydroxide.

$C_{12}H_{11}ONS$	Calculated :	C 66,4 ; H 5,1 ; S 14,7%
	Found :	C 65,6 ; H 5,7 ; S 14,5%

Action of ferric chloride on thiolacid **III**. *α-Keto-β-benzoylamino-γ,γ-dimethyl-trimethylene-disulphide* **VI**

The solution of 1 g of **III** in 30 ml of ethanol was mixed with 40 ml of water, then 50 ml of a 2% solution of ferric chloride added in small portions, under cooling with ice and shaking. On the addition of each portion of ferric chloride a transitional reddish-brownish violet colour appeared which disappeared at the beginning quickly and later on more and more slowly, while slender microscopic needles gradually separated. After allowing to stand for a while (possibly overnight) the crystals were collected. Yield : 0,9 g, m. p. about 109°. On recrystallisation from a mixture of 8 ml of hot methanol and 2 ml of water the intramolecular disulphide crystallised in spheric rosettes of fine needles. Yield : 0,5 g, m. p. 124—126°.

$C_{12}H_{13}O_2NS_2$	Calculated :	C 53,8 ; H 4,9 ; S 24,0%
	Found :	C 52,1 ; H 4,3 ; S 24,2%

Hydrolysing action on thiolacid **III**

N-Benzoyl-d,l-penicillamine. The solution of 1 g of **III** in aqueous ethanol was kept in gentlf boiling for about 1 hour and the remaining liquid extracted with ethyl acetate. When the ethyl acetate solution was evaporated to dryness and ether was added to the residue (0,87 g) , 0,24 g white sandy crystals of benzoyl-penicillamine **VII**, m. p. 148—150°, were obtained. With ferric chloride **VII** gives a blue colour.

$C_{12}H_{15}O_3NS$	Calculated :	S 12,7%
	Found :	S 12,6%

Action of sodium hydrosulphide on azlactone **I**. The solution of 0,7g of azlactonein 10 ml o alcoholic 1,0 *N* sodium hydrosulphide was allowed to stand for a day and the solution evaporated to dryness at room temperature under reduced pressure. On the addition of 4 ml of 2,5 *N* hydrochloric acid a gumlike precipitate appeared. This was taken up in ethyl acetate. The pale amorphous residue (0,81 g) of the evaporated ethyl acetate solution was for several days triturated at soom temperature with 2,2 ml of 4,0 *N* hydrochloric acid. Granular crystals gradually appearing were collected and recrystallised from aqueous acetone (apparently monocline stout needles). Yield : 0,4 g of **IV**, m. p. 117—118°. No depression of m. p. was observed on the admixture of a specimen of **IV**, this latter obtained by the addition of hydrogen sulphide to **I**. On allowing the mother liquors to stand, 0,2 *g* of **VI** separated, m. p. 125—128°.

Thanks are due to Mrs. *Hedvig Szekeres* for most of the C and H determinations, and to the staff of the Analytical Department of the Pharmaceutical Works Chinoin for various analyses.

SUMMARY

On studying the addition of hydrogen sulphide to azlactones it has been established that 2-phenyl-4-isopropylidene-oxazolone-(5) reacts in a benzene solution in the presence of diethylamine with solely *one molecule* of hydrogen sulphide to yield α-benzoylamino-β,β-dimethylacrylic thiolacid which acid precipitates in form of its moderately soluble diethylamine salt. In the presence of triethylamine, however, *two molecules* of hydrogen sulphide participate in the reaction and α-benzoylamino-β-mercapto-isovaleric thiolacid forms as the main product and 2-phenyl-4-(α-mercapto-isopropyl)-oxazolon-(5) as a by-product. These compounds are described in detail by various colour tests and conversions into various derivatives. Mild oxidation converts α-benzoylamino-β-mercapto-isovaleric thiolacid into an intramolecular disulphide: 1-keto-2-benzoylamino-3,3-dimethyl-trimethylene-disulphide, a representative of 1,2-dithiolane compounds unknown thus far in the field of amino acids.

LITERATURE

1. For Part I see *Z. Földi* and *J. Kollonitsch*: J. Chem. Soc. **1948,** 1683.
2. *Ramage* and *Simonsen*: J. Chem. Soc. **1935,** 534.
3. *Savard* et al.: Canad. J. Research **B. 24,** 28 (1946).
4. *Neher* et al.: Helv. Chim. Acta **29,** 1878 (1946).
5. *Stevens*: J. Biol. Chem. **133,** 111.
6. The Chemistry of Penicillin, 1949, p. 464.
7. Ber. **55,** 2789 (1922).
8. Ber. **32,** 2453 (1899).

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ТИОЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ К ДВОЙНЫМ СВЯЗЯМ, II. ПРИСОЕДИНЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА К АЗЛАКТОНАМ

З. Фёльди

(Частная лаборатория автора и завод »Хиноин«, Будапешт)

Поступило: 1. апреля 1953

Резюме

Изучая присоединение сероводорода к азлактонам, автор установил, что 2-фенил-4-изопропилиден-оксазолон (5) в бензольном растворе и в присутствии диэтиламина реагирует только с одной молекулой сероводорода, при чем образуется α-бензоиламино-β,β-диметил-тиооксоиловая кислота. Последняя в виде умеренно растворяющейся диэтиламинной соли выделяется из смеси. В присутствии триэтиламина 2-фенил-4-изопропилиден-оксазолон (5) реагирует с двумя молекулами сероводорода, при чем в качестве главного продукта образуется α-бензоил-амино-β-меркапто-тиоизовалериановая кислота, а в качестве побочного продукта 2-фенил-4-(α-меркапто-изопропил)-оксазолон (5). Приведена более детальная храктеристика вышеуказанных соединений при помощи различных цветных реакций и превращения в производные. α-бензоиламино-β-меркапто-тиоизовалериановую кислоту не жестким окислением превратил во внутримолекулярный дисульфид, в неизвестный до сих пор в области аминокислот представитель 1,2-дитиолановых соединений.

DIE ANLAGERUNG VON THIOLVERBINDUNGEN AN DOPPELBINDUNGEN

II. DIE ANLAGERUNG VON SCHWEFELWASSERSTOFF AN AZLACTONE

Z. FÖLDI

(Laboratorium des Verfassers, Budapest und Forschungslaboratorium der Pharm. Fabrik Chinoin, Budapest)

Eingegangen am 1. April 1953

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Untersuchung der Anlagerung von Schwefelwasserstoff an Azlactone wurde gefunden, dass 2-Phenyl-4-isopropyliden-oxazolon-(5) in benzolischer Lösung in Gegenwart von *Diäthylamin* nur mit *einem* Molekül Schwefelwasserstoff reagiert. Es entsteht α-Benzoylamino-β, β-dimethyl-acryl-thiolsäure, die als schlecht lösliches Diäthylaminsalz aus dem Gemisch ausfällt. Dagegen nehmen in Gegenwart von *Triäthylamin zwei* Moleküle Schwefelwasserstoff in der Reaktion teil, wodurch α-Benzoylamino-β-mercapto-thiolisovaleriansäure als Hauptprodukt und 2-Phenyl-4-(α-mercapto-isopropyl)-thiazolon-(5) als Nebenprodukt entstehen. Verschiedene Farbenreaktionen, sowie Umwandlungen in verschiedene Derivate werden ausführlich beschrieben. Die milde Oxydation der α-Benzoylamino-β-mercapto-thiolisovaleriansäure führte zu einem intramolekularen Disulfid, einem Repräsentanten der auf dem Gebiete der Aminosäuren bisher unbekannten 1,2-Dithiolanverbindungen.

Dr. Zoltán *Földi*, Budapest, II., Ábrányi Emil-u. 10.

ÜBER DEN EINFLUSS DER DIELEKTRISCHEN EIGENSCHAFTEN AUF DIE ENTWICKLUNG DER GELSTRUKTUREN

A. BUZÁGH und J. SZŐNYI

(Kolloidchemisches und kolloidtechnologisches Institut der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 7. April 1953

Unter den zahllosen Fragen auf dem Gebiete der Gelprobleme steht die grundsätzliche Frage betreffs der allgemeinen Gesetze der Strukturbildung, der Gestaltungsvorgänge von Gelen und gelartigen Gebilden an der Spitze. Obwohl in dieser Richtung systematische Untersuchungen bisher sehr spärlich ausgeführt worden sind, ist es nicht mehr zu bezweifeln, dass sich vom Solzustand ausgehend durch Koagulation oder durch Adsorption unter eindeutig definierten Bedingungen charakteristische und reproduzierbare Gelstrukturen erzeugen lassen. Eines der schönsten Beispiele in dieser Beziehung ist vielleicht das Verhalten der Kollagenlösungen, bzw. Kollagengele. Es ist insbesondere aus den Untersuchungen von *Nageotte* [1] und *Huzella* [2] bekannt, dass aus Kollagenlösungen, die aus Rattenschwanzsehnen, aus Kalbssehnen, sowie aus Schwimmblasen der Fische mit verdünnten Säuren dargestellt werden, durch Einwirkung von Elektrolyten unter bestimmten Bedingungen Gele mit faseriger Struktur, bzw. Fäden entstehen, die meistens auch im durchfallenden Licht, in jedem Falle im Dunkelfeld sichtbar sind. Mit dieser Erscheinung hat sich später *A. Buzágh* [3] befasst; er hat insbesondere die Einwirkung von Elektrolyten auf die Strukturbildung der Kollagengele untersucht.

Aus den Untersuchungen von *Buzágh* geht deutlich hervor, dass aus Kollagenlösungen durch Elektrolytflockung je nach den Bedingungen (Art des Koagulators, Konzentration, Temperatur) verschiedenartig strukturierte Gele, unter bestimmten Verhältnissen auch faserige Gele entstehen. Im Mittelpunkt dieser Untersuchungen stand eben die Frage der Bedingungen der Faserbildung. Es hat sich deutlich erwiesen, dass in der Faserbildung eine Art der orientierten Koagulation von anisodimensionalen Strukturelementen vorliegt, die weitgehend durch die Grösse der intermizellaren Kraftwirkungen geregelt wird. Es hat sich ferner herausgestellt, dass die Faserbildung nicht bei der grössten Koagulationswirkung, also nicht im isoelektrischen Zustand zu beobachten ist, sondern in einem Zustand, in dem die gestaltlich oder kraftfeldmässig anisodimensionalen Strukturelemente noch eine gewisse freie Orientationsfähigkeit besitzen. Die Faserbildung kann man somit als eine gebremste Koagulation auffassen, die zwischen den gewissermassen noch aufgelandenen Mizellen erfolgt.

Dafür spricht die Tatsache, dass die Faserbildung nur in einem bestimmten Intervall des elektrokinetischen Potentials auftritt, in dem zwischen den Teilchen noch eine gewisse Abstossungkraft wirkt, die die Orientierung der Teilchen und somit die Entwicklung eines charakteristisch strukturierten Gels ermöglicht.

Dies ist jedenfalls nur ein grobes Bild zur annähernden Erklärung der komplizierten Vorgänge der Strukturbildung. Bezüglich der Einzelheiten sind wir zur Zeit keineswegs im Klaren. Die bisher ausgeführten Untersuchungen lassen eine ganze Reihe von wichtigen Fragen ganz offen. So ist das geschilderte Bild ohne Hilfsannahme ungenügend zur Erklärung der Tatsache, dass die unter verschiedenen Bedingungen hervorgerufene Koagulation zur Entwicklung von verschiedenen, jedoch charakteristischen (spongoiden, faserigen oder porodinen) Gelstrukturen führt. Nicht weniger problematisch ist die Erscheinung, dass das Intervall des elektrokinetischen Potentials, in dem die Entwicklung faseriger Struktur zu beobachten ist, von der Art des Elektrolyten wesentlich abhängig ist. Die Betrachtung der durch die elektrische Aufladung bedingten Kraftwirkungen allein hat sich bereits bei den anfänglichen Untersuchungen für ungenügend erwiesen. Es müssen ausser diesen auch neuere Gesichtspunkte herangezogen werden, um den ganzen Vorgang der Strukturbildung wenigstens qualitativ erklären zu können. Man wird vor allem vermuten, dass auch hier, wie bei der Änderung der Solstabilität im allgemeinen, das Dispersionsmittel eine ebenso wichtige Rolle spielt, wie der disperse Anteil. Für die Solstabilität und somit für den Verlauf der Koagulation ist nicht die unmittelbare Wechselwirkung zwischen den Solteilchen sondern diejenige zwischen dem dispersen Anteil und dem Dispersionsmittel primärerweise massgebend. Dies ist das Grundprinzip der *Ostwald-Buzágh*-schen Kontinuitätstheorie der dispersen Systeme. Dementsprechend is es von vornherein zu erwarten, dass diese Beziehung auch für die Strukturbildung der Gele von massgebender Bedeutung sein kann, in dem Sinne nämlich, dass durch die physikalischen Eigenschaften des Dispersionsmittels, bzw. durch ihre Änderung vor allem die Kinetik der Anhäufung der Solteilchen beeinflusst wird. Der Ordnungsvorgang, als ein sekundärer Vorgang wird durch die Kraftwirkungen zwischen den angehäuften Strukturelementen geregelt. Dies ist im Grunde genommen das *Haber*-sche Prinzip [4], jedenfalls auf die submikroskopischen Teilchen erweitert und mit der Ergänzung, dass bei der Strukturbildung die Eigenschaften des Dispersionsmittels von massgebender Bedeutung sind.

Es liegt an der Hand, bei der Untersuchung der vorliegenden Frage vor allem die dielektrischen Eigenschaften des Dispersionsmittels in Betracht zu ziehen. Man findet dazu den Grund in den mannigfaltigen Untersuchungen, die sich auf den Einfluss der dielektrischen Eigenschaften auf die Löslichkeit, Quellungsfähigkeit der Gele und auf die Koagulation der Sole beziehen. Die äusserst grosse Reihe der Untersuchungen insbesondere von *Ostwald* und seinen

Mitarbeitern [5] sprechen eindeutig dafür, dass zwischen den dielektrischen Eigenschaften der organischen Lösungsmittel und ihrem Lösungsvermögen gegenüber verschiedenen Gelen — hauptsächlich Eukolloiden — ein ausgesprochener Parallelismus besteht. Allerdings ist hier nicht so sehr die Dielektrizitätskonstante als vielmehr die molekulare Polarisation von massgebender Bedeutung.

Es war somit naheliegend, die Modellversuche mit Kollagengelen in der Richtung weiter zu führen, inwiefern die Strukturbildung, insbesondere die Faserbildung durch Nichtelektrolyte, also durch verschiedene, mit Wasser mischbare organische Verbindungen beeinflusst wird.

Die zu diesen Untersuchungen angewandten Kollagenlösungen wurden aus mit Alkohol und Äther gewaschenen Fischblasen mit Essigsäure von 0,2 Mol/l Konzentration dargestellt. Die Lösungen wurden durch Glaswattefilter filtriert und bis zu einem konstanten Wert der Leitfähigkeit dialysiert. Die Konzentration der Lösungen betrug 0,36 g pro 100 ml.

Je 2 ml der auf diese Weise dargestellten Lösungen wurden mit zunehmenden Mengen der mit Wasser mischbaren organischen Flüssigkeiten versetzt und die Lösungen, bzw. die entstandenen Koagele wurden mikroskopisch untersucht. Zu den Untersuchungen wurden Verbindungen von möglichst verschiedener Dielektrizitätskonstante verwendet. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den Tabellen I/A und I/B zusammengestellt.

Die Bezeichnungen in den Tabellen haben folgende Bedeutung:

a : die Menge der betr. Flüssigkeit in ml, mit der 2 ml Kollagenlösung versetzt wurde,
DK : die Dielektrizitätskonstante der betr. Flüssigkeit.
$\sim$: keine Flockung,
$+$: schwache Faserbildung,
$++$: deutliche Faserbildung,
$+++$: sehr starke Faserbildung,
$++++$: grobe Faserbündel,
O : optisch leeres Gel.

TABELLE I/A

Menge des Flockungsmittels *a* ; ml/2 ml Sol	Dioxan DK = 2,3	Isopropyl-alkohol DK = 16	Methyläthyl-keton DK = 18	Aceton DK = 21	n-Propylalkoho DK = 22
2	$\sim$	0	0	0	0
3	$++$	$+\ +$	$++$	$++$	0
5	$+++$	$+++$	$+++$	$+++$	$++$
10	$++++$	$++++$	$++++$	$++++$	$++$

TABELLE I/B

Menge des Flockungsmittels a ; ml/2 ml Sol	Äthylalkohol DK = 26	Methylalkohol DK = 34	Äthylenglykol DK = 41	Glycerin DK = 56	Ameisensäure DK = 59
2	0		~	~	~
3	+	+	~	~	~
5	+	+	~	~	~
10	+ +	+	~	~	~

Wie aus den Ergebnissen zu ersehen ist, besteht ein deutlicher Zusammenhang zwischen der dielektrischen Konstante des Flockungsmittels und der Koagulationswirkung, bzw. der Faserbildung. Nur die Flüssigkeiten mit kleinerer Dielektrizitätskonstante besitzen eine flockende Wirkung und somit können nur diese Flüssigkeiten Faserbildung bewirken. Oberhalb einer Dielektrizitätskonstante von 35 lässt sich keine Flockung beobachten. Bei Äthylenglykol hört die Koagulation vollständig auf. Unterhalb dieses Wertes nimmt die Flockungswirkung und auch die Faserbildung mit der Abnahme der Dielektrizitätskonstante bis zu einer Grenze bei DK = 20 zu.

In einer zweiten Reihe der Untersuchungen wurden die Kollagenlösungen mit Mischungen von verschiedenen Flockungsmitteln versetzt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen II/A und II/B zusammengestellt.

TABELLE II/A

Menge des Flockungsmittels	Aceton (21) + Äthylenglykol (41)	Aceton (21) + Ameisensäure (59)	Aceton (21) + Ameisensäure (59)	Aceton (21) + Isobutylalkohol (2)
	Mengenverhältnis			
a : ml	15 : 5	18 : 2	19 : 1	15 : 5
	0	~	~	0
3	0	~	~	++
5	+	~	~	+++
10	++	~	++	++++

TABELLE II/B

Menge des Flockungsmittels	Aceton (21) + Äthylacetat (6,1)	Alkohol (26) + Tetrachlorkohlenstoff (2,2)	Isopropylalkohol (16) + Gylcerin (56)	Isopropylalkohol (16) + Glycerin (56)
	Mengenverhältnis			
a ; ml	15 : 5	8 : 2	15 : 5	10 : 10
2	+		0	~
3	++++	+	0	~
5	++++	++	+	~
10	++++	+++	++	~

Es geht aus diesen Ergebnissen deutlich hervor, dass die starke flockende Wirkung eines Flockungsmittels durch Zusatz einer Flüssigkeit mit grosser Dielektrizitätskonstante vermindert, sogar eingestellt wird. Die Mischungen von Flüssigkeiten mit nahe gleich grosser Dielektrizitätskonstante besitzen gleich grosse flockende Wirkung wie die Einzelkomponenten allein, und es lässt sich auch in der Struktur des entstehenden Gels kein Unterschied beobachten.

Die angeführten Versuchsergebnisse stehen zweifellos mit den in der Einführung geschilderten Festellungen von *Wo. Ostwald* und anderen in Übereinstimmung, in dem Sinne nämlich, dass der enge Zuzammenhang zwischen der flockenden Wirkung und der dielektrischen Konstante des Flockungsmittels auch bei den Kollagenlösungen besteht. Nun ist aber aus diesen Ergebnissen zugleich auch die Tatsache zu ersehen, dass die dielektrischen Eigenschaften des Flockungsmittels, bzw. die des Dispersionsmittels auch bezüglich der Struktur des entstehenden Koagulums von wesentlicher Bedeutung sind. Diese Feststellung gibt eben eine Antwort auf die anfangs aufgeworfene Frage, inwiefern das Milieu auf die Strukturbildung der Gele einen Einfluss hat. Die wesentliche Rolle des Dispersionsmittels bei den Zustandsänderungen der Sole kommt also in diesem Falle deutlich zum Ausdruck. Es ist kaum zu bezweifeln, dass für die Anhäufung der Solteilchen nicht etwa eine Anziehungskraft verantwortlich ist, sondern vielmehr das plötzliche Aufhören der zur Solstabilität unerlässlichen Kontinuität zwischen dem dispersen Anteil und dem Dispersionsmittel. Dass bei diesem Vorgang ebensowohl die Veränderung der Zusammensetzung des Dispersionsmittels, wie diejenige der Solvathüllen der Solteilchen mehr oder minder gleichwertig massgebend ist, ist ebenfalls kaum zu bezweifeln. Dennoch scheint hier der Einfluss der Veränderung des Dispersionsmittels überwiegend zu sein, denn es ist mit einer Dehydratation der Solteilchen nicht erklärbar, weshalb z. B. Dioxan eine grössere Flockungswirkung besitzt als der viel stärker hydratisierbare Äthylalkohol. Für die Ausflockung ist nicht so sehr die Änderung der Solvathülle der Solteilchen verantwortlich, als vielmehr die durch die Änderung der dielektrischen Eigenschaften bedingte Änderung der Affinität des Dispersionsmittels gegenüber dem dispersen Anteil.

Die angeführten Versuchsergebnisse erlauben auch bezüglich der Strukturbildung manche Schlussfolgerungen zu ziehen. Es ist auffallend, dass die Faserbildung, also die Entstehung einer charakteristischen Gelstruktur, weitgehend unabhängig von dem chemischen Aufbau des Flockungsmittels, grössenordnungsgemäss bei gleichen Werten der Dielektrizitätskonstante zu beobachten ist. Dies spricht weitgehend dafür, dass bei der Orientierung der Strukturelemente die zwischen den letzteren wirkenden Kräfte massgebend sind, und zwar in dem Sinne, dass bei gleichen Werten der Dielektrizitätskonstante gleich grosse orientierende Kräfte wirksam sind. Wäre das nicht der Fall, so würde man erwarten können, dass für die Faserbildung der chemische Aufbau des Flockungsmittels das Wesentliche ist. Immerhin kann man nicht behaupten, dass indivi-

duelle Eigenschaften des Flockungsmittels gar keinen Einfluss auf die Strukturbildung haben. Es lässt sich nämlich beobachten, dass gewisse feine morphologische Unterschiede bei den faserigen und auch bei den anders strukturierten Gelen bestehen, je nach dem, mit welchem Flockungsmittel die Gele dargestellt werden. Bezüglich dieser feineren Struktureigenschaften können nur durch weitere Untersuchungen nähere Auskünfte erteilt werden.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Nach einer Besprechung der Ergebnisse der bisher ausgeführten Untersuchungen über die Strukturbildung der Kollagengele wird es festgestellt, dass für die Strukturbildung nicht nur die elektrische Doppelschicht, bzw. die durch die elektrische Aufladung beeinflussbare Kraftwirkung zwischen den Solteilchen massgebend ist. Es müssen neuere Gesichtspunkte, vor allem die Rolle des Dispersionsmittels in Betracht gezogen werden.

2. Um diese Frage zu prüfen, wurden Koagulationsversuche mit Nichtelektrolyten von verschiedener Dielektrizitätskonstante ausgeführt. Die Struktur der entstandenen Kollagengele wurde mikroskopisch untersucht.

3. Es wurde festgestellt, dass zwischen der flockenden Wirkung und der Dielektrizitätskonstante eine enge Beziehung besteht. Nur diejenigen Nichtelektrolyte sind wirksam, deren Dielektrizitätskonstante kleiner ist als 35.

4. Die dielektrischen Eigenschaften sind auch für die Strukturbildung von massgebender Bedeutung. Kollagengele mit faseriger Struktur entstehen bei um so kleinerer Konzentration des Flockungsmittels, je kleiner der Wert seiner Dielektrizitätskonstante ist. Bei DK-Werten unterhalb von etwa 20 ist die Strukturbildung weitgehend unabhängig von den dielektrischen Eigenschaften.

5. Aus den Versuchsergebnissen geht hervor, dass sowohl für die Koagulation wie für die Strukturbildung nicht nur die Eigenschaften des dispersen Anteils, sondern auch diejenigen des Dispersionsmittels verantwortlich sind.

LITERATUR

1. *J. Nageotte:* C. R. Acad. Sci. **184,** 224 (1927); C. R. Soc. Biol. **98,** 142 (1928).
2. *T. Huzella:* Die zwischenzellige Organisation, Jena, (1941).
3. *A. Buzágh:* Math. und naturwiss. Anzeiger d. ung. Akad. d. Wiss. **40,** 99 (1941); Kolloid Z. **101**/ 149 (1942); A Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közleményei **2,** 79 (1952).
4. *F. Haber:* Ber. **55,** 1717 (1922).
5. *Wo. Ostwald* u. *H. Ortloff:* Kolloid Z. **59,** 25 (1932).
Wo. Ostwald: Kolloid Z. **70,** 95 (1935).
H. Erbring und *Sakurada:* Kolloid Z. **73,** 191 (1935).
H. Erbring und *Weinstöp:* Kolloid Z. **85,** 342 (1938).
H. Moll: Kolloid Z. **77,** 85 (1936); **77,** 256 (1936); **76,** 200 (1936).
H. Erbring: Kolloid Z. **90,** 257 (1940).
M. Takei und *H. Erbring:* Kolloid Z. **95,** 210 (1941).
M. Takei: Kolloid Z. **98,** 312 (1942).

ВЛИЯНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НА ОБРАЗОВАНИЕ ГЕЛЕВЫХ СТРУКТУР

А. Бузаг и Й. Сэньи
(Институт Колоидной Химии и Коллоидной Технологии Университета им. Л. Этвеша Будапешт.)

Поступило: 7 апреля 1953

Резюме

1. Согласно прежним исследованиям, образование структуры зависит не только от электрического двойного слоя, т. е. от воздействий сил, зависящих от электрического заряда, а необходимо при этом учесть и роль остальных факторов, в первую очередь роль диспергирующего агента.

2. Для изучения этого вопроса были проведены опыты по коагуляции различных с точки зрения диэлектрической постоянной неэлектролитов, при чем структура образовавшихся коллагенных гелей проверялась и под микроскопом.

3. Установлена тесная связь между диэлектрической постоянной и уплотняющим эффектом. Эффективными оказались только те неэлектролиты, диэлектрическая постоянная которых меньше 35.

4. Диэлектрические свойства оказывают решающее влияние и на образование структуры. Коллагенные гели волокнистой структуры образуются в том случае, если концентрация уплотняющего агента меньше его диэлектрической постоянной. При величинах ниже 20, структурообразование независимо от диэлектрических свойств.

5. В конечном счете установлено, что в коагуляции и структурообразовании играют роль не только дисперсная фаза, но и качества диспергирующего агента.

6. Внесением сильно ограниченного количества сернистой кислоты устраняется опасность микодермного и плесневого заражения освобожденных от катионов соков.

7. Изучено влияние освобождения от катионов и от всех ионов на цвет, вкус и запах (аромат) фруктовых соков.

8. Кажется весьма вероятным, что в промышленную практику можно будет ввести прием (1) устранения избыточного содержания SO_2 в сильнообработанных соках применением соответствующих, обладающих малой общей адсорбцией анионообменников (2). Этот прием рекомендуется при таком бережливом консервировании фруктовых соков, в процессе которого часть сока освобождают от анионов и стабилизируют минимальным количеством SO_2, затем перед поступлением в потребление сок освобождают от сернистой кислоты с помощью анионообменника, обладающего небольшой общей адсорбцией, обескисляют или выпускают в смешанном с оригинальным соком виде, консервированным другими методами (SO_2, температура и т. д.).

EFFECT OF DIELECTRIC PROPERTIES ON THE FORMATION OF GELSTRUCTURES

A. BUZÁGH and J. SZŐNYI

(Institute for Colloid Chemistry and Colloid Technology, L. Eötvös University, Budapest)

Received April 7, 1953

SUMMARY

1. The discussion of the result of studies carried out up to the present on the structure formation in collagen gels established that the structure formation depends not solely upon the electric double layer and upon the action of forces influenced by the electric load, affecting soe particles, respectively. New points of view should also be considered mainly the role of the dispersing agent.

2. Coagulation experiments were carried out with nonelectrolytes of various dielectric constants, in order to solve this question.

3. A close correlation was found between the flocculating capacity and the dielectric constant. Solely non-electrolytes of a dielectric constant below 35 proved effective.

4. Dielectric properties are of a significant importance from the point of view of structure formation as well. Collagen gels of a fibrous structure form at the lower concentrations of the flocculating agent the smaller its dielectric constant. At dielectric constants below about 20 the formation of structure proved quite independent of dielectric properties.

5. Experimental data confirm that not only the properties of the disperse phase but also those of the dispersing agent are responsible for both the coagulation and for the structure formation.

Prof. Dr. Aladár *Buzágh*, Budapest, VIII., Puskin-u. 11—13.
Jolán *Szőnyi*, Budapest, VIII., Puskin-u. 11—13.

GRAVIMETRISCHE BESTIMMUNG VON QUECKSILBER MITTELS ADIPINSÄURE

J. PLANK

(Abteilung für Spektroskopie, Physikalisches Zentralforschungsinstitut der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 10. April 1953

Bei der Untersuchung der Metallsalze der Adipinsäure stellte es sich heraus, dass diese Säure eigentlich ein spezifisches Reagens auf Quecksilber(I)-Ionen ist, indem sie mit keinem anderen Kation einen Niederschlag erzeugt. Adipinsäure fällt aus Quecksilber(I)-nitrat Lösung einen weissen, kristallinen, sich sehr rasch absetzenden, leicht filtrierbaren Niederschlag, löslich in Salpetersäure. Die Löslichkeit in kaltem Wasser ist gering, in heissem etwas grösser. Bei 110° getrocknet ist das Gewicht des Niederschlages binnen 1 Stunde konstant.

Es wurde versucht, diese Beobachtung zur gravimetrischen Bestimmung von Quecksilber(I)-Ionen und Trennung dieser von anderen Kationen zu verwerten, vorausgesetzt, dass der Quecksilbergehalt des Niederschlages konstant ist. Durch Vermischen einer Quecksilber(I)-nitrat Lösung mit einer gesättigten wässrigen Lösung der Adipinsäure (100 ml Wasser lösen bei Raumtemperatur ungefähr 1,5 g) wurde der gewünschte Niederschlag erzeugt, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und genau gewogene Mengen davon in Salpetersäure 1 + 1 gelöst. Zur Oxydation des einwertigen Quecksilbers und Zerstörung des organischen Anteils wurde die Lösung mehrmals mit konzentrierter Salpetersäure zur trockene verdampft und das Nitrat durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in Sulfat verwandelt. Der Rückstand wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und aus der lauwarmen Lösung das Quecksilber(II)-sulfid mittels Schwefelwasserstoff gefällt. Die Ergebnisse (Tabelle 1) beweisen, dass der Niederschlag aus Quecksilber(I)-adipinat ($HgOOC—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—COOHg$) besteht, Molgewicht 545,22, Quecksilbergehalt des Salzes 0,73588 gHg/g Salz.

TABELLE 1

Einwage mg	Gefunden mg HgS	Entspricht mg Hg	Entspricht g Hg/g Salz	Abweichung vom theoret. Wert
640,0	543,5	468,6	0,7322	0,0036
362,0	308,6	266,1	0,7351	0,0007
429,2	365,3	314,9	0,7338	0,0020
381,7	324,4	279,7	0,7327	0,0031

Aus weiteren Versuchen sollten sich die besten Fällungsbedingungen ergeben. Es wurde das Adipinat aus Lösungen verschiedener Konzentration, mit geringem und grösserem Überschuss des Fällungsmittels, in Gegenwart von Alkohol gefällt, der Niederschlag nach kurzem oder längerem Stehen filtiert, usw.

Es ergab sich, dass wegen der nicht vernachlässigbaren Löslichkeit des Niederschlags die Fällung aus möglichst nicht verdünnter Lösung geschehe, zweckmässig mit etwa der anderthalbfachen Menge Adipinsäure. Der Niederschlag soll nach mindestens 2 Stunden Stehen durch ein G4-Filter filtriert und mit möglichst wenig kaltem Wasser ausgewaschen werden (Tabelle 2).

TABELLE 2

	Mercuroadipinat mg		Bemerkung
	ber.	gef.	
Einwage 152,3 mg Hg als $Hg_2(NO_3)_2$	207,0	205,1	aus 100 ml Lösung gefällt
		204,8	
		205,4	aus 50 ml Lösung gefällt
		205,7	
		204,2	mit äqu. Adipinsäure gefällt
		204,8	
		205,7	mit 50% Überschuss gefällt
		205,9	
		203,2	nach dem Absetzen des Niederschlages filtriert
		202,8	
		206,0	2 Stunden nach der Fällung filtriert
		205,8	

Die auch mit grösster Sorgfalt ausgeführten Bestimmungen ergaben zu niedrige Werte. Als Ursache dieser Minderwerte schien die Annahme wahrscheinlich, dass Quecksilber(I)-nitrat Lösungen immer freie Salpetersäure enthalten, das Quecksilber(I)-adipinat aber in Salpetersäure löslich ist. Anwendung von Alkohol ist nicht zweckmässig, da der Niederschlag in Alkohol löslicher ist als in Wasser. Um den dem Salpetersäuregehalt zuzuschreibenden Löslichkeitsfehler zu eliminieren, wurde es versucht, die Säure zu neutralisieren. Nach dem Ausfällen des Niederschlags wurde 1 Tropfen Methylorangelösung zu der Lösung zugegeben und 0,5 n NaOH bis zum Farbenwechsel zugetropft. Auf diese Weise näherten sich die Versuchsergebnisse dem berechneten Werte. Dieses Verfahren ist aber nicht ganz einwandfrei, besonders wenn auch andere Katio nen zugegen sind, da die Farbenänderung des Indikators für diesen Zweck bei zu hohem p_H erfolgt. Deshalb wurde beim Abstumpfen der freien Säure Thymolblau als Indikator verwendet, dessen Umschlagspunkt in saurer Lösung (von rot in gelb) bei p_H 2,8 liegt. Tabelle 3 zeigt, dass die so erhaltenen Werte befriedigend sind.

TABELLE 3

Einwage		mg Quecksilber(I)-adipinat		Abweichung %
ml $Hg_2(NO_3)_2$ Lösung	= mg Hg	berechnet	gefunden	
5	83,5	113,4	113,2	—0,2
			113,4	0,0
10	167,0	226,9	226,3	—0,3
			226,0	—0,4
15	250,5	340,4	340,4	0,0
			340,2	—0,05
20	334,0	453,8	453,7	—0,02
			453,5	—0,1
25	417,5	567,3	566,4	—0,1
			567,0	—0,05

Schliesslich wurde die Bestimmungsmöglichkeit des Quecksilbers neben Ionen ähnlicher Eigenschaften ($Ag^{\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $Tl^{\cdot}$) untersucht. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 4.

TABELLE 4

Einwage		Quecksilber(I)-adipinat mg		Abweichung %
		berechnet	gefunden	
193,1 mg	+ 50 mg Pb		262,0	—0,1
Hg	+ 100 mg Pb		262,6	+0,07
als	+ 200 mg Pb		262,2	—0,07
$Hg_2(NO_3)_2$	+ 50 mg Tl		262,0	—0,1
	+ 100 mg Tl	262,4	261,9	—0,2
	+ 200 mg Tl		262,7	+01,
	+ 50 mg Ag		262,4	0,0
	+ 100 mg Ag		262,2	—0,07
	+ 200 mg Ag		262,1	—0,1

Aus den geschilderten Versuchen und Ergebnissen geht hervor, dass man bei der Bestimmung des einwertigen Quecksilbers zu der Lösung möglichst kleinen Volums überschüssige, gesättigte Adipinsäurelösung gibt, dann einige Tropfen 1%-iger alkoholischer Thymolblaulösung zusetzt und bis zum Farbenumschlag von rot in gelb eine NaOH-Lösung zutropfen lässt. Nach mindestens 2 Stunden bringt man den Niederschlag auf ein G4-Filter, wäscht mit wenig kaltem Wasser aus und trocknet bei 110° eine Stunde lang.

ZUSAMMENFASSUNG

Quecksilber(I)-Ionen geben mit Adipinsäure einen zur gravimetrischen Bestimmung geeigneten weissen, kristallinischen Niederschlag. Die Verbindung soll aus einer Lösung möglichst kleinen Volums gefällt werden, dann unter Anwendung von Thymolblau mittels Natriumhydroxid neutralisiert und zwei Stunden lang stehen gelassen werden. Der Niederschlag wird durch ein G4 Filter filtriert, mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Menge des Quecksilbers wird durch Multiplikation des Gewichtes mit dem Faktor 0,7358 erhalten.

ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ АДИПИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Й. Планк

(Спектроскопический Отдел Центрального Физического Исследовательского Института Венгерской Академии Наук, Будапешт.)

Поступило: 10 апреля 1953.

Р е з ю м е

Одновалентная ртуть дает с адипиновой кислотой белый кристаллический осадок, пригодный для гравиметрического определения. Осадок отделяется из небольшого по объёму раствора, затем в присутствии тимолблау свободная кислота усредняется при помощи раствора NaOH и после 2-х часового стояния переносится на фильтр Г4, и промывается небольшим количеством холодной воды. Умножая полученную величину на 0,7358, получают количество ртути.

GRAVIMETRIC DETERMINATION OF MERCURY WITH ADIPIC ACID

J. PLANK

(Department for Spectroscopy, Central Physical Research Institute of the Hungarian Academy of Science, Budapest)

Received April 10, 1953

SUMMARY

Monovalent mercury yields with adipic acid a white crystalline precipitate suitable for gravimetric determination. The compound is precipitated in a solution of possibly small volume, the free acid neutralised by a solution of sodium hydroxide in the presence of thymol blue, allowed to stand for two hours, filtered through a filter G4, washed with cold water and weighed. On multiplying the weight of the precipitate by 0,7358 the amount of mercury is obtained.

Dr. Jenő *Plank*, Budapest, XI., Lágymányosi-u. 17/a.

TITRATION END POINT INDICATION WITH POLARIZED ELECTRODES. POLAROPOTENTIOMETRIC TITRATION

(PRELIMINARY COMMUNICATION)

M. TEGZE

(Research Institute of Sugar Industry, Budapest)

Received May 22, 1953

It is a definite disadvantage of the customary methods of end point indication in electrometric titration that they necessitate the use of a salt bridge, especially in titration at high temperatures or when working with minute amounts of solutions and dilute solutions, respectively, and, quite particularly when titrating in nonaqueous solvents.

However, the salt bridge can be eliminated, and the inconveniences attaching to other — salt bridge-free — methods can be avoided by indicating the end point of titration on two similar polarized metal electrodes, irrespective of whether to this end the »dead-stop« titration method of measuring current at constant voltage [1,2], or the method of measuring voltage at constant current (termed »derivative polarometric« by *Furman* and collaborators) [3,4,5] is adopted. For the latter method the new designation *»polaro-potentiometric« titration* is suggested.

The aim of the paper to be published is to further develop this method and extend its application. In it, it will be proved mathematically that on small surface, e. g. needle-electrodes immersed in thoroughly agitated solutions, if small polarization current densities are maintained, the sum of polarizations arising on the two electrodes in the vicinity of the end point is inversely proportional to the concentration of the component corresponding to the indicator electrode, whereas in dead-stop titration the relation between current and concentration is a linear one. Thus, the peak of the curve plotted for the potential differences against the volume of the titrating agent and the point of intersection of the two straight lines (current minimum, in the vicinity of zero current), respectively, indicate the end point of titration provided the reaction taking place on the electrodes both before and after the end point is reversible. If, however, there is no possibility of a reversible reaction in one of the ranges before or after the end point, the potential will suddenly change at the end point or in its vicinity, or there will be a break in the current curve composed of the two straight lines.

The study to be published will show that in order to reduce titration errors inherent in the method, the development of reversible systems must possibly be ensured and small current densities maintained.

End point indication with polarized electrodes is only discussed in literature with regard to platinum electrodes, and almost exclusively in connection with redox titrations. The author's mathematical deductions, however, are apparently valid for all reversible electrode systems, and thus it is expected that end point indication on polarized electrodes can be applied in every titrimetric method where a suitable indicator electrode is available.

The apparatus used for polaro-potentiometric titration, except for some modifications of lesser importance, agrees with the one described in literature [6].

The method has been successfully tested in respect of various analytical determinations, mostly connected with recent investigations in the laboratory of the Institute, and they may be summed up as follows :

Argentometric titrations with silver electrodes, in aqueous medium: chloride in neutral and acid media; chloride along with chromate; bromide, reineckate; further in slightly alkaline acetone of 90 per cent by volume with alcoholic silvernitrate; citrate, chloride along with citrate.

Neutralization titrations : on hydrogen, quinhydrone and antimony electrode pairs ; weak acids beside strong acids may well be determined on hydrogen or quinhydrone electrode pairs in acetonic medium.

Redox titrations : several processes described in literature are well reproducible.

On the basis of the author's preliminary measurements, reactions with complex formation also lend themselves to polaro-potentiometric indication ; thus, e. g. lead can be titrated on platinum electrodes functioning essentially as redox-electrodes with Complexon III, if potassium ferricyanide and an extremely small amount of potassium ferrocyanide is added. The same electrode system is suitable for the determination of sulphate with lead [7].

In all cases tested, the position of the end points corresponded to the transition point of the appropriate indicator or to the results obtained by gravimetric methods, respectively. Investigations to establish the attainable accuracy and the upper limit of sensitivity are in progress.

Dead-stop titrations. In order to prove the validity of the author's deductions for dead-stop titrations, there have been carried out neutralization titrations, with quinhydrone indicator electrode pairs applying the usual electric circuit. Results are up to expectation for in the point of equivalence a sharp current minimum appears.

The forthcoming paper will contain details concerning the apparatus and the processes mentioned herein, and also a comparison of the dead-stop and polaro-potentiometric methods.

LITERATURE

1. *C. W. Foulk* and *A. T. Bawden:* J. Am. Chem. Soc. **48,** 2044 (1926).
2. *K. G. Stone* and *H. G. Scholten:* Anal. Chem. **24,** 671 (1952).
3. *C. N. Reilley, W. D. Cooke* and *N. H. Furman:* Anal. Chem. **23,** 1223 (1951).
4. *R. G. Van Name* and *F. Fenwick:* J. Am. Chem. Soc. **47,** 9 (1925).
5. *H. H. Willard* and *F. Fenwick:* J. Am. Chem. Soc. **44,** 2516 (1922).
6. *C. N. Reilley, W. D. Cooke* and *N. H. Furman:* L. c.
7. *I. M. Kolthoff* and *N. H. Furman:* Potentiometric Titrations, 2nd Edition (Wiley, New York), 1931.

THE SIGNIFICANCE OF REDUCTONES AT THE BIOLOGICAL APPRAISAL OF FOODS

P. SPANYÁR

(Institute for Research in Canning, Meat Packing and Refrigeration, Budapest, Hungary)

Received February 14, 1953

Part I.

Ever since it has been recognized that food and especially preserved food does or can contain compounds which though related to ascorbic acid are biologically ineffective, the results believed to have been achieved in producing preparations of significant ascorbic acid content have become disputable, and our views in appraising them have changed. In the presence of such compounds, the usually applied methods of assaying indicate ascorbic acid contents *above* the actual values. On the other hand, correct appraisal is made difficult by the possibility of foods containing also dehydroascorbic acid which — though equal in biological value to ascorbic acid — is not detected by the methods of examination generally used. In such cases ascorbic acid contents *below* the actual values are obtained.

Comparing the methods of assaying most widely used in practice [4, 5, 6, 13, 14, 19, 24, 25, 27, 29, 30, 34, 42, 43] it has been found that none of them is suitable for the quantitative determination of ascorbic acid when beside it, the material to be examined contains also other reducing substances. Although by certain methods [19, 25] it is possible to exclude the interfering effect of well known reducing agents, occurring more or less often in foods, such as Fe^{++}, Sn^{++}, sulphurous acid, cysteine, glutathione and vitamin B, the problem of how to eliminate the effect of partially unknown organic reductive compounds, the so-called reductones, could not yet be solved in a reassuring manner, in spite of a great number of recent attempts in this direction [36, 38, 39, 40]. Successful results were reported solely by investigators who treated the extract of the substance to be examined according to *Lugg* [18] at pH 3,0—3,8 with formaldehyde. These reports state [19, 24, 42] that ascorbic acid, under the described conditions, condenses with formaldehyde and is therefore incapable of reducing dichlorophenol-indophenol, whereas reductones do not condense with formaldehyde and can well be measured with this reagent. This fact would appear to offer a possibility for the separation of biologically active and ineffective substances.

Our investigations proved that — in spite of the presumed formaldehyde condensation — the reaction between ascorbic acid and dichlorophenol-indophenol progresses slowly even after the elapse of the prescribed reaction period. Hence, in addition to the factors considered, the values obtained are also influenced by the duration of the test. Moreover, some of the reductones, too, become ineffect against dichlorophenol-indophenol. Thus the values furnished by this method are unreliable, difficultly reproducible, and only correct as regards order of magnitude.

The methods of examination applied at present to the determination of dehydroascorbic acid are similarly far from reassuring. According to most of them [6, 13, 20, 27, 34] dehydroascorbic acid is reduced to ascorbic acid with hydrogen sulphide and ascorbic acid then determined by one of the known procedures. These methods do not yield reliable results even when chemically pure ascorbic acid is applied [17] ; besides, the removal of hydrogen sulphide is cumbersome and often incomplete. With food preparations, the result is still less reliable [11, 25] since there — in addition to dehydroascorbic acid — the reduction of many other compounds must be taken into account.

Another group of methods [25] is based upon the capability of dehydroascorbic acid to form — under certain conditions — an osazone with 2,4-dinitrophenylhydrazine. This osazone dissolves in sulphuric acid with a red colour and thus its quantity is measurable by the colour intensity of the solution. It was soon detected, however [1, 43] that foods contain substances yielding under similar conditions similarly red compounds of an osazone nature which dissolve in sulphuric acid and consequently render misleading values of the dehydroascorbic acid contents. From among these interfering substances diketogluconic acid was the first to become known. Its interfering effect can successfully be eliminated, though in a rather complicated manner [26, 33]. This acid is, however, of little significance as its amount in foods ranges, in general, below the error of determination of ascorbic acid. The procedure proposed so far for the elimination of most of reductones failed. It assumes [23] that reductones precipitate with dinitrophenylhydrazine at 25° within 15 minutes whereas dehydroascorbic acid begins to precipitate only at 37° in 2,5 hours. Our experiments definitely disprove this assumption. They confirm that although dehydroascorbic acid does not begin to precipitate at 25° before the elapse of 15 minutes, the precipitation of reductones will not terminate in that time (figures 1 and 2).

Under these circumstances, the aim was set to evolve methods suitable for the determination of ascorbic acid and dehydroascorbic acid, respectively, while eliminating the interfering effect of biologically ineffective compounds.

For the determination of ascorbic acid the α, α'-dipyridyl method proposed by *Schulek* and associates [29, 30] has been selected which—apart from the fact that it records reductones as ascorbic acid content — is the most suitable for assaying food preparations. Essentially, it is based upon the reduction

by ascorbic acid of the ferric salt applied as reagent. The ferrous salt formed yields a red colour with α, α'-dipyridyl the intensity of which can be measured by photometer. Owing to the exceedingly high sensitivity of the method, coloured liquids can be diluted to an extent when the own colour of the liquid no longer

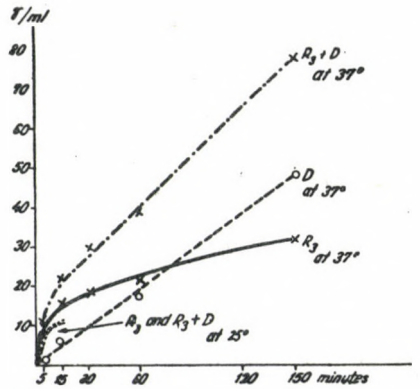


Fig. 1. Precipitation of reductone-osazone (R_3), of dehydroascorbic acid-osazone (D) and of their combinations ($R_3 + D$), with the use of Roe's method

interferes. Cysteine, glutathione, sulphurous acid and tin do not react. When the presence of ferrous ions is suspected, their quantity can be determined by the insertion of a blank test without the ferric reagent. Ferrous salts have never been found in the preparations examined by us.

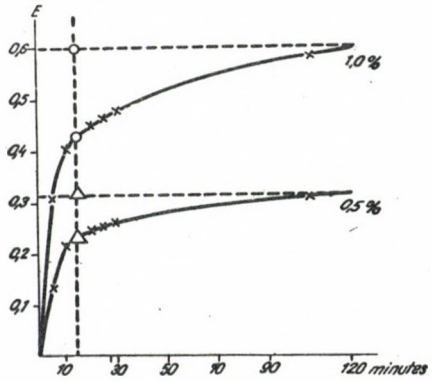


Fig. 2. Precipitation of reductone-osazone in solutions of various concentrations at 25°, measured nephelometrically

To improve this method the only task was the elimination of the effect of reductones. After several attempts of small success the suitability of the principle to condense with formaldehyde [24] was tried. The tests showed that the conditions of eliminating the reductive effect of ascorbic acid and of

measuring the quantity of reductones by the α, α'-dipyridyl method can be secured by reducing the concentration of formaldehyde, lengthening the duration of the reaction period and slightly raising the temperature. Thus 2,5 ml of the glacial acetic acid extract of the substance to be examined (which contained a total of 20—250 γ ascorbic acid plus reductones) was treated with 10 ml 10% solution of ammonium acetate and 2 ml 0,5 *N* formaldehyde. The reductive effect of ascorbic acid almost completely disappeared in this solution of pH 5,0 when kept at 40° for 2 hours, whereas reductones remained almost completely active. Later attempts to reduce the concentration of formaldehyde led to a striking result. The examination of model substances as well as of various food products confirmed that under the above conditions described ascorbic acid is oxidised even in the absence of formaldehyde, meaning that the principle

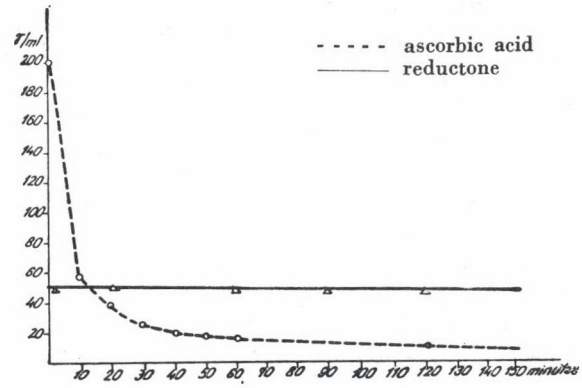


Fig. 3. Changes in the reductive capacity of ascorbic acid and reductone (expressed in γ/ml of ascorbic acid) at pH 5,0, and at 40°, in a solution of ammonium acetate

of condensation is incorrect and the addition of formaldehyde is unnecessary (Fig. 3). A detailed description of this method has been published elsewhere [32].

For the quantitative determination of dehydroascorbic acid the 2,4-dinitrophenylhydrazine method proposed by *Roe* and associates [25] seemed most suitable despite its previously mentioned drawbacks. It should be noted, however, that this widely used method is completely unsuitable for the determination of ascorbic acid in the presence of reductones. The oxidation by bromine prescribed by the original procedure increases the amount of reductones whereas in the modified method applying norite [13, 42] various reductones — although reduced in quantity — interfere.

The adaptation of the method to the determination of dehydroascorbic acid in the presence of reductones was made possible by the recognition [7] that dehydroascorbic acid readily decomposes in a relatively dilute alkali. On this basis, it was justified to assume that dehydroascorbic acid will be separable from the interfering compounds which often form in an alkaline medium

and thus can not be affected by converting the medium into an alkaline. Our assumption proved correct, for the tests both with model substances and foods (without and with the addition of reductones and dehydroascorbic acid) confirmed the applicability of this principle to the separation of these two groups of substances. When 0,5 ml of the glacial acetic acid extract of the material to be examined (containing a total of 10—100 γ dehydroascorbic acid plus interfering substances) was neutralised with sodium hydroxide and treated with 1 ml 0,1 *N* sodium hydroxide, dehydroascorbic acid completely decomposed at 20° in 30 minutes, whereas the capability of »reductones« to form osazones remained unchanged (Fig. 4). The method and the experimental results will be published in detail elsewhere [32].

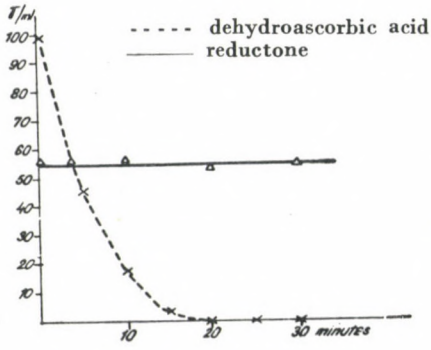


Fig. 4. Changes in the quantity of dehydroascorbic acid and reductone at pH 10,4, and at 20°, in a sodium hydroxide solution

These findings made it possible to determine the quantity of ascorbic acid and dehydroascorbic acid, respectively, even in the presence of reductones. The former has been determined with the α,α'-dipyridyl method, the latter with the 2,4-dinitrophenylhydrazone procedure. The quantity of reductones established by the procedures mentioned previously in connection with these methods has been deducted from the values obtained.

A drawback of the method proposed by us is that the procedures referring to the reductones separated must be carried out even in the absence of reductones or in case their quantity is negligible. To eliminate it a method has been evolved for a quick and simple detection of reductones. 1 ml of the extract of the material to be examined, serving for the determination of dehydroascorbic acid, is transferred into a test tube, 3 ml 4% trichloroacetic acid solution and 1 ml of the 2,4-dinitrophenylhydrazone reagent are added, shaken and kept for 15 minutes in a 37° water bath. If the liquid does not become turbid, no significant amount of reductones is present. It is expedient to use blanks at this test, transferring into one test tube 1 ml of the extract and into another 1 ml of the reagent and treating them as above.

Table I

Ascorbic acid content in foods, mg/100 g

	Former method			New method			Red_v	Red_o
	A	D	Total	A	D	Total		
1. Lemon juice	39	16	55	39	16	55	0	0
2. Quince	0	10	10	0	6	6	0	4
3. Sliced quince after 4 days	3	10	13	0	0	0	3	10
4. Spinach	39	34	73	39	27	66	0	7
5. Raw onions	9	8	17	9	3	12	0	5
6. Haw, stored for 2 months	90	88	178	35	0	35	55	88
7. Haw, deep cooled for 2 months	366	176	542	312	86	398	52	90
8. Pritamin, red	490	125	615	470	103	573	20	22
9. Pritamin, brown	352	140	492	274	68	342	78	72
10. Tomato purée	72	16	88	63	2	65	9	14
11. Sauerkraut	19	13	32	19	6	25	0	7
12. Sauerpaprika, greenish	37	36	73	37	32	69	0	4
13. Sauerpaprika, brownish	12	16	28	12	10	22	0	6
14. Dehydrated celery, light	73	16	89	67	6	73	6	10
15. Dehydrated celery, dark	90	24	114	58	4	62	32	20
16. Dehydrated onions, yellow	23	52	75	16	0	16	7	52
17. Dehydrated onions, brown	117	124	241	19	0	19	98	124

A = Ascorbic acid.
D = Dehydroascorbic acid.
Red_v = quantity of interfering substances when applying the *Schulek* method, expressed as ascorbic acid.
Red_o = quantity of interfering substances when applying the *Roe* method, expressed as dehydroascorbic acid.

Table I summarizes the contents of ascorbic acid and dehydroascorbic acid, respectively, in certain foods determined by the new method. The values obtained with the original methods (without the deduction of the amount of reductones) are also shown in Table I. From these data, it can be established to what extent the ascorbic acid and dehydroascorbic acid contents recorded thus far in literature are likely to be erroneous.

Moreover, Table I indicates that raw and not heat-treated foods contain substances which interfere only with the determination of dehydroascorbic acid but not with the determination of ascorbic acid as proposed by *Schulek* since they do not reduce ferric iron. These substances are presumably compounds formed under the colouring effect of enzymes after the harvesting of plants. This is apparently corroborated by the observation that in sliced quince the quantity of these substances increases in four days. Our model experiments confirm that compounds related to those formed on enzymatic browning, such

as pyrocatechol, hydroquinone, quinone, etc. do give all the osazone test of dehydroascorbic acid and do not decompose in alkali, that is, they behave in tests as »reductones« do. However, as they occur in relatively small amounts, their interfering effect is of importance only when examining foods containing comparatively little ascorbic acid. Greater errors will occur with the use of the *Tillmans* method for the determination of ascorbic acid, because these substances reduce dichlorophenol-indophenol [7].

Part II.

The observation that the substances interfering with the determination of ascorbic acid and dehydroascorbic acid, respectively, are to a great extent identical with the compounds that are responsible for the browning of canned food during processing and storage [12, 15, 28, 38, 40] and, in addition, reduce the nutritive value of the preparations [8, 31], caused us to apply to a closer study of those compounds all the experiences gained while developing our experimental methods.

In the following all compounds will be regarded and treated as reductones which form in the presence of sugar, aminoacid and organic acid, respectively, are brown, have a reducing power or the ability to form osazones. The products with similar properties formed from sugars by heating below 100°, are included in this group.

In model solutions the degree of enzymatic browning was measured by a Pulfrich photometer. Filter S 47 attached to the apparatus proved suitable for this purpose. The reducing and osazone forming properties of the solutions examined were determined by the methods described previously. Turbidity due to reductone precipitated by 2,4-dinitrophenyl-hydrazine was measured by a Pulfrich nephelometer. For this purpose the solution was diluted with water to the tenfold volume and 1 ml of the liquid was then transferred into a 16 × 160 mm test tube. Having added to this 3 ml 4% trichloroacetic acid solution and 1 ml dinitrophenylhydrazine reagent, turbidity was measured at different but precisely fixed periods.

First the solutions of 11 types of reductones prepared by us were examined. The results are shown in Fig. 4. The preparation consisted in adjusting a 10% solution of glucose in case 1 without any addition, in cases 2—4 with the denoted organic acid to 0,1 *N*, in cases 5—11 with the denoted aminoacid to 0,1% NH_2 content and boiling for 5 hours under reflux at an initial pH 6 adjusted in every case with 0,1 *N* sodium hydroxide. The liquids were instantaneously cooled and tested. (Fig. 5.).

It can be seen from Fig. 5 that — apart from the difference in their starting materials and so presumably also in their compositions — the compounds prepared in this manner can be classified into two groups on the basis of two characteristic properties. Those in the first group (formed in the absence of aminoacid) reduce stronger and have a lighter colour, whereas those in the second (formed in the presence of aminoacid) are darker and have a weaker reducing power. Glutamic acid is the only exception, its properties approaching in this respect those of the acids free from the NH_2 group. The aminoacids applied contain an NH_2 radical located in every case in an *a*-position. Arginine and lysine, however, are diaminocarboxylic acids with

a second NH_2 radical at the end of chain. We did not observe — in contradiction to certain authors [21, 22, 35] — that these latter turned the products darker brown. No correlation was found between the behaviour of glutamic and aspartic acids although both are mono-aminodicarboxylic acids. The size of molecule and the length of chain, respectively, do not seem to have any influence. Similar conclusions have been reached at the comparison of reductones formed in the presence of malic, citric and tartaric acids. The original pH value of solutions decreased under the formation of reductones without showing any kind of regularity.

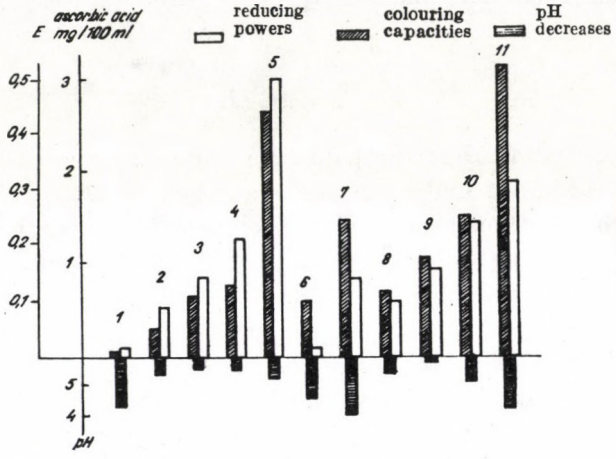


Fig. 5. Reducing powers, colouring capacities, and pH decreases of different reductones. 1 = sugar. 2 = sugar + tartaric acid. 3 = sugar + citric acid. 4 = sugar + malic acid. 5 = sugar + glutamic acid. 6 = sugar + arginine. 7 = sugar + lysine. 8 = sugar + aspartic acid. 9 = sugar + methionine. 10 = sugar + leucine. 11 = sugar + glycine

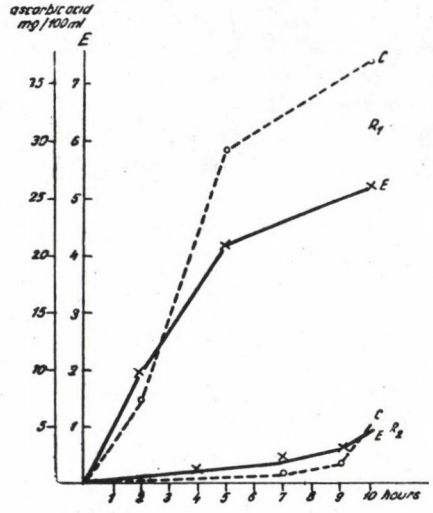


Fig. 6. Changes in the colouring capacity (E) and reducing (C) power of reductones formed in a phosphate solution (R_1), or in a phosphatefree solution (R_4), as functions of the duration of reaction

In order to be able to study this problem more closely the number of models was reduced in our further experiments and only the reductones arbitrarily chosen by us and prepared in the manner described below, have been examined.

R_1 = a reductone formed in a solution containing 10% sugar, 0,46% glycine, 1/15 *M* phosphate — in general at pH 6,0.

R_2 = a reductone formed in the presence of 10% sugar and 0,46% glycine in general, the initial pH 6,0 adjusted by 0,1 *N* sodium hydroxide.

R_3 = a reductone formed in the presence of 10% sugar and 0,5% citric acid, in general, the initial pH of 6,0 was adjusted by 0,1 *N* sodium hydroxide.

R_4 = a reductone formed in the presence of 10% sugar and 1/15 *M* phosphates, adjusting in general, the initial pH to 7,0.

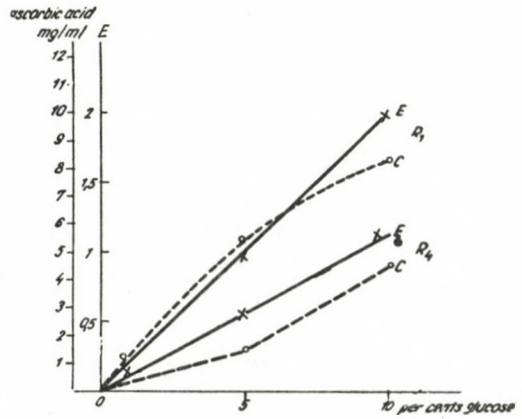


Fig. 7. Changes in the colouring capacity (E) and reducing (C) power of reductones, as functions of the sugar content of the initial substance

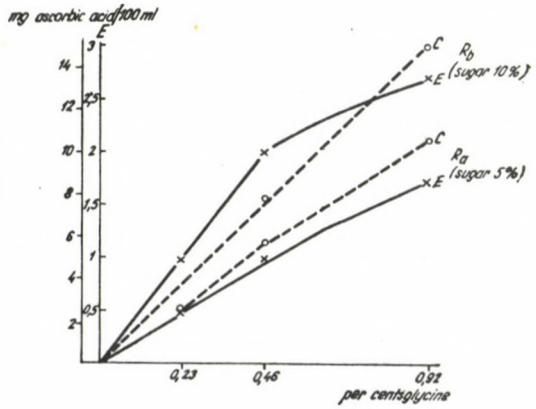


Fig. 8. Changes in the colouring capacity (E) and reducing (C) power of reductones in a 5% sugar solution (Ra), and in a 10% sugar solution (Rb), as a function of the glycine content in the initial substance

Reductones were prepared in every case at boiling temperature in a flask equipped with a reflux condenser. The concentration of the initial substances was chosen to approximate the conditions prevailing in plants.

It has been expected that the behaviour of reductones of types R_1 and R_2 will furnish information on the nature of substances which used to turn brown in foods containing — in addition to sugar — also proteins, or aminoacids, respectively. Reductones of the types R_3 and R_4 may be related to substances which occur in fruits and used to turn brown.

Reductone 4 was prepared at pH 7,0 — i. e. at a pH differing from those applied in the other instances — because at pH 6,0 the reaction proved very slow.

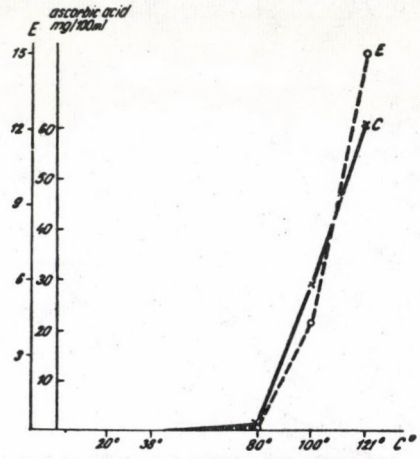


Fig. 9. Changes in the colouring capacity (E) and reducing (C) power of reductone, as a function of temperature

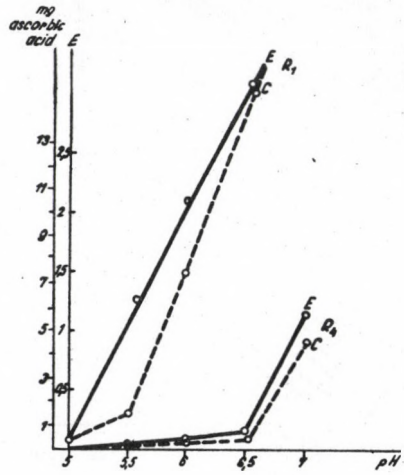


Fig. 10. Correlation between the colouring capacity (E) and reducing (O) power of reductone and the pH value. R_1 = reductone formed in the presence of sugar, aminoacid, and phosphoric acid; R_4 = reductone formed in the presence of sugar only

The examination of reductones containing phosphates was included on the basis of experiences showing that under identical conditions the changes occurring considerably exceeded those taking place in the absence of phosphates, as indicated by Fig. 6.

From the same figure it can be seen that at the formation of reductones the colouring intensity and reducing power of the solution behave quite parallel. In the beginning both increase rapidly, then they gradually slow down.

Figures 7 and 8 indicate that the colouring and reducing power of the formed reductones increase with the rise of the concentration of the solution in sugar and glycine, respectively.

Fig. 9. shows the increasing effect of temperature on the rate of reaction. It seems to make it obvious that the presumption that each rise of temperature by 10° increases enzymatic browning to its fivefold value, does not hold good — contrary to literature [16, 35]. This effect is by far stronger at lower temperatures, and considerably weaker in later periods.

Table II

Properties of reductones

	Abbreviation	R_1	R_2	R_3	R_4
Instantaneous reducing power, expressed in mg/100 g ascorbic acid	Re_0	31,0	3,4	6,1	4,6
Reducing power after 12 days	Re_{12}	12,0	1,8	1,7	1,1
Instantaneous colouring capacity of reductone-osazone	Os_0	12,0	2,8	4,5	2,9
Same, after 12 days	Os_{12}	12,0	2,4	5,0	4,0
The former values expressed in mg/100 g of dehydroascorbic acid-osazone	Oss_0	31,0	7,2	11,6	7,5
Reductone-osazone precipitate in mg/100 ml filtered 15 minutes after precipitation	Og	288	132	122	106
Turbidimetric index number in the 15th minute	E_{15}	0,62	0,33	0,26	0,26
Calculated turbidimetric index number at the moment of complete precipitation, less turbidity due to sugar-osazone	E_v^r	0,87	0,48	0,61	0,49
Index of turbidity	E_v^r/E_{15}	1,24	1,45	2,37	1,88
Real weight of the reductone-osazone precipitate, mg/100 ml	$O\overset{r}{g}$	346	191	289	199
Weight of precipitate corresponding to E = 1 in mg/ml	$O\overset{r}{g}/E_v^r$	4,6	4,0	4,6	4,1
Colouring capacity of reductone-osazone in relation to that of dehydroascorbic acid-osazone	$O\overset{r}{g}/Oss$	11	27	25	27
Degree of browning	Eb	6,0	3,4	0,8	0,5
Same, referred to 100 mg osazone-precipitate	$Eb/O\overset{r}{g}$	2,1	2,3	0,27	0,25
Instantaneous browning with relation to reducing capacity	Eb/Re_0	0,19	1,0	0,13	0,10
Degree of browning, after 12 days, related to reducing capacity	Eb/Re_{12}	0,50	1,89	0,17	0,46

Next to the duration of the reaction, to the temperature, the concentration of sugar and acid, the pH value of the liquid is also an important factor. The increase of the pH value increases the possibility of reductone formation. As indicated by Fig. 10, in the field most important from the viewpoint of foods, those reductones may interfere in the first line which contain aminoacids in addition to sugar.

Having understood the factors influencing the formation of reductones, we proceeded to the detailed study of their as yet unknown or in this particular connection insufficiently investigated properties. In preparing reductones for this purpose the solutions were boiled for 12 hours, then cooled and stored in an ice box at +2°. The first test was always carried out 8 hours after cooling. The results of investigations in these solutions carried out for 10—18 days are summarized in Table II.

Reducing power (R_e) has been measured by the α, α′-dipyridyl method and expressed in milligrams of ascorbic acid of an identical power. It is obvious from the values that the reducing

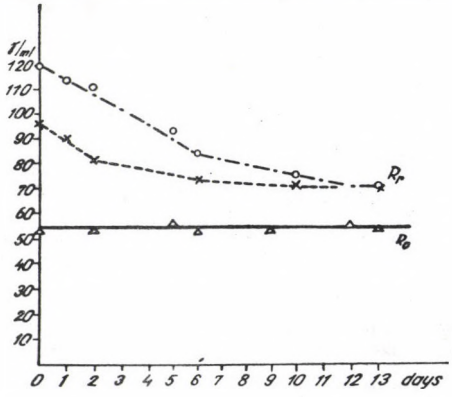


Fig. 11. Changes in the reducting power and osazone forming capacity of reductones formed during storage in solutions containing aminoacids.
—.—.—.—.—. reducing power measured by the original Schulek method.
— — — — — — reducing power measured by the modified Schulek method.
——————osazone forming capacity measured by Roe's method

power of reductones greatly differs and that it continuously decreases under storage. In the beginning, the decrease progresses rather rapidly even at +2°, but after 8 to 12 days its daily rate is insignificant, as is shown in Fig. 11 in connection with a reductone of the R_1 type not mentioned in Table II. This phenomenon takes the same course in every reductone.

Fig. 11 also reveals that at first a part of the reductone behaves as ascorbic acid does, irrespective of whether examined by the original α, α′-dipyridyl method or our modified procedure, and that in about 8 to 10 days as much of the reducing power is lost as corresponds to the greater part of the reductone behaving like ascorbic acid. The same situation prevails with regard to the related reductone of the R_2 type. On the other hand, with the R_3 and R_4 types of reductones our modified method gives deviating results for 1 or 2 days only, but the decrease in reducing power lasts equally for 8 to 10 days (Fig. 12).

In observing the reductones, their osazone forming capacity has also been taken into account. In the beginning we believed that the colour intensity of the sulphuric acid solution of the reductone-osazone precipitate will be a suitable basis for measuring at least the number of carbonyl radicals bound by 2,4-dinitrophenyl hydrazine (if not the actual quantity of

reductones) and thus will help us in understanding the structure of reductones. A closer study showed, however, that osazones of reductones in sulphuric acid solution are paler than those of dehydroascorbic acid. Consequently, the colour intensity referred to that of dehydroascorbic acid may only serve for the comparison of reductones between each other. This is all the more deplorable as the capacity of reductones to form osazones does not diminish with time, contrary to their reducing power.

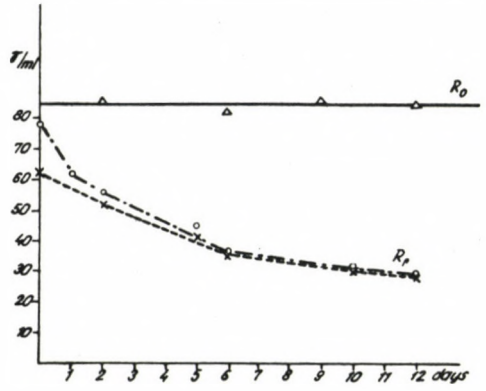


Fig. 12. Changes under storage in the reducing power and osazone forming capacity of reductones formed in solutions free from aminoacids.
—.—.—.—.—. reducing power measured by the original Schulek method
— — — — — — — reducing power measured by the modified Schulek method
——————— osazone forming capacity measured by Roe's method

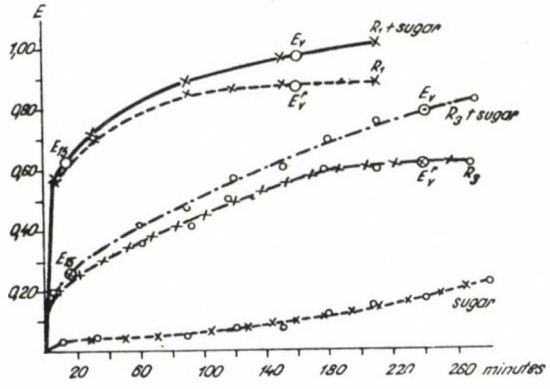


Fig. 13. Precipitation of reductone-osazones and sugar-osazones, respectively, measured by nephelometry

Data of greater use to us are obtained if the colour intensity of the reductone-osazone compound is referred to its weight *Os/Og*. It is rather difficult to determine the quantity of the reductone-osazone precipitate, on the one hand, because more time is required for the precipitation on the other hand, because the sugar which is always present also forms an osazone, and this commences to precipitate just at the moment when the precipitation of the reductone-osazone is completed. This process is clearly visible in Fig. 13, which at the same time shows that the precipitation of the reductone-osazone is rapid in the first five minutes, but later slows down considerably. This phenomenon has been established with the aid of nephelometric measure-

ments. Our experiments confirmed the suitability of nephelometry for these investigations and that the degree of turbidity permits conclusions as to the amount of precipitate. By this means it has been established, on the other hand, that different times are required for the precipitation of the different reductone-osazones, and, on the other hand, that in case of certain types of reductone the turbidity measured in the 15th minute can be used as a basis for estimating the total quantity of precipitate.

The quantity of osazone precipitate is calculated with the use of the following formula :

$$O_g^v = \frac{E_v^r}{E_{15}} \cdot O_g^{15}$$

where O_g^v denotes the actual weight of the reductone-osazone precipitate, O_g^{15} the measured weight of reductone-osazone precipitate measured in the 15th minute after precipitation, E_v^r the degree of turbidity at the complete precipitation of reductone-osazone, after deduction of turbidity caused by sugar-osazone (see Fig. 13), and E_{15} the degree of turbidity read in the 15th minute.

In further experiments it has been experienced that the weighing of the precipitate can be omitted — provided no precise analysis is required — because the actual quantity of the precipitate (expressed in mg) in 1 ml liquid is obtained by multiplying the degree of turbidity (E_{15}) by 4,3. If this value is multiplied by the quotient E_v^r/E_{15}, which is different for each type of reductone and the numerical value of which is given in Table II, the amount of precipitate can be estimated by a simple reading of the degree of turbidity. A more precise elaboration of this method is in progress. Even at the precision attained so far it can be established that the colouring capacity of 100 mg reductone-osazone is 20—30 times less than that of the osazone of dehydroascorbic acid. No conclusions as to the size of the molecule can be drawn from this value because it is as yet unknown how many molecules of 2,4-dinitrophenylhydrazine are bound by one molecule of reductone-osazone and which factors besides this influence the colour intensity of osazone. The ratio between reducing power and the quantity of the reductone-osazone precipitate seems to give a more secure basis for estimating the size of the molecule, precise information, however, can only be expected after determining the reductone content in the reductone-osazone precipitate.

Our experiments supported by data of literature [37] indicate that probably there are very many types of reductones and that a great number of types forms under identical conditions. The number of types is raised by the fact that they alter during storage. It can be presumed, on the basis of certain model experiments [41], that among reductones compounds of low molecular weight may also occur, yet by the results of our investigations their majority must consist of compounds of a relatively high molecular weight. As regards reductones containing aminoacids it must be accepted that they are formed by the linkage of the aldehyde groups of sugars to the NH_2 group of aminoacids, but in our opinion this bond is not, or at least not always, transitionary, and the final product is by no means only furaldehyde or oxymethyl-furfurol, or some related substance, as is assumed by certain research workers [9, 10].

An answer to these problems depends on further experiments. So far, all attempts to separate reductones, and to investigate their properties with the use of defined quantities of reductones, failed. Lead acetate, proposed by

many investigators, gives precipitate in concentrated solutions but the brown colour of the liquid does not change after precipitation, moreover, on heating it intensifies. No nitrogen is present in the precipitate, apparently indicating that nitrogen-containing substances of brown colour remained dissolved. The intensity of the brown colour of the solutions has also been examined. On measuring it (*Eb*), it has been found that reductones formed with aminoacids are browner, not only with relation to their reducing power *Eb/Re* but also to the quantity of the osazone precipitate Eb_g^r, this rendering probable the deeper darkness, in an absolute sense, of their colour. The colour of solutions did not change under the relatively short storage period and at the low temperature (+2°) applied in our experiments. Under the same conditions, however, the reducing power strongly decreased in the solutions, corroborating that no correlation exists between these properties.

It can be observed that the pH value of the solutions strongly diminished under the process of preparation in case of reductones of type R_1, R_2 and R_4. No further decrease in pH values has been stated during storage. The presence of phosphates — under the experimental conditions — significantly encouraged the formation of reductones. Since the pH value diminishes during reductone formation and the decrease in pH values inhibits reductone formation, it could be expected that the known buffer effect of phosphates advances the formation of reductones. It was observed, however, that at the reductone formation the pH value similarly decreases in the presence of phosphates. Thus the reductone formation experienced in the presence of phosphates can not be ascribed to a buffer effect.

It is intended to carry out further experiments with the aim, on one hand, to state the detrimental effects in foods by the better knowledge of reductones and, on the other hand, to reduce their quantity in processed foods by establishing the factors responsible for their formation.

Thanks are due to Mrs. *M. Kiszel* and *I. Demel* for their assistance in the experiments to determine ascorbic and dehydroascorbic acids, and to *A. Inczédy* for her help in examining reductones.

SUMMARY

At the biological appraisal of foods certain reducing compounds of unknown composition (so-called reductones) and mostly dark colour significantly interfere, partly by behaving in tests as ascorbic or dehydroascorbic acid, respectively, and partly by decreasing the organoleptic and nutritive value of foods. In the course of the investigations of the author:

1. Methods have been evolved to eliminate the interfering effect of reductones in the presence of ascorbic and dehydroascorbic acid, respectively,
2. It has been stated that also the substances formed in the process of enzymatic browning interfere with the determination of dehydroascorbic acid. This interfering effect can be eliminated as well by the method proposed,
3. A simple and quick procedure has been elaborated to detect the presence of reductones.

The examination of the properties of reductones led to following new conclusions:

a) The formation of reductones is encouraged by the increase of the quantity of initial substances (sugar, aminoacids, organic acids), the duration of reaction, the temperature and the pH value.

b) Reductones formed in the presence of substances containing aminoacids show darker brown colours.

c) The brown colour of reductones does not change in 18 days when they are kept at +2°.

d) The pH value of solutions diminishes during the formation of reductones. This decrease is apparently not correlated to the process of turning brown, nor to the reducing power nor to the nature of reductones.

e) The presence of phosphates encourages reductone formation. This effect is, however, not connected with their buffering action.

f) The reducing power of reductones strongly diminishes in the beginning, then remains stable at +2°.

g) The capability of reductones to form osazones is stable or raises slightly under the examined conditions of reaction.

h) The quantity of the reductone-osazone precipitate can be measured by the nephelometric method evolved.

i) The colouring capacity of the dehydroascorbic acid-osazone precipitate is 11—27-times greater than that of a similar quantity of the reductone-osazone precipitate.

j) The molecular weight of reductones examined is presumably 10—30-times higher than that of dehydroascorbic acid.

LITERATURE

1. *M. Barakat, N. Badran, S. K. Shehab,* : J. Pharmacy and Pharmacology **4,** 46 (1952).
2. *H. H. Beacham, M. F. Bull* : Food Res. **16,** 439 (1951).
3. *F. Bukatsch* : Z. physik. Chem. **262,** 20 (1939).
4. *O. A. Bessey, C. G. King* : J. Biol. Chem. **103,** 687 (1933).
5. *S. Camozzo* : C. A. **45,** 1041 (1951).
6. *A. Emmerie, M. Eckelen* : Bioch. Journ. **28,** 1153 (1934); **30,** 25 (1936).
7. *H. Euler, H. Hasselquist* : Arkiv för kemi **4,** 169 (1952).
8. *L. Friedmann, O. R. Kline,* : Nutrition. Rev. **40,** 295 (1950).
9. *G. Haugard, L. Tummerman, H. Silvestri* : J. Am. Chem. Soc. **73,** 4594 (1951).
10. *J. I. M. Jones, S. E. Michael* : Nature **165**/ 684 (1950).
11. *C. G. King,* : Ind. and Eng. Chem. Anal Ed. **13,** 225 (1941).
12. *H. Kiesel, H. Kirjanova* : Biochimica **6,** 280 (1941).
13. *F. Koch, M. Hanke* : Practical Meth. in Biochemistry 1948. 295—296.
14. *F. Lauresen, I. Orth* : Vit. u. Horm. **4,** 325 (1943).
15. *C. H. Lea* : Journ. of Dairy, Res. **15,** 369 (1948).
16. *R. R. Legault, C. E. Hendel, W. F. Talburt, M. F. Pool* : Food Technology **5,** 417 (1951).
17. *H. Levensen* : Arch. Biochem. Biophys. **33,** 330 (1951).
18. *I. W. H. Lugg* : Nature 572 (1942).
19. *L. Mapson* : J. Soc. Chem. Ind. **62,** 223 (1943).
20. *M. C. Miller* : Food Res. **12,** 343 (1947).
21. *A. R. Patton, E. G. Hill, E. M. Foreman* : Science **107,** 623 (1948).
22. *A. R. Patton, E. G. Hill, R. M. Foreman* : Science **108,** 659 (1948).
23. *I. R. Penny, S. S. Zilva* : Biochem. J. **39,** 392 (1945).
24. *W. B. Robinson, E. Stotz* : J. Biol. Chem. **160,** 217 (1945).
25. *J. H. Roe, M. J. Oesterling* : J. Biol. Chem. **152,** 511 (1944).
26. *J. H. Roe, M. B. Mills, M. J. Oesterling, C. M. Damren* : J. Biol. Chem. **174,** 201 (1948)
27. *Sabalitschka* : Z. Unt. Lebensmitt. **90,** 413 (1950).
28. *K. Schiller* : Suppen, Würzen u. Brüheerzeugnisse 1950. 166.
29. *E. Schulek, J. Kovács* : Magyar Gyógyszertud. Társ. Értesítője **11,** 339 (1940).
30. *E. Schulek, I. Floderer* : Angewandte. Chemie **52,** 615 (1939).
31. *P. Spanyár, A. Inczédy* : Élelmezési Ipar. (in press).
32. *P. Spanyár, Kiszelné, Demelné* : Magyar Kémiai Folyóirat **59,** 143 (1953).
33. *Shik Dzung Chen. Schuck, E.* : Food. Res. **16,** 507 (1951).
34. *R. Stroecker, E. Sierp* : Z. Unt. Lebensmitt. **90,** 93 (1950).
35. *H. Traitteur* : Brauwissenschaft **9,** 153 (1951).
36. *H. Tauber, J. Kleiner* : Journ. Biol. Chem. **110,** 559 (1936).
37. *K. Täufel, H. Iwainsky* : Biochem. Zeitschr. **323,** 299 (1952).
38. *G. Vastagh, E. Iván* : Magyar Kémikusok Lapja **2,** 442 (1947).
39. *G. Vastagh* : Magyar Kémikusok Lapja **4,** 129 (1949).
40. *G. Vastag, E. Varga* : Magyar Kémiai Folyóirat **56**/ 234 (1950).
41. *Wolfram* : J. Am. Chem. Soc. **73,** 3518 (1951).
42. *A. Zeller* : Z. Vitamin-, Hormon- u. Fermentforsch. **5,** 1 (1952).
43. Methods of Vitamin Assay 1947. 162.

ЗНАЧЕНИЕ РЕДУКТОНОВ ПРИ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЦЕНКЕ ПРОДОВОЛЬСТВЕННЫХ ПРОДУКТОВ

П. Шпаняр

(Исследовательский Институт Консервной, Мясной и Холодильной Промышленности, Будапешт.)

Поступило: 14 февраля, 1953.

Р е з ю м е

При биологической оценке продовольственных продуктов в значительной степени мешают отдельные, до сих пор неизвестного состава соединения, являющиеся в большинстве случаев веществами темного цвета и восстанавливающего действия (т. н. редуктоны). Их мешающее действие заключается с одной стороны в том, что известные методы анализа определяют их в качестве аскорбиновой или же дегидроаскорбиновой кислоты, с другой же стороны редуктоны в значительной степени снижают вкусовые качества и питательную ценность продовольственных продуктов. В процессе наших исследований:

1. мы разработали методы, при помощи которых как в присутствии аскорбиновой, так и дегидроаскорбиновой кислот можно исключить мешающее влияние редуктонов;

2. мы установили, что и вещества, образовавшиеся в процессе ферментативного побурения, мешают определению дегидроаскорбиновой кислоты. Помощью нашего метода исключается и это влияние;

3. для установления присутствия редуктонов мы разработали быстрый и простой метод.

В процессе изучения свойств редуктонов получены следующие новейшие результаты:

1. Образованию редуктонов способствует увеличение количества исходных веществ (сахаров, аминных и органических кислот), повышение реакционного времени, температуры и pH.

2. Цвет редуктонов, образовавшихся в присутствии веществ, содержащих аминокислоты, более бурый.

3. Бурый цвет при температуре +2° в течение 18-ти суток не изменяется.

4. При образованию редуктонов pH растворов понижается, но степень этого понижения повидимому несвязана ни с побурением, ни с степенью восстанавливающей способности и разновидностью редуктонов.

5. Присутствие фосфорнокислых солей способствует образованию редуктонов, хотя это не связано с буферным влиянием указанных солей.

6. Степень восстанавливающей способности редуктонов вначале резко понижается, а затем при +2° становится постоянной.

7. Способность редуктонов образовать озазоны при вышеуказанных условиях вообще не изменяется, или же несколько повышается.

8. Количество осадка редуктон-озазон измеряемое при помощи разработанного нами нефелиметрического метода.

9. Красящая сила осадка дегидроаскорбиновая кислота-озазон в 11—27 раз превышает красящую силу такого же количества осадка редуктон-озазон.

10. Молекулы исследуемых нами редуктонов предположительно в 10—30 раз крупнее молекул дегидроаскорбиновой кислоты.

DIE BEDEUTUNG DER REDUKTONE BEI DER BIOLOGISCHEN BEWERTUNG VON LEBENSMITTELN

P. SPANYÁR

(Forschungsinstitut für die Konserven-, Fleisch- und Kälteindustrie, Budapest)

Eingegangen am 14. Februar 1953

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der biologischen Bewertung von Lebensmitteln verursacht die Anwesenheit von gewissen reduzierenden chemischen Verbindungen von zumeist dunkler Farbe und bisher unbekannter Zusammensetzung (der sog. Reduktone) erhebliche Störungen, u. zw. dadurch, dass dieselben während der Untersuchung als Askorbinsäure bzw. Dehydroaskorbinsäure bestimmt werden, ferner, dass ihre Anwesenheit die organoleptische Beurteilung und Nährwert der Lebensmittel verringert.

1. Im Laufe unserer Untersuchungen sind Methoden ausgearbeitet worden, mittels welcher die störende Wirkung der Reduktone sowohl neben Askorbinsäure, wie auch neben Dehydroaskorbinsäure ausgeschaltet werden kann.

2. Es wurde festgestellt, dass die Bestimmung der Dehydroaskorbinsäure auch durch zufolge enzymatischer Bräunung entstandene Substanzen beeinflusst wird. Die Anwendung der Methode ermöglicht die Ausschaltung eines solchen Einflusses.

3. Es wurde ferner eine einfache Schnellmethode zum Nachweis der Reduktone ausgearbeitet.

Die Untersuchung der Eigenschaften der Reduktone führte ferner zu folgenden weiteren Ergebnissen:

1. Die Reduktonenbildung wird durch Erhöhung der Menge der reagierenden Substanzen (Zucker, Aminosäure, organische Säuren), durch Verlängerung der Reaktionsdauer und durch Erhöhung der Temperatur- und pH-Werte gefördert.

2. Die in Anwesenheit von aminosäurehältigen Substanzen gebildeten Reduktone weisen eine tiefere braune Farbe auf.

3. Die braune Farbe erfährt bei $+2°$ während 18 Tagen keine Veränderung.

4. Anlässlich der Reduktonenbildung verringert sich der pH-Wert der Lösungen, es besteht jedoch offensichtlich kein Zusammenhang zwischen dem Ausmass der Verringerung einerseits, und dem Verdunkelungsgrad bzw. der Reduktionsfähigkeit bzw. der jeweiligen Art der Reduktone andererseits.

5. Die Anwesenheit von Phosphaten fördert die Reduktonenbildung, ihre diesbezügliche Eigenschaft ist jedoch nicht von der Pufferwirkung der Salze abhängig.

6. Die Reduktionsfähigkeit der Reduktone verringert sich anfangs erheblich, um später bei $+2°$ konstant zu bleiben.

7. Die Osazonbildungsfähigkeit der Reduktone bleibt im allgemeinen unter der obigen Bedingungen unverändert, es sei denn, dass eine geringe Erhöhung der Werte beobachtet werden kann.

8. Die Menge des Redukton-Osazon Niederschlags kann mit der vom Verfasser ausgearbeiteten nephelometrischen Methode bestimmt werden.

9. Die Färbkraft des Dehydroaskorbinsäure-Osazon Niederschlags beträgt das 11—27-fache des Redukton-Osazon Niederschlags derselben Menge.

10. Die Moleküle der vom Verfasser untersuchten Reduktone sind voraussetzlich etwa 10 bis 30-mal grösser, als die der Dehydroaskorbinsäure.

Pál *Spanyár*, Budapest, II. Herman Ottó-út 15.

BESTIMMUNG VON KUPFERSPUREN IN PENICILLIN-NÄHRBÖDEN MITTELS LÖSUNGSSPEKTRALANALYSE

T. TÖRÖK und O. SZAKÁCS

(Institut für anorganische und analytische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 16. März 1953.

Im vorigen Jahre wendete sich eine unserer pharmazeutischen Fabriken mit der Bitte an uns, in Penicillin-Nährböden Spurenelemente zu bestimmen. Die Untersuchung war aus dem Grunde erwünscht, da in einigen der eingesandten Nährböden der Penicillin erzeugende Schimmelpilz gut gedeihte, in anderen hingegen hörte die Vermehrung des Pilzes auf. Als Ursache dieser Erscheinung wurde angenommen, dass infolge des zur gleichen Zeit erfolgten Einbauens einer kupfernen Stopfbüchse Kupferverunreinigungen in die Nährböden gelangten.

Schwierigkeit der Aufgabe

Die Untersuchung wollten wir mit der einfachen Kohlenhilfselektroden-Methode spektralanalytisch durchführen, hiezu war jedoch das Versuchsmaterial unmittelbar nicht geeignet. In den Nährböden waren nämlich verschieden grosse, hauptsächlich aus organischen Stoffen bestehende, feste Bröckchen. Auch musste man damit rechnen, dass an den Bröckchen Verunreinigungen verschiedener Menge adsorbiert sind und diese die Inhomogenität des Versuchsmaterials noch vergrössern. Schliesslich war das Versuchsmaterial auch in Betreff der Zusammensetzung der Hauptbestandteile verschieden. In der Spektralanalyse verursachen solche Verhältnisse bei jeder Probe andere Verdampfungs- und Anregungsbedingungen, wodurch die Bereitung der Vergleichslösungen sehr erschwert ist. Aus diesem Grunde war eine chemische Vorbereitung des Versuchsmaterials notwendig.

Vorbereitung des Materials

Die Befreiung der Nährböden von den organischen Stoffen und die Homogenisierung des Materials erreichten wir auf Vorschlag *Schuleks* durch Zerstörung mit Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd. Dieses Verfahren ermöglicht auch eine Anreicherung, was bei der Bestimmung von Spurenelementen sehr vorteilhaft ist. Wir benützten also das von *Schulek* schon früher ausgearbeitete und gut bewährte »verkehrte« Zerstörungsverfahren. In einem 100 ml Kjeldahlkolben erhitzten wir 2 ml destillierte Schwefelsäure und 3 ml analysenreines Wasser-

stoffsuperoxyd zum Sieden. Das genau gewogene, 50 bis 100 ml betragende Versuchsmaterial verdünnten wir nötigenfalls mit Wasser und gaben 0,5 bzw. 1,0 ml 10%-ige Cobaltchloridlösung dazu. Das Cobalt diente als das in der Spektralanlyse notwendige Bezugselement. Aus der zeitweise aufgeschüttelten Lösung liessen wir Anteile von 1—2 ml sehr vorsichtig in die heisse Reaktionsmischung fliessen. Jedesmal warteten wir, bis das mit der Zerstörung verbundene Aufschäumen beendet war und die weissen Schwefelsäuredämpfe wieder im Kolben erschienen. Wenn sich die Mischung inzwischen bräunte, gaben wir vorsichtig 1—2 ml Wasserstoffsuperoxyd in die siedende Lösung. Sobald die Lösung klar und beim Kochen bis zum Erscheinen der Schwefelsäuredämpfe nicht mehr braun wurde, gaben wir einen weiteren kleinen Anteil des Nährbodens und nochmals 1—2 ml H_2O_2 in die siedende Schwefelsäure. Selbstredend musste letztere zeitweise ebenfalls ergänzt werden. Der gemessene und nötigenfalls mit Wasser verdünnte Nährboden wurde in sehr kleinen Anteilen zerstört. Das zum Abmessen benutzte Gefäss wurde mit kleinen Anteilen Wassers ausgespült und das Spülwasser auch zerstört. Die Grösse der auf einmal zerstörbaren Nährbodenanteile ergibt sich aus dem Verlauf der Zerstörung. Nach Zugabe des letzten Anteils wurde das Reaktionsgemisch bis zum Erscheinen der weissen Dämpfe gekocht und so lange H_2O_2 in kleinen Anteilen zugesetzt, bis die Schwefelsäure nicht mehr gebräunt wurde. Mittels dieser Methode konnten wir 50—100 ml viele organische Substanzen enthaltende dicke Nährböden innerhalb 2—3 Stunden so zerstören, dass die konzentrierte Schwefelsäurelösung blos 5 ml ausmachte.

Nach beendeter Zerstörung gaben wir zu der ausgeschiedene Salze enthaltenden konzentrierten Schwefelsäure beiläufig 50 ml destilliertes Wasser und wenig destillierte 20%-ige Salzsäure und erhitzten das Gemisch bis nahe zum Sieden, wodurch die wasserfreien Sulfate gelöst wurden. Die Lösung spülten wir mit Wasser in eine Glasschale und verdampften auf dem Wasserbade das Wasser und die Salzsäure. Die hiebei ausscheidenden anorganischen (Ca, Na, K) Salze entfernten wir mittels Filtration durch ein G3 Glasfrittenfilter, wuschen die Salze mit wenig destillierter Schwefelsäure und füllten das Filtrat im Messkolben mit Schwefelsäure auf 5 bzw. 10 ml.

Vorteile der nassen Zerstörung

Die erzeugten konzentrierten Schwefelsäurelösungen waren homogen und entsprachen allen Anforderungen der Spektralanalyse. Ihr Hauptvorteil bestand jedoch darin, dass die relativ grosse Überschussmenge konzentrierter Schwefelsäure die Verdampfungs- und Anregungsverhältnisse bestimmte. Die Schwefelsäure wirkte somit nicht nur als Lösungsmittel, sondern — in Bezug auf die Spektralanalyse — auch als Puffer. Als Folge dieser Vorteile beschränkte sich die Erzeugung der Vergleichslösungen blos auf die Bereitung von konzentrierten Schwefelsäurelösungen verschiedenen Kupfergehaltes.

Die Vorteile der nassen Zerstörung gegenüber der trockenen Veraschung sind einleuchtend. Das Endprodukt der nassen Zerstörung ist nicht so gering, dass das Arbeiten damit mit Schwierigkeiten verbunden wäre, die Lösung ist homogen, auch ist für einen spektroskopischen Puffer nicht zu sorgen. Ein Nachteil der trockenen Verbrennung besteht auch darin, dass einige Metalloxyde flüchtig sind, andere wieder im Material des zur Veraschung benutzten Tiegels (saure Silikate) aufgelöst werden. Metalltiegel sind wegen den Verunreinigungen des Tiegelmaterials nicht ratsam.

Hilfselektroden

Nach der chemischen Vorbereitung der Nährböden war die spektralanalytische Bestimmung der Kupferspuren an der Reihe. Zu diesem Zwecke benutzt man als Hilfselektroden allgemein Elektroden aus reiner Kohle, Al, Cu, Ag usw. Wir verwendeten Kohlenelektroden,* da der Gebrauch dieser am einfachsten ist und die Kohle von der konzentrierten Schwefelsäure nicht in solchem Masse angegriffen wird, dass dadurch die Bestimmung gestört würde. Die Kohlenelektroden wurden 30 Sec. lang vorgefunkt, wodurch die innere Struktur der Kohle in der Nähe der Oberfläche aufgelockert (aktiviert) und die Aufsaugefähigkeit erhöht wurde. Nach dem Vorfunken gaben wir 4 Tropfen Lösung auf die untere Elektrode, berührten diese mit der oberen Elektrode und durchtränkten somit beide mit der Versuchslösung.

Anregung

Bei den Untersuchungen verwendeten wir Funkenanregung, womit grössere Genauigkeit erreichbar ist als mit der Bogenanregung und die Empfindlichkeit ist für diesen Fall genügend. Der verwendete Funkenerzeuger ist ungarisches Fabrikat.**

Um genügende Lichtstärke zu erreichen, arbeiteten wir mit 12000 cm Kapazität. Die entsprechende Induktivität musste experimentell festgestellt werden. Laut den allgemeinen Gesetzmässigkeiten der Anregung, verwendet man nur soviel Induktivität als eben nötig ist, um die gewünschte Genauigkeit zu erreichen. Wir mussten den günstigsten Induktionswert zur Anregung des konzentrierten schwefelsauren Mediums bestimmen und änderten daher die Induktion von 0 bis 12,8 mH. Die Versuche zeigten, dass bei der ungewöhnlich grossen Induktion von 12,8 mH die Spektren am besten auswertbar sind. Nach den Angaben des Schrifttums wird allgemein höchstens 1 mH verwendet. Bei mit kleinerer Induktion gemachten Aufnahmen war die Untergrundschwärzung infolge der Bandenspektren der Schwefelsäure so stark, dass es selbst bei Anwendung von extraharten Platten nicht gelang, die Metallinien vom Untergrund zu unterscheiden. Mit der Erhöhung der Induktion nimmt die Frequenz der Funkenentladung ab, dabei steigt die Zeitdauer der einzelnen Hochfrequenz-Entladungsreihen an, und die im Kondensator aufgespeicherte Energie wird in der Analysenfunkenstrecke in längerer Zeit frei. Als Folge dieser Entladungsart wird von der Schwefelsäure, deren Verdampfungswärme relativ

* Die Elektroden stellte das spektroskopische Laboratorium der Materialprüfungsabteilung der *Mátyás Rákosi Werke* her.

** Erzeuger: Gyengeáramú Műszerjavító K. T. Sz. Budapest, nach den Plänen von *T. Török*.

gross ist und der Siedepunkt hoch liegt, weniger verdampfen und dadurch das Bandenspektrum schwächer, da man bei der längeren Entladung mit grösseren — durch Strahlung, Konvektion und Leitung zustande gekommenen — Wärmeverlusten rechnen muss als sonst. Mit der Erhöhung der Induktion wird auch die Stromstärke der Entladung abnehmen, wodurch wieder der Charakter der Anregung bogenartiger wird. Dies vermindert die Intensität des von der Schwefelsäure verursachten Bandenspektrums und steigert gleichzeitig die Empfindlichkeit der Anregung der Kupferlinien.

Spektrograph

Die Aufnahmen wurden mit dem Spektrographen ISP 22 sowjetischen Fabrikats, auf »Agfa spektral blau extrahart« Platten gemacht. Da diese Platten

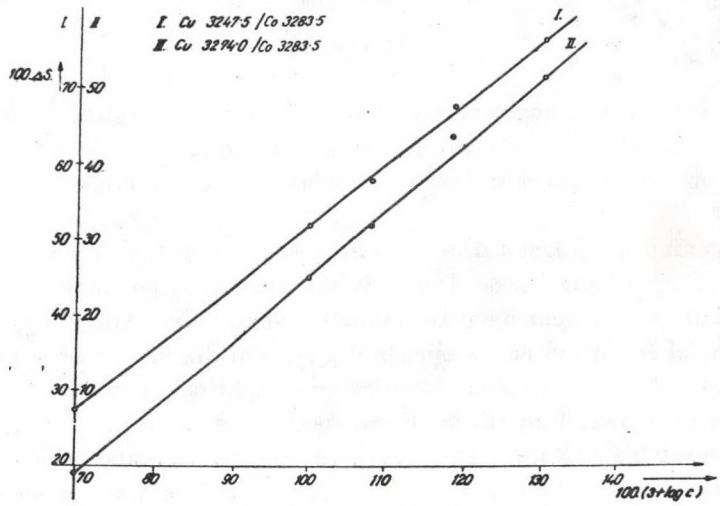


Abb. 1. Auswertungskurven

relativ unempfindlich sind und der zur Anregung verwendete Funke ziemlich lichtschwach ist, projizierten wir das Bild der Funkenstrecke mit Hilfe einer Quarzlinse direkt auf den Spalt. Zur Auswertung verwendeten wir keinen Stufenfilter, wodurch die kleine Spalthöhe in diesem Falle genügend homogen durchleutbar war.

Linienpaare

Nach der Beendigung der Aufnahmen folgte die Auswahl der geeigneten Linienpaare. Als Bezugselement gaben wir zur Lösung ein Cobaltsalz, da das Cobalt im Ultraviolett eine genügende Zahl gleichverteilte Linien aufweist.

Die Konzentration des Spurenelements war sehr klein. Zur Messung dieser kleinen Konzentrationswerte genügten die Grundlinien Cu 3247 bzw. Cu 3274. Bei der Auswahl des zur benützten Kupferlinie nötigen Cobaltpaares mussten zwei Bedingungen erfüllt sein. Die Linie muss nahe zu der zu messenden Linie liegen, und soll vom gleichen Charakter sein. Diesen beiden Bedingungen entspricht die Co I 3283,46 Å Linie.

Auswertung

Zur Bestimmung der Annäherungswerte des Kupfergehaltes machten wir erst Aufnahmen mit Vergleichslösungen extrem verschiedener Kupfergehalte. Hiernach bereiteten wir Vergleichslösungen zwischen engeren Konzentrationsgrenzen und nahmen deren Spektren, sowie die der Nährböden auf eine Platte auf um so die Auswertung durchzuführen. Der Kupfergehalt der Vergleichslösungen betrug 0,0005—0,002% (Abb. 1.). Die Cu 3247,5 Linie war in den Spektren der Blindproben kaum sichtbar, somit war eine Korrektion überflüssig.

Mess- und Nachweisgrenze

Aus der Auswertungskurve ergibt sich durch Extrapolation in guter Annäherung die »Grenze der guten Messbarkeit«. Diese bedeutet diejenige Kupferkonzentration, bei welcher die Intensität der Cu 3247,5 Linie mit der Intensität der Grundstrahlung gleich ist. Diese ergab sich zu 2.10^{-5} %. Die Grenze der Nachweisbarkeit ist etwa $^1/_3$ des oberen Wertes, gehört also zur Grössenordnung 10^{-6} %. Da zu jeder Aufnahme ungefähr 0,5 ml Lösung auf die Elektroden getropft wurde, ergibt sich die absolute Empfindlichkeit des Verfahrens zu $10^{-2}\,\gamma$. Diese Empfindlichkeit kann durch Anreicherung auf chemischen Wege noch zehnfach vergrössert werden. Die Empfindlichkeit der Cu 3274 Linie ist etwa die Hälfte der Cu 3247,5 Linie.

Praktische Bedeutung der Untersuchungen

Die Untersuchungen mit Penicillin-Nährböden führten zu der wichtigen Erkenntnis, dass die vorteilhafteste Vermehrung der Pilzstämme nur zwischen relativ eng begrenzten Kupferkonzentrationen möglich ist. Eine kleinere Kupferkonzentration ist ungenügend, eine grössere übt Giftwirkung aus.

Zusammenfassende Arbeitsvorschrift

Vorbereitung: Zerstörung von 50—100 ml Versuchsmaterial mit 5 ml konz. Schwefelsäure und konz. Wasserstoffsuperoxyd. Restliche Lösung 5 bzw. 10 ml.

Hilfselektroden : Graphit 4,5 mm ∅, ebene Fläche, 3mm Elektrodenabstand.

Anregung : Funken, 20 KV Spitzspannung, 12 000 cm Kapazität, 12,8 mH Selbstinduktion.

Vorfunken : Trocken 30 Sec., nach Auftragen von 4 Tropfen Versuchslösung 5 Sec.

Belichtung : 60 Sec. ; nach dem Auftragen von 3 Tropfen Lösung neuerdings 5 Sec. Vorfunken, dann 60 Sec. Belichtung. Dieses Verfahren wiederholen wir ohne Verschiebung der Platte viermal. Gesamtbelichtung 240 sec.

Spektrograph : ISP 22.

Spaltbreite : 20 μ

Abbildung : auf den Spalt.

Negativ-Material : Agfa Spektralplatten blau extrahart.

Linienpaare : Cu 3247,5/ Co 3283,5
Cu 3274,0/ Co 3283,5

Messgrenze : Cu 3274,5 $\frac{2}{n} 10^{-5}$ %, wo n das Mass der chemischen Anreicherung bedeutet (hier z. B. 10).

ZUSAMMENFASSUNG

Nach der Zerstörung der Nährböden mit konz. Schwefelsäure und konz. Wasserstoffsuperoxyd ist eine zur Lösungsspektralanalyse geeignete Lösung erhältlich. Die Funkenanregung der auf die Kohlenelektroden getropften konzentrierten Schwefelsäurelösung geschah mit 20 KV, 12 000 cm Kapazität und 12,8 mH. Als Bezugselement diente Cobalt. Die mittels dem Linienpaar Cu 3247,5/Co 3283,5 erreichbare Grenze der Messbarkeit beträgt $\frac{2}{n} 10^{-5}$ %, wo n das Mass der chemischen Anreicherung ist.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ МЕДИ В ПИТАТЕЛЬНЫХ СРЕДАХ ПЕНИЦИЛЛИНА СПЕКТРОГРАФИЧЕСКИМ АНАЛИЗОМ

Т. Тэрэк и О. Сакач

(Институт по неорганической и аналитической химии Университета им. Этвеш Л., Будапешт.)

Поступило : 16. III. 1953.

Резюме

Содержание органических веществ, непостоянство состава и неоднородность материала затрудняли спектрофотографическое определение исследуемых веществ. Разрушением вещества концентрированной серной кислотой и перекисью водорода, можно избегать этих трудностей. Новый метод позволяет сосредоточить все металлические примеси 50—100 мл. питательной среды в 5 мл среды, содержащей концентрированную серную кислоту, что положительно повлияет на чувствительность определения. Концентрированная серная кислота играла, вместе с тем, роль спектроскопического буфера, благодаря чему приготовление стандартных растворов стало легче. Создание спектра раствора в 0,5 мл, на угольном электроде, было осуществлено искровым генера-

тором отечественного производства в 20 KV, (емкостью 12 000 см, индукция 12,8 мНу). Примененный при определении спектрограф был советского изготовления марки $ИСП_{22}$. Пары спектральных линий: Cu 3247, 5/ Co 3283,5 и Cu 3274,0/ Co 3283,5. Низший предел выявляемости при линии Cu 3247, 5 $\frac{2}{n}$ 10^{-5}%, где n является степенью химического обогащения.

DETERMINATION OF TRACES OF COPPER IN NUTRIENT MEDIA OF PENICILLIN BY THE SPECTROSCOPIC ASSAY OF THE LIQUID

T. TÖRÖK AND O. SZAKÁCS

(Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, L. Eötvös University, Budapest)

Received March 16, 1953.

SUMMARY

Up to the present, the presence of organic substances, the varying composition and the inhomogeneity of the material to be tested caused difficulties in spectroscopy. These difficulties were eliminated by destructing the sample by a mixture of concentrated sulphuric acid and concentrated hydrogen peroxide. The total amount of metallic contaminations in 50—100 ml nutrient could this way be transferred to only 5 ml concentrated sulphuric acid, increasing thus the sensitivity of the method. Concentrated sulphuric acid behaves simultaneously as a spectroscopic buffer, simplifying to a great extent the technique of preparing the comparing solutions. The total quantity of 0,5 ml solution transferred to the carbon electrodes was excited by a 20 kv. spark generator of Hungarian make at a capacitance of 12 000 cm and an inductance of 12,8 mH. A spectrograph ISP 22 of Sowiet make has been used, applying the pairs of lines: Cu 3247,5/Co 3283,5 and Cu 3274,0/Co 3283,5. The lower limit of measurability at the line Cu 3247,5 was $\frac{2}{n}$ 10^{-5} per cent where n denotes the degree of chemical enrichment.

Dozent Dr. Tibor *Török*, Budapest, XI. Zólyomi-út 41.
Ottó *Szakács*, Budapest, VIII. Múzeum körút 4/b.

CALCULATION OF EQUILIBRIUM CONVERSIONS STARTING FROM THE EQUILIBRIUM CONSTANT

P. MÓRITZ

(Department of Inorganic Chemistry, Technical University, Budapest)

Received March 31, 1953.

Let a certain reaction leading to equilibrium be represented by the formula

$$\mathrm{a}\,.\,\mathrm{A} + \mathrm{b}\,.\,\mathrm{B} + \ldots \quad \rightleftarrows \quad \mathrm{m}\,.\,\mathrm{M} + \mathrm{n}\,.\,\mathrm{N} + \ldots \tag{1}$$

Let A be the component that is present in the initial mixture in the smallest quantity.

By equilibrium conversion (x) is understood the proper fraction indicating the part of A, i. e. of the component present in the initial mixture in the smallest quantity, which has entered into reaction by the time equilibrium had been reached. If, under given conditions, the equilibrium shifted totally in favour of the components written on the right side, that is, when on reaching the state of equilibrium A is completely consumed, the conversion will be equal to 1 ; if, on the other hand, nothing of A has been converted, conversion will be zero.

Let the initial mixture contain a' moles of A and b' moles of B ... Without restricting general validity it can be supposed that $a' = a$, as the conversion depends solely on the proportion of the initial mole numbers.

From the above follows that

$$\begin{aligned} a' &= a \\ b' &\geqq b \\ &\cdot \\ &\cdot \\ &\cdot \end{aligned} \tag{2}$$

and, at the same time $\alpha' \geqq \alpha$,

where $\quad a + b + \ldots = \alpha$

and $\quad a' + b' + \ldots = \alpha'.$

If these inequalities were not valid, A would not be the component contained in the smallest quantity by the mixture and that would be in contradiction to our supposition.

Let it be supposed, for the present, that the initial mixture does not contain any of the compounds on the right side of the equation. When equilibrium is reached, the mixture contains $a(1-x)$ moles of A, $b' - bx$ moles of $B\ldots$ mx moles of M, and nx moles of $N\ldots$ Total number of moles:

$$a' + b' + \ldots - (a + b + \ldots)x + (m + n + \ldots)x = a' + (\mu - \alpha)x,$$

where $\quad m + n + \ldots = \mu.$

The equilibrium constant of reaction (1) will then be [1]:

$$K = K_\gamma \frac{N_M^m \cdot N_N^n \ldots}{N_A^a \cdot N_B^b \ldots},$$

where K_γ is the quotient of the products of the activity coefficients,

N_A, $N_B \ldots N_M$, $N_N \ldots$ are mole fractions e. g.

$$N_B = \frac{b' - bx}{a' + (\mu - \alpha)x}.$$

Expressing the mole fractions in the initial mole numbers and by the conversion, the equilibrium constant works out at:

$$K = \frac{(mx)^m (nx)^n \ldots}{(a - ax)^a (b' - bx)^b \ldots} K_\gamma \frac{1}{[\alpha' + (\mu - \alpha)x]^{\mu - \alpha}} \tag{3}$$

What we now wish to prove is that *equation* (3), *determinative of the equilibrium conversion, has one, and only one, real root within the interval* (0 ; 1), *i. e. a root of physical meaning.* In other words, equilibrium conversion can be calculated unequivocally for every reaction regardless of the composition of the initial mixture and of the value of the equilibrium constant obtained by calculation.

For the purpose of verifying our assumption let us transform equation (3) as follows:

$$C = \frac{x^\mu}{(a - ax)^a (b' - bx)^b \ldots [\alpha' + (\mu - \alpha)x]^{\mu - \alpha}}$$

where

$$C = \frac{K}{K_\gamma} \cdot \frac{1}{m^m \cdot n^n \ldots}.$$

We substitute

$$u = \frac{1 - x}{x}. \tag{4}$$

Since if $x = 0$ then $u = \infty$, and if $x = 1$ then $u = 0$, our thesis will be verified if we can prove that the equation obtained from (3) by transformation

$$F(u) = C(au)^{a} \cdot (b' - b + b'u)^{b} \ldots (\alpha' + \mu - \alpha + \alpha' u)^{\mu - \alpha} - 1 = 0 \qquad (5)$$

has one, and only one u-root within the interval $(0\,;\ \infty)$.

1. There is a real root within the interval $(0\,;\ \infty)$ seeing that

$$F(0) = -1$$

and

$$F(\infty) = \infty.$$

2. There is only one real root within the interval $(0\,;\infty)$, seeing that every term of the differential quotient

$$F'(u) = C(au)^{a-1} \cdot a^2 (b' - b + b'u)^{b} \ldots (\alpha' + \mu - \alpha + \alpha'\mu)^{\mu - \alpha} +$$
$$+ C(au)^{a} . b . b' (b' - b + b'u)^{b-1} \ldots (\alpha' + \mu - \alpha + \alpha' u)^{\mu - \alpha} + \ldots$$

and, therefore, the differential quotient itself, is, owing to the inequalities (2), positive for every positive u, q. e. d.

If the mixture contains from the start certain quantities of the compounds on the right side of (1), the equilibrium will be, owing to the law of mass action, shifted in favour of the components written on the left side, thus, the conversion will — as far as we can speak of the conversion of A — diminish and, therefore, be in this case too, between 0 and 1.

The substitution (4) employed in the course of the above proof also seems to be expedient when determining the numerical value of x, as equation (3) can easily be transformed by it into a polynomial, facilitating on the one hand, the calculation of the root u of equation (5) e. g. by the method of false position, on the other hand, the computation of the second derivative determining the error in the calculated root [2].

SUMMARY

It has been proved that equation (3) determining the equilibrium conversion has one, and only one root possessing physical meaning, regardless of both the composition of the initial mixture and the numerical value of the equilibrium constant.

It seems to be expedient to apply substitution (4), employed in the proof also when calculating the numerical value of the equilibrium conversion, whereby equation (3) is transformed into the more readily solvable equation (5) and, at the same time, the determination of the error in the root calculated by the method of false position [2] is facilitated.

LITERATURE

1. *O. A. Hougen* and *K. M. Watson :* Chemical Process Principles. (Wiley, New York) 1947. II. 715.

2. *Ch. Jordan :* Calculus of Finite Differences. 2. Ed. (Chelsea, New York) 1947. 486.

РАСЧЕТ РАВНОВЕСНЫХ КОНВЕРСИЙ ПРИ ПОМОЩИ ПОСТОЯННОЙ РАВНОВЕСИЯ

П. Мориц

(Кафедра Общей Химии, Политехнический Университет, Будапешт)

Поступило 31 марта, 1953.

Р е з ю м е

В работе приводится доказательство того, что алгебраическое уравнение (3), определяющее равновесную конверсию, в каждой реакции обладает только одним вещественным, следовательно наполненным физическим содержанием корней x, входящим в интервал (0;1), несмотря на состав исходной смеси и цифровую величину постоянной равновесия. Преобразовывая уравнение (3) в $F(u) = 0$ [уравнение (5)] путем замещения $u = \frac{1-x}{x}$ [чем интервал (0;1) преобразовывается в $(0;\infty)$], легко убедиться в том, что вследствие

$$F(0) = -1,\ F(\infty) = \infty$$

в интервалле $(0, \infty$ имеется вещественный корень, а вследствие

$$F'(u) > 0, \text{ если } u \geqq 0$$

в том же интервалле имеется только один вещественный корень.

Проведение замещения (4), применяемого в доказательстве, является целесообразным и при определении цифровой величины конверсии равновесия, так как в результате этого с одной стороны уравнение (3) превращается в легче решимое уравнение (5), а с другой стороны становится более простым и установление погрешности корни, рассчитанного методом приближения.

ÜBER DIE BERECHNUNG VON GLEICHGEWICHTSKONVERSIONEN AUF GRUND DER GLEICHGEWICHTSKONSTANTE

P. MÓRITZ

(Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 31. März, 1953.

ZUSAMMENFASSUNG

Es ist gezeigt, dass Gleichung (3) die die Gleichgewichtskonversion bestimmt, bei jeder Reaktion eine und nur eine reelle Wurzel hat im Intervall (0;1), d. h. eine Wurzel physikalischer Bedeutung, ohne Rücksicht auf die Zusammensetzung des Ausgangsgemisches und den Zahlwert der Gleichgewichtskonstante.

Bringen wir Gleichung (3) mit der Substitution $u = \frac{1-x}{x}$ — die das Intervall (0;1) auf das Intervall $(0\,;\,\infty)$ abbildet — auf die Form $F(u) = 0$ [Gleichung (5)], ist leicht einzusehen :

1. Es gibt im Intervall $(0\,;\ \infty)$ wenigstens eine reelle Wurzel infolge

$$F(0) = -1\,;\ F(\infty) = \infty.$$

2. Infolge $F'(u) > 0$; falls $u \geqq 0$ gibt es nur eine reelle Wurzel im erwähnten Intervall.

Die zur Prüfung benutzte Substitution (4) ist auch bei numerischer Berechnung der Gleichgewichtskonversion vorteilhaft : dadurch geht erstens Gleichung (3) in die einfacher lösbare Gleichung (5) über, andererseits ist auch die Fehlerabschätzung der mit irgendeiner Näherungsmethode bestimmten Wurzel einfacher.

P. ter *Móritz ;* Budapest, XI. Gellért tér 4.

SYNTHESIS OF ORGANIC FLUORINE COMPOUNDS IV.

INVESTIGATION OF FLUOROMETHYLATION

GY. OLÁH and A. PAVLÁTH

(Institute for Organic Chemistry, Technical University, Budapest)

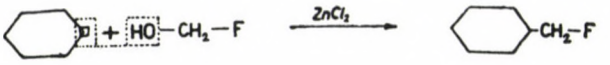
Received April 7, 1953.

Several methods are known [1] for the chloromethylation of aromatic compounds by formaldehyde derivatives and hydrochloric acid. According to the generally accepted opinion, the mechanism of this reaction consists in the condensation of the aromatic compound with chloromethanol formed as an intermediate product at the reaction of formaldehyde and hydrochloric acid. This condensation is attained in general by using zinc chloride. Attempts to separate chloromethanol and thus to confirm directly the validity of the assumed mechanism, however, failed up to this time [2].

Bromomethylation and iodomethylation, respectively, can be carried out similarly to chloromethylation [3].

C. K. Ingold and E. H. *Ingold* were the first to prepare benzyl fluoride by the thermic decomposition of benzyl trimethyl ammonium fluoride [4]. Prior to their publication, *Swarts* described the mode of preparing this compound [5] but omitted to make known the conditions of reaction and the peculiarities of the compound, mentioning solely that it is a labile liquid. *Ray* and *Ray* prepared the same compound [6] from benzyl bromide in absolute alcohol with the use of thallium fluoride and characterised it as a yellow liquid with a strong lacrimatory effect. This observation is apparently due to the fact that their preparation was highly contaminated since pure benzyl fluoride is a colourless liquid without any lacrimatory action. Attempts to prepare benzyl fluoride from benzyl chloride by a halogen exchange with silver fluoride [7], and from phenyl diazomethane by decomposition with a 40 per cent solution of hydrogen fluoride [8], were unsuccessful. Recently *Bernstein*, *Roth* and *Miller* published a method [9] suitable, in general, for the synthesis of benzyl fluorides by halogen exchange in benzyl bromides with mercury (II) fluoride.

We described previously [10] that benzyl fluoride is formed at the preparation of fluoromethanol and at the condensation of the latter by benzene



Ingold observed already the polymerising capacity of benzyl fluoride in the presence of appropriate catalysts as sulphuric acid, hydrogen fluoride, boron trifluoride. These observations were completely confirmed by our experiments as well. We found that the autocatalytic decomposition of benzyl fluoride takes place in every case where there is opportunity to split hydrogen fluoride (as at the distillation under ordinary pressure or at allowing to stand for a long period). This autocatalytic decomposition, however, can be prevented by adding — according to *Bernstein* — a few drops of absolute pyridine to neutralise acidity.

For the preparation of compounds containing fluoromethyl groups it was attempted — similarly to methods applied at other halogenomethylations — to carry out their reaction with formaldehyde and waterfree hydrogen fluoride. Since our previous experiments furnished undoubtable evidence in favour of the stability of fluoromethanol formed as a possible intermediate, the reaction mixture was allowed to stand after the addition of waterfree hydrogen fluoride and paraformaldehyde. Thus the formation of fluoromethanol in the reaction mixture was facilitated and zinc chloride required for the condensation was added subsequently.

When preparing benzyl fluoride the reaction was carried out in excess benzene as a solvent. Paraformaldehyde was added to waterfree hydrogen fluoride. When the reaction was terminated, condensation was attained by adding zinc chloride. When working up the reaction mixture it was observed that — besides the resinous polymerisate — a considerable quantity of diphenylmethane could be isolated, while benzyl fluoride was completely absent. Polymerisation apparently takes place under the catalytic effect of hydrogen fluoride, or a Friedel-Crafts reaction is carried out between benzyl fluoride and benzene, catalysed by hydrogen fluoride and eventually also by zinc chloride. The catalytic effect of hydrogen fluoride is generally known [11]. The formation of diphenyl methane taking place parallel with polymerisation is obviously encouraged by the high reactivity of benzyl fluoride shown in Friedel—Crafts reactions ; a fact corroborated by the observation of *Calloway* [12] that in alkylation reactions of alkyl halogens alkyl fluorides indicate the greatest rate of reaction under the conditions of the Friedel-Crafts reaction.

When the same reaction was carried out with fluorobenzene, it was observed that the reactivity of benzyl fluoride formed as an intermediate was somewhat reduced under the effect of a substituent inactivating the ring. The reaction took, however, the same course as previously and — besides the resinous polymerisate — the main product of the reaction was again 4,4'-difluoro-diphenyl methane. To identify this product, another route was attempted for its synthesis in that p-fluoro-benzyl chloride was treated with fluorobenzene by the Friedel-Crafts reaction. Both products proved identical, their mixture showing no depression of melting point.

When fluoromethanol was condensated in the presence of zinc chloride and some absolute pyridine with fluorobenzene, p-fluoro-benzyl fluoride was obtained. This product proved identical with the compound described by *Bernstein* and co-workers.

Experiments to carry out fluoromethylation similarly to other halogenomethylations showed that at the reaction of waterfree hydrogen fluoride and paraformaldehyde fluoromethanol is formed. Primarily it is condensated to benzyl fluoride, then this latter is converted under the applied reaction conditions into resinous polymers of unknown structure and diphenylmethane, respectively. These reactions are presumably catalysed by hydrogen fluoride similarly to the autocatalytic decomposition of benzyl fluoride.

Benzyl fluorides can be obtained by starting with the preparation of fluoromethanol [10] and condensing the latter with aromatic compounds in the presence of an organic base which neutralizes the acid formed. The reaction of paraformaldehyde and hydrogen fluoride with aromatic compounds lends itself readily, as a simple method, to the preparation of derivatives of diphenyl methane without the separation of benzyl fluorides formed as intermediates. Our investigations will be extended to synthesize benzyl fluorides through fluoromethanol prepared by formaldehyde and hydrogen fluoride.

Experimental

Preparation of benzyl fluoride

Fluoromethanol (3 g) was refluxed with absolute benzene (6 g) and waterfree zinc chloride (1 g), in the presence of some drops of absolute pyridine, for 30 minutes at 40—50° under exclusion of the moisture of air. To complete the reaction a mild reflux was applied for further 15 minutes, then the mixture was fractionated under reduced pressure. After removing some unchanged benzene and pyridine 3,85 g benzyl fluoride (b. p. $_{758}$: 139°) was obtained at b. p. $_{24}$: 48—50°. Yield: 58,9 per cent. Colourless liquid with a characteristic smell. Lacrimatory effect completely absent.

F content calculated 17,28, found 17,20 per cent.

Reaction of benzene with paraformaldehyde and hydrogen fluoride.

Waterfree hydrogen fluoride was prepared in a copper apparatus by the thermic decomposition of dry potassium hydrogen fluoride dehydrated at 150° for 24 hours. The waterfree hydrogen fluoride was then led through a copper condenser into a three-tube flask with paraffine-coated walls, equipped with paraffine coated reflux cooler and stirrer. To 4,5 g waterfree hydrogen fluoride 80,0 g absolute benzene and 8,0 g paraformaldehyde was added under continuous stirring and cooling with ice then the mixture was stirred for two hours. Following admixture of 8 g waterfree zinc chloride stirring was continued for another hour. Subsequently the mixture was transferred into an apparatus of ordinary glass and mildly refluxed for half an hour to complete the reaction. On allowing it to stand overnight a resinous precipitate was observed and removed without examining it in detail. The filtrate was washed with dilute sodium carbonate solution and water, dried with calcium chloride and fractionated. After removing unchanged benzene by distillation, the residue crystallised during cooling. Recrystallisation of the white crystalline substance from alcohol yielded 8 g product of m. p. 25—27° which showed no depression of m. p. when mixed with diphenylmethane.

Preparation of p-fluorobenzyl fluoride

To 0,5 g fluoromethanol 2,0 g fluorobenzene and 0,3 g waterfree zinc chloride was added and the mixture refluxed on the water bath at first for one hour at 40—50°, then under mild reflux. After it cooled down, the mixture was fractionated. After removing unchanged fluorobenzene by destillation 0,6 g p-fluorobenzyl fluoride was obtained at b. $p._{28}$: 53—56° which proved to be identical with the product described by *Bernstein*. It showed instantaneous polymerisation under the effect of concentrated sulphuric acid.

Reaction of fluorobenzene with paraformaldehyde and hydrogen fluoride

In the apparatus described above 4,5 g waterfree hydrogen fluoride was treated with 24 g fluorobenzene, 50 ml carbon tetrachloride and 7,5 g paraformaldehyde. The mixture was stirred for two hours, then 8 g waterfree zinc chloride was added and the mixture stirred for another hour. The reaction mixture was transferred into a glass apparatus and mildly refluxed for half an hour. On allowing it to stand overnight a strong formation of a resinous precipitate was observed. After removing this latter the carbon tetrachloride and excess benzene was separated by distillation. After it cooled down the distillation residue crystallised. Recrystallitation from some alcohol yielded a product with m. p. 50—51°.

To identify the product p, p'-difluoro-diphenyl methane was prepared from p-fluorobenzyl chloride by fluorobenzene with a reaction carried out with aluminium chloride.

To the mixture of 19 g fluorobenzene and 9 g waterfree aluminium chloride in 50 ml carbon disulphide — under continuous stirring — 10 g p-fluoro-benzyl chloride was added drop by drop. The mixture was kept for 45 minutes at 40° under stirring, allowed to cool and poured onto ice. The organic layer was separated, dried and distilled. After removing carbon disulphide and excess fluorobenzene, the residue crystallised on cooling. Recrystallisation of the product from some alcohol yielded 11 g p, p'-difluoro-diphenylmethane, m. p. 50—51°.

The mixture of both substances showed no depression of m. p.

SUMMARY

The investigation of fluoromethylation by paraformaldehyde and waterfree hydrogen fluoride proved that fluoromethanol, which forms as an intermediate in this reaction, is condensed with the aromatic compound under formation of a fluoromethyl group. The benzyl fluorides developed further react, however, under the applied reaction conditions and partly derivatives of diphenylmethane are formed partly resinous polymerisation takes place. By condensing fluoromethanol with fluorobenzene in the presence of traces of pyridine, p-fluorobenzyl fluoride was obtained. This confirmed — besides the preparation of benzyl fluorides with a similar reaction — that halogen methylations take place through the halogenomethanol. Further investigations are in progress to prepare benzyl fluorides from fluoromethanol synthesized from formaldehyde and hydrogen fluoride.

LITERATURE

1. *R. C. Fuson* and *C. H. Keever :* Org. Reactions (Wiley), 1942. I. 63.
2. *Litterscheid :* Ann. **316,** 171 ; **334,** 1.
   Coops : Rec. trav. chim. **20,** 267.
3. *R. C. Fuson* and *C. H. Keever :* Org. Reactions (Wiley) 1942. I. 72.
4. *C. K. Ingold* and *E. H. Ingold :* J. Chem. Soc. **1928,** 2249.
5. *Swarts :* Bull. Soc. Chim. (4) **35,** 1533 (1924).
6. *Ray* and *Ray :* J. Indian Chem. Soc. **13,** 427 (1936).
7. *Tronov* and *Kruger :* J. Russ. Phys. Chem. Soc. **58,** 1270 (1926).
8. *Tseng, Chia* and *Ho :* Science Report, Nat. Univ. Peking **1,** 9 (1936).
9. *J. Bernstein, J. S. Roth* and *W. T. Miller :* J. Amer. Chem. Soc. **70,** 2310 (1948).

10. *Gy. Oláh* and *A. Pavláth*: Acta Chim. Hung. **3**, 203 (1953).
11. *J. H. Simons*: Ind. and Eng. Chem. **32**, 178 (1940)
J. H. Simons: Fluorine Chemistry (Academic Press) I. 261. 1950.
12. *Calloway*: J. Amer. Chem. Soc. **59**, 1474 (1937).

ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, IV.

Исследование фторометилирования

Дь. Олах и А. Павлат
(Институт по органической химии Политехнического Университета, Будапешт.)

Поступило: 7. IV. 1953.

Р е з ю м е

Было исследовано осуществление фторометилирования при помощи параформальдегида и безводного фтористого водорода. Опыт доказывает, что промежуточный продукт реакции — фторометанол — конденсирует с ароматическими соединениями, образуя группу фтористого метилла, но фтористые бензолы — при опытных условиях — реагируют дальше и дают, с одной стороны производные дифенилметана, а с другой стороны, подвергаются полимеризации в смолу. Конденсация фторометанола с фторобензолом в присутствии следов пиридина приводит к образованию п-фторобензилфторида. Этот факт, наряду с получением подобным путем фтористого бензина, доказывает, что промежуточным продуктом галогенометилирования является всегда галогенометанол. Предусматривается дальнейшие опыты, имеющие целью получение фтористых бензилов из формальдегида и фтористого водорода через фторометанол.

SYNTHESE ORGANISCHER FLUORVERBINDUNGEN, IV.

UNTERSUCHUNG DES FLUORMETHYLIERENS

GY. OLÁH UND A. PAVLÁTH

(Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 7. April 1953.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Durchführung des Fluormethylierens mittels Paraformaldehyd und wasserfreiem Wasserstofffluorid wurde untersucht. Es wurde bestätigt, dass das in dieser Reaktion als Zwischenprodukt sich bildende Fluormethanol mit den aromatischen Verbindungen unter Bildung von Fluormethylgruppen kondensiert, und die entwickelten Benzylfluoriden unter den angewandten Versuchsbedingungen weiter reagieren. Es bilden sich teils Diphenylmethanderivate, teils aber findet eine harzartige Polymerisierung statt. Durch Kondensieren des Fluormethanols mit Fluorbenzol in Gegenwart von minimalen Mengen von Pyridin kann p-Fluorbenzylfluorid hergestellt werden. Es wird somit — neben der Erzeugung von Benzylfluorid mit derselben Reaktion — bestätigt, dass Halogenmethylieren durch den entsprechenden Halogenmethanolen durchgeführt wird. Weitere Untersuchungen sind im Gange, um Benzylfluoride durch aus Formaldehyd und Wasserstofffluorid erzeugbares Fluormethanol herzustellen.

György *Oláh*, Budapest, XI. Gellért tér 4.

Attila *Pavláth*, Budapest, XI. Gellért tér 4.

SYNTHESIS OF ORGANIC FLUORINE COMPOUNDS V.

PREPARATION OF FLUORO-ACETALDEHYDE HYDRATE

GY. OLÁH and A. PAVLÁTH

(Institute of Organic Chemistry, Technical University, Budapest)

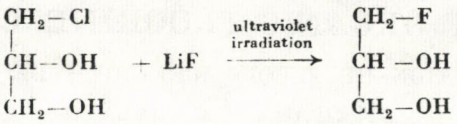
Received April 7, 1953.

Fluoro-acetaldehyde has been described in 1949 by *Saunders, Stacy* and *Wilding* [1]. At the oxidation of 2-fluoro-ethanol by manganese dioxide they succeeded in separating an aqueous distillate containing 7 per cent fluoro-acetaldehyde, representing a yield of 3 per cent referred to the quantity of initial fluoro-ethanol. Fluoroacetaldehyde was identified in form of its 2,4-dinitrophenylhydrazone. Repeated distillation enabled the separation between 89 and 93° of a distillate containing 80 per cent aldehyde the dehydration of which yielded a product boiling between 57 and 65° presumably rich in free aldehyde. This product, however, polymerised very quickly. It has been assumed that fluoroacetaldehyde hydrate is present in the aqueous distillates whereas the quickly polymerising free aldehyde dominates in the product obtained at dehydration. The oxidation of 2-fluoro-ethanol by potassium dichromate yielded an aqueous solution of only one per cent content of fluoroacetaldehyde.

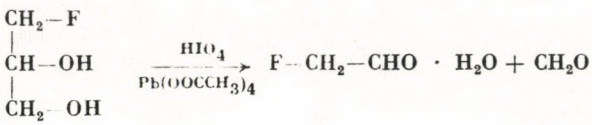
On reproducing the experiments of *Saunders* and his co-workers we observed at the oxidation of 2-fluoro-ethanol that solely an aqueous mixture of aldehyde of indistinct boiling point is obtainable and that the separation of the aldehyde from this mixture is rather inconvenient.

Prior to starting a detailed investigation of fluoro-acetaldehyde it seemed necessary to find an appropriate method for its preparation. It was expected that the method successfully applied by *Hatch* and associates to the preparation of alkoxi-acetaldehydes and chloro-acetaldehyde, respectively, [2] will be most suitable.

We evolved a method for the preparation of glycerol-fluorohydrin required for the planned way of synthesis using glycerol-α-chlorohydrin as an initial substance and applying halogen exchange. Glycerol-α-fluorohydrin has been described by *Gryszkiewicz-Trochimowszky* [3] as obtainable by the halogen exchange of the appropriate acetate under pressure, using potassium fluoride as an agent. The method of ultraviolet irradiation evolved previously by us [4] was extended to lithium fluoride as well and thus glycerol-α-fluorohydrin could be obtained from α-chlorohydrin at a yield of 52 per cent :



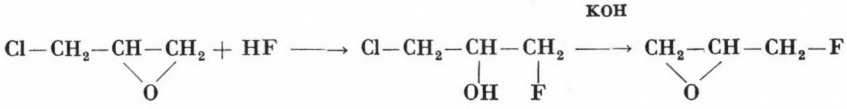
The oxidation of glycerol-α-fluorohydrin with periodic acid and lead tetra-acetate, respectively, gave fluoro-acetaldehyde-hydrate :



When working in an aqueous solution and oxidizing by periodic acid difficulties were encountered at the separation of the aldehyde in that it was obtainable solely as an aqueous distillate of prolonged boiling point. By repeated distillations of the aqueous distillate we succeeded in separating the aldehyde hydrate boiling at between 89 and 95° with 16 per cent yield and in identifying it in the form of its 2,4-dinitrophenylhydrazone.

When the oxidation was carried out in glacial acetic acid solution by lead tetraacetate, again the fluoro-acetaldehyde hydrate boiling at between 89 and 95° was obtained at 15 per cent yield-instead of the free aldehyde. Identifying test in form of its 2,4-dinitrophenylhydrazone indicated that it agrees with the compound prepared by *Saunders* and associates.

For the preparation of fluoro-acetaldehyde by this new method — besides glycerol-α-fluorohydrin — also epifluorohydrin proved suitable. Epifluorohydrin has been described in 1947 by *Knuniants*, *Kildishewa* and *Bishovskaia* [5] as obtainable by the hydrogen fluoride addition to epichlorohydrin and a subsequent splitting of hydrochloric acid by alkali :



In the course of our experiments the ultraviolet irradiation method seemed unsuitable in the case of epoxi compounds, owing to the occurrence of various side reactions. When halogen exchange with potassium fluoride was applied under the reaction conditions proposed by *Hoffmann* [6], epifluorohydrin was obtainable directly from epichlorohydrin :

In our experiments carried out to prepare fluoroacetaldehyde the formation of hydrate was observed in every case. When oxidation was carried out by lead tetraacetate in glacial acetic acid solution any attempt to separate free aldehyde from the reaction mixture failed since polymerisation took place already during distillation in the condenser. In this case — besides the fluoroacetaldehyde condensate — also fluoroacetaldehyde hydrate was obtainable. The latter obviously formed from the small water content of the system and from the water possibly developed during oxidation, respectively.

The examination of the distillates obtained between 89 and 95° at the oxidation of glycerol-α-fluorohydrin, epifluorohydrin, and 2-fluoroethanol, respectively, indicated doubtlessly the presence of fluoracetaldehyde hydrate. No addition product was obtained with bisulphite ; slow colour test was observed with Schiff's aldehyde reagent ; and — similarly to chloralhydrate — the bond C—C split when oxydised with alkaline solution of hypochlorite. At an attempted dehydration the developing free fluoroacetaldehyde instantaneously polymerised. On heating with 2,4-dinitrophenylhydrazine in an alcoholous solution 2,4-dinitrophenylhydrazone was obtained. This latter presumably contains crystal water ; when carefully dried under reduced pressure, it showed a m. p. 142—145°. The dinitrophenylhydrazone of fluoroacetaldehyde hydrate obtained from epifluorohydrin and from glycerol-fluorohydrin showed no depression at the determination of the m. p. of the mixture. The m. p. of 2,4-dinitrophenylhydrazone agreed with that of the dinitrophenylhydrazone of the product prepared by *Saunders* through oxidation of 2-fluoroethanol.

The hydrate forming capacity of fluoroacetaldehyde is due to the inductive effect of fluorine. Although chloroacetaldehyde forms with water a hemihydrate [7], the free aldehyde is readily obtainable from the hemihydrate. It shows a positive fuchsine aldehyde test. Dichloroacetaldehyde yields a stable hydrate and trichloroacetaldehyde hydrate is so stable that no fuchsine aldehyde test is obtained. *Brown* and *Musgrave* found recently [8] in examining trifluoroacetaldehyde a very strong hydrate forming activity. When at its preparation the Rosenmund reaction of trifluoroacetyl chloride was carried out in a medium most carefully freed of water, trifluoroacetaldehyde was yet capable of taking up adsorbed water required for a partial formation of hydrate from the catalyst carrier.

According to *Pauling* [9] fluorine and chlorine, respectively, show a relative electron negativity of 4 : 3. Consequently, considering the inductive activity of chlorine from an additive point of view, the inductive effect of two chlorine atoms should in a dichloro derivative significantly exceed the substituting effect of one fluorine atom. Thus the characteristics of fluoroacetaldehyde should be more similar to those of chloroacetaldehyde than to those of dichloroacetaldehyde. In our experiments the observed hydrate forming activity of fluoroacetaldehyde was — on the contrary — significantly stronger than that

of chloroacetaldehyde. Under the conditions of the oxidation the further oxidation of fluoroacetaldehyde hydrate attacks primarily the weakened bond C—C, resulting in the complete decomposition of the compound. This is the cause why any attempts to detect fluoroacetic acid in a significant quantity among the oxidation products of 2-fluoroethanol completely failed — in accordance with the data of *Saunders*. In his oxidation experiments *Knuniants* [5] found that the quantity of fluoroacetic acid formed at the oxidation ranges below 10 per cent.

We intend to continue the investigation of fluoroacetaldehyde hydrate, with particular regard to the stability of the hydrate from which quantitative conclusions may be drawn concerning the inductive effect of fluorine.

Experimental

Preparation of glycerol-α-fluorohydrin.

In a ground quartz flask equipped with a stirrer and reflux condenser 205 g glycero α-chlorohydrin was heated with 17 g lithium fluoride for 4 hours at 140—160° under vigorous stirring and ultraviolet irradiation. Then further 17 g lithium fluoride was added, refluxed again for 4 hours and after addition of the third portion of again 17 g lithium fluoride the reaction was completed by refluxing for 4 hours. Following the second hour of ultraviolet irradiation the reaction mixture began to darken rapidly and reflux was observable. After cooling, the reaction mixture was diluted with 100 ml absolute alcohol, filtered and fractionated. Removing alcohol by distillation at b. $p._{28}$: 119—122° 72 g α-fluorohydrin was obtained and 42 g unchanged α-chlorohydrin was recovered. Yield: 52 per cent.

Preparation of epifluorohydrin.

The mixture of 175 g waterfree potassium fluoride and 250 g waterfree glycerol was heated to 180° under vigorous stirring, in a three-tube flask equipped with a dropping funnel, stirrer, and a 15 cm column coupled with a descending condenser. Then 185 g epichlorohydrin was added drop by drop under vigorous stirring. The epifluorohydrin formed in the reaction mixture was continuously distilled off. After the addition of the total quantity of epichlorohydrin 50 ml amylalcohol was added dropwise in order to remove the product from the reaction mixture. Between 82 and 87° 41 g epifluorohydrin was obtained and 56 g unchanged epichlorohydrin was recovered.

Oxidation of α-fluorohydrin by periodic acid.

To the solution of 32 g periodic acid in 135 ml water 47 g α-fluorohydrin was added drop by drop in about one hour under continuous stirring. During the admixture a rise in temperature was noticeable wherefore the system was cooled by water bath and thus kept at about 20°. After the addition of α-fluorohydrin stirring was maintained for another 90 minutes and the mixture allowed to stand overnight. The next day the reaction mixture was neutralised with a solution of sodium carbonate in the presence of methylorange, the precipitate was filtered off and the liquid fractionated. A distillate of prolonged b. p. was obtained between 60 and 98°. Yield 15 g. When fractionated repeatedly in a 15 cm long Hempel column, 7 g distillate, b. p. 85—95°, was obtained. The aldehyde content of this product was 80 per cent determined in form of its 2,4-dinitrophenylhydrazone, containing the aldehyde presumably as a hydrate. It showed a slow colour test with the fuchsine aldehyde reagent.

Oxidation of α-fluorohydrin by lead tetraacetate.

Glycerol α-fluorohydrin (26 g) was slowly added to the suspension of 150 g lead tetraacetate in 170 g glacial acetic acid under vigorous stirring. Increasing temperature was controlled by keeping the mixture below 30° by water cooling. After the addition of the total quantity of α-fluorohydrin the reaction mixture was stirred for 4 hours in a 35° water bath until it became completely white. Having allowed it to stand overnight, the mixture was filtered through a glass filter and the distillate of low b. p. separated under reduced pressure (100 mm). Yield : 7 g. The distillate obtained in the beginning polymerised in the condenser during distillation and no homogeneous product could be separated from the distillate. Fractionation at ordinary pressure yielded 2,5 g fluoroacetaldehyde hydrate, b. p. 87—95°, identified in form of its 2,4-dinitrophenylhydrazone.

Oxidation of epifluorohydrin by periodic acid.

Epifluorohydrin (17 g) was added drop by drop to the solution of 17,5 periodic acid in 70 ml water under continuous stirring. The temperature of the slowly warming mixture was maintained at about 20° by water bath. After stirring for 3 hours the mixture was neutralised with a solution of sodium carbonate in the presence of methylorange, filtered and the filtrate fractionated. At 87—95° 8 g fluoroacetaldehyde hydrate was obtained.

Oxidation of 2-fluoroethanol

Fluoroethanol (23 g) was treated with the saturated aqueous solution of 39,5 g potassium permanganate, then 34 ml 50 per cent sulphuric acid was added drop by drop. At the beginning, the reaction mixture gradually warmed up by itself. Later, it was further heated on the water bath for 6 hours when the liquid became colourless. Manganese dioxide precipitated was filtered and the filtrate fractionated. At 55—98° 5 g of fluoroacetaldehyde distillate of prolonged b. p. was obtained (aldehyde content below 10 per cent). No fluoroacetic acid could be detected in the mixture.

SUMMARY

For the preparation of fluoroacetaldehyde the oxidation of glycerol α-fluorohydrin and epifluorohydrin, respectively, by periodic acid and lead tetraacetate was evolved. A new method was worked out for the preparation of α-fluorohydrin based upon the halogen exchange of α-chlorohydrin in ultraviolet light with the use of lithium fluoride. For preparing epichlorohydrin the halogen exchange of epichlorohydrin by potassium fluoride was elaborated. When preparing fluoroacetaldehyde it was observed that it can be obtained solely as fluoroacetaldehyde hydrate, owing to its strong hydrate forming activity. The further oxidation of fluoroacetaldehyde hydrate is coupled with the splitting of the weakened bond C—O. Similar phenomena were also observed in the oxidation of 2-fluoroethanol.

LITERATURE

1. *Saunders, Stacy* and *Wilding :* J. Chem. Soc. **1949**, 773.
2. *Hatch* and *Nesbitt :* J. Amer. Chem. Soc. **67**, 39 (1945).
   Hatch and *Alexander :* J. Amer. Chem. Soc. **67**. 688 (1945).
3. *Gryszkiewicz—Trochimowszky :* Rec. trav. chim. **66**, 427 (1947).
4. *Oláh* and *Pavláth :* Acta Chim. Hung. **3**, 191 (1953).
5. *Knuniants, Kildishewa* and *Bisovskaia :* Zs. O. Ch. **19**, 97 (1947).
6. *Hoffmann :* J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2596 (1948).
7. *Natterer :* Monatsh. **3**/ 442 (1882).
8. *Brown* and *Musgrave :* J. Chem. Soc. **1951**, 5049.
9. *Pauling :* The nature of the chemical bond. (Cornwell Univ. Press) 1948. 60.

ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, V.

Получение гидрата фтороацетальдегида

Дь. Олах и А. Павлат

(Институт по органической химии. Политехнического Университета, Будапешт.)

Поступило: 7. IV. 1953.

Резюме

С целью получения фтороацетальдегида авторы статьи разработали метод окисления глицерин-α-фторгидрина и эпифторгидрина при помощи метаиодной кислоты и четырехуксуснокислого свинца. Получение α-фторгидрина было осуществлено путём обмена атома хлора в молекуле α-хлоргидрина на атом фтора в молекуле фтористого лития, в ультрафиолетовом свете. Для получения эпифторгидрина был разработан метод обмена галогенов эпихлоргидрина и фтористого калия. Было установлено, что вследствие большой склонности последнего перейти в гидрат, его можно получить лишь в форме фтороацеталдегид-гидрата. Дальнейшее окисление фтороацетальдегид-гидрата ведет к расщеплению связи между атомами C—C. То же самое явление можно наблюдать при окислении 2-фтороэтанола.

SYNTHESE ORGANISCHER FLUORVERBINDUNGEN, V.

DIE HERSTELLUNG VON FLUORACETALDEHYD-HYDRAT

GY. OLÁH UND A PAVLÁTH

(Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 7. April 1953.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Oxydation des Glycerin-α-Fluorhydrins, bzw. des Epifluorhydrins mittels Perjodsäure und Blei-Tetraacetat wurde ausgearbeitet, um Fluoracetaldehyd herzustellen. α-Fluorhydrin wird mittels einer neuen Methode, durch Halogenaustausch des α-Chlorhydrins mit Lithiumfluorid unter ultravioletter Bestrahlung erzeugt, während für die Herstellung des Epifluorhydrins wurde der Halogenaustausch des Epichlorhydrins mittels Kaliumfluorid ausgearbeitet. Bei der Herstellung des Fluoracetaldehyds es wurde beobachtet, dass es infolge seiner starken Hydratbildenden Aktivität nur als Fluoracetaldehyd-Hydrat erzeugt werden kann. Die weitere Oxydation des Fluoracetaldehyd-Hydrats führt zu einer Zerspaltung der gelockerten C—C Bindung. Dieselbe Erscheinung wurde auch bei der Oxydation des 2-Fluorethanols beobachtet.

György *Oláh*, Budapest, XI. Gellért tér 4.
Attila *Pavláth*, Budapest, XI. Gellért tér 4.

ANWENDUNG VON JODAT ZUR BESTIMMUNG DES ENDPUNKTES BEI MERKURIMETRISCHEN TITRATIONEN

L. ERDEY und É. BÁNYAI

(Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 10. April 1953.

Beim Studieren der Löslichkeitsverhältnisse des Quecksilber(II)jodats, kam uns der Gedanke, das Erscheinen dieses Niederschlages zur Endpunktbestimmung bei merkurimetrischen Titrationen zu benützen. Quecksilber(II)jodat ist in Gegenwart von Chlorid in schwach saurer oder neutraler Lösung löslich, wobei schwach dissoziiertes Quecksilber(II)chlorid entsteht. Versetzt man also eine Chloridlösung in Anwesenheit von Jodat mit einem gut dissoziierendem Quecksilber(II)salz, (z. B. Nitrat, Sulfat, Perchlorat, Acetat) so scheidet erst dann Quecksilber(II)jodat aus, wenn das ganze Chlorid schon in Form von Quecksilber(II)chlorid gebunden wurde :

$$Hg^{2+} + 2\ Cl^{-} = HgCl_2$$

Erst nach Ablauf dieser Reaktion verursacht in Gegenwart von Kalium- oder Natriumjodat ein Überschuss der Masslösung Abscheidung von Quecksilber(II)jodat in Form einer weissen Opaleszenz :

$$Hg^{2+} + 2\ JO_3^{-} \rightleftarrows Hg(JO_3)_2 \downarrow$$

Auf der schwachen Dissoziation der Quecksilber(II)halogenide beruhen die sogenannten merkurimetrischen Verfahren der Massanalyse, wozu bisher die verschiedensten Endpunktanzeiger benutzt wurden.

Schon *J. Liebig*[1] erwähnte die Möglichkeit einer mit Quecksilber(II)salzen durchführbaren Chloridbestimmung. Er beobachtete nämlich, dass während Carbamid mit Quecksilber(II)nitrat einen weissen Niederschlag gibt, reagiert es mit Quecksilber(II)chlorid überhaupt nicht. Er titrierte Quecksilber(II)salze mit einer Kochsalzlösung und verwendete Natriumphosphat als Indikator. Natriumphosphat sowohl auch Carbamid sind nur in neutraler Lösung brauchbar. *F. Mohr*[2] empfahl zur Endpunktanzeige Kaliumhexacianoferrat, welches auch in saurer Lösung angewendet werden kann. Letzteres hat aber den grossen Nachteil, dass es mit den meisten Schwermetallen Niederschläge bildet, und deshalb in deren Gegenwart nicht anwendbar ist.

Die Merkurimetrie kam erst zur Geltung, als *E. Votoček*[3] das Nitroprussidnatrium zur Indikation anwendete. Dieses gibt auch in schwach saurer Lösung mit Quecksilber(II)-Ionen

einen Nitroprussidquecksilberniederschlag, bleibt aber unverändert in Anwesenheit von undissoziierten Quecksilberhalogeniden. Das Verfahren wird von den sowjetischen Verfassern *L. G. Urusovkaja* und *P. H. Zhilina*[4] zu genauen Serienanalysen empfohlen. *E. Votoček* und *L. Kasparek*[5] benützten den Indikator auch zur Quecksilberbestimmung mit Natriumchlorid. Als ein weiterer Indikator wurde das Diphenylcarbazid und das Diphenylcarbazon von *J. W. Dubsky* und *J. Trtilek*[6], *I. Roberts*[7], *F. E. Clarke*[8] und *W. Kirsten*[9] angewendet. Sie wurden vor allem zur Mikrochloridbestimmung und zur Chloridbestimmung im Trinkwasser benützt. Bei diesen Indikatoren muss man aber schon ein p_H-Gebiet ziemlich genau einhalten. Letzthin versuchten *D. A. Vjahirev* und *C. A. Guglina*[10] mit potentiometrischer Indikation, *W. J. Blaedel* und *H. v. Malmstadt*[11] durch Hochfrequenztitration den Indikatorfehler der merkurimetrischen Endpunktsindikation zu beseitigen.

Von letzterwähnten instrumentalen Indikationen abgesehen, bewährte sich doch das Nitroprussidnatrium als bester von allen bisher empfohlenen Indikatoren. Es wurde schon von *Votoček* bemerkt, dass die Indikation erst bei einem Masslösungsmehrverbrauch erfolgt, der grösser ist, als dass er mit dem Indikatorfehler, d. h. der sichtbaren Erscheinung der Opaleszenz erklärbar wäre. Er fand, dass der Überverbrauch mit der Verdünnung proportional ist. Er bestimmte den sogenannten »Trübungswert« der Titration, d. h. diejenige Masslösungmenge, welche bis zur bemerkbaren Trübung des Nitroprussidnatrium enthaltenden reinen Wassers notwendig ist. Diesen Wert subtrahierte er von den Titrationsergebnissen. Die so erhaltenen Resultate wichen aber noch immer +1% vom Sollwert ab. Demzufolge meinte *Votoček*, dass nicht die Wasserlöslichkeit des Quecksilbernitroprussidniederschlages den Masslösungsmehrverbrauch verursacht.

Er versuchte diesen Fehler mit den spezifischen Ionisationsverhältnissen des Quecksilber(II)chlorids zu erklären. Er nahm an, dass die Hauptreaktion in zwei parallel ablaufenden Stufen erfolgt :

$$Cl^- + Hg^{2+} \rightleftarrows HgCl+$$
$$Cl^- + HgCl^+ \rightleftarrows HgCl_2$$

und diese Erscheinung für den Mehrverbrauch verantwortlich ist. *I. M. Kolthoff* [12] meint, dass die überschüssigen Quecksilber(II)-Ionen in Form von $HgCl^+$-komplexe gebunden werden, wodurch ein Mehrverbrauch an Masslösung erfolgt.

Die Ursache des Masslösungsmehrverbrauches scheint also vom Indikator unabhängig zu sein und verzögert im Endpunkte die Konzentrationszunahme der freien Quecksilber(II)-Ionen. Einen derartigen Indikatorfehler erwarteten wir also auch bei der Endpunktanzeige mit Jodat. Vorteilhaft versprach sich aber die Jodatindikation deswegen, weil damit die Titration auch neben Ni^{2+}-, Cu^{2+}-, und Co^{2+}-salzen ausführbar ist, welche mit Nitroprussidnatrium einen Niederschlag bilden.

Hiernach schien es zweckmässig, die Reaktionsumstände, besonders hinsichtlich der Konzentrationsänderung der Quecksilber(II)-Ionen im Endpunkte, näher zu untersuchen.

Die angewendeten Lösungen und ihre Bereitung

0,1 *n Quecksilber(II)nitratmasslösung :* Wir beobachteten, dass Quecksilber(II)jodat in starken Säuren wenig löslich ist, ein starkes Ansäuern während der Titration muss also vermieden werden. Deswegen ist auch die Quecksilbermasslösung so zu bereiten, dass ihre Zufügung zur Lösung deren Säurekonzentration nicht wesentlich erhöhe, also möglichst wenig freie Säure enthalte. Zur Bereitung der Masslösung könnte man prinzipiell alle gut dissoziierenden Quecksilber(II)salze anwenden. Das Sulfat ist aber am wenigsten wasserlöslich. Das Acetat ist ebenso schwer löslich und bei dessen Benützung kann ein Puffersalz entstehen. Das Perchlorat kann mit den eventuell anwesenden Kalium-Ionen einen Niederschlag bilden, besonders, wenn zur Erniedrigung der Löslichkeit des Quecksilber(II)jodats Alkohol zur Lösung gegeben wird. So wählten wir das Quecksilber(II)nitrat. Zur Masslösung wurde reines Metall oder Quecksilber(II)oxyd in Salpetersäure gelöst. Die erhaltene Masslösung enthielt natürlich mehr oder weniger freie Salpetersäure. Bereitet man sie nach folgendem Verfahren, so kann man eine Masslösung mit mässigem, zu unserem Zwecke geeigneten Salpetersäuregehalt herstellen :

Es wird in einen 1 Lit. Messkolben ungefähr 7,5—8 g HNO_3 enthaltende 1 : 1 verdünnte Salpetersäure gegeben. Zu diesem Zwecke genügen im allgemeinen 20 ml Salpetersäure von angegebener Verdünnung. Es ist ratsam den HNO_3-Gehalt der verdünnten Säure vorher mit n NaOH genau zu bestimmen. Werden zur Neutralisation von 5 ml Säurelösung 30—32 ml n NaOH verbraucht, so ist die Säurelösung zu unseren Zwecken brauchbar. Es wurden 11 g analysenreines Quecksilber(II)oxyd in kleinen Anteilen zur Säure gegeben und das Auflösen durch Schütteln gefördert. Nach dem Auflösen der Substanz, wurde mit destilliertem Wasser auf 1 Lit. verdünnt, die Lösung nochmals geschüttelt und durch einen dichten Glasfilter filtriert, falls Ungelöstes blieb, oder bei der Verdünnung etwas ausschied. Der Faktor der Lösung wird mit bei 300° C getrocknetem Kaliumchlorid nach einem später zu erörternden Verfahren bestimmt.

Der freie Salpetersäuregehalt unserer nach obigem Verfahren hergestellten Lösung beträgt ungefähr 1 g/Lit. Der freie Säuregehalt wird folgends bestimmt: Zu einem aliquoten Teil der Lösung wird ein bekanntes Volumen einer NaOH-Masslösung zugesetzt. Diese neutralisiert die Säure und bringt das Quecksilber-(II)nitrat als Oxyd zum Ausscheiden. Das entstandene Oxyd wird mit Wasserstoffperoxyd zu Metall reduziert, wonach das Wasserstoffperoxyd verkocht wird. Nach dem Abkühlen wird die überschüssige Lauge gegen Methylorange titriert. Aus der bekannten Quecksilber(II)konzentration unserer Lösung wird die zur Abscheidung des Oxyds notwendige Laugemenge berechnet, der erhaltene Wert vom Gesamtverbrauch subtrahiert. So ergibt sich die zur Neutralisation der Säure notwendige Menge von Lauge.

0,02 und 0,01 normal Quecksilber(II)nitratlösung und Lösungen mit einem praktischen Faktor werden durch Verdünnung der 0,1 n Lösung bereitet.

Kaliumjodat-Indikatorlösung : Es wird eine gesättigte (7,5%) aus umkristallisierten, halogenidfreien Kaliumjodat bereitete Lösung gebraucht.

Untersuchung der Hauptreaktion

Bei allen bisherigen merkurimetrischen Bestimmungen, wo Niederschlagbildung den Endpunkt anzeigt, ergibt sich stets ein wesentlicher Indikatorfehler. Bei unseren Vorversuchen fanden wir auch, dass die den Endpunkt der Titration anzeigende Quecksilber(II)jodatabscheidung erst nach dem theoretischen Endpunkt eintritt. Es wäre am leichtesten anzunehmen — wie es auch *Votoček* getan hat — dass die Reaktion nicht ganz stöchiometrisch vor sich geht. Dieser Vermutung widersprachen aber die mit einer Silber/Silberchlorid-Elektrode potentiometrisch ausgeführten Bestimmungen von *O. A. Vjahirev*

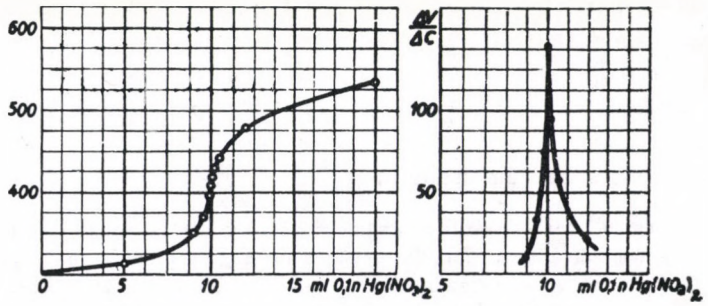


Abb. 1 Potentiometrische Titrationskurve von 10,00 ml 0,1 n NaCl + 50,00 ml 0,1 n $HgCl_2$
Indikatorelektrode: Ag/AgCl. Bezugselektrode: Hg_2Cl_2 mV (auf H_2-Elektrode gerechnet)

und *C. A. Guglina*, welche mit dem theoretischen Äquivalenzpunkt übereinstimmten. Nach der zweistufigen Reaktionsvorstellung Votočeks kann aber die Chloridkonzentration erst bei gewissem Quecksilbernitratmehrverbrauch, und nicht im Äquivalenzpunkt einen sehr kleinen Wert erreichen. Wegen dieses Widerspruches war es wünschenswert den Verlauf der Hauptreaktion genau zu untersuchen, wozu wir, gleich den erwähnten sowjetischen Forschern, die potentiometrische Endpunktsindikation wählten.

Wir führten zuerst Untersuchungen mit einer Silber/Silberchlorid-Indikatorelektrode und einer gesättigten Kalomel-Bezugselektrode in Verbindung mit einer Kaliumnitrat-Salzbrücke aus. Zu den Titrationen benützten wir 10 ml 0,1 n NaCl-Lösung die in steigender Reihenfolge mit 0, 10, 20, 50 ml 0,1 n $HgCl_2$-Lösung versetzt wurde. Parallel titrierten wir unter gleichen Verhältnissen auch mit der Indikatorendpunktanzeige. Potentiometrisch beobachteten wir immer einen gut definierten Potentialsprung, genau im theoretischen Äquivalenzpunkte. Bei der Kaliumjodatindikation dagegen entstand ein mit der Quecksilber(II)chloridkonzentration proportional wachsender Masslösungsmehrverbrauch. Abb. 1 zeigt die potentiometrische Titrationskurve

einer Lösung, die 10 ml 0,1 n NaCl und 50 ml 0,1 n $HgCl_2$ enthielt. Tabelle I zeigt die Ergebnisse der unter gleichen Umständen mit Kaliumjodatindikation ausgeführten Bestimmungen, die beweisen, dass der Masslösungsverbrauch von der im Endpunkte anwesenden Quecksilber(II)konzentration abhängig ist.

TABELLE I

Abhängigkeit des $Hg(NO_3)_2$-Masslösungsverbrauches von der Konzentration des im Endpunkte entstehenden Quecksilber(II)chlorids.
Eingewogen: 10,0 ml 0,1 n NaCl.
Endvolumen: 100 ml.
Indikator: 3 ml gesättigte KJO_3-lösung.

	ml 0,1 n $HgCl_2$ im Endpunkte			
	10	20	30	60
Verbrauch an $Hg(NO_3)_2$ ml	10,20	10,26	10,35	10,46
Mehrverbrauch	0,20	0,26	0,35	0,46
Nach Abziehung des Trübungswertes (0,12 ml)	0,08	0,14	0,23	0,34

Diese Ergebnisse bezeugen, dass *a)* die Titration hinsichtlich der Chlorid-Ionen stöchiometrisch vor sich geht, da das Potential der Silber/Silberchlorid-Elektrode durch die Chloridkonzentration im Äquivalenzpunkte bestimmt wird, und diese nimmt sprungweise ab ; *b)* dass das während der Titration gebildete Quecksilber(II)chlorid lösend auf den Niederschlag wirkt, wahrscheinlich infolge Komplexbildung.

Die Bestimmungen wiederholten wir mit einer glatten bzw. mit Quecksilber überzogenen Platinindikatorelektrode. Wir hofften mit diesen Versuchen der Konzentrationsänderung der Quecksilber(II)-Ionen folgen zu können, da mit dieser Elektrode das von den Quecksilber(II)-Ionen bestimmte Redoxpotential gemessen werden kann. *F. Sierra* und *O. Carpena* [13] erhielten mit dieser Elektrode noch in sehr verdünnten Lösungen auch gute Ergebnisse bei potentiometrischen merkurometrischen Bromidbestimmungen. Wir fanden aber, dass gute Erfolge erst dann zu erhalten sind, wenn die Elektrode längere Zeit hindurch gebraucht wurde. Wird sie aber mit Quecksilber überzogen, so bekommt man sogleich gut messbare Potentiale. Das so entstandene Potential ist aber in chloridhaltiger Lösung wieder nur indirekter Weise von der Quecksilber(II)-Ionenkonzentration abhängig, da die Elektrode wegen des auf ihrer Oberfläche sich bildenden Quecksilber(I)chlorids sich in eine Kalomelelektrode umwandelt. Das Potential dieser Elektrode wird ebenso wie jenes der Silber/Silberchloridelektrode von der Chloridkonzentration bestimmt. So war es nicht überraschend, dass der Potentialsprung bei verschiedener Quecksilber(II)chloridkonzentration auch

immer im Äquivalenzpunkte erfolgte. Bei der Anwendung des Indikators erfolgte dagegen wiederum ein mit der Quecksilber(II)chloridkonzentration proportionaler Masslösungsmehrverbrauch sowohl mit Kaliumjodat als mit Nitroprussidnatrium.

Es ist also feststellbar, dass die Chloridkonzentration im Endpunkte ihren kleinsten Wert erreicht und die Hauptreaktion der Gleichung

$$Hg^{2+} + 2\ Cl^- \rightleftarrows HgCl_2$$

stöchiometrisch folgt. Es ist auch nicht wahrscheinlich, dass entweder eine in verkehrter Richtung ablaufende Reaktion, oder eine nach Gleichung

$$HgCl_2 \rightleftarrows HgCl^+ + Cl^-$$

erfolgende Dissoziation in einem den Endpunkt beeinträchtigenden Masse vor sich ginge. Der Masslösungsmehrverbrauch wird also nicht durch die beiden obigen, parallel, aber nicht vollständig verlaufenden Reaktionen, sondern durch die auf das Quecksilber(II)jodat und Quecksilbernitroprussid ausgeübte lösende Wirkung des Quecksilber(II)chlorids verursacht.

Diese lösende Wirkung wurde mit folgenden Versuchen bewiesen:

a) Frisch bereitetes, gut gewaschenes und getrocknetes Quecksilber(II)-jodat wurde mit von Halogenionen freien Quecksilber(II)chloridlösungen verschiedener Konzentrationen bis zum Löslichkeitsgleichgewicht bei konstanter Temperatur geschüttelt. Nach der Filtration wurde der Jodatgehalt der Lösung mit Ascorbinsäure bestimmt. Tab. II fasst die Ergebnisse zusammen. In der letzten Reihe der Tabelle sind die auf 100 ml berechneten Äquivalente in Milligrammen gegeben, welche etwas grösser sind als die in Tabelle I dargestellten Werte des Masslösungsmehrverbrauches. Diese Differenz ist mit der löslichkeitserniedrigenden Wirkung des bei der Titration angewendeten Kaliumjodats zu erklären.

TABELLE II

Löslichkeit des Quecksilber(II)jodats bei 20° in Quecksilber(II)chloridlösungen von verschiedener Konzentration

Normalität des Quecksilber(II)-chlorids	0	0,005	0,01	0,02	0,025
ml 0,1 n $HgCl_2$/100 ml	0	5	10	20	25
gelöstes $Hg(JO_3)_2$ mg/l	52	90	95	114	121
ml 0,1 n Hg^{2+}/100 ml	0,2	0,33	0,35	0,42	0,45

b) Mit Quecksilber(II)nitroprussid wurden ähnliche Sättigungsversuche ausgeführt. Der Komplex wurde rascher zerlegt, indem das Filtrat mit Salpetersäure eingedampft und der Eisengehalt kolorimetrisch mit Ammoniumthiocyanat bestimmt wurde. Die Extinktion der eisenthiocyanathaltigen Lösungen war mit der Quecksilber(II)chloridkonzentration streng linear. Die Ergebnisse der beiden Versuche beweisen eindeutig die löslichkeitserhöhende Wirkung des Quecksilber(II)chlorids.

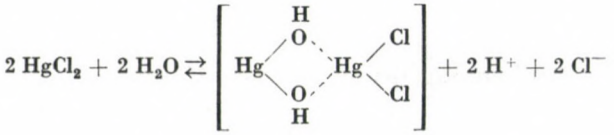
Erklärung des Indikatorfehlers

Das Ausscheiden des Quecksilber(II)jodats beginnt in einer jodathaltigen Lösung offensichtlich dann, wenn die Aktivität der Quecksilber(II)-Ionen den Wert des Löslichkeitsprodukts

$$[Hg^{2+}] \cdot [JO_3^-]^2 = K$$

erreicht. Das aus unseren Versuchsergebnissen berechnete Löslichkeitsprodukt ist etwas grösser als das in der Literatur angegebene. Aus diesem Wert schätzten wir das zum Abscheiden des Niederschlages notwendige 0,1 n Quecksilber(II)-nitratvolumen neben 3 ml 7,5%-igem KJO_3-Indikator in 100 ml Endvolumen und dachten, dass der Niederschlag auf dem ersten Tropfen der Masslösung ausscheiden müsste. Der bei den Versuchen beobachtete »Trübungswert« entsprach aber einem Mehrverbrauch von 0,12 ml an 0,1 n Quecksilber(II)nitratlösung. Dieser Mehrverbrauch wird einerseits von der lösendwirkenden Azidität der Masslösung, andererseits von der Grenze der Sichtbarkeit des ausscheidenden Niederschlags verursacht. Die Löslichkeit des Quecksilber(II)jodats hängt nämlich — als Salz einer mittelstarken Säure — in hohem Masse von der Azidität der Lösung ab. Zur ersten gut wahrnehmbaren Trübung ist auch unter optimalen Umständen eine geringe, jedoch wägbare Menge des Niederschlages notwendig.

Die Löslichkeitsverhältnisse werden aber, wie wir es bewiesen, in Gegenwart von Quecksilber(II)chlorid wesentlich geändert. Offensichtlich ist dieser Einfluss mit dem spezifischen elektrochemischen Verhalten des Quecksilber(II)-chlorids in Zusammenhang. In der wässrigen Lösung dieses Salzes sind neben mehreren, in kleinem Masse erfolgenden Komplexgleichgewichten zwei Gleichgewichte in Übergewicht. Das eine ist das Gleichgewicht der Hydrolyse



durch welche Reaktion ein wenig Chlorwasserstoffsäure in der Lösung entsteht.

Der zweite Vorgang entspricht der elektrolytischen Dissoziation :

$$HgCl_2 \rightleftarrows HgCl^+ + Cl^-$$

Die secundäre Dissoziation des entstehenden $HgCl^+$-Ions ist vernachlässigbar. Beide Reaktionen sind stark nach links verschoben. Fügt man wenig Salpetersäure zur Lösung, so kann die Hydrolyse vollständig zurückgedrängt und somit die Chloridkonzentration erniedrigt werden. Die von der Dissoziation stammende Chloridkonzentration ist auch so gering, dass sie keinen Einfluss auf die potentiometrische Bestimmung ausübt. Zwecks Zurückdrängung der Hydrolyse muss man also in saurer Lösung arbeiten.

Die steigende Löslichkeit des Quecksilber(II)jodats in Gegenwart von Quecksilber(II)chlorid ist unserer Meinung nach in keinem Zusammenhang mit den oben besprochenen Gleichgewichtsvorgängen. Wir erklären diese Erscheinung damit, dass das $HgCl_2$ mit den Hg^{2+}-Ionen der Lösung lockere Komplexe folgender Zusammensetzung bildet :

$$Hg^{2+} + 2\,HgCl_2 \rightleftarrows \left[Hg\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} Hg\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} Hg \right]^{2+}$$

Das im Nessler-Reagens vorhandene Jodomerkurat, die analogen Halogenmerkurate und die verschiedenen Halogene enthaltenden Komplexe rechtfertigen unsere, die Existenz eines solchen Komplexes vermutende Voraussetzung. Das Hg^{2+}-Ion umgibt sich gerne mit 4 Halogenatomen, mit denen es dann Komplexe bildet. Polyhalogenide, die solchen Komplexen entsprechen, kann man auch auf praeparativem Wege herstellen.

Die Aktivität der Hg^{++}-Ionen vermindert sich gemäss der Konzentration des gebildeten Quecksilber(II)chlorids. Dieser Umstand verursacht eine Erhöhung in der Löslichkeit des Niederschlages d. h. verursacht einen von der $HgCl_2$-Konzentration abhängigen Mehrverbrauch bei der Titration.

All dies vor Auge haltend werden folgende, bei der Bestimmung einzuhaltende Gesichtspunkte klar : *a)* Bei der Titration ist eine grosse Menge Indikator anzuwenden, da die Erhöhung der Jodatkonzentration die Löslichkeit des Niederschlages vermindert. *b)* Zur Verminderung der Löslichkeit wird zweckmässig Alkohol zugesetzt. *c)* Zur Zurückdrängung der Hydrolyse muss Säure angewendet werden, doch nicht im Überschuss, da sie dann auf das Quecksilber(II)jodat lösend einwirkt. *d)* Man berechne die bei angegebenen Umständen notwendigen Korrektionswerte.

Bestimmung der günstigsten Umstände

Die Vorversuche zeigten, dass in Gegenwart von verhältnissmässig vielem KJO_3-Indikator (5 ml) und geringer Säurekonzentration auch ein 2—3%-iger Mehrverbrauch an Masslösung erfolgt. Aethylalkohol erniedrigt die Löslichkeit des Niederschlages und dessen ansteigende Menge befördert das Abscheiden

immer näher zum Äquivalenzpunkt. Es wurde daher die Abhängigkeit des Endpunktes von der Konzentration des Indikators und des Alkohols untersucht. Tabelle III beweist, dass die Ergebnisse desto genauer werden, je mehr Alkohol und Kaliumjodat angewendet wird. Werden 30 Vol % Alkohol und 5 ml konz. Kaliumjodatlösung zugesetzt, so erreicht die Bestimmung die Genauigkeit ganz exakter Titrationen. Wird aber nur 20 Vol % Alkohol und 2 ml Indikatorlösung verwendet, so wird jene Genauigkeit erreicht, die bei *Votočeks* Verfahren als Höchstgenauigkeit gilt. Zwar ist ohne Alkohol der Fehler unserer Indikation etwas grösser als mit Nitroprussidnatrium, doch kann mit Alkoholzusatz und Erhöhung der Indikatormenge dieser Fehler fast beliebig vermindert werden, während bei der Nitroprussidnatriumindikation mit derselben Methode eine nur ganz kleine Verbesserung der Indikation erreichbar ist. In Anwesenheit von Alkohol wird nicht nur die Löslichkeit des Quecksilber-(II)jodats erniedrigt, sondern infolge dessen kolloidalem Ausscheiden wird der Endpunkt weit besser sichtbar. Eine zu grosse Erhöhung der Indikatormenge kann aber in alkoholhaltiger Lösung den störenden Einfluss fremder Ionen sehr vergrössern. Deswegen benützten wir im weiteren 3 ml Indikatorlösung zu 100 ml Endvolumen. Die Anwendung von 5 ml Indikator empfehlen wir nur in alkoholischen Lösungen von 30 Vol %, welche womöglich keine fremden Salze enthalten. Die Ergebnisse solcher Bestimmungen weichen höchstens um 0,3% von den theoretischen Werten ab. Die erhaltenen Werte benötigen keine Korrektion. (Verfahren a.)

TABELLE III

Abhängigkeit des Endpunktes von der Alkohol- und Indikatorkonzentration.
19,87 ml 0,1 n KCl-Lösung titriert mit 0,1 n $Hg(NO_3)_2$-Masslösung.
Endvolumen: 100 ml. Säuregehalt: 6 ml 0,1 n HNO_3

ml gesättigte KJO_3 Lösung	Verbrauch an 0,1 n $Hg(NO_3)_2$-Lösung ml											
	0% Alkohol		Δ%	10% Alkohol	Δ%	20% Alkohol	Δ%	30% Alkohol	Δ%
1,0	21,25	cca	+7	20,55	+3,4	20,17	+1,5	20,05	+0,9
2,0	20,68	cca	+4	20,28	+2,0	20,10	+1,1	20,01	+0,7
3,0	20,55		+3,4	20,20	+1,6	20,07	+1,0	19,98	+0,5
4,0	20,40		+2,6	20,12	+1,2	20,03	+0,8	19,93	+0,3
5,0	20,40		+2,6	20,12	+1,2	20,03	+0,8	19,93	+0,3
		(c.)					(b.)		(a.)

Begnügt man sich mit einer Genauigkeit innerhalb 1%, so können die Bestimmungen in alkoholischer Lösung von 20 Vol % mit 3 ml KJO_3-Lösung ausgeführt werden. Enthält die Lösung im Endpunkte nur das während der Titration entstandene Quecksilber(II)chlorid — was meistens der Fall ist — kennt man also die Quecksilber(II)chloridkonzentration des Endpunktes, so

kann man den Titrationsfehler mit einer Korrektion ähnlich wie *Votoček* [14] vollständig beseitigen und damit das Verfahren ganz exakt gestalten. Dieselben genauen Werte erhalten wir auch dann, wenn wir die in reinem Wasser erhaltenen Werte der im Endpunkte entstehender $HgCl_2$-Konzentration proportional korrigieren.

Im weiteren beobachteten wir die Löslichkeitsverhältnisse in alkoholfreier, wässrigen Lösung und in alkoholischer Lösung von 20 Vol %, um dadurch die erforderliche Korrektion berechnen zu können. Da aber ausser der $HgCl_2$-Konzentration auch die Säurekonzentration den Wert der Korrektion beeinträchtigen kann, untersuchten wir auch deren Einfluss.

Bei 100 ml Titriervolumen neben einer Alkoholkonzentration von 30 Vol % und 5 ml gesättigter KJO_3-Lösung, ist der Mehrverbrauch bis 0,05 n Salpetersäurekonzentration unabhängig von der Azidität der Lösung. In grösserer Säurekonzentration wächst zwar der Masslösungsmehrverbrauch, doch bleibt dieser auch in einer 0,2 n saurer Lösung unter 1 Prozent. Die Lösung darf also im Endpunkte höchstens 5 ml n Salpetersäure enthalten. Da mit der Masslösung auch Säure zur Lösung kommt, genügt es 3—10 ml 0,1 n Salpetersäure anfänglich zur neutralen Lösung zu geben.

TABELLE IV

Abhängigkeit des Endpunktes von dem Säuregehalt der Lösung.
19,87 ml 0,1 n KCl titriert mit 0,1 n $Hg(NO_3)_2$; Endvolumen: 100 ml; Indikator: 3 ml gesättigte KJO_3-Lösung. (Die mit der Masslösung zugefügte Säuremenge entspricht 6 ml 0,1 n HNO_3).

Gesamt HNO_3-Gehalt		Verbrauch an 0,1 n $Hg(NO_3)_2$ ml			
n	0,1 n HNO_3/100 ml ml	b) In alkoholischer Lösung von 20%	Abweichung %	c) In wässriger Lösung	Abweichung %
0,010	10	20,07	+ 1,0	20,39	+ 2,6
0,016	16	20,10	+ 1,1	20,41	+ 2,7
0,030	30	20,12	+ 1,2	20,45	+ 2,9
0,040	40	20,16	+ 1,4	20,50	+ 3,2
0,050	50	20,18	+ 1,5	20,59	+ 3,6
0,10	—	20,23	+ 1,8	—	—
0,30	—	20,48	+ 3,0	—	—
0,80	—	21,05	+ 6,0	—	—

Tabelle IV zeigt unsere Ergebnisse in alkoholischer Lösungen von 20 Vol % und in alkoholfreien Lösungen. Die in der zweiten Spalte angegebenen Werte bedeuten die vollständige Menge der 0,1 n Salpetersäure, also auch die mit der Masslösung zugefügte (6 ml) Säuremenge. In der alkoholischen Lösung von 20 Vol % wuchs der Mehrverbrauch von 1,0 % auf + 1,8%, also nicht ganz aufs zweichfache, während die Säurekonzentration von 0,01 n auf 0,1 n,

also aufs zehnfache erhöht wurde. Wird die 0,03 n Säurekonzentration nicht übertreten, so verursacht der Mehrverbrauch ungefähr eine 1,1-%ige Abweichung. In alkoholfreier Lösung wurde eine ähnliche Erscheinung beobachtet. Solange die Säurekonzentration nicht grösser als 0,02 n ist, bleibt der Mehrverbrauch praktisch konstant: 2,7%. Über dieser Konzentration wächst der Mehrverbrauch gemäss dem Säuregehalt der Lösung. Die Beständigkeit des Mehrverbrauches unter 0,02 n Säurekonzentration, ist mit dem Zurücktreten der Hydrolyse zu erklären.

Wird in einer Lösung titriert, deren Säuregehalt kleiner als 0,03 n bzw. 0,02 n ist, so ist ein von der Säurekonzentration unabhängiger Korrektionswert zu berechnen, mit dessen Hilfe auch noch in wässriger Lösung die Titration genau ausführbar ist.

In neutraler Lösung, zufolge der Hydrolyse, kommt es oft vor, dass die Abscheidung basischer Salze eine Trübung verursacht. Da die mit der Masslösung eingebrachte Säure allein nicht genügend ist dies zu verhindern, muss die Lösung auch selbst wenig sauer sein. Der gesamte Säuregehalt soll aber nicht mehr als 30 ml 0,1 n Salpetersäure pro 100 ml Endvolumen betragen.

Die Lösung ist also vor der Bestimmung zu neutralisieren, indem sie mit einer chloridfreien n NaOH-Lösung bis zur alkalischen Farbe des Phenolphtaleins tropfenweise versetzt wird, wonach soviel 0,1 n Salpetersäure zugetropft wird, dass die Farbe eben verschwindet, dann werden noch weitere 3—5 ml Säure zur Lösung gesetzt. Ist die zu bestimmende Lösung alkalisch, so wird mit n Salpetersäure angesäuert und weiter fortgeführt, wie oben angegeben.

Bestimmung der Indikatorkorrektion

a) Wird die Titration bei 30 Vol % Alkoholkonzentration in Gegenwart von 5 ml konz. KJO_3-Indikatorlösung ausgeführt, während die besprochene Säurekonzentration eingehalten wird, so ergibt sich in 100 ml Endvolumen eine Abweichung von +0,3% (Tabelle III). Dieser Mehrverbrauch ist von der Quecksilber(II)chloridkonzentration im Endpunkte, d. h. von der verbrauchten Masslösung unabhängig. Diese Abweichung ist nicht grösser, als die subjektiven Fehler der üblichen massanalytischen Verfahren. Wenn nur einige Parallele ausgeführt wurden, so sollen die Ergebnisse nicht mit diesem Wert korrigiert werden. Bei mehreren Parallelen kann schon dieser Wert in Betracht genommen werden, da er den mittleren Fehler der Bestimmungen in diesem Falle schon übertrifft.

b) Die Indikatorkorrektion der bei 20 Vol % Alkoholkonzentration und 3 ml konz. KJO_3 mit angegebener Säurekonzentration in 100 ml Endvolumen ausgeführten Bestimmungen besteht aus zwei Faktoren: aus einem beständigen Faktor, und einem von der im Endpunkte entstehenden Quecksilber(II)konzen-

tration abhängigen Faktor. Diese wurden folgends bestimmt: Zur Lösung wurden insgesamt 15 ml 0,1 n HNO_3 gegeben, die mit 0,1 n Quecksilber(II)-chloridlösung — welche keine Halogenide in Ionenform enthält — in Anteilen von 5, 10, 20, 25 ml versetzt und aus einer Mikrobürette mit 0,1 n Quecksilber-(II)nitrat bis zur Erscheinung der Opaleszenz titriert wurde. Die Bestimmungen wurden mit 8 und 30 ml 0,1 n HNO_3 wiederholt. Die bei gleicher $HgCl_2$-Konzentration gefundenen Ergebnisse wichen höchstens um $\pm 0{,}03\%$ vom Mittelwert ab (Abb. 2). Die bei grösserer Säurekonzentration erzielten Werte liegen über der Kurve, während die bei niedriger Konzentration erhaltenen Werte sich unter der Kurve befinden. Es wird aber kein grosser Fehler verübt, wenn bei sämtlichen angegebenen Säurekonzentrationen die durch die Kurve ange-

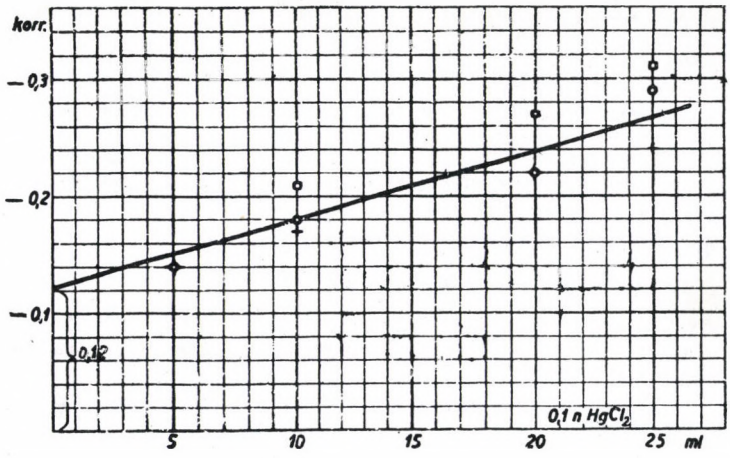


Abb. 2
korr. $= -(0{,}12 + 0{,}006A)$

gebenen Werte als Korrektionswerte betrachtet werden. Diese Korrektion ist mit folgender Formel zu berechnen:

$$\text{Korrektion}_{\text{Alk.}}\ \text{ml} = -(0{,}006 \cdot A + 0{,}12)$$

wo A die im Endpunkt anwesende ml 0,1 n Quecksilberchloridmenge bedeutet, die aber im allgemeinen mit dem Masslösungsverbrauch identisch ist. Das negative Vorzeichen bedeutet, dass die Korrektion vom Ergebnis zu subtrahieren ist. Der richtige Masslösungsverbrauch ergibt sich aus der Formel:

$$\text{richtiger Verbrauch} = A - (0{,}006 \cdot A + 0{,}12)\ \text{ml}$$

Nimmt man den Faktor der Masslösung auch sogleich in Betracht, so gestaltet sich die Formel folgends:

richtiger Masslösungsverbrauch ml = F'A — 0,006 . F'A — 0,12

richtiger Masslösungsverbrauch ml =

$$= \underbrace{F' \cdot 0{,}994}_{F} \cdot A - 0{,}12 \approx F/A - 0{,}12/\text{ml}$$

wo F' der absolute, F der praktische Faktor der Lösung ist, welche aus einander berechenbar sind.

c) In alkoholfreier 3 ml konz. KJO_3-haltiger Lösung bei 100 ml Endvolumen neben 3—30 ml 0,1 n Gesamtsäuregehalt, wurde auch 5, 10, 20, 25 ml $HgCl_2$ zur Lösung gegeben und aus einer Mikrobürette mit 0,1 n $Hg(NO_3)_2$ titriert. Die Löslichkeit steigt mit der $HgCl_2$-Konzentration linear und auch die Trübungskorrektion wächst über 25 ml 0,1 n HNO_3 mit dem Säuregehalt. Unter diesem Säurewert können aber mit folgender Korrektion gute Ergebnisse erreicht werden :

$$\text{Korr.} = -(0{,}016 \cdot A + 0{,}20)$$

wo A wiederum die $HgCl_2$-Konzentration im Endpunkte, d. h. im Allgemeinen den Masslösungsverbrauch, während die 0,20 ml die sogenannte Trübungskorrektion bedeuten.

Den Faktor inbegriffen :

Verbrauch ml = F' . 0,984 · A — 0,20 $\approx$ F.A — 0,20

Mit der Korrektion erreichbare Genauigkeit

Die Brauchbarkeit der korrigierten Ergebnisse wurde geprüft, indem verschiedene Mengen von einer genau 0,1 n KCl-Lösung titriert wurden. Tabelle V fasst die Ergebnisse zusammen. Wie daraus ersichtlich, kann im untersuchten Gebiet von 5—25 ml 0,1 n Chlorid das Verfahren mit befriedigender Genauigkeit angewendet werden.

Die Resultate sind sowohl in alkoholfreier, als in alkoholischer Lösung von 20 Vol % genügend genau. Die Streuung der Ergebnisse ist ohne Alkohol grösser, doch ist auch in diesem Falle die höchste Abweichung vom Mittelwert noch annehmbar.

Einfluss der Temperatur

Den Endpunkt der Titration zeigt die beginnende Abscheidung des Niederschlages an. Mit ansteigender Temperatur nimmt die Löslichkeit des Niederschlages zu, wodurch höhere Ergebnisse erhalten werden. (Siehe Tabelle VI.) Die Titration ist also bei Zimmertemperatur auszuführen, und nach der Zugabe des Alkohols warte man mit der Titration bis zur Abkühlung der Lösung. Nachteilig ist auch, dass in warmer Lösung das Quecksilber(II)jodat rasch koaguliert, wodurch die gute Beobachtung des Endpunktes erschwert wird.

TABELLE V

Abhängigkeit der Genauigkeit von dem Masslösungsverbrauch.
Indikator: 3 ml gesättigte KJO_3-Lösung. Endvolumen: 100 ml.

Alkoholfreie 1—4 ml 0,1 n HNO_3 enthaltende Lösung (c)					3 ml 0,1 n HNO_3 enthaltende alkoholische Lösung von 20 Vol % (b)				
Eingewogen 0,1 n KCl ml	Verbrauch an 0,1 n $Hg(NO_3)_2$ ml	Korrigierter Verbrauch	Mittelwert der korrigierten Ergebnisse	Abweichung %	Eingewogen 0,1 n KCl ml	Verbrauch an 0,1 n $Hg(NO_3)_2$ ml	Korrigierter Verbrauch	Mittelwert der korrigierten Ergebnisse	Abweichung %
	5,32	5,04				5,20	5,05		
5,00	5,25	4,97	5,00	± 0	5,00	5,20	5,05	5,05	+ 1,0
	5,27	4,99				5,19	5,04		
	10,42	10,06				10,19	10,01		
10,00	10,30	9,93	10,00	± 0	10,00	10,17	9,99	10,00	± 0
	10,38	10,02				10,20	10,02		
	20,51	19,99				14,84	14,64		
20,00	20,45	19,93	19,95	− 0,2	14,62	14,76	14,56	14,62	± 0
	20,46	19,94				14,85	14,65		
	25,40	24,80				25,30	25,03		
25,00	25,57	24,97	24,90	− 0,4	25,02	25,25	24,98	25,00	− 0,08
	25,53	24,93				25,25	24,98		

TABELLE VI

Einfluss der Temperatur.
20,00 ml 0,1 n KCl + 3 ml gesättigte KJO_3-Lösung + 20 ml Alkohol + 3 ml 0,1 n HNO_3.

	Temperatur							
	Unter 15° C	Δ%	25° C	Δ%	40° C	Δ%	60° C	Δ%
Verbrauch an 0,1 n $Hg(NO_3)_2$ ml	20,19	0,9	20,22	1,1	20,40	2,0	20,61	3,0

Ausführung der Bestimmung

Nach all dem Besprochenen ist eine merkurimetrische Chloridbestimmung mit Kaliumjodatindikation auf folgenden drei Wegen ausführbar:

1. In alkoholischer Lösung von 30 Vol %.
2. In alkoholischer Lösung von 20 Vol %.
3. In alkoholfreier wässrigen Lösung.

1. *Bestimmung in alkoholischer Lösung von 30 Vol %.*

Zu der mit NaOH oder HNO_3 neutralisierten, 20—120 mg Chlorid enthaltenden Lösung wird 3—5 ml 0,1 n Salpetersäure, 30 ml 96%-iger Alkohol zugesetzt und die Lösung mit Wasser auf ungefähr 100 ml Endvolumen verdünnt. Ist der zu erwartende Masslösungsverbrauch annähernd nicht bekannt, so soll auf 80 ml verdünnt werden. Dann wird die Lösung abgekühlt, 5 ml 7,5%ige Kaliumjodatlösung hinzugefügt und auf schwarzem Grund unter Schütteln mit 0,1 n Quecksilber(II)nitratlösung bis zur bleibenden weissen Trübung titriert. Die durchschnittliche Abweichung dieser Titration beträgt $\pm 0{,}3\%$.

2. *Bestimmung in alkoholischer Lösung von 20 Vol %*

Die Bestimmung weicht von dem eben besprochenen Verfahren nur soweit ab, dass nur 20 ml Alkohol und 3 ml Kaliumjodatlösung zur Lösung hinzugefügt werden. Von dem verbrauchten Masslösungsvolumen (A) wird der Korrektionswert $= -(0{,}006 \cdot A + 0{,}12)$ subtrahiert.

Wird mit dem praktischen Faktor gerechnet, dessen Berechnung weiter unten besprochen wird, so sind vom Masslösungsverbrauch nur 0,12 ml Trübungskorrektion zu subtrahieren. Die Abweichung beträgt ohne Korrektion ungefähr +1%

3. *Bestimmung in wässriger Lösung*

Die mit NaOH oder HNO_3 neutralisierte, 20—120 mg Chlorid enthaltende Lösung, zu welcher 3—5 ml 0,1 n Salpetersäure noch zugefügt wurden, wird mit Wasser soweit verdünnt, dass das Endvolumen ungefähr 100 ml sei. Es werden 3 ml KJO_3 hinzugegeben und bis zur bleibenden weissen Trübung titriert. Von dem Masslösungsverbrauch (A) wird die Korrektion $= -(0{,}016 \cdot A + 0{,}20)$ subtrahiert. Ist der praktische Faktor der Lösung bekannt, so muss nur 0,20 ml subtrahiert werden.

Bestimmung des absoluten und des praktischen Faktors der Lösung

Den Faktor der gebrauchten Masslösung bestimmten wir nach verschiedenen massanalytischen und gravimetrischen Verfahren. Auch unser Verfahren gibt eine Möglichkeit zur Bestimmung des absoluten Faktors, d. h. eines solchen Faktors, welcher vom Bestimmungsverfahren unabhängig ist, und durch dessen Fehler nicht beeinträchtigt wird. Zu diesem Zweck wird mit den in alkoholischer Lösung von 20 Vol % mit 3 ml Kaliumjodat erhaltenen Werten berechnet,

von denen die Korrektion schon subtrahiert ist. Der so ermittelte Faktor ist von unserem Verfahren unabhängig und kann bei Titrationen mit anderen Verfahren auch gebraucht werden. Zur Bestimmung des absoluten Faktors wird die alkoholfreie Lösung nicht empfohlen, da die Streuung der einzelnen Bestimmungen zu gross ist.

Der praktische Faktor hängt von den Umständen des Verfahrens ab und ist nur bei unter gleichen Umständen ausgeführten Titrationen brauchbar. Demgemäss werden in alkoholischen und wässrigen Lösungen verschiedene »praktische Faktoren« erhalten. Bei der Berechnung dieser Faktoren müssen die Masslösungsverbrauche nur mit dem »Trübungswert«, in alkoholischer Lösung von 20 Vol % mit — 0,12, in wässriger Lösung mit — 0,20 ml korrigiert werden und der Faktor von dem so erhaltenen Masslösungsverbrauch berechnet werden.

Die Berechnung der zweierlei Faktoren kann nach folgenden Formeln erfolgen :

$$\text{alkoholische Lösung von 20 Vol \%} \quad F(\text{abs}) = \frac{H}{A_b.0{,}994 - 0{,}12}$$

$$\text{„} \quad F(\text{prakt.}) = \frac{H}{A_b - 0{,}12}$$

$$\text{wässrige Lösung} \quad F(\text{abs}) = \frac{H}{A_c.0{,}1984 - 0{,}20}$$

$$\text{„} \quad F(\text{prakt.}) = \frac{H}{A_c - 0{,}20}$$

wo H der aus der Einwage berechnete theoretische Verbrauch, A_b der in alkoholischer, A_c der in wässriger Lösung beobachtete Verbrauch sind.

Der praktische Faktor ist unter gleichen Umständen von der Konzentration unabhängig (Tab. VII).

TABELLE VII

Praktische Faktoren in einer 20 Vol. %igen alkoholischen Lösung

Eingewogen 0,1 n KCl ml	Verbrauch an 0,1 n $Hg(NO_3)_2$ ml	Korrigierter Verbrauch	Praktischer Faktor
10,00	10,20	10,08	0,992
14,62	14,82	14,70	0,994
25,02	25,30	25,18	0,993

Einfluss fremder Salze

Über die Ausführbarkeit unserer Indikation neben fremden Substanzen gibt Tabelle VIII Aufklärung. Die Ergebnisse bezeugen, dass diese im Falle eines 1 : 1 mol Konzentrationsverhältnisses, nicht stören. Sind sie aber in zehnfacher Menge anwesend, so ist ein geringer Masslösungsmehrverbrauch zu beobachten, da die grössere Ionenstärke der Lösung die Löslichkeit des Niederschlages erhöht. In Gegenwart von Zinksalzen verhindert eine stärkere Säurekonzentration das Abscheiden von Zinkjodat. Da die Abscheidung von Barium- und Bleijodat auch in diesem Falle erfolgt, sind diese Salze vor der Bestimmung

TABELLE VIII

Einfluss fremder Ionen

Kationen				Anionen			
Begleitsubstanz	Molverhältnis Begleitsubstanz/Cl^-	Gefunden Cl^- mg	Abweichung %	Begleitsubstanz	Molverhältnis Begleitsubstanz/Cl^-	Gefunden Cl^- mg	Abweichung
Cd^{2+}	10 : 1	72,99	+ 2,8	SO_4^{2-}	10 : 1	72,89	+ 2,0
	1 : 1	70,91	− 0,08		1 : 1	71,53	+ 0,7
Al^{3+}	10 : 1	71,91	+ 1,0		1 : 10	71,19	+ 0,3
	1 : 1	71,08	+ 0,1	NO_3^-	10 : 1	70,60	− 0,5
Cr^{3+}	1 : 10	70,70	− 0,4		1 : 1	70,66	− 0,4
Zn^{2+}	1 : 1 (0,1 n HNO_3)	71,05	+ 0,08	PO_4^{3-}	10 : 1	74,62	+ 5,0
	1 : 1 (0,01 n HNO_3)	70,28	− 1,0		1 : 1	70,91	− 0,08
Mn^{2+}	10 : 1	74,27	+ 4,0	BO_3^{3-}	10 : 1	71,60	+ 0,8
	1 : 1	71,25	+ 0,3		1 : 1	70,91	− 0,08
Ni^{2+}	10 : 1	72,19	+ 2,8	CH_3COO^-	10 : 1	76,36	+ 7,0
	1 : 1	71,25	+ 0,3		1 : 1	71,08	+ 0,1
Co^{2+}	1 : 1	71,25	+ 0,3	ClO_3^-	10 : 1	70,70	− 0,4
Cu^{2+}	1 : 1	70,94	− 0,08		1 : 1	70,84	− 0,2
As^{5+}	10 : 1	73,58	+ 3,0	BrO_3^-	10 : 1	71,78	+ 1,8
	1 : 1	71,25	+ 0,3		1 : 1	70,91	− 0,08
Ca^{2+}	10 : 1	72,54	+ 2,0	F^-	10 : 1	75,53	+ 6
	1 : 1	71,08	+ 0,1		1 : 1	71,38	+ 0,4
Sr^{2+}	10 : 1	72,19	+ 1,0				
	1 : 1	70,77	− 0,3				
Mg^{2+}	10 : 1	72,19	+ 1,0				
	1 : 1	70,91	− 0,08				
NH_4^+	10 : 1	77,40	+ 7,0				
	1 : 1	71,60	+ 0,8				
	1 : 10	70,91	− 0,08				

als Sulfate aus der Lösung zu entfernen. Wismut-, Antimon-, Eisen(III)- und Arsen(III)salze stören, teilweise wegen Niederschlagsbildung, teilweise weil sie den Indikator reduzieren. Wird das Eisen(III) — falls es höchstens bis 1 : 10 Molverhältnis anwesend ist — mit 1 ml n Natriumpyrophosphat +5 ml 2 n Salpetersäure maskiert, so kann die Titration ausgeführt werden. Wegen der grösseren Azidität der Lösung ist in diesem Falle 0,5 ml vom Ergebnis abzuziehen. Ist mehr Eisen in der Lösung anwesend, (z. B. 1 : 1 Molverhältnis), so wäre zum Maskieren soviel Phosphat notwendig, dass es das Abscheiden des Indikatorniederschlages auch verhindern würde. In Gegenwart von Kupfer-, Kobalt- und Nickelsalze, welche die Bestimmung mit Nitroprussidnatrium stören, ist die Bestimmung mit Kaliumjodatindikation gut ausführbar. Anionen stören nur in sehr grosser Menge.

Genauigkeit des Verfahrens

Um die Genauigkeit der Bestimmung zu prüfen, führten wir mehrere Titrationen in alkoholischer Lösung von 20 Vol % aus. (Siehe Tabelle IX.) Der korrigierte Mittelwert erreicht, wie ersichtlich, den theoretischen Wert bis auf 0,1%. Der kleine relative Fehler: ±0,04 beweist die geringfügige Streuung der Bestimmungen.

TABELLE IX

Titriert 20,00 ml 0,1 n KCl		Mittelwert	Mittlerer Fehler	Mittlerer Fehler des Mittelwertes	Relativer Fehler in %
Verbrauch an 0,1 n $Hg(NO_3)_2$ ml	Korrigierter Verbrauch				
20,30	20,06				
20,25	20,01				
20,27	20,03				
20,29	20,05				
20,28	20,04	20,02 ml	±0,024 ml	±0,008 ml	±0,04%
20,22	19,98				
20,25	20,01				
20,26	20,02				

Praktische Anwendungsmöglichkeit

Wir bestimmten mit Hilfe dieses Verfahrens den Chloridgehalt von Kaliumchlorid, Kochsalz und Karnallit in alkoholischer Lösung von 20 Vol %. (Tabelle X.) Bei der Untersuchung des Karnallits führten wir die Bestimmung sowohl nach Votoček, als auch nach Mohr aus. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens liegt darin, dass es die massanalytische Bestimmung von Chlorid auch in Gegenwart von Jodaten ermöglicht, wobei der Zusatz eines Indikators überflüssig ist.

TABELLE X

Bestimmung des Cl^--gehaltes eines KCl-Praeparats

Eingewogen g	Verbrauch an 0,1 n $Hg(NO_3)_2$ ml	Korrigierter Verbrauch	Gefunden Cl^- %	Mittelwert %	Berechnet Cl^- %	Abweichung in %
0,1514	20,40	20,16	47,21			
0,1588	21,48	21,24	47,43	47,47	47,56	— 0,2
0,1430	19,50	19,26	47,76			

Bestimmung des Cl^--gehaltes von Kochsalz

Eingewogen g	Verbrauch an 0,1 n $Hg(NO_3)_2$ ml	Korrigierter Verbrauch	Gefunden Cl^- %	Mittelwert %	Gerechnet Cl^- %	Abweichung in %
0,1335	23,00	22,76	60,45			
0,1200	20,78	20,54	60,69	60,82	60,66	+ 0,3
0,1021	17,88	17,66	61,33			

Bestimmung des Cl^--gehaltes von Karnallit

Eingewogen	Verbrauch an 0,1 n $Hg(NO_3)_2$ ml	Korrigierter Verbrauch	Gefunden Cl^- %	Mittelwert %	Cl^- % nach Mohr	nach Votoček	Abweichung in %
0,1039	17,52	17,28	58,97	58,93	59,30	59,05	— 0,4
	17,50	17,26	58,90		59,17		

Bestimmung der Cl^--Verunreinigung von wasserlöslichen Jodaten

Eingewogen	Verbrauch an 0,1 n $Hg(NO_3)_2$ ml	Korrigierter Verbrauch	Gefunden Cl^- mg	Cl^--gehalt in %
0,4 g KJO_3 + 17,73 mg Cl^-	5,18	5,03	17,77	4,5
0,4 g KJO_3 + 5,00 mg Cl^-	5,14 (prakt. Fakt. $Hg(NO_3)_2$ 1 ml = 1 mg Cl^-)	4,88	4,88	1,22

Anwendung des Verfahrens in 0,01 n Lösung

Wird im 0,01 n Masse titriert, so wird offensichtlich der durch die Löslichkeit des Niederschlages entstehende Fehler den Masslösungsmehrverbrauch vergrössern. In wässriger Lösung ergab sich dieser Mehrverbrauch neben 3 ml Indikator bei 100 ml Endvolumen für 1,8—2,7 ml 0,01 n Quecksilber(II)nitratlösung. Diese Werte sind aber sehr abweichend und unsicher. Wir bestimmten zwar den Indikatorfehler, doch blieb die Abweichung vom theoretischen Wert noch immer $\pm 2\%$.

Titrierten wir unter gleichen Umständen in alkoholischer Lösung von 20 Vol %, so fanden wir einen beständigeren Mehrverbrauch und damit einen besseren Korrektionswert. Dieser ergab sich für 1,5 ml bei 10—30 ml 0,01 n Quecksilber(II)nitratverbrauch.

Der Korrektionswert ist besser definiert, wenn die Lösung nicht allzu sehr verdünnt wird. Wird das Endvolumen nicht grösser als 50 ml, so sind auch noch in wässriger Lösung befriedigende Ergebnisse erhalten. Es ist aber ratsam auch den praktischen Faktor zu bestimmen und die Titrationen stets unter gleichen Umständen auszuführen.

In 0,01 n Lösung wird die Titration folgends ausgeführt:

In einen 100 ml Titrierkolben wird zu der titrierenden neutralisierten 10—20 mg Chlorid enthaltenden Lösung 3 ml gesättigte KJO_3-Lösung hinzugefügt und unter starkem Schütteln auf schwarzem Grund mit 0,01 n Quecksilber(II)nitratmasslösung titriert. Das Endvolumen darf nicht mehr als 50 ml betragen. Der Faktor der Lösung wird unter gleichen Umständen mit 0,01 n KCl-Masslösung bestimmt. Der Wert des so erhaltenen praktischen Faktors ist ungefähr um 7% kleiner als der des absoluten Faktors. Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt $+2\%$.

Bestimmung von Bromid und Cyanid

Bromide und Cyanide können merkurimetrisch mit Kaliumjodat als Indikator gleich den Chloriden bestimmt werden. Die besten Ergebnisse wurden in alkoholischer Lösung von 20 Vol % erhalten. Bei der Cyanidbestimmung wird die Lösung vor der Titration mit 0,1 n Salpetersäure gegen Methylorange neutralisiert, wonach weitere 3 ml 0,1 n HNO_3 zur Lösung gefügt werden. Die Abweichung von den theoretischen Werten war in den beiden Fällen höchstens $+1\%$.

ZUSAMMENFASSUNG

Zur Endpunktsindikation von merkurimetrischen Bestimmungen erwies sich das Kaliumjodat als ein guter Indikator. Der Masslösungsmehrverbrauch kann mit geeigneter Alkohol- und Indikatorkonzentration fast vollständig zurückgedrängt werden. Die Klärung der Ursachen des Mehrverbrauches ermöglichte auch die Berechnung von Korrektionswerten, mit welchem man unter anderen Umständen auch befriedigende Ergebnisse erlangt. Die Bestimmung ist nicht lichtempfindlich und kann auch in saurer Lösung ausgeführt werden, was einen Vorteil gegenüber den argentometrischen Bestimmungen bedeutet. Sie kann in Lösungen von farbigen Metallen, wie Kupfer, Nickel und Kobalt — wo die Nitroprussidnatriumindikation nicht anwendbar ist — gut ausgeführt werden. Man kann mit der Indikation den Chlorid-, Bromid- und Cyanidgehalt wasserlöslicher Jodate schnell und einfach bestimmen.

LITERATUR

1. *J. Liebig:* Liebigs Ann. **185,** 289, 307 (1853).
2. *Fr. Mohr:* Titriermethoden 5. Aufl. **2,** 65 (1859).
3. *E. Votoček:* Chem. Ztg. **42,** 257, 271, 317 (1918).
4. *L. G. Urusovkaja* u. *P. I. Zhilina:* Заводская Лаб. (Fabrikslab.) **15,** 607 (1949).
5. *E. Votoček* u. *L. Kasparek:* Bull. Soc. Chim. **33,** 110 (1923).
6. *J. V. Dubsky* u. *J. Trtilek:* Z. f. anal. Chem. **93,** 345 (1923); Mikrochemie **12,** 315 (1953); **15,** 95 (1934).
7. *I. Roberts:* Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **8,** 365 (1936).
8. *F. E. Clarke:* Anal. Chem. **22,** 535 (1950); Anal. Chem. **22,** 1458 (1950).
9. *W. Kirsten:* Mikrochemie **34,** 149 (1949).
10. *D. A. Vjachierew* u. *C. A. Guglina:* Заводская Лаб. (Fabrikslab.) **15,** 1426 (1949).
11. *W. J. Blaedel* u. *H. v. Malmstadt:* Anal. Chem. **22,** 1410 (1950).
12. *I. M. Kolthoff:* Massanalyse II. Band 9. Kapitel.
13. *F. Sierra* u. *O. Carpena:* An. Real. Soc. espan. Fisica Quim. Ser. B. **47,** 527 (1951).
14. *I. M. Kolthoff* u. *A. Bak:* Chem. Weekblad **19,** 14 (1922).

ПРИМЕНЕНИЕ ИОНОВ ИОДАТА ДЛЯ ОБОЗНАЧЕНИЯ КОНЕЧНОЙ ТОЧКИ МЕРКУРИМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Л. Эрдеи и Э. Баньяи

(Кафедра Общей Химии Политехнический Университет, Будапешт.)

Поступило 10 апреля, 1953.

Р е з ю м е

Для обозначения конечной точки меркуриметрических титрований, в качестве индикатора очень хорошо применимый иодат калия. Избыточное потребление в случае применения соответствующего количества спирта и индикатора удается снизить до практически пренебрежимой величины. Выяснением причины избыточного потребления удалось — при помощи соответствующих коррекций — и при прочих условиях устранить это явление. Преимущество меркуриметрического титрования по сравнению с аргентометрическим определением галогенов заключается в том, что указанное титрование не является светочувствительным и может быть проведено и в кислой среде. Преимуществом индикатора иодата калия по сравнению с нитропруссиднатрием является то, что при применении первого меркуриметрическое титрование можно провести и в присутствии солей цветных металлов [кобальт, никкель, медь (2)]. Содержание хлорида, бромида или цианида в иодатах, растворяющихся в воде, определимо быстро и точно, без всякого особого индикатора при разработанных авторами экспериментальных условиях.

APPLICATION OF IODATE IONS FOR END POINT INDICATION IN MERCURIMETRIC TITRATIONS

L, ERDEY AND É. BÁNYAI

(Department of General Chemistry, Technical University, Budapest)

Received April 10, 1953.

SUMMARY

Potassium iodate proved a most suitable end point indicator in mercurimetric titrations. Excess consumption can be reduced to a negligible value by using appropriate amounts of alcohol and indicator. Even under other conditions it was possible to eliminate excess consumption with the use of adequate corrections, clearing up the causes of excess consumption. Titration has the advantage over argentometric determinations of halogen in that it is not photosensitive and can be carried out in an acid medium as well. When compared to sodium nitroprusside, potassium iodate as an indicator is more favourable since mercurimetric titrations can thus be carried out in the presence of coloured metal salts [as cobalt, nickel, copper (II)]. Under the experimental conditions specified, the content of chloride, bromide or cyanide can be determined in water soluble iodates quickly and reliably without using any indicator.

Prof. Dr. László *Erdey*, Budapest, XI. Gellért-tér 4.

Éva *Bányai*, Budapest, XI. Gellért-tér 4.

BEITRÄGE ZUR ROLLE DER SALZSÄURE BEI DER FRIES-REAKTION I.

Á. GERECS, T. SZÉLL und M. WINDHOLZ

(Institut für Angewandte Chemie der Universität Szeged und Forschungsinstitut der Pharm. Industrie, Budapest)

Eingegangen am 30. April 1953.

In der Literatur der durch Aluminiumchlorid katalysierten Reaktionen lässt sich in Bezug auf die Rolle, welche die Salzsäure bei diesen Reaktionen spielt, keine bestimmte Stellungnahme zu finden. Obwohl es den Anschein hat, als ob im allgemeinen angenommen wäre, dass die Salzsäure an den Reaktionen teilnimmt — einige diesbezügliche Ausführungen im Handbuch von *Thomas* [1] lassen hierauf schliessen — so wurde doch bisher die Salzsäure bei der Erklärung der Reaktionsmechanismen nur dann und wann und in wenig entschiedener Form herangezogen.

Das gleiche lässt sich feststellen, wenn man die Fragestellung auf die Fries-Reaktion beschränkt. Obwohl *Skraup* und *Poller* [2] beobachtet haben, dass das Kresolacetat mit Aluminiumchlorid nur in Gegenwart von Salzsäure reagiert, so haben sie doch hieraus keine auf den Reaktionsmechanismus bezüglichen Schlüsse gezogen. *Amin* und *Shah* [3] nehmen eine Katalyse durch Protonen an, machen aber hinsichtlich des Reaktionsmechanismus keine Vorschläge und bemerken lediglich, dass ausser Protonen auch $[AlCl_4]^-$ im Reaktionsgemisch zugegen ist.

Bei der Behandlung der Frage, sowie bei unseren Versuchen ziehen wir erst in zweiter Linie die Rolle in Betracht, welche die Salzsäure als Nebenprodukt infolge der nachfolgenden Reaktion spielen könnte :

$$R-CO-Ar-OH + AlCl_3 \leftrightarrows R-CO-Ar-O-AlCl_2 + HCl \qquad (1)$$

Diese Reaktion gibt der Säure die Möglichkeit aus dem Phenoxyaluminiumdichlorid Aluminiumchlorid für die weitere Fries-Reaktion freizumachen. Zweifellos wird es in manchen Fällen schwierig sein die erwähnte Wirkung der Salzsäure von einer allfälligen primären Rolle derselben zu trennen, wenn man lediglich die bei den Reaktionen erzielten Ausbeuten misst, wie das wir bei den zu berichtenden Versuchen gemacht haben. Dennoch scheinen Möglichkeiten zu bestimmten Folgerungen vorhanden zu sein. Somit hatten wir bei unseren Untersuchungen in erster Linie für die Frage Interesse, ob der Salzsäure bei

der Einleitung der Reaktion eine Rolle zukommt und ob die Reaktion die Gegenwart von Salzsäure unbedingt erfordert. Eine vollgültige Antwort auf diese Frage könnte ein Versuch erbringen, bei welchem die völlige Salzsäurefreiheit des Reaktionsgemisches gewährleistet wäre und die Fries-Reaktion vollkommen ausbliebe. Nachdem hierzu eine absolute Wasserfreiheit der Reaktionskomponenten erforderlich wäre und daher die Lösung der Aufgabe sozusagen unmöglich erscheint, haben wir ein näherungsweises Verfahren gewählt, indem wir die im Verlaufe der Reaktion vorhandene Menge der Salzsäure vermindert, bzw. erhöht haben und die Wirkung dieser Massnahmen auf den Reaktionsverlauf beobachteten. Im ersteren Falle wurde die Reaktion unter vermindertem Druck durchgeführt, im letzteren Falle in einem geschlossenen System, wobei in einigen Fällen mit Salzsäure gesättigtes Lösungsmittel und Salzsäureatmosphäre angewendet wurde.

Bei den Versuchen wurden folgende Phenolester angewendet : p-Kresolacetat, Thymylacetat, 2-Nitro-phenolacetat, 3-Nitro-phenolacetat, Phenylbenzoat und Thymylbenzoat. Mit 3-Nitro-phenolacetat wurde bislang keine Fries-Reaktion ausgeführt. Es wurde durch unseren Versuchen festgestellt, dass die Reaktion sowohl in einer Nitrobenzollösung, wie auch ohne Lösungsmittel verläuft. Das Produkt ist 2-Oxy-4-nitro-acetophenon, dessen Struktur durch Oxydation in alkalischem Medium mit Kaliumpermanganat nachgewiesen wurde. Die Oxydation ergab 4-Nitro-salicylsäure. Mit den übrigen angeführten Estern wurden die grundlegenden Versuche auf Grund von in der Literatur angegebenen Vorschriften ausgeführt.

Die Versuchsergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen :

p-Kresolacetat, ohne Lösungsmittel

1,2 Mol $AlCl_3$, gewöhnl. Druck, Max. Temp. 120°, Ausbeute 44,7% [4]
1,2 Mol $AlCl_3$, gewöhnl. Druck, Max. Temp. 70°, Ausbeute 26,0%
1,2 Mol $AlCl_3$, Druck : 18—20 mm Hg, Max. Temp. 120°, Ausbeute 41,5%
1,2 Mol $AlCl_3$, Druck : 18—20 mm Hg, Max. Temp. 70°, Ausbeute 23,0%.

Thymylacetat, in Nitrobenzol

1,25 Mol $AlCl_3$, gewöhnl. Druck, ... Ausbeute 48—55% [4]
1,25 Mol $AlCl_3$, im geschlossenen Rohr und Salzsäureatmosphäre, in mit Salzsäure gesättigtem Nitrobenzol ..... Ausbeute 89—94%
2,0 Mol $AlCl_3$, gewöhnl. Druck ..... Ausbeute 89%

2-*Nitro-phenolacetat*, in Nitrobenzol

4,5 Mol $AlCl_3$,	gewöhnl. Druck	Ausbeute	30% [5]
4,5 Mol $AlCl_3$,	im geschlossenen Rohr und Salzsäureatmosphäre	Ausbeute	35—40,8%
4,5 Mol $AlCl_3$,	im geschl. R., Salzsäureatmosphäre und in mit Salzsäure gesättigtem Nitrobenzol	Ausbeute	43,6%
4,5 Mol $AlCl_3$,	im Vakuum einer Wasserstrahlpumpe	Ausbeute	16,2%

3-*Nitro-phenolacetat*, ohne Lösungsmittel

1,0 Mol $AlCl_3$,	gewöhnl. Druck	Ausbeute	24,1%
1,0 Mol $AlCl_3$,	im geschlossenen Rohr	Ausbeute	30,5—31,8%

Phenylbenzoat, ohne Lösungsmittel

1,6 Mol $AlCl_3$,	gewöhnl. Druck	Ausbeute minimal	91% [4]
1,6 Mol $AlCl_3$,	1—2 mm Hg Druck	Ausbeute	86,7—88,7%

Thymylbenzoat, in Nitrobenzol

1,5 Mol $AlCl_3$,	gewöhnl. Druck	Ausbeute	18—20,3% [4]
1,5 Mol $AlCl_3$,	15 mm Hg Druck	Ausbeute	10—11,2%

Die Versuche ergeben, dass der Entzug von Salzsäure die Ausbeute vermindert und die Zugabe von Salzsäure die Ausbeute erhöht. Die Versuche mit Thymylacetat können auch dahin ausgelegt werden, dass auf Einwirkung der Salzsäure das Aluminiumchlorid im Sinne der Reaktion (1) regeneriert wird, da bei Anwendung von 2 Mol Aluminiumchlorid ungefähr die gleiche Ausbeute erzielt wurde, wie mit 1,25 Mol im geschlossenen Rohr in einer Salzsäureatmosphäre mit Salzsäure gesättigtem Nitrobenzol. Demgegenüber liess sich beim 2-Nitro-phenolacetat auch bei 4,5 Mol Aluminiumchlorid ganz bestimmt eine Erhöhung der Ausbeute durch Anwendung von Salzsäure feststellen und es besteht guter Grund für die Annahme, dass im Falle von 4,5 Mol. Aluminiumchlorid die Reaktion (1) für die Sicherung der erforderlichen Konzentration an Aluminiumchlorid nicht mehr in Betracht zu ziehen ist. Daher nehmen wir einstweilen den Standpunkt ein, wonach die Salzsäure — abgesehen davon, dass sie allenfalls eine Wirkung im Sinne der Reaktion (1) ausüben könnte, — sich auch noch in anderer Weise an der Reaktion beteiligt.

Des weiteren geht aus den Versuchen hervor, dass in Fällen, wo die Reaktion rasch, unter starker Salzsäureentwicklung vor sich geht, wie das z. B. beim p-Kresolacetat und beim Phenylbenzoat der Fall ist, die Wirkung

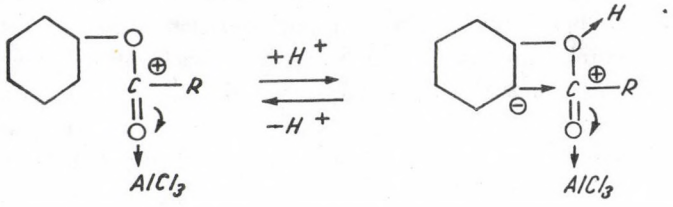
der Druckverminderung sich weniger geltend machen kann, weil die ständige intensive Salzsäureentwicklung trotz des verminderten Druckes eine ausreichende Salzsäurekonzentration im Reaktionsgemisch aufrechtzuerhalten vermag. Hier sei bemerkt, dass Änderungen im verminderten Druck innerhalb der Grenzen von 1 mm und ungefähr 30 mm Hg keine deutlich verschiedenen Ausbeuten hervorzubringen vermochten. Es erscheint wahrscheinlich, dass bei den unter vermindertem Druck ausgeführten Versuchen die Schichtdicke, die Viskosität usw. des Reaktionsgemisches das Resultat beeinflussen könnten, besonders bei den ohne Lösungsmittel ausgeführten Versuchen. Daher möchten wir lediglich die Feststellung machen, dass die Ausbeute bei vermindertem Druck abnimmt, wobei allerdings für die genaue Feststellung des Ausmasses der Abnahme eine weitere Präzisierung der Versuchsbedingungen erforderlich wäre.

Formuliert man den Reaktionsmechanismus in der Weise, wie das ***Baltzly*** und ***Phillip*** [6] getan haben, so lässt sich die Salzsäure nicht in die Reaktion einschalten :

$$Ar{-}O{-}CO{-}R + 2\,AlCl_3 \rightarrow [R{-}CO]^+ + [AlCl_4]^- + ArOAlCl_2 \qquad (2)$$

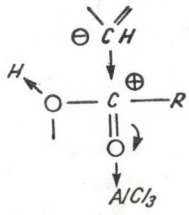
Obiger Mechanismus würde zugleich besagen, dass das Aluminiumchlorid lediglich die Spaltung des Esters bewirkt und das Karbonium-Ion hernach in der gleichen Weise weiterreagiert, wie bei den mittels Säurechloriden ausgeführten Friedel-Crafts-Reaktionen.

Unter der auf unseren Versuchen begründeten Annahme, wonach die Salzsäure über die Reaktion (1) hinaus noch eine Rolle bei der Fries-Reaktion spielt, lässt sich der Reaktionsmechanismus für den Fall einer o-Wanderung wie folgt formulieren :



(3)

Bei allgemeinerer Formulierung kann das intermediäre Auftreten des nachfolgenden Stosskomplexes angenommen werden :



(4)

Die Rolle des Donors in der Richtung zum positiven C-Atom kann in diesem Komplex das in der o-Stellung befindliche C-Atom des Phenolesters im Sinne der Reaktion (3) spielen oder aber ein an Elektronen reiches C-Atom im aromatischen Ringe eines andern Moleküls. Im letzteren Falle würde sich eine intermolekulare Reaktion abspielen. Falls das an Elektronen reiche C-Atom des fremden aromatischen Moleküls ein in p-Stellung befindliches C-Atom eines Phenolestermoleküls wäre, so würde eine p-Wanderung zustandekommen. Dies ist zugleich die Anerkennung der Richtigkeit der Ansicht von *Gerschson* [7], wonach es als wahrscheinlich anzusehen ist, dass o-Wanderungen innerhalb des Moleküls vor sich gehen, p-Wanderungen hingegen die Folgen von intermolekularen Reaktionen sind. Es ist in betracht zu ziehen, dass vor dem die Rolle des Donors spielenden C-Atom im Verlauf der Stabilisierung des Komplexes sich ein Proton abspaltet, das im weiteren an der Ausgestaltung des Stosskomplexes (4) teilnehmen kann.

Der von uns vorgeschlagene Reaktionsmechanismus soll vorderhand eher als Arbeitshypothese angesehen werden, von den ausgehend wir weitere Untersuchungen zwecks Klärung der Reaktionsmechanismen der Durch Aluminiumchlorid katalysierten Reaktionen zu unternehmen beabsichtigen.

Experimenteller Teil

(Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.)

2-Oxy=5=methyl-acetophenon aus p-Kresolacetat. Der Grundversuch wurde nach *Rosenmund* und *Schnurr (4)* ausgeführt. Zu 5,196 g(34,7 mmol)p-Kresolacetat wurden unter Eiskühlung 5,50 g(41,2 mmol) wasserfreies Aluminiumchlorid zugesetzt. Das Gemisch wurde auf dem Ölbade erwärmt, wobei dessen Temperatur im Verlaufe einer halben Stunde auf 120° gesteigert und sodann 35 Minuten lang bei dieser Temperatur gehalten wurde. Das abgekühlte Reaktionsgemisch, welches zu einer festen Masse erstarrte, wurde unter Eiskühlung mit 25 cm^3 n Schwefelsäure zersetzt, einer Wasserdampfdestillation unterworfen und das überdestillierte Gemisch wurde mit 15 + 10 + + 10 cm^3 Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten benzolischen Lösungen wurden mit 35 + 15 + + 10 cm^3 n Natronlauge ausgeschüttelt und hierauf die vereinigten alkalischen Lösungen nach Ausschütteln mit 10 cm^3 Benzol mit 5 n Schwefelsäure ausgesäuert. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abfiltriert und mit insgesamt 4 cm^3 Wasser gewaschen. Erhalten wurden 2,317 g Rohprodukt (Ausbeute 44,7%), Schmp.: 49°. Rückstand der vereinigten benzolischen Lösungen betrug: 2,179 g.

Zu gleicher Zeit mit dem eben beschriebenen Experiment wurde in dem gleichen Ölbade noch ein zweites Reaktionsgemisch erwärmt, das vor Beginn des Anwärmens 15 Minuten lang und hernach während des ganzen Anwärmens unter einem Druck von 18 mm Hg gehalten wurde. Bei völlig gleicher Art und Weise der Verarbeitung dieses Reaktionsgemisches entstanden aus 5,194 g p-Kresolacetat 2,158 g Rohprodukt (Ausbeute 41,5%), Schmp.: 49,5°. Rückstand aus der vereinigten benzolischen Lösung betrug: 2,392 g.

Es wurden noch zwei Parallelversuche in gleicher Weise ausgeführt, mit dem Unterschied, dass das gemeinsame Ölbad im Laufe von 10 Minuten auf 70° erwärmt und 5 Stunden lang auf dieser Temperatur gehalten wurde. Auf diese Weise wurden unter gewöhnlichem Druck aus 5,074 g p-Kresolacetat 1,322 g Rohprodukt gewonnen (Ausbeute 26%), Schmp.: 48,5°; Rückstand aus den benzolischen Lösungen betrug: 3,148 g. Bei dem unter 18 mm Hg Druck

ausgeführten Versuch ergaben 5,116 g p-Kresolacetat 1,172 g Rohprodukt (Ausbeute 23%); Schmp.: 48°; Rückstand aus den benzolischen Lösungen betrug: 3,773 g.

Thymyl-methyl-keton aus Thymylacetat. Der Grundversuch wurde nach *Rosenmund* und *Schnurr*[4] auf folgende Weise ausgeführt: 2,50 g wasserfreies Aluminiumchlorid (18,7 mmol) wurden in 15 g Nitrobenzol gelöst, 3 g Thymylacetat (15,6 mmol) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 5 Stunden lang in einem Bad von 40° gehalten. Bei der Verarbeitung wurde genau so vorgegangen, wie bei der Darstellung des Thymyl-phenyl-ketons. Erhalten wurden 1,43 g rohes Thymyl-methyl-keton (Ausbeute 48%), Schmp.: Sinterung bei 115°, Schmelzen bei 125°. Wiederholungen des Versuches ergaben Ausbeuten von 50,5, bzw. 55%.

Der obige Versuch wurde mit 4 g wasserfreiem Aluminiumchlorid (30 mmol), 3 g Thymylacetat (15,6 mmol) und gleichfalls 15 g Nitrobenzol wiederholt. Hierbei wurden 2,67 g Rohprodukt (Ausbeute 89%) erhalten, Schmp.: 124—125°.

Im geschlossenen Raum wurde der Versuch wie folgt ausgeführt: In einem Bombenrohr von 80 cm^3 Fassungsraum wurden 2,5 g wasserfreies Aluminiumchlorid (18,7 mmol) in 15 g Nitrobenzol gelöst, 3 g Thymylacetat (15,6 mmol) wurden hinzugegeben, die Lösung wurde mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, das Bombenrohr zugeschmolzen und im weiteren genau so verfahren, wie bei den obigen Versuchen. Erhalten wurden 2,68 g rohes Thymyl-methyl-keton (Ausbeute 89,5%), Schmp.: 125°. Eine Wiederholung des Versuches ergab eine Ausbeute von 94%.

3-Nitro-4-oxy-acetophenon aus 2-Nitro-phenolacetat. Der Grundversuch wurde nach *Brown* ausgeführt[5], wobei bei Einhaltung der unten beschriebenen Arbeitsweise eine Ausbeute von 28—30,5% erzielt wurde. Mit Änderung des Druckes und der Salzsäuremenge wurden die nachfolgenden Versuche gemacht:

a) 6,6 g (=49,4 mmol $AlCl_3$) wurden in 13 ml Nitrobenzol in einem Bombenrohr von 45 ml Fassungsraum gelöst und der Lösung 2,0 g (= 11 mmol) 2-Nitro-phenolacetat zugesetzt. Der Luftraum des Bombenrohres wurde mit trockenem Salzsäuregas gefüllt und das Reaktionsgemisch nach dem Zuschmelzen des Rohres 1 1/2 Stunden lang im Thermostat bei 100° gehalten und hernach 24 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Sodann wurde das Reaktionsgemisch mit einem Gemenge von 40 g Eis und 8 ml konz. Salzsäure zersetzt und dieses ganze Gemisch einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Das aus dem Rückstand der Destillation ausgeschiedene rohe 3-Nitro-4-oxy-acetophenon wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es ergaben sich 0,49 g Substanz von Schmp. 126—130°. Die Mutterlauge hievon wurde mit 2 × 60 ml Aether ausgeschüttelt, die aetherische Lösung mit 5 × 20 ml 3%-iger Natronlauge ausgeschüttelt und die alkalische Lösung mit 15 ml konz. Salzsäure angesäuert. Es schieden sich 0,3 g Rohprodukt vom Schmp. 117—121,5° aus. Der wässerige Teil des Destillates wurde mit 2 × 50 ml Aether ausgeschüttelt, der aetherische Teil mit 3 × 10 ml 3%-iger Natronlauge ausgeschüttelt und die alkalische Lösung mit 5 ml konz. Salzsäure angesäuert. 0,02 g Rohprodukt von Schmp. 128—130° schieden sich aus. Aus dem überdestillierten Nitrobenzol liess sich lediglich 2-Nitrophenol gewinnen. Erhalten wurden somit insgesamt 0,81 g rohes 3-Nitro-4-oxy-acetophenon, entsprechend einer Ausbeute von 40,5%. Bei der Wiederholung des Versuches mit 5 g 2-Nitro-phenolacetat wurden insgesamt 2,04 g Rohprodukt erhalten, was einer Ausbeute von 40,8% entspricht.

b) Der Versuch wurde wie bei *a)* angegeben ausgeführt, mit dem Unterschiede, dass das als Lösungsmittel verwandte Nitrobenzol vorher bei Zimmertemperatur mit trockenem Salzsäuregas gesättigt wurde. Auf diese Weise wurden aus 5 g 2-Nitro-phenolacetat mit einer Ausbeute von 43,6% insgesamt 2,18 g rohes 3-Nitro-4-oxy-acetophenon gewonnen.

c) Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass der das Reaktionsgemisch enthaltende Rundkolben bei Zwischenschaltung eines Chlorkalziumrohres mit der Wasserstrahlpumpe verbunden wurde und dann 1 1/2 Stunden lang bei 100° im Vakuum erwärmt wurde. Im übrigen

wurde wie bei Versuch *a)* vorgegangen. Bei dieser Verfahrensweise wurden aus 5 g 2-Nitrophenolacetat mit einer Ausbeute von 16,6% insgesamt 0,83 g rohes 3-Nitro-4-oxy-acetophenon gewonnen.

2-Oxy-4-nitro-acetophenon aus 3-Nitro-phenolacetat. Der Grundversuch wurde wie folgt ausgeführt: 5 g (= 27,6 mmol) 3-Nitro-phenolacetat und 3,6 g (= 27 mmol) wasserfreies Aluminiumchlorid wurden in einem mittels einer Chlorkalziumröhre abgeschlossenen Rundkolben gut vermischt und das Reaktionsgemisch 8 1/2 Stunden lang bei 125° im Thermostat gehalten. Die abgekühlte dunkelbraune Schmelze wurde mittels eines Gemisches aus 20 g Eis und 9 cm³ konz. Salzsäure zersetzt, wobei die Zersetzung 3—4 Stunden in Anspruch nahm. Das Gemisch wurde mit 3 × 20 und hernach mit 1 × 10 cm³ Kohlenstofftetrachlorid ausgeschüttelt. Die beiden Phasen wurden derart von einander getrennt, dass die in allen beiden Phasen unlösliche und sich an der Trennungsfläche anordnende harzige Masse in das Kohlenstofftetrachlorid zu liegen kam. Um alle im Harz befindlichen Produkte sicher zu lösen, wurde die vereinigte kohlenstofftetrachloridische Lösung bis zum Kochen erhitzt, mittels wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, durch Watte filtriert und dann das Kohlenstofftetrachlorid bei gewöhnlichem Druck abdestilliert. Zu dem öligen Rückstand wurden 20 cm³ Aethanol hinzugefügt und auch dieses — zwecks vollständigerer Entfernung des Kohlenstofftetrachlorids — abdestilliert. Sodann wurde der Rückstand in 20 cm³ Aethanol gelöst und 12,5 cm³ Natriumäthylatlösung, welches 5% Natrium enthielt, hinzugegeben. Das Natriumsalz des 2-Oxy-4-nitro-acetophenons schied sich augenblicklich in Form winziger dunkelroter Kristalle aus. Es wurde mit Eiswasser gekühlt, nach Verlauf von etwa 30 Min. filtriert, mit Alkohol gewaschen und bei 70° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Gewonnen wurden 1,25 g Natriumsalz, was einer Ausbeute von 22,3% entspricht. Eine Wiederholung des Versuches ergab 1,35 g Natriumsalz (Ausbeute 24,1%).

Aus dem Natriumsalz liess sich mit Hilfe von n Schwefelsäure mit einer Ausbeute von über 90% das 2-Oxy-4-nitro-acetophenon, Schmp.: 60—62°, gewinnen. Nach 4-maligem Umkristallisieren aus Äthanol steigt der Schmelzpunkt der blass-zitronengelben, aus nadeligen Kristallen bestehenden Substanz nicht weiter, Schmp.: 67,2—68,0°.

$C_8H_7O_4N$ (181,1) N berechnet 7,73%
N gefunden 7,81%.

Folgende Derivate des obigen Körpers wurden dargestellt: Hydrazon, Schmp.: 175—175,5°; Phenylhydrazon, Schmp.: 215—216°; 2,4-Dinitro-phenylhydrazon, Zersetzungspunkt 268—270°; Semikarbazon, das bis zu 300° nicht schmilzt; Thiosemikarbazon, das sich bei etwa 238° zersetzt.

Im geschlossenen Raum wurde das oben beschriebene Experiment wie folgt ausgeführt: das aus 10 g (= 55,2 mmol) 3-Nitro-phenolacetat und 7,21 g (= 54 mmol) wasserfreiem Aluminiumchlorid bestehende Reaktionsgemisch wurde in einem Bombenrohr von 95 cm³ Inhalt 8 1/2 Stunden lang bei 125° erhitzt und im übrigen wie oben beschrieben vorgegangen. Es wurden 3,51 g 2-Oxy-4-nitro-acetophenon-natrium gewonnen, was einer Ausbeute von 31,3% entspricht. Wiederholungen des Versuches ergaben Ausbeuten von 30,5% und 31,8%.

p-Oxy-benzophenon aus Phenylbenzoat. Der Grundversuch wurde nach *Rosenmund* und *Schnurr*[4] auf folgende Art ausgeführt: 3,83 g (= 28,8 mmol) wasserfreies Aluminiumchlorid und 4,75 g (= 24 mmol) Phenylbenzoat wurden in einem mit Steigrohr und Chlorkalziumröhrchen versehenen Rundkolben auf dem Ölbad derart erwärmt, dass wir letzteres im Laufe 1/2 Stunde von 20° auf 140° erwärmten und dann die Temperatur des Ölbades 1/4 Stunde lang bei 140° hielten. Es entstand eine gelbe harzige Masse, die mittels 30 cm³ 0,5 n Salzsäure unter Erwärmen zersetzt wurde. Zunächst schied sich eine ölige Substanz ab, die in der Kälte zu öligen Kristallen erstarrte. Die Kristalle wurden abfiltriert, mit 3 × 5 cm³ Wasser gewaschen und in 45 cm³ n Natronlauge auf dem Wasserbad bei etwa 70° gelöst. Die geringe Menge ungelöst gebliebener Substanz wurde durch Watte abfiltriert, sodann mit 5 cm³ n Natronlauge und hernach mit 5 cm³ Wasser nachgewaschen. Das klare Filtrat wurde mit ungefähr 25%-iger Salzsäure

angesäuert. Das zunächst ölige, später kristallinische Produkt wurde abfiltriert, mit 3 × 5 cm³ Wasser gewaschen und bei 60° getrocknet. Es wurden 4,32 g p-Oxy-benzophenon (91%-ige Ausbeute) gewonnen; Schmp.: Geringe Sinterung bei 100°, Schmelzen bei 115—120°.

In ähnlicher Weise wurden die Versuche unter vermindertem Druck vorgenommen, wobei das Reaktionsgemisch vor dem Anwärmen unter etwa 1 mm Hg Druck und dann beim Erwärmen unter 1—2 mm Hg Druck gehalten wurde. In diesem Falle wurde der Reaktionskolben mit einem Liebig-Kühler versehen. Auf diese Weise entstanden aus 5,07 g Phenylbenzoat, wovon zu Anfang der Reaktion 0,05 g in den Kühler sublimierten, 4,43 g p-Oxy-benzophenon (Ausbeute 88,2%); Schmp.: Geringe Sinterung bei 105°, Schmelzen bei 110—116°. Wiederholungen des Versuches ergaben Ausbeuten von 86,7, bzw. von 88,7%.

Thymyl-phenyl-keton aus Thymylbenzoat. Der Grundversuch wurde nach *Rosenmund* und *Schnurr*[4] auf folgende Weise ausgeführt: 2,50 g (= 18,7 mmol) wasserfreies Aluminiumchlorid wurden in 20 g Nitrobenzol aufgelöst, 3,00 g (= 11,8 mmol) Thymylbenzoat hinzugefügt und die Lösung 5 Stunden lang bei 50° gehalten. Das dunkelgrün-braune Reaktionsgemisch wurde in 50 cm³ Eiswasser gegossen, 20 cm³ etwa 10%-ige Salzsäure zugegeben und dann auf dem Wasserbade bis zur Klärung erwärmt. Sodann wurde mit 30 + 10 + 10 cm³ Benzol ausgeschüttelt, die vereinigte benzol-nitrobenzolige Lösung mit 2 × 25 cm³ Wasser gewaschen und nach Zugabe von 35 cm³ n Natronlauge das Benzol und das Nitrobenzol mit Wasserdampf abdestilliert. Der Destillationsrückstand wurde zwecks Abtrennung des teerigen, unlöslichen Teils über Watte warm filtriert. Die filtrierte abgekühlte Lösung wurde mit 7 cm³ Salzsäure von etwa 25% angesäuert. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abfiltriert, mit 2 × 5 cm³ Wasser gewaschen und getrocknet. 1,00 g hellgrau gefärbtes Rohprodukt wurde gewonnen, Schmp.: 95—100°. Das letztere wurde mit 0,33 g Natriumbikarbonat und 7 cm³ Wasser verrieben, filtriert, mit 2 × 3 cm³ Wasser gewaschen und getrocknet, wobei 0,63 g Thymyl-phenyl-keton (Ausbeute 21%) von Schmp.: 138—144° erhalten wurden. Wiederholungen des Versuches ergaben Ausbeuten von 20,3 und 18%.

Der obige Versuch wurde in der Weise wiederholt, dass am Reaktionskolben ein Kühler angebracht und das Reaktionsgemisch während des Erhitzens unter 15 mm Hg Druck gehalten wurde. Übrigens wurde wie oben vorgegangen. Hierbei wurden 0,33 g von Benzoesäure gereinigtes Rohprodukt erzielt (Ausbeute 11,2%); Schmp.: Geringe Sinterung bei 115°, Schmelzen bei 132—138°. Bei einer Wiederholung des Versuches wurde 10% Ausbeute erzielt.

*

Die vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung der Ungarischen Akademie der Wissenschaften ausgeführt.

Die Verfasser drücken ihren Dank an Frau *Piroska Szentgáli* aus, die einen Teil der Versuche ausgeführt hatte, sie danken ferner der Analytischen Gruppe des Instituts für Organische Chemie der Universität Szeged für wirksame Unterstützung vorliegender Arbeit.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser haben den experimentellen Nachweis erbracht, wonach bei der Fries-Reaktion der Entzug von Salzsäure die Ausbeute mindert, im geschlossenen Raum hingegen, insbesondere aber bei Zugabe von Salzsäure höhere Ausbeuten zu erzielen sind. Hieraus wird gefolgert, dass die Salzsäure die Reaktion in primärer Weise beeinflusst. Es wird eine Erklärung des Reaktionsmechanismus unter Einbeziehung der Salzsäure gegeben, die aber einstweilen nur als Arbeitshypothese für weitere Untersuchungen angesehen werden soll.

LITERATUR

1. *C. A. Thomas:* Anh. Aluminiumchloride in Org. Chem. 1941. S. 72—76.
2. *S. Skraup* und *K. Poller:* Ber. **57**, 2033 (1924).
3. *G. C. Amin* und *N. M. Shah:* J. Univ. Bombay **17** A, 5 (1948).

4. *K. W. Rosenmund* und *W. Schnurr:* Ann. **460**, 56 (1928).
5. *F. C. Brown:* J. Am. Chem. Soc. **68**, 872 (1946).
6. *R. Baltzly* und *A. O. Phillips:* J. Am. Chem. Soc. **70**, 4191 (1948).
7. *G. J. Gerschson:* Ж. Общ. Хим. (Z. allg. Chemie) **13**, 82 (1943).

ДАННЫЕ О РОЛИ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ В РЕАКЦИЯХ ФРИС, I.

А. Гереч, Т. Сел и М. Виндхольц

(Институт Прикладной Химии Университета, Сегед и Исследовательский Институт Фармакологической Промышленности, Будапешт.)

Поступило 30 апреля, 1953.

Резюме

Авторы экспериментально доказали, что в реакциях Фрис извлечение соляной кислоты понижает выход, в закрытом же пространстве, а особенно при прибавлении соляной кислоты, можно достичь повышенного выхода. Из этого делается заключение, что роль соляной кислоты в реакциях Фрис носит первичный характер. С учетом соляной кислоты приводится объяснение механизма реакции, которое пока считается рабочей гипотезой в проводимых авторами дальнейших исследованиях.

CONTRIBUTION TO THE ROLE OF HYDROCHLORIC ACID IN THE FRIES REACTIONS, I.

A. GERECS, T. SZÉLL AND M. WINDHOLZ

(Institute of Applied Chemistry, University Szeged and Institute for Research of the Pharmaceutical Industry, Budapest)

Received April 30, 1953.

SUMMARY

The experiments of the authors confirmed that the removal of hydrochloric acid in Fries reactions reduces the yield. In a closed reactor, however, especially on the addition of hydrochloric acid, higher yields can be attained. This obviously indicates that hydrochloric acid plays in this reaction the role of a factor influencing its course in a primary manner. It is attempted to offer an explanation for the mechanism of the reaction by including hydrochloric acid. This explanation is temporarily considered as a working hypothesis for their further investigations in progress.

Prof. Dr. Árpád *Gerecs*, Budapest, II. Házmán-u. 4.
Tamás *Széll*, Universi ät, Szeged
Márta *Windholz*, Budapest, V. Falk Miksa-u. 3.

VANADINBESTIMMUNG MIT OXYDIERENDEN MASSLÖSUNGEN. II. MITTEILUNG

L. ERDEY und L. MÁZOR

(Institut für allgemeine Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 4. Mai 1953

In einer früheren Mitteilung [1] veröffentlichten wir eine massanalytische Vanadinbestimmung mit Kaliumperjodatmasslösung, der die Reduktion des Vanadins durch metallisches Cadmium oder Zink voranging. Wir bemerkten schon damals, dass die Bestimmung wahrscheinlich auch mit mehreren anderen oxydierenden Masslösungen erfolgen kann, da das zweiwertige Vanadin ein sehr negatives Redoxpotential besitzt.

In vorliegender Mitteilung befassen wir uns hauptsächlich mit der titrimetrischen Bestimmung des durch Cadmium zu zweiwertig reduzierten Vanadins mit einer Kaliumchloratmasslösung. Wir untersuchten daneben auch die Bestimmungsmöglichkeit mit Kaliumjodat-, Kaliumbromat-, Cerisulfat-, Kaliumdichromat- und Eisen(III)sulfatmasslösungen.

Bestimmung mit Kaliumchlorat

Man versuchte Kaliumchlorat schon in der Mitte des vorigen Jahrhunderts als oxydierende Masslösung anzuwenden [2]. Auch in der neuzeitlichen Literatur gibt es einzelne Veröffentlichungen, welche Kaliumchlorat in stark saurer Lösung zur Bestimmung von Kaliumjodid, Eisen(II)ammoniumsulfat, Thallium-(I)chlorid, arsenige Säure und Kaliumantimonyltartrat empfehlen [3]. Aus den Mitteilungen ist ersichtlich, dass obwohl bei der potentiometrischen Bestimmung ein beständiges Potential sich schwer und langsam einstellt, beim Äquivalenzpunkt doch ein Potentialsprung zu beobachten ist. Die reduktometrische Bestimmung des Chlorat-Ions, sogar mit stark reduzierenden Lösungen, ist wegen der stabilen Struktur des Ions schwer ausführbar. Eine derartige Bestimmung gelang nur in stark sauren Lösungen in Gegenwart von geeigneten Katalysatoren [4].

Das Chlorat-Ion oxydiert in schwach sauren, kalten Lösungen nur in geringem Masse. Die Erhöhung der Säurekonzentration und der Temperatur steigert seine Oxydierfähigkeit. In chlorwasserstoffsaurer Lösung oxydiert es besser als in einer schwefelsauren Lösung von gleicher Konzentration.

Die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem zweiwertigen Vanadin und Kaliumchlorat ist in kalter, schwach schwefelsauren Lösung sehr gering; das Potential stellt sich langsam ein und wenn auch ein deutlicher Potentialsprung im Äquivalenzpunkte erscheint, ist die Titrationskurve nicht genügend steil um den Endpunkt in beruhigender Weise bestimmen zu können (Abb. 1). Wird die Titration über den ersten Äquivalenzpunkt weitergeführt, so steigt zwar das Redoxpotential der Lösung weiter, es erscheint aber kein neuerer, den Endpunkt der $V^{3+} - V^{4+}$ Reaktion bekanntgebender Potentialsprung. Die

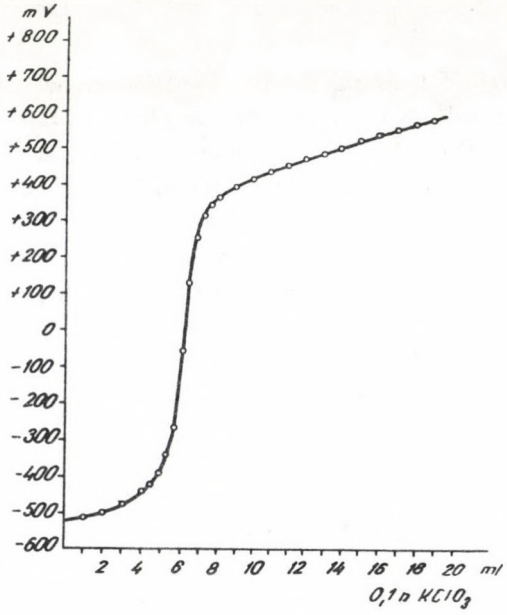


Abb. 1. Titrationskurve der $V^{2+}-V^{3+}$ Oxydationsreaktion in n schwefelsaurer Lösung, kalt

Titrationskurven der in 4 n schwefelsaurer Lösung ausgeführten Bestimmungen weisen dagegen auch einen zweiten Potentialsprung auf, welcher den zweiten Äquivalenzpunkt bedeutet (Abb. 2).

Wird in 8 n schwefelsaurer, heissen Lösung titriert, so erscheint neben den beiden erwähnten Potentialsprüngen noch ein dritter, welcher den Endpunkt der $V^{4+} - V^{5+}$ Reaktion angibt. Nur unter diesen Umständen oxydiert also Kaliumchlorat das Vanadin bis zur höchsten Wertigkeit (Abb. 3).

Kaliumchlorat ist eine zur Bereitung von Masslösung sehr geeignete Substanz, da es durch Umkristallisieren in sehr reinem Zustand chloridfrei erhaltbar, ausserdem billig und ohne besondere Mühe zu bekommen ist. Es ist in Wasser gut löslich, so dass auch 1—2 n Lösungen bereitet werden können. Nach zweimaligem Umkristallisieren und Trocknen bei 110° wurde das theoretische Äquivalentgewicht (2,0425 g) eingewogen und der Titer der erhal-

tenen 0,1 n Masslösung mit Ascorbinsäure bestimmt. Die so bereitete Lösung war genau 0,1 n. Der Titer ist beständig.

Die vom Chlorat erforderte hohe Säurekonzentration und Temperatur sind aber zu praktischen Titrationen nicht bequem. Es wurde deswegen nach einer Möglichkeit gesucht, die Titration in kalter, wenig saurer Lösung auch ausführen zu können.

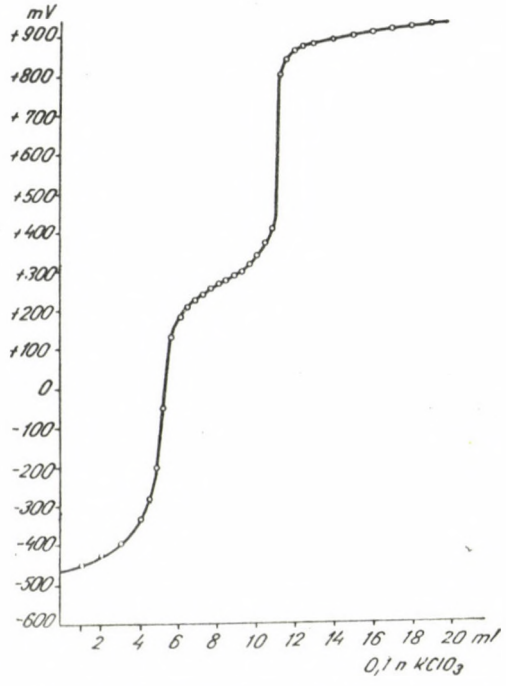


Abb 2. Titrationskurve der V^{2+}—V^{3+} und V^{3+}—V^{4+} Oxydationsreaktionen in 4 n schwefelsaurer Lösung, kalt

Zu diesem Zwecke wurde die Geschwindigkeit der Reaktion unter verschiedenen Umständen untersucht, wobei die Änderung des Redoxpotentials als Funktion der Zeit beobachtet wurde. Bei der Ausführung der Versuche wurde immer eine bestimmte Menge der Vanadin(II) enthaltenden Lösung in das Gefäss unserer potentiometrischen Titriereinrichtung gegeben, wozu bei gleichmässigem Rühren etwas mehr als das stöchiometrische, aber bei jedem Versuch das gleiche Volumen 0,1 n Kaliumchloratlösung gefügt und jede Minute das Redoxpotential der Lösung gemessen wurde. Die auf diese Weise erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 4 dargestellt.

Die mit *a* — *g* bezeichneten Kurven zeigen, wie mit der Erhöhung der Säurekonzentration die Reaktionsgeschwindigkeit zunimmt. Die niedrigst verlaufende Kurve stellt die Geschwindigkeit in 0,1 n schwefelsaurer Lösung dar;

im Verlauf derselben ist ein Knickpunkt zu beobachten. Dies wird damit erklärt, dass die Vermischung der Lösung nicht genügend rasch vor sich geht, wodurch die Chloratkonzentration an den Elektroden vorübergehend wächst. Aus den Kurven ist auch ersichtlich, dass bei gleicher Säurekonzentration die Reaktion in salzsaurer Lösung schneller verläuft als in schwefelsaurer Lösung. Temperaturerhöhung begünstigt immer die Reaktionsgeschwindigkeit.

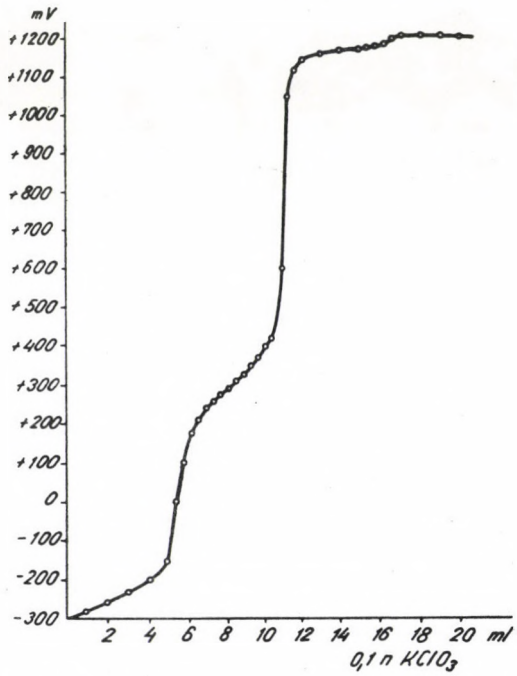


Abb. 3. Titrationskurve der V^{2+}—V^{5+} Oxydationsreaktion in 8 n schwefelsaurer Lösung bei 80°

Nach obigem Verfahren wurde die Reaktionsgeschwindigkeit in Anwesenheit von verschiedenen Katalysatoren gemessen. Zuerst wurden Katalysatoren untersucht, die bei der ascorbinometrischen Chloratbestimmung zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit sich als geeignet erwiesen. Aber sowohl die dort mit Erfolg angewendete selenige Säure und Osmiumtetroxid, als auch Eisen- und Silbersalze, Chloride und Bromide, erwiesen sich in unserem Falle wirkungslos. Manche, als Katalysatoren erprobte Metallsalze schieden in der stark reduzierenden Lösung sogar als Metalle aus.

Die Reaktion wurde durch Zugabe von Jod-Jodid sehr beschleunigt. Zu 50 ml Titrierlösung genügen 0,5 ml 0,01 n Jodlösung. (Siehe die höchste, mit Buchstaben nicht bezeichnete Kurve der Abb. 4.) Jod und Jodid besitzen aber nur zusammen eine Katalysatorwirkung. Jod allein wies überhaupt keinen

Effekt auf, und Jodid auch nur dann, wenn die Lösung 5—10 Minuten nach dem Zusatz des Jodids titriert wurde, da während dieser Zeit in der sauren Lösung das Jodid teilweise zum Jod oxydiert wurde. Abb. 5 zeigt die mit und ohne Katalysator erhaltenen Titrationskurven des zweiwertigen Vanadins mit Kaliumchloratmasslösung. Daraus ist gut zu ersehen, wie der im Äquivalenzpunkte erfolgte Potentialsprung der Bestimmung ohne Katalysator unklar und verwischt ist, gegenüber dem steilen und deutlichen Potentialsprung der in Gegenwart von Jod-Jodid ausgeführten Bestimmung. Mit Jod-Jodid Kataly-

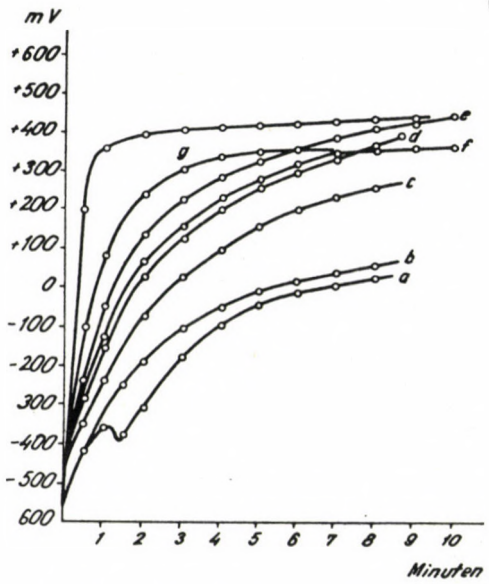


Abb. 4. Geschwindigkeit der $V^{2+}-ClO_3^-$ Redoxreaktion unter verschiedenen Umständen: a) 0,1 n Schwefelsäure, kalt; b) 1 n Schwefelsäure, kalt; c) 4 n Schwefelsäure, kalt; d) 8 n Schwefelsäure, kalt; e) 1 n Schwefelsäure bei 60°; f) 1 n Chlorwasserstoffsäure, kalt; g) 4 n Chlorwasserstoffsäure, kalt

sator wurde also dieselbe Bestimmungsmöglichkeit in 1 n kalter, schwefelsaurer Lösung erreicht, als bei grosser Säurekonzentration in heisser Lösung ohne Katalysator. Der Katalysator erhöht aber nur die Geschwindigkeit der Reaktion, woraus folgt, dass er den Potentialsprung des zweiten Äquivalenzpunktes nicht beeinflusst und hervorhebt. Der dritte Potentialsprung bleibt weiter auch vollständig verwischt. Wird aber in Gegenwart des Katalysators in warmer, stark sauren Lösung titriert, so erscheint der dritte Potentialsprung viel deutlicher, als wenn die Bestimmung unter denselben Umständen ohne Katalysator ausgeführt wird.

Aber auch in Gegenwart von Katalysatoren ist eine zu rasche Titration zu vermeiden, da in diesem Falle ein Masslösungsmehrverbrauch verursacht

wird, besonders dann, wenn wenig zweiwertiges Vanadin in der Lösung zugegen ist. Dies wird mit der langsamen Einstellung des das Redoxpotential bestimmenden Gleichgewichtes erklärt.

Es wurde untersucht, in welchem Masse der Masslösungsmehrverbrauch von der Titriergeschwindigkeit abhängig ist. Aus diesem Grunde titrierten wir 117,7 mg Vanadin in 300 ml n schwefelsaurer Lösung kalt mit 0,1 n Kaliumchlorat mit verschiedener Geschwindigkeit. Als Katalysator wurden 1,5 ml 0,01 n Jodlösung — welche in der üblichen Weise mit KJ bereitet wurde — hinzu-

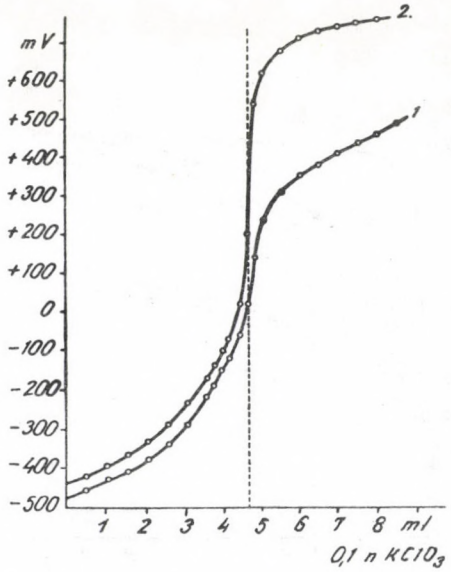


Abb. 5. Titrationskurve der V^{2+}—V^{3+} Reaktion: a) ohne Katalysator; b) mit Katalysator.

gegeben. Bis zum ersten Äquivalenzpunkt müssten theoretisch 23,1 ml Masslösung verbraucht werden. Abb. 6 zeigt, dass wenn wir bis zum Endpunkt, mit gleichmässiger Geschwindigkeit titrierten, erst nach mehr als 6 Minuten dauernder Titrierzeit die theoretische Menge Masslösung verbrauchten. Wird die Titration früher beendet, so erfolgt ein wesentlicher Masslösungsmehrverbrauch. Das bedeutet natürlich nicht, dass von Anfang an so langsam titriert werden muss, sondern — wie es allgemein üblich ist — die letzten, zur Erreichung des Endpunktes nötigen 1—2 ml Masslösung langsamer zugesetzt werden sollen. Es wurde z. B. beobachtet, dass 20 ml Masslösung in 77 Sekunden, dann weitere 2,5 ml in 68 Sekunden und endlich noch 0,6 ml in 112 Sekunden zugesetzt, also insgesamt während 4 Minuten und 37 Sekunden Titrationszeitdauer, den theoretischen Masslösungsverbrauch liefert.

Zum Wahrnehmen des Endpunktes der V^{2+}—V^{3+} Reaktion können ausser der potentiometrischen Anzeige, auch Indikatoren benützt werden. Diesbe-

züglich käme in erster Linie die Jodstärke in Betracht, da das im Endpunkte entstehende Chlor aus dem Jodid Jod in Freiheit setzt. Es war jedoch die Anwendung von Jodstärke nicht ratsam, da das durch Adsorption zu stark gebundene Jod am Endpunkte nur langsam frei wird, wodurch die Reaktion weiter gebremst wird. Von den Redoxindikatoren, deren Umschlagspunkt in diesem Potentialgebiet liegt, sind nur diejenigen zur Endpunktindikation geeignet, welche gegen Halogene nicht empfindlich sind. Am geeignetsten erwies sich Neutralrot, welches bei der angegebenen Titriergeschwindigkeit dem Zerstörungs-

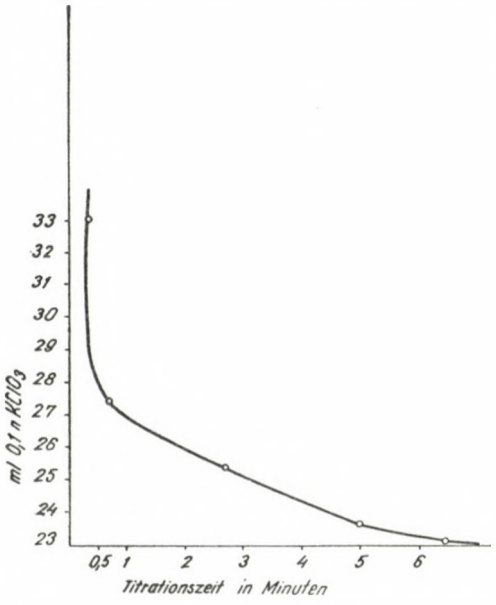


Abb. 6. Abhängigkeit des Masslösungsmehrverbrauches von der Dauer der Titration

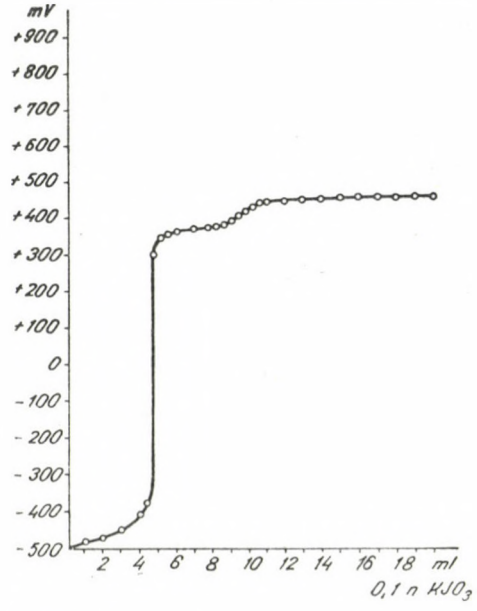


Abb. 7. Titrationskurve einer V^{2+}-Lösung mit 0,1 n KJO_3-Lösung in n schwefelsaurer Lösung, kalt

effekt des Chlors widersteht und den Endpunkt bei dem Äquivalenzpunkt mit einem scharfen Farbumschlag anzeigt.

Da das zweiwertige Vanadin durch den Luftsauerstoff leicht oxydiert wird, ist die Titration in neutraler Gasatmosphäre auszuführen, wozu am besten Kohlendioxyd angewendet werden kann.

Beschreibung des Verfahrens

Der Titrierkolben wird mit einem dreimal durchbohrten Stopfel verschlossen und Kohlendioxydgas kräftig hindurchgeleitet. In die dritte Bohrung des Stopfels wird das Abflussrohr des Cadmiumreduktors gesetzt. Der Reduktor wird vor der Reduktion mit der gleichen Menge n Schwefelsäure durchgewaschen,

mit welcher der Reduktor nach der Reduktion ausgewaschen wird. Dazu ist ungefähr das zehnfache des Volumens der zu bestimmenden Vanadinlösung notwendig. Dann wird die Vanadinlösung in den Reduktor gegossen, wo sie zwischen den Metallspänen 4—5 Minuten lang verweilen soll. Nun wird der Ablasshahn des Reduktors geöffnet und das Auswaschen 10—15 mal mit je 20—30 ml n Schwefelsäure begonnen. Ist das Auswaschen beendet, so wird statt des Reduktors die Bürettenspitze in die Öffnung geführt und 2—3 Tropfen 0,1%-iger Neutralrotlösung in den Kolben gegeben. Die schwach violette Lösung wird — womöglich mit einem magnetischen Rührwerk — kräftig umgerührt, und mit 0,1 n Kaliumchlorat mit der schon angegebenen Geschwindigkeit titriert. Den Endpunkt gibt die Erscheinung der oxydierten Farbe des Indikators bekannt, eine violettrote Farbe, welche einige Sekunden hindurch unverändert bleibt. Statt des Kohlendioxydstromes genügt es wenn einige grobe Kristalle von Kaliumhydrogenkarbonat vor der Titration zur Lösung gegeben werden. Bei ganz genauen Bestimmungen soll die zum Auswaschen benützte Schwefelsäure vorangehend mit CO_2 gesättigt werden.

Um die Genauigkeit der Methode zu prüfen, wurden die Bestimmungen in verschiedenen Konzentrationen ausgeführt. In n schwefelsaurem Medium wurden 50 ml einer kalten Lösung titriert, welche 23,6 und 46,9 mg Vanadin enthielt, bzw. 300 ml einer kalten Lösung, welche 117,7 und 235,6 mg Vanadin enthielt. Als Katalysator wurde zu den ersteren 0,5, zu den letzteren 1,5 ml 0,01 n Jodlösung zugesetzt. Der Endpunkt wurde sowohl potentiometrisch, als mit Neutralrot beobachtet. Bei der Bestimmung von 23,6 mg Vanadin ergab sich mit beiden Indikationen eine positive Abweichung, deren Grund in der geringen Vanadinkonzentration liegt. Bei übergrosser Konzentration ergab sich eine negative Abweichung, welche durch das unvollständige Auswaschen verursacht wird. Bei 50—100 mg Vanadin in 50—300 ml Lösung erfolgt die Bestimmung mit bei den massanalytischen Verfahren üblicher Genauigkeit.

Bestimmung mit Kaliumjodat

Kaliumjodat oxydiert das zweiwertige Vanadin nach folgender Gleichung:

$$6\ V^{2+} + JO_3^- + 6\ H^+ = 6\ V^{3+} + J^- + 3\ H_2O$$

Den Endpunkt gibt Jodausscheidung bekannt:

$$JO_3^- + 5\ J^- + 6\ H^+ = 3\ J_2 + 3\ H_2O$$

Wird eine kalte n schwefelsaure V^{2+}-Lösung titriert, so erscheint am Endpunkt der $V^{2+} — V^{3+}$ Reaktion ein grosser, deutlicher Potentialsprung. Wird weiter titriert, so ist ein zweiter Potentialsprung auch noch wahrnehmbar, welcher den Endpunkt der $V^{3+} — V^{4+}$ Reaktion bedeutet. Diese Wendung der Kurve ist aber klein, und wegen der kleinen Reaktionsgeschwindigkeit auch sehr verwischt (Abb. 7). Das entstandene Jod wirkt dabei störend. Wird zur Bindung des Jods Quecksilber(II)chlorid zur Lösung gegeben, so ist der zweite Potentialsprung viel deutlicher (Abb. 8). Bei der weiteren Titration ist aber

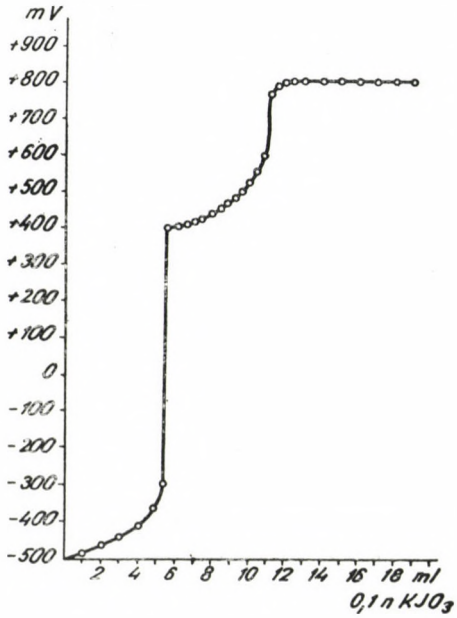


Abb. 8. Titrationskurve einer V^{2+}-Lösung mit 0,1 n KJO_3-Lösung in n schwefelsaurer Lösung, kalt. Nach dem ersten Äquivalenzpunkt wurde die Lösung mit $HgCl_2$ versetzt

kein dritter Potentialsprung zu beobachten, folglich oxydiert Kaliumjodat das Vanadin nur zur vierwertigen Form. Zur Indikation ist Jodstärke geeignet, es kann aber auch Neutralrot und Safranin T benützt werden.

Die Bestimmung ist ebenso auszuführen, wie sie bei dem Kaliumchloratverfahren angegeben wurde. Da die Geschwindigkeit der Reaktion grösser ist, ist eine raschere Titration erlaubt.

Die Genauigkeit war dieselbe, wie bei dem Chloratverfahren. War wenig Vanadin zugegen, so wurde keine eindeutige positive Abweichung, sondern eine gleichmässige Streuung der Ergebnisse beobachtet.

Bestimmung mit Kaliumbromat

Kaliumbromat oxydiert ähnlich wie das Jodat:

$$6\ V^{2+} + BrO_3^- + 6\ H^+ = 6\ V^{3+} + Br^- + 3\ H_2O$$

Am Endpunkt entsteht Brom:

$$BrO_3^- + 5\ Br^- + 6\ H^+ = 3\ Br_2 + 3\ H_2O$$

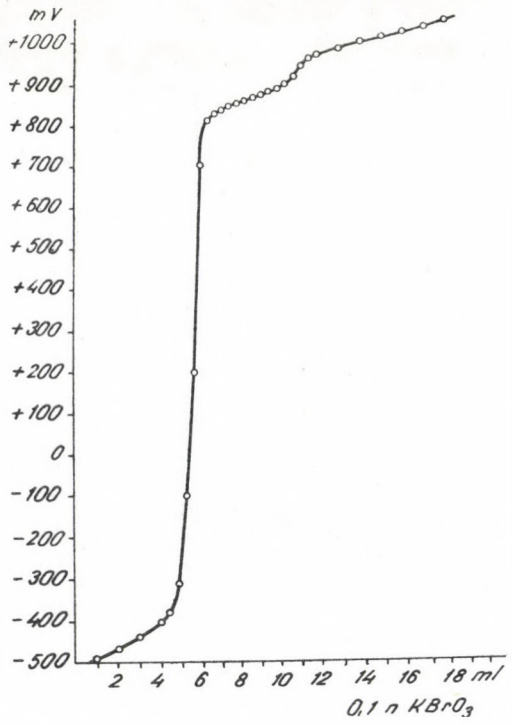


Abb. 9. Titrationskurve einer V^{2+}-Lösung mit 0,1 n $KBrO_3$-Lösung in n schwefelsaurer Lösung, kalt

Ist die Bestimmung potentiometrisch ausgeführt, so zeigt sich der erste Äquivalenzpunkt mit einem kräftigen, und deutlichen, der zweite Äquivalenzpunkt mit einem kleinen verwischten Potentialsprung. Ein dritter Potentialsprung ist ebensowenig bemerkbar, wie es bei dem Jodat der Fall war. Vanadin wird also durch Bromat auch nur bis V^{4+} oxydiert.

Einige Redoxindikatoren sind auch hier anwendbar, doch muss dann sehr langsam titriert werden, da sonst das Brom die Farbstoffe vorzeitlich zer-

stört. Die Reduktion und Titration erfolgt im übrigen in der gleichen Weise wie bei den beiden, schon erörterten Verfahren. Farbindikation benützend, soll mit gleichmässiger Geschwindigkeit langsam titriert und der Indikator nur nahe dem Endpunkte hinzugegeben werden. Safranin T erwies sich als der brombeständigste Indikator. Die Genauigkeit ist den beiden anderen erwähnten Verfahren gleich.

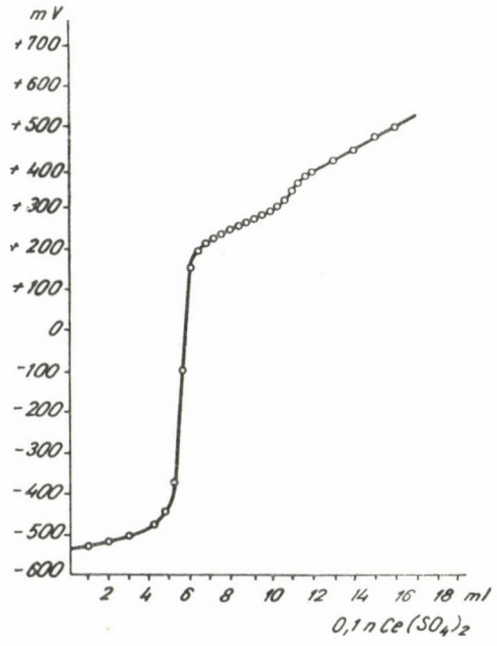


Abb. 10. Titrationskurve einer V^{2+}-Lösung mit 0,1 n Cerisulfatlösung in n schwefelsaurer Lösung, kalt

Bestimmung mit Cer(IV)sulfat

Willard und *Young* [5] benützten als erste Cer(IV)sulfat zur massanalytischen Vanadinbestimmung. Sie wendeten es bei der Stahlanalyse folgends an: In schwefelsaurer oder perchlorsaurer Lösung des Stahles kann das mit Schwefeldioxyd zu vierwertig reduzierte Vanadin mit Cer(IV)sulfat bestimmt werden, wodurch es zu V^{5+} oxydiert wird. Die Bestimmung führten sie in 0,5 molarer Lösung potentiometrisch aus.

Zur Oxydation des zweiwertigen Vanadins ist keine stark saure, heisse Lösung erforderlich. Die Reaktion erfolgt auch bei niedrigerer Säurekonzentration in kalter Lösung nach der Gleichung:

$$V^{2+} + Ce^{4+} = V^{3+} + Ce^{3+}$$

In n schwefelsaurer, kalter Lösung erfolgt beim ersten Äquivalenzpunkt ein deutlicher, beim zweiten ein schwacher Potentialsprung, während ein dritter Potentialsprung überhaupt nicht wahrnehmbar ist (Abb. 10). Unter diesen Umständen oxydiert also das Cerisulfat das Vanadin auch nur bis zur vierwertigen Form. Wenn die Titration nach *Willard* und *Young* in heisser Lösung ausgeführt wird, so erscheint auch der dritte Äquivalenzpunkt (Abb. 11.)

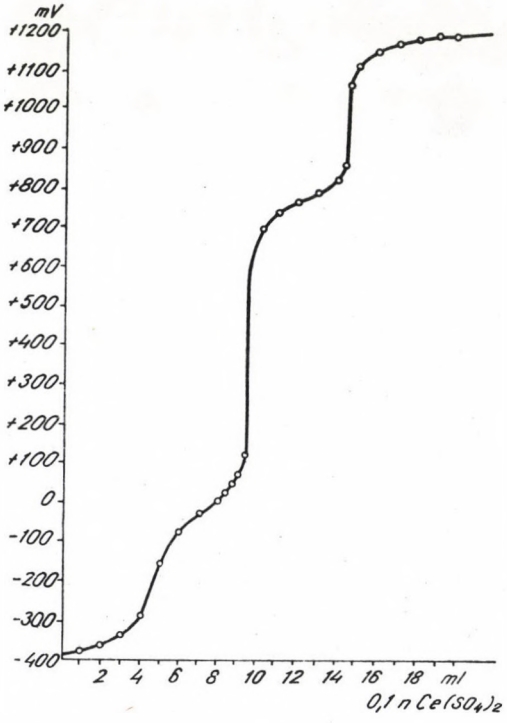


Abb. 11. Titrationskurve einer V^{2+}-Lösung mit 0,1 n Cerisulfatlösung in 0,5 molarer schwefelsauren Lösung, heiss

Noch deutlicher werden alle drei Potentialsprünge, wenn die Titration in einer das Cer(IV)sulfat besonders gut ionisierenden perchlorsauren Lösung ausgeführt wird (Abb. 12).

Zur Indikation in kalter Lösung sind Neutralrot oder Safranin T gut geeignet. Der Farbumschlag des p-Äthoxychrisoidins ist nicht genügend scharf. Blaue Indikatoren (Toluilenblau, Indigosulfonat etc.) sind wegen der blauen Farbe der Lösung nicht anwendbar.

Wird nur bis zum ersten Äquivalenzpunkt titriert, so kann die Bestimmung den bisherigen ähnlich ausgeführt werden, es kann aber schneller titriert werden, da die Redoxindikatoren gegenüber der Zerstörungswirkung des Cerisulfats kaum empfindlich sind.

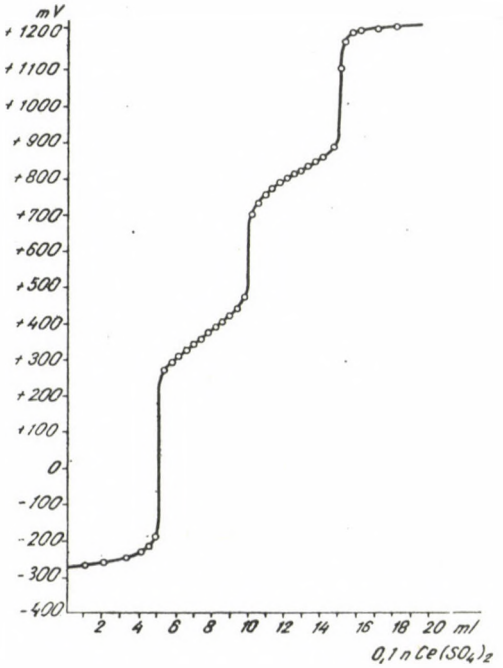


Abb. 12. Titrationskurve einer V^{2+}-Lösung mit 0,1 n Cerisulfatlösung in 2 n perchlorsaurer Lösung bei 80°

Bestimmung mit Kaliumdichromat

Eine kalte, schwefelsaure Vanadin(II)lösung kann mit Kaliumdichromat nach folgender Gleichung titriert werden :

$$6\ V^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ = 6\ V^{3+} + 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$$

Die potentiometrische Titrationskurve ist jener der Titration mit Cer(IV)-sulfatlösung sehr ähnlich (Abb. 13). Der zweite Potentialsprung ist hier etwas deutlicher, als bei jener mit Cer(IV)sulfat, aber noch immer nicht genügend deutlich. Der dritte Potentialsprung erscheint überhaupt nicht ; Dichromat oxydiert also das Vanadin auch nur bis zur vierwertigen Form. Die Benützung von Redoxindikatoren ist durch die gemischten Farben des dreiwertigen Vanadins

und Chroms erschwert. Die Reduktion und Titration kann den bisher ausgeführten ähnlich und mit derselben Genauigkeit erfolgen.

Bestimmung mit Eisen(III)sulfat

Wird zweiwertiges Vanadin in schwefelsaurer Lösung mit einer Eisen-(III)sulfatmasslösung titriert, so erscheint ein Potentialsprung nur im ersten Äquivalenzpunkt. Die Reaktion folgt der Gleichung:

$$V^{2+} + Fe^{3+} = Fe^{2+} + V^{3+}$$

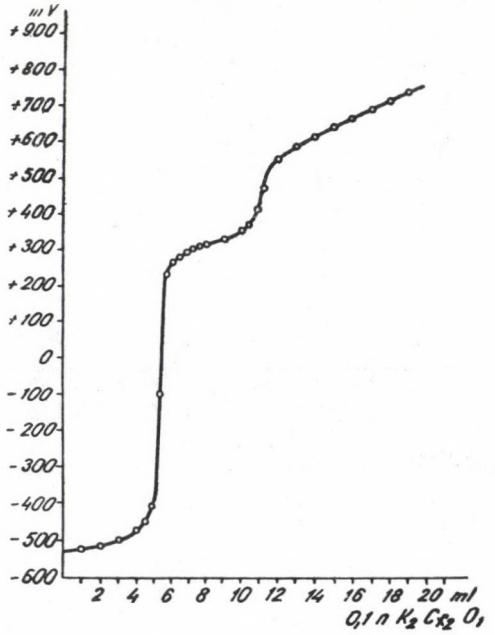


Abb. 13. Titrationskurve einer V^{2+}-lösung mit 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung in n schwefelsaurer Lösung, kalt

Der Potentialsprung ist der niedrigste von denen, die mit den bisher angewendeten Masslösungen beobachtet wurden, was aus dem kleinen Redoxpotential des Fe^{3+} — Fe^{2+} Systems folgt. Bei weiterer Titration meldet sich kein zweiter Potentialsprung, woraus sich ergibt, dass Eisen(III) das Vanadin nur zur dreiwertigen Form zu oxydieren fähig ist.

Von den Redoxindikatoren bewährt sich auch hier das Safranin T am besten. Blaue Indikatoren eignen sich ihrer störenden Farbe wegen nicht.

Die Reduktion der Vanadinlösung erfolgt wie schon besprochen. Die Masslösung wurde aus Eisen(III)ammoniumsulfat bereitet. Der Faktor wurde sowohl gravimetrisch als auch massanalytisch mit Ascorbinsäure bestimmt.

Zur Indikation werden 1—2 Tropfen Neutralrot oder Safranin T zur Lösung gegeben und bei Ausschluss der Luft in CO_2 Atmosphäre bei kräftigem Rühren titriert. Die Geschwindigkeit ist nicht von wesentlicher Bedeutung, da die Masslösung auf die Indikatoren nicht einwirkt. Betreffs der Genauig-

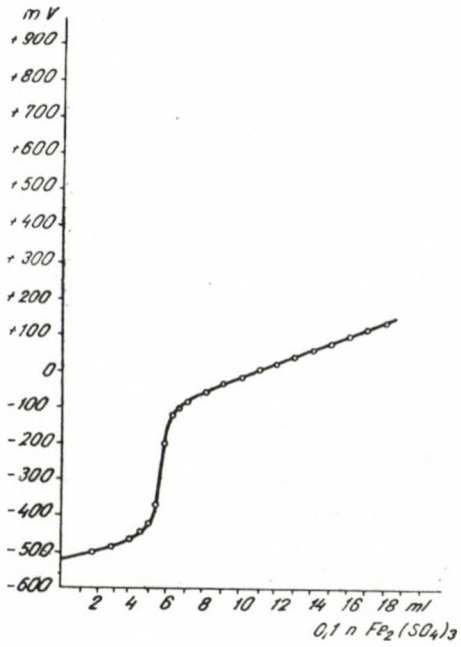


Abb. 14. Titrationskurve einer V^{2+}-Lösung mit 0,1 n Eisen(III)ammoniumsulfatlösung in n schwefelsaurer Lösung, kalt

keit der Bestimmung, wichen die Ergebnisse unbedeutend von den theoretischen Werten ab.

Einfluss fremder Ionen

Da die Reduktion des Vanadins und seine oxydimetrische Bestimmung nach den in unserer vorangehenden Veröffentlichung dargelegten Prinzipien erfolgte — wobei Kaliumperjodat als Masslösung angewendet wurde, — kommen eventuelle Störungen fremder Ionen in ähnlicher Weise in Betracht. Sie stören entweder die Reduktion oder die Titration.

TABELLE I

Genauigkeit der Bestimmung

Eingewogenes V mg	Verbrauch an 0,1 n $KClO_3$ ml	Gefunden V mg	Abweichung %	Mittlerer Fehler %
23,6	4,72	23,95	+ 1,5	+ 2,2
	4,75	24,20	+ 2,5	
	4,75	24,20	+ 2,5	
46,9	9,24	47,08	+ 0,3	− 0,1
	9,20	46,88	− 0,1	
	9,15	46,62	− 0,5	
117,7	23,15	117,9	+ 0,2	+ 0,3
	23,10	117,7	0,0	
	23,24	118,4	+ 0,6	
235,6	45,9	233,9	− 0,7	− 0,9
	45,7	232,9	− 1,1	
	45,8	233,4	− 0,9	

Diejenigen Ionen wirken störend auf die Titration, welche durch Cadmium ebenfalls reduziert werden können und ihr Redoxpotential jenem des V^{2+}—V^{3+} Systems naheliegt. In der erwähnten Mitteilung wurde schon die störende Wirkung des Titans, Arsens und Chroms besprochen. Das Eisen, welches meistens das Vanadin begleitet, stört nicht, da das Redoxpotential des Fe^{2+}—Fe^{3+} Systems von jenem des Vanadins weiter entfernt liegt. Die Bestimmungen sind also in Gegenwart von Eisen auch gut ausführbar.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Möglichkeit der massanalytischen Bestimmung des zu zweiwertigem reduzierten Vanadins mit als Masslösung bisher kaum angewendeten Kaliumchlorat und ausserdem mit Kaliumjodat, Kaliumbromat, Cer(IV)sulfat, Kaliumdichromat und Eisen(III)sulfat untersucht. Es wurde gefunden, dass mit Jod-Jodid als Katalysator die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen dem zweiwertigen Vanadin und Kaliumchlorat derart erhöht werden kann, dass die Titration in mässig saurer und kalter Lösung praktisch gut ausführbar ist. Die Genauigkeit der Bestimmung befriedigt die praktischen Forderungen. Einige Redoxindikatoren sind zur Endpunktsindikation gut geeignet.

Die Reaktion zwischen dem zweiwertigen Vanadin und den obenerwähnten Oxydationsmitteln wurde potentiometrisch untersucht. Es wurde gefunden, dass sie im allgemeinen das Vanadin bis zur Vanadylstufe oxydieren, allein das Cer(IV)sulfat kann es in heisser, genügend saurer, vor allem perchlorsäurer Lösung bis zur Fünfwertigkeit oxydieren. Alle Masslösungen wurden zur massanalytischen Vanadinbestimmung, potentiometrisch oder mit Endpunktsindikation mittels Redoxindikatoren als geeignet gefunden.

LITERATUR

1. *L. Mázor* u. *L. Erdey :* Magyar Kémiai Folyóirat **58**, 257 (1952).
2. *Levol :* Journ. Pharm. et Chimie **1**, 210 (1842).
3. *B. Singh* und *S. Singh :* J. Ind. Chem. Soc. **16**, 27 (1939) ; C. **1939**, 1536.
4. *L. Erdey* u. *A. Bodor :* Ztschr. f. anal. Chem. **133**, 265 (1951).
5. *H. H. Willard* und *Ph. Young :* Ind. and Eng. Chem. **20**, 972 (1928).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНЫМИ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫМИ РАСТВОРАМИ, II.

Л. Эрдеи и Л. Мазор

(Кафедра Общей Химии, Политехнический Университет, Будапешт.)

Поступило 4 мая, 1953.

Р е з ю м е

Авторы проверили возможность объемного определения восстановленного до двухвалентного на кадмии ванадия, при помощи измерительных растворов хлората калия, иодата калия, бората калия, сульфата церия, бихромата калия и сульфата железа (3), до сих пор почти что неприменяемых в качестве измерительных растворов. Обнаружили, что в случае применения в качестве катализатора системы иод-иодат, окислительную реакцию между двухвалентным ванадием и хлоратом калия — скорость которой в остальных условиях незначительная — возможно ускорить в такой степени, что нитрирование в относительно слабо-кислом и холодном растворе становится достаточно быстрым и для практического определения ванадия. Точность определения удовлетворяет практическим требованиям. Некоторые окислительно-восстановительные индикаторы также хорошо используемы для обозначения конечной точки титрования.

Следя при помощи потенциометра за реакцией, происходящей между указанными окислителями и двухвалетным ванадием, установили, что эти окислители способны окислять ванадий только до четырехвалентного. В достаточно кислом растворе — а особенно в растворе хлорной кислоты — в горячем виде сульфат церия способен окислять ванадий до пятивалентного. Перечисленные измерительные растворы — с потенциометрическим или редоксиндикаторным обозначением конечной точки — оказываются подходящими для объемного определения ванадия.

DETERMINATION OF VANADIUM BY OXIDIZING MEASURING SOLUTIONS, PART II

L. ERDEY AND L. MÁZOR

(Department of General Chemistry, Technical University, Budapest)

Received May 4, 1953.

SUMMARY

The possibility of the titrimetric determination of vanadium reduced on cadmium to bivalence has been studied. Potassium chlorate, iodate and bromate, further ceric sulphate, potassium dichromate and ferric sulphate solutions which had not been applied so far as measuring solutions, were tested. It was found that — using a system iodine-iodide as a catalyst — the originally low rate of the oxidation reaction taking place between bivalent vanadium and potassium chlorate can be raised to an extent where the titration becomes even in a relatively slightly acid and cool liquid as quick as satisfactory for use in practice. The accuracy of the determination corresponds to requirements of the practice. Certain redox indicators proved suitable as titration end point indicators.

When following the course of the reaction between the mentioned oxidizing agents and bivalent vanadium by potentiometric measurements, it has been stated that these agents oxidized vanadium only to quadrivalence. Ceric sulphate, however, was found capable to produce quinquevalent vanadium, when applied in a hot solution containing adequate amounts of acid, especially perchloric acid. All the mentioned oxidizing measuring solutions were suitable for the titrimetric determination of vanadium, using potentiometry or redox indicators for the indication of end point.

Prof. Dr. László *Erdey*, Budapest, XI. Gellért-tér 4.
László *Mázor*, Budapest, XI. Gellért-tér 4.

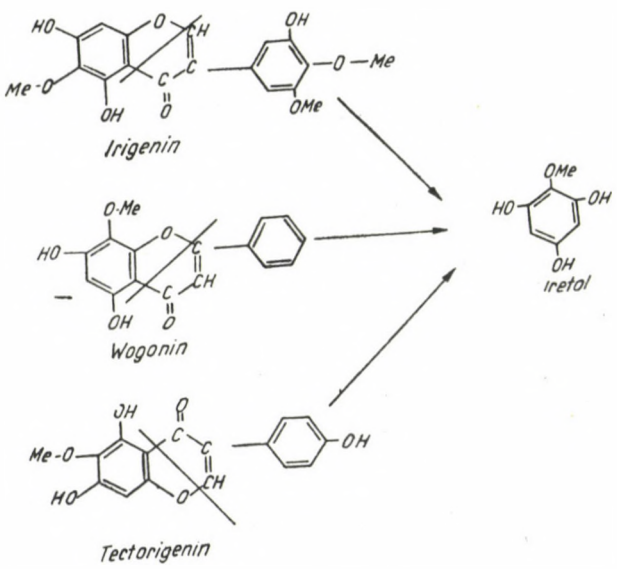
EINE NEUE SYNTHESE DES 1, 2, 3, 5-TETRAOXYBENZOLS UND DIE DARSTELLUNG SEINER DERIVATE, I.

G. ZEMPLÉN und J. SCHAWARTZ

(Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 20. Mai 1953.

Das 1, 2, 3, 5-Tetraoxybenzol kommt in der Natur in freiem Zustande nicht vor. Seine Methylätherderivate wie z. B. das Iretol (2-Methoxy-1, 3, 5-Trioxybenzol), lassen sich durch alkalischen Abbau von Flavon- und Isolflavonderivaten gewinnen. Iretol entsteht aus Irigenin [1], d. i. 3'5, 7'-Trioxy-4', 5', 6'-Trimethoxyisoflavon, aus Wogonin, [2] d. i. 5, 7-Dioxy-8-Methoxyflavon, ferner aus Tectorigenin [3].

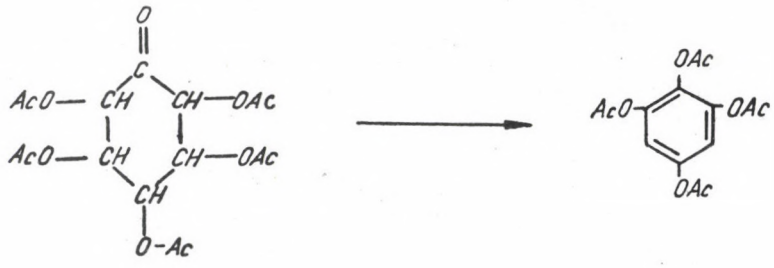


Das Antiarol (1, 2, 3-Trimethoxy-5-Oxybenzol) [4] lässt sich aus dem Safte des in Indien beheimateten Upasbaumes (Antiaris Toxicaria) isolieren.

Die Acyl-Derivate des gleichen, obenerwähnten Tetraoxybenzols entstehen aus Pentaacylinosose [5] auf Einwirkung von wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid infolge der Aromatisierung des Cycloalkanringes,

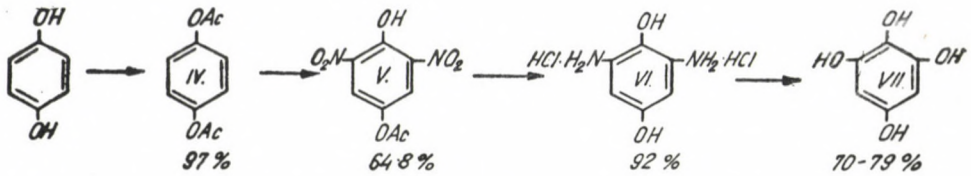
bzw. unmittelbar aus Inosose in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid.

Die Synthese der Verbindung aus Pikrinsäure beschrieb als erster *Oettinger* [6], der zuerst 2, 4, 6-Triaminophenylchlorhydrat durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure herstellte. Die Hydrolyse der verdünnten wässerigen Lösung dieser Verbindung im Wasserstoffstrom ergibt Trioxyaminobenzol, das *Oettinger* von dem entstandenen Ammonchlorid durch Acetylieren trennte. Nach dem Desacetylieren stellte er mittels Hydrolyse der wässerigen Lösung des Trioxyaminobenzolchlorhydrats im Bombenrohr bei 150—160° C eine Tetraoxybenzollösung her, die er nach dem Ausäthern mittels Bleiacetat reinigte. Zuerst versuchten die Verfasser von dieser Herstellungsmethode Gebrauch zu machen, dies um so mehr, als *Oettinger* keine Zahlenwerte über die erzielte Ausbeute angab. Auch *Nierenstein* [7], der für die Hydrolyse des Trioxyanilins die Anwendung eines stark sauern Mediums empfahl, erwähnt keine Angaben über den Prozentsatz der Ausbeute. Gemäss den Untersuchungen der Verfasser gelang es bei Benutzung der beschriebenen Methode nicht, das 1, 2, 3, 5-Tetraoxybenzol mit zufriedenstellender Ausbeute darzustellen.



Es musste daher Umschau nach einer andern Darstellungsmethode gehalten werden und die Wahl fiel auf die Hydrolyse des 2, 6-Diaminohydrochinons. Als Ausgangsmaterial diente Hydrochinon, das zuerst zu Diacetat [8] umgewandelt und dann das letztere mittels rauchender Salpetersäure nitriert wurde. Die Nitrierung von Hydrochinondiacetat wurde zum ersten Male von *Nietzki* ausgeführt [9], doch bedurfte das von ihm angegebene Verfahren einer weiteren Ausarbeitung. Die Reduktion mittels Zinn und Salzsäure [10] des im Wege der Nitrierung von Hydrochinondiacetat gewonnenen 2, 6-Dinitrohydrochinonmonoacetat-4 führte zu 2, 6-Diaminohydrochinonchlorhydrat, das in einer 1%-igen Salzsäurelösung 14 Stunden lang bei 150—155° C der Hydrolyse unterworfen wurde und bei Hinweglassung der Reinigung mittels Bleiacetats in einer Ausbeute von 75—79% ziemlich reines 1, 2, 3, 5-Tetraoxybenzol ergab.

Die von den Verfassern ausgearbeitete Methode lässt sich durch folgendes Schema veranschaulichen :



Da das Tetraoxybenzol sehr leicht zerfällt, erforderte die Darstellung seiner substituierten Derivate Vorkehrungen für den Schutz der Hydroxylgruppen von Phenolcharakter. Das Tetraoxybenzol wurde zuerst mittels Essigsäureanhydrid in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat acetyliert. Die Bromierung und Nitrierung der derart dargestellten Tetraacetylverbindung war jedoch eben wegen der leicht vor sich gehenden Hydrolyse der Acetylgruppen nicht in zuverlässiger Weise durchführbar. Es bestand nicht die Absicht Aetherverbindungen darzustellen, nachdem den Verfassern der beim Aufspalten der Aether der Polyphenole häufig auftretende Zerfall bekannt war. Daher wurde — in Kenntnis der hohen Stabilität der Mesyloxygruppe in sauerer Umgebung — zum Schützen der Hydroxylgruppen von Phenolcharakter die Methansulfonyl-(Mesyl-)gruppe gewählt. Die Mesyloxygruppe sichert tatsächlich in sehr stark saurem medium eine ausserordentlich hohe Stabilität, was sich durch die Stärke der Methansulfonsäure eindeutig erklären lässt. (Die Dissoziationskonstante der Methansulfonsäure hat den Wert $K_a = 5{,}45 \cdot 10^{-2}$, bei 25° C in Wasser.) Das Nitrieren von 1, 2, 3, 5-Tetramesyloxybenzol in einem Gemisch von 100%-iger Salpetersäure und 20%-igem Oleum bei 0° C, ergibt ein Mononitroderivat, dessen Umwandlung in ein Dinitroderivat auch bei 75—80° C nicht gelang. Das erklärt sich aus der sterischen Hinderung, die sich aus dem grossen Raumbedarf der Mesyloxygruppe ergibt. Mit der Untersuchung dieser Erscheinung befassen sich die Verfasser in einer anderen Arbeit ausführlich.

Experimenteller Teil

I. Die Darstellung von 2, 4, 6-Triaminophenolchlorhydrat

Pikrinsäure wurde nach der Zinn und Salzsäure-Methode reduziert, wobei bei einer Ausbeute von 80% ein kristallinisches Produkt von blassgelber Farbe gewonnen wurde, das im Vacuumexsikkator über Natriumhydroxyd getrocknet wurde.

$C_6H_{12}ON_3Cl_3$(248,56) Berechnet : 16,90% N. Gefunden : 17,24% N.

II. Die Darstellung von Trioxyaminobenzolchlorhydrat

15 g (0,06 Mol) vollkommen trockenen 2-, 4-, 6-Triaminophenolchlorhydrats wurden in 300 ml ausgekochtem destilliertem Wasser aufgelöst, sodann während 5 Stunden unter einem Rückflusskühler im Kohlendioxydstrom gekocht. Die so gewonnene, schwach gelblich-braun gefärbte Lösung wurde im Wasserstoffstrome auf 35 ml eingeengt. Nach 2-stündigen Stehenlassen in Eiswasser wurde die ausgeschiedene Kristallmasse abfiltriert und im Vacuumexsikkator

getrocknet. Es wurden 8,5 g einer Substanz von schwachgelber Farbe gewonnen ; dieses Produkt war ein Gemenge von Trioxyaminobenzolchlorhydrat und Ammonchlorid, woraus sich das Trioxyaminobenzol nur durch Acetylieren isolieren liess. Es entstehen auch nach *Oettinger* Tri- und Tetraacetylverbindungen von verschiedener Löslichkeit ; die Hydrolyse der Acetylverbindungen erfolgte mittels Salzsäure, doch verlief auch dieser Vorgang ziemlich schwerfällig. Aus der braun gefärbten Mutterlauge des abfiltrierten Produktes liess sich weitere feste Substanz auch durch Eindampfen im Vakuum im Wasserstoffstrome nicht gewinnen.

III. Die Hydrolyse des Trioxyaminolbenzolchlorhydrats

Das auf dem angegebenen Wege gewonnene Salzgemisch von Trioxyaminobenzolchlorhydrat und Ammonchlorid wurde in 120/ml durch Auskochen vorher von Luft befreiter 1%-iger Salzsäure aufgelöst, sodann 10 Stunden lang bei 155—160° C im Bombenrohr gehalten. Nach Beendigung der Reaktion erschien die ursprünglich gelb gefärbte Lösung gebräunt und getrübt. Nach Filtrieren durch Faltenfilter wurde die Lösung im Wasserstoffstrome auf dem Wasserbade, bei gemindertem Druck auf 20 ml eingeengt. Sodann wurden der Lösung 10 Tropfen 20%-iger Bleiacetatlösung zugesetzt und dieselbe vom ausgeschiedenen Niederschlag durch Filtrieren befreit, wodurch die Lösung etwas heller und klarer wurde. Das überschüssige Blei wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entfernt, sodann die zurückgebliebene wässerige Lösung mit 5 × 70 ml Äther ausgeschüttelt. Die gelblich gefärbte ätherische Lösung wurde nach Trocknen mittels wasserfreiem Natriumsulfat im Wasserstoffstrome zur Trockens eingedampft, wobei eine klebrige Substanz von brauner Farbe gewonnen wurde, welche auch nach zweitägigem Stehen im Vakuumexsikkator nicht in kristallinischer Form erstarrte. Das Produkt, dessen Gewicht 1,18 g betrug, wurde durch Acetylieren identifiziert, nachdem die durch *Oettinger* empfohlene Reinigung mit Bleiacetat mit grossen Verlusten verbunden war. Dem obigen Produkt wurden 1,5 g wasserfreies Natriumacetat und 4,5 ml Essigsäureanhydrid zugesetzt, das Gemisch sodann 15 Minuten lang auf dem Ölbade in schwachem Kochen gehalten ; nach Abkühlung erstarrte das Reaktionsgemisch fast vollkommen. Nach Vermischen mit 15 ml kalten Wasser schied sich zunächst ein öliges Produkt ab, das nach 15—20 Minuten langem Stehen erstarrte. Dieses Produkt wurde auf einen Nutschenfilter aufgetragen, mit 4 ×3 ml kaltem Wasser gewaschen, sodann im Vakuumexsikkator über konz. Schwefelsäure getrocknet. Erhalten wurde 2,01 g einer bräunlich-grauen rohen Tetraacetylverbindung vom Schmp. 95—97° C. Dieses Rohprodukt wurde aus 10 ml abs. Äthanol mit Klärkohle kristallisiert. Nach dreimaligem Kristallisieren ergaben sich 1,23 g einer farblosen, nadeligen kristallinen Substanz vom Schmp. 105° C.

$C_{14}H_{14}O_8$ (310,25) Berechnet : 54,18% C, 4,54% H
Gefunden : 53,85 %C, 4,74% H.

IV. Die Darstellung das Hydrochinondiacetats

Das Produkt wurde nach der in den »Organic Syntheses« angegebenen Methode mit einer Ausbeute von 97% dargestellt. Das Rohprodukt wird nach dem angegebenen Verfahren über Phosphorpentoxyd getrocknet. Nach den Erfahrungen der Verfasser lässt sich die Substanz bei 30—40° C im Vakuumtrockenschrank ohne Zersetzung trocknen. Es bildet farblose Nadeln vom Schmp. 121—121,5° C. Für das Nitrieren ist ein Umkristallisieren nicht erforderlich.

V. Die Darstellung des 2,6-Dinitrohydrochinonmonoacetat-4

50 g (0,25 Mol) fein gepulvertes, vollkommen trockenes, rohes Hydrochinondiacetat wurden unter ständigem, kräftigem Rühren im Verlaufe 1 Stunde gleichmässig in 300 g Salpetersäure von 97,5% gestreut, wobei das eingeführte Diacetat im Lösung ging. Während der Einführung ist die Temperatur durch Kühlen mit Salz und Eis zwischen −3° und + 5° zu halten. Nach Beendigung der Einführung des Hydrochinondiacetats wurde das Reaktionsgemisch noch 10 Minuten lang bei 0° gerührt und hernach die salpetersaure Lösung auf zerkleinertes Eis von ca. 1 l Volumen gegossen, wobei sich das Nitroprodukt in Form gelber Kristalle ausschied.

Es wurde das Schmelzen der Eisbrocken abgewartet und dann das ausgeschiedene Produkt auf ein Nutschenfilter aufgetragen und nach dem Verreiben mit 4 × 50 ml kaltem Wasser zu einer Brei säurefrei ausgewaschen, hernach im Vakuumtrockenschrank bei 30—40° C getrocknet. Es wurden 40,2 g (64,8%) eines kristallinischen Produktes vom Schmp. 94—95° C gewonnen, zu dessen weiterer Verarbeitung eine Reinigung nicht erforderlich war. Das Rohprodukt liess sich aus der 10fachen Menge 95%-igen Aethanols, bei einem Verlust von 15—17%, kristallisieren. Schmp. des kristallisierten Produktes 95,6—96° C. Analyse (eines 5 Stunden lang bei 40° C im Vakuum getrockneten Produktes):

$C_8H_6O_7N_2$ (242,14) Berechnet: 11,56% N
Gefunden: 11,36% N

VI. Die Darstellung des 2,6-Diaminohydrochinonchlorhydrates

Ein Gemenge von 37,65 g (0,15 Mol) rohem 2,6-Dinitrohydrochinonmonoacetat-4, 12 g Stannochlorid (Zinnchlorür), 156 g granuliertem, metallischem Zinn oder Zinnfeilspänen und 570 ml. konz. Salzsäure wurden in einem Erlenmeyer-Kolben von 3 l, auf dem Asbestdrahtnetz bei häufigem Schütteln leicht angewärmt. Nach etwa 10 Minuten langem Erwärmen trat starkes Aufschäumen ein, das das plötzliche Einsetzen der Reduktion andeutete. Nach Aufhören der Schaumbildung wurde das Reaktionsgemisch noch 45 Minuten lang in langsamem Kochen erhalten, während welcher Zeit fast das ganze Zinn in Lösung ging. Die Lösung wurde abgekühlt und von der die Trübung verursachenden geringen Verunreinigung durch Glaswolle abfiltriert, hierauf in die schwach gelbliche Lösung bei 0° während einer halben Stunde HCl-Gas in starkem Strome eingeleitet. Nun schied sich das Diaminchlorhydrat in Form farbloser Kristalle ab; es wurde nach Abstellen des HCl-Stromes noch zwei und eine halbe Stunde lang in Eiswasser gehalten, dann durch ein Glasfilter abfiltriert und mit 3 × 15 ml Salzsäure conc. pur. gewaschen. Das Trocknen des kristallinischen Produktes geschah über Natriumhyroxyd im Vakuumexsikkator. Es wurden 30,4 g (92%) eines farblosen, zinnfreien Produktes erhalten, das für die weitere Verarbeitung keiner Reinigung bedurfte.

$C_8H_6O_7N_2$ (213,07) Berechnet: 13,15% N
Gefunden: 13,07% N.

Das Diaminchlorhydrat verfärbte sich an der Luft ziemlich rasch (innerhalb 2—3 Tagen) zu Dunkelbraun, hielt sich jedoch im Vakuumexsikkator Monate lang ohne Zersetzung.

VII. Die Darstellung des 1, 2, 3, 5-Tetraoxybenzols

7,5 g (0,035 Mol) 2,6-Diaminohydrochinonchlorhydrat wurden in 150 ml vorher ausgekochter 1%-iger Salzsäure aufgelöst. Nach Zugabe eines kleinen Zinnbleches von 50—60 mg Gewicht wurde die Lösung 13—14 Stunden lang im Bombenrohr bei 155—160° C gehalten. Nach Abkühlung wurde die braun gefärbte Lösung filtriert und im Wasserstoffstrom, auf dem Wasserbade, bei vermindertem Druck auf 35 ml eingedickt, wonach die Lösung mit 7 × 100 ml Äther extrahiert wurde. Die schwach gefärbte ätherische Lösung wurde mittels wasserfreien Natriumsulfats getrocknet und der Äther im Wasserstoffstrom abdestilliert. Nach dem Abtreiben des Äthers blieb ein hellbraun gefärbter Rückstand zurück, der in den meisten Fällen fest war. In manchen Fällen bildete der Rückstand ein dickes Öl, das jedoch im Vakuumexsikkator nach wenigen Minuten Saugens fest wurde. Das derart gewonnene Produkt liess sich gut pulvern, enthielt keinen Stickstoff, hatte ein Gewicht von 3,5—3,85 g (70—77,2%) und einen Schmp. von 163—164° C (lt. Literaturangabe beträgt der Wert: 165° C). Das 1, 2, 3, 5-Tetraoxybenzol oxydiert sich an der Luft leicht, daher empfiehlt es sich, es in der Form des Tetraacetats aufzubewahren, aus dem es jederzeit durch Hydrolyse mit in Methanol gelöster Salzsäure freigemacht werden kann.

VIII. Die Darstellung des 1, 2, 3, 5-Tetraacetoxybenzols

Das auf obigem Wege dargestellte rohe Tetraoxybenzol wurde zweckmässigerwese in Gegenwart von Natriumacetat mit Essigsäureanhydrid acetyliert. In Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure, bzw. wasserfreien Zinkchlorid verläuft die Acetylierung mit geringerer Ausbeute.

Ein Gemisch von 3,85 g (0,027 Mol) rohem 1, 2, 3, 5-Tetraoxybenzol (Schmp. 163—164° C), 5,45 g wasserfreiem Natriumacetat und 15,2 g (0,15 Mol) Essigsäureanhydrid wurde auf dem Ölbade 15 Minuten lang unter einem Rückflusskühler gekocht und dann zwecks Abkühlung sich selbst überlassen. Nach erfolgter Abkühlung erschien das Gemisch vollkommen erstarrt. Die bräunlich-graue Masse wurde mit 55 ml kaltem Wasser verrieben, worauf das Acetylprodukt sich sofort in kristallinischer Gestalt abschied. Nach halbstündigem Stehen wurde das Produkt durch einen Büchner-Trichter abfiltriert und mit 4 × 8 ml kaltem Wasser gewaschen, sodann im Vakuumtrockenschranke bei 50—60° C getrocknet. Ausbeute: 7,77 g (92,6%) des schwach gelb gefärbten rohen Tetraacetylproduktes (Schmp. 101° C).

Kristallisieren der Tetraacetylverbindung: 7,70 des rohen Acetylproduktes wurden durch Kochen in 40 ml abs. Äthanol zur Lösung gebracht, sodann 0,4 g Klärkohle von guter Qualität zugesetzt und durch einen Warmwassertrichter filtriert. Die filtrierte Lösung wurde 10 Stunden lang im Kühlschrank gehalten, hierauf die ausgeschiedene kristallinische Masse auf einen Büchner-Trichter aufgebracht,wo sie nach gründlichem Abnutschen mit 3 × 4 ml kaltem abs. Äthanol gewaschen wurde, um schliesslich im Vakkuumexsikkator über konz. Schwefelsäure getrocknet zu werden. Ausbeute: 6,32 g fast farblosen 1, 2, 3, 5-Tetraacetoxybenzols vom Schmp. 104—105° C, das vor der Analyse noch einmal aus abs. Äthanol in der oben angegebenen Weise umkristallisiert und im Vakuumexsikkator getrocknet wurde.

$C_{14}H_{14}O_8$ (310,25) Berechnet: 54,18% C, 4,54% H
Gefunden: 54,35% C, 4,64% H.

IX. Die Hydrolyse des 1, 2, 3, 5-Tetraacetoxybenzols

Das Desacetylieren mit methanolischer Salzsäure wurde nach der Methode von *Posternak*[5] vorgenommen, mit einer Ausbeute von 90%. Es hat sich als zweckmässig erwiesen, das derart gewonnene Tetraoxybenzol aus der 5fachen Menge seiner geklärten Äthylacetat lösung mit dem doppelten Volumen Chloroform auszufällen. Mit dieser Methode wurden in einem grossen Teil der Fälle ganz reines Tetraoxybenzol von Schmp. 165° C gewonnen.

X. Versuch zum Bromieren von 1, 2, 3, 5-Tetraacetoxybenzol

1 g (0,003 Mol) Tetraacetoxybenzol wurde in 1,5 ml Dioxan aufgelöst, sodann 1,5 ml einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff zugegeben (1,2 g Br_2, 0,013 g Atome) und diese Lösung anderthalb Stunden lang auf heissem Wasserbade gehalten. Nach erfolgter Abkühlung wurde die Lösung in 20 ml kaltes Wasser gegossen, wobei nach Stehen über Nacht das zuerst ölig ausgeschiedene Produkt in der am Boden angesammelten Schwefelkohlenstoff-Phase zu einer braun gefärbten festen Masse erstarrte, welche nach Abfiltrieren mit 3 × 1 ml 95%-igem Äthanol gewaschen und im Exsikkator getrocknet wurde. Auf diese Weise wurden 0,65 g (43,4%) eines fast farblosen Produktes von Schmp. 155—157° C erhalten, das aus 8 ml 95%-igem Äthanol bei Benutzung von wenig Klärkohle umkristallisiert wurde. Aus der filtrierten Lösung von blassgelber Farbe schieden sich lange nadelförmige Kristalle ab, welche nach 5-stündigem Stehenlassen in Eiswasser abfiltriert, mit 3 × 1 ml Äthanol gewaschen, sodann im Vakuumexsikkator über P_2O_5 getrocknet wurden. Ausbeute: 0,41 g eines Produktes vom Schmp. 158° C dass sich laut Analyse als 4,6-Dibrom-1, 2, 3, 5-Tetraacetoxybenzol erwies.

$C_{14}H_{12}O_8Br_2$ (464,08) Berechnet: 35,92% C, 2,58% H, 34,15 Br%
Gefunden: 35,66% C, 3,04% H, 33,97% Br.

Die Dibromverbindung ist unbeständig ; das farblose kristallinische Produkt begann sich schon nach 1—2-wöchigem Stehen zu verfärben und war nach zweimonatigem Stehen völlig zu einer klebrigen Masse von bräunlich-schwarzer Farbe zerfallen u. zw. infolge Abspaltung der Acetylgruppen und nachfolgender Oxydation.

XI. Versuch zum Nitrieren des 1, 2, 3, 5-Tetraacetoxybenzols

a) 1 g (0,003 Mol) feinpulverisiertes Tetraacetoxybenzol wurde im Verlauf von 15 Minuten bei ständigem Rühren in 5 ml 98%-ige Salpetersäure bei —5° C eingestreut. Die Einführung der Acetylverbindung rief eine bräunlichrote Färbung der Lösung hervor. Nach Beendigung der Einführung wurde das Gemisch noch 40 Minuten lang bei 0—5° C stehen gelassen, sodann auf zerkleinertes Eis von 40 ml Volumen gegossen. Nach dem Auftauen der Eisbrocken blieb ein öliges Produkt von etwa 30—50 mg Gewicht zurück, das aber beim Stehen vollkommen zerfiel.

b) Zu einer Lösung von 0,5 g Tetraacetoxybenzol in 1 ml Eisessig wurde im Laufe von 5 Minuten ein Gemisch von 2 ml Eisessig und 1 ml 98%-iger Salpetersäure bei einer Temperatur von 0—5° C getröpfelt. Hierbei entstand ohne Aufschäumen eine Lösung von rotbrauner Farbe, die bei —3—0° C noch 40 Minuten lang stehen gelassen wurde. Sodann wurde die Eisessig und Salpetersäure enthaltende Lösung auf zerkleinertes Eis von 20 ml Volumen gegossen. Es schied sich ein Produkt aus, das zuerst ölig war, sich aber nach wenigen Minuten Stehens verfestigte. Nach halbstündigem Stehen wurde das feste Produkt abfiltriert, mit 3×2 ml kaltem Wasser gewaschen, sodann im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute 0,42 g einer pulverigen Substanz von blassgelber Farbe, Schmp. 93—95° C. Das Produkt enthielt keinen Stickstoff. Die Substanz wurde aus abs. Äthanol zweimal kristallisiert, wobei Tetraacetoxybenzol von Schmp. 105° C zurückgewonnen wurde, das mit der Tetraacetylverbindung, die als Ausgangsmaterial gedient hatte, keine Schmelzpunkterniedrigung zeigte.

XII. Die Darstellung des 1, 2, 3, 5-Tetramethansulfonyloxybenzol

1 g (0,007 Mol) rohes Tetraoxybenzol (Schmp. 164—165° C) wurde in 15 ml abs. Pyridin aufgelöst, sodann bei Ausschluss der Luftfeuchtigkeit 5 g (0,043 Mol) Methansulfonsäurechlorid im Laufe von 5 Minuten bei ständigem Schütteln, bei —3° C hinzutropfen und hernach das Reaktionsgemisch 65 Stunden lang im Kühlschrank stehen gelassen. Sodann wurden zum Gemisch 140 ml Eiswasser hinzugegeben ; bei gelinder Erwärmung schied sich sofort ein Niederschlag aus. Das Gemisch wurde auf 0° abgekühlt und Salzsäure conc. pur. hinzutropfen gelassen, bis ein pH-Wert von 3 erreicht war. Nach halbstündigem Stehen wurde die rohe Tetramesylverbindung abfiltriert, zuerst mit 5 × 10 ml kaltem Wasser, hernach mit 2 × 5 ml 95%-igem Äthanol gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 50° C getrocknet. Gewonnen wurden 3,2 g (100%) einer schwach gelblichbraun gefärbten Substanz vom Schmp. 136—138° C.

Zweckmässigerweise wird das Produkt aus 50%-iger Essigsäure umkristallisiert ; das obige Rohprodukt wurde aus 12 ml heisser, 50%-iger Essigsäure unter Anwendung von Klärkohle kristallisiert. In der filtrierten warmen Lösung begann die Abscheidung der Kristalle rasch. Nach 12-stündigem Stehenlassen im Kühlschrank, wurde das abgeschiedene kristalline Produkt durch ein Glasfilter abfiltriert, sodann mit 5 × 3 ml 95%-igem Äthanol gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 50° C getrocknet. Es wurden 2,97 g Substanz von Schmp. 147° C gewonnen. Zwecks weiterer Reinigung empfiehl es sich, das Produkt aus der 4fachen Menge Aceton umzukristallisieren. Auf dieser Weise wurden aus dem aus 50%-iger Essigsäure einmal kristallisierten Produkt farblose, säulenförmige Kristalle vom Schmp. 152,5° C gewonnen, die vor der Analyse in der Vakuumpistole bei 60° C getrocknet wurden.

$C_{10}H_{14}O_{12}S_4$ (454,45) Berechnet : 26,42% C, 3,10% H
Gefunden : 27,06% C, 3,23% H.

Das Tetramesyloxybenzol ist im warmen Eisessig und in Aceton leicht löslich. Es ist in Chloroform wenig löslich. In kaltem Äthanol ist es praktisch unlöslich. Es löst sich in der 200fachen Menge heissen Äthanols.

XIII. Die Darstellung des 4-Nitro-1, 2, 3, 5-Tetramethansulfonyloxybenzols

a) 0,1270 g (0,00028 Mol) feingepulverten Tetramesyloxybenzols (Schmp. 152° C) wurden im Laufe von 10 Minuten bei ständigem Umrühren, bei —5° C in 1 ml 98%-igen Salpetersäure eingeführt, in der es sich auflöste. Gleich nach beendigter Einführung wurde das Reaktionsgemisch auf Eis von 15 ml Volumen gegossen und das hierbei ausgeschiedene Produkt nach dem Schmelzen der Eisbrocken abfiltriert, mit 3 × 2 ml kaltem Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Ausbeute 0,1210 g einer fast rein-weissen pulverig-kristallinischen Masse vom Schmp. 150° C. Das Produkt enthielt keinen Stickstoff und ergab nach einmaligen Kristallisieren aus Aceton mit Tetramesyloxybenzol keine Schmelzpunkterniedrigung.

b) Die Tetramesylverbindung erlitt auch dann keine Nitrierung, wenn das Gemisch nach beendeter Einführung des Tetrymesyloxybenzols bei —3 —0° C eine halbe Stunde lang stehen gelassen wurde.

c) 0,1912 g feingepulverten Tetramesyloxybenzols von Schmp. 152° C wurden unter ständigem Rühren bei —5° C einem Gemisch von 2 ml 100%-iger Salpetersäure und 2 ml 20%-igem Oleum zugesetzt. Die zugesetzte Tetramesylverbindung ging in Lösung. Nach Beendigung des Zusetzens wurde das Reaktionsgemisch noch 20 Stunden lang bei 0° stehen gelassen und dann auf 30 ml kleingebrochenes Eis geschüttet. Sofort schied sich ein blassgelber Niederschlag von grosser Oberfläche aus, das nach dem Schmelzen der Eisbrocken auf ein Filter aufgetragen und mit 5 × 0,5 ml Wasser gewaschen, schliesslich im Vakuumexsikkator getrocknet wurde. Ausbeute: 0,1948 g (93,5%) eines blassgelb gefärbten Produktes vom Schmp. 147,8—148,5° C, das Stickstoff enthielt. Auf Grund von Kristallisierproben wurde das Rohprodukt aus 2,7 ml heisser, 50%-iger Essigsäure mit Klärkohle kristallisiert. Ausbeute: 0,1470 g eines kristallinischen Produktes von blassgelber Farbe, vom Schmp. 148,5—149° C gewonnen, das vor der Analyse im Vakuumexsikkator über Natriumhydroxyd getrocknet wurde.

$C_{10}H_{13}O_{14}S_4N$ (499,47) Berechnet: 24,04% C, 2,62% H, 2,80% N
Gefunden: 24,53% C, 2,58% H, 2,83% N.

d) Gleichfalls entstand ein Mononitroprodukt auch dann, wenn man nach Einführung der Tetramesylverbindung in das Nitriergemisch das erhaltene Reaktionsgemisch während 75 Minuten auf 40—45° C hielt.

XIV. Versuche zum Weiternitrieren des Mononitrotetramesyloxybenzols

0,1192 g einmal kristallisierten Mononitrotetramesyloxybenzols (Schmp. 148° C) wurden im Verlaufe von 15 Minuten unter ständigem Rühren in ein Gemisch von 1 ml 100%-iger Salpetersäure und 1 ml 60%-igem Oleum bei —5° C eingetragen. Die zugesetzte Nitroverbindung ging in Lösung. Nach Beendigung des Eintragens wurde das Reaktionsgemisch noch 20 Stunden lang bei 0° C stehen gelassen und dann in zwei Teile geteilt.

a) Das Reaktionsgemisch von 1 ml Volumen wurde 4 Stunden lang auf 75—80° C gehalten, sodann nach dem Abkühlen auf Eis von 10 ml Volumen gegossen. Das ausgeschiedene Produkt wurde abfiltriert, mit 3 × 2 ml kaltem Wasser gewaschen, sodann im Vakuumexsikkator über Natriumhydroxyd getrocknet. Gewonnen wurden 0,0421 g einer Substanz von blassgelber Farbe (Schmp. 148° C).

Berechnet: 2,80% N
Gefunden: 2,82% N.

b) Das verbliebene Reaktionsgemisch von 1 ml Volumen wurde 7 Tage lang auf 0° und hernach noch 4 Stunden lang auf 75—80° C gehalten. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf Eis von 10 ml Volumen gegossen, abfiltriert, gewaschen und im Vakuumexsikkator über Natriumhydroxyd getrocknet. Ausbeute: 0,0418 g eines Produktes vom Schmp. 148° C.

Berechnet: 2,80% N
Gefunden: 2,76% N.

Beide Produkte ergaben im Gemisch mit der Mononitrotetramesylverbindung, das das Ausgangsmaterial bildete, keine Schmelzpunkterniedrigung, woraus folgt, dass es auch unter den obigen Bedingungen nicht gelungen war ein Dinitroderivat darzustellen.

Die Analysen wurden von *Ilona Batta* und *Endre Paulinyi* im Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts ausgeführt, wofür denselben auch auf diesem Wege der Dank der Verfasser ausgesprochen werden soll.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde eine neue Methode zur Darstellung von 1-, 2-, 3-, 5-Tetraoxybenzol, ferner ein Verfahren zur Nitrierung von Hydrochinondiacetat ausgearbeitet. Es wurde das 4,6-Dibrom-1-, 2-, 3-, 5-Tetraacetoxybenzol durch Bromieren von Tetraacetoxybenzol dargestellt. Es wurden Versuche zum Nitrieren des Tetraacetoxybenzols angestellt; nach den bisherigen Erfahrungen der Verfasser nahm entweder der Zerfall der Ausgangsverbindung grosse Ausmasse an, wobei die entstandenen Substanzen nicht isoliert werden konnten, oder aber führte die Verarbeitung der Reaktionsgemische zur Regenerierung von unverändert gebliebenem Tetraacetoxybenzol. Das 1-, 2-, 3-, 5-Tetramesyloxybenzol wurde dargestellt und es wurden die Bildungsbedingungen des Mononitroderivates des letzteren studiert.

LITERATUR

1. *De Laire* und *F. Tiemann:* B **26**, 2015 (1893); *W. Baker:* J. Chem. Soc. **1928,** 1022:
2. *S. Hattori* und *K. Hayashi:* B **66**, 1279 (1933).
3. *Y. Asahina, B. Shibata* und *Z. Ogawa:* Journ. pharm. Soc. Japan **48** 1087 (1928). *R. L. Shriner, E. J. Matson* und *R. E. Damschroder:* J. Am. Chem. Soc. **61,** 2322 (1939).
4. *H. Kiliani:* Arch. Pharm. **234**, 444 (1896).
5. *Th. Posternak:* Helv. Chim. Acta **19**, 1333 (1936).
6. *R. Oettinger:* Monatshefte **16**, 256 (1895).
7. *M. Nierenstein:* J. Chem. Soc. **111**, 4 (1917).
8. Org. Synt. **28**, 68.
9. *R. Nietzki:* B. **11**, 470 (1878).
10. *R. Nietzki* und *J. Preusser:* B. **19**/ 2247 (1886).

НОВЫЙ СИНТЕЗ 1, 2, 3, 5-ТЕТРАОКСИБЕНЗОЛА И ПОЛУЧЕНИЕ ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ. СООБЩЕНИЕ I.

Г. Земплен и Й. Шаварц

(Политехнический Университет, Кафедра Органической Химии, Будапешт.)

Поступило 20 мая, 1953.

Резюме

Разработан новый метод получения 1. 2, 3, 5-тетраоксибензола. Разработан прием нитрирования диацетата гидрохиона. Получен 4, 6-дибром-1, 2, 3, 5-тетраацетоксибензол путем бромирования тетраацетоксибензола. Проведены опыты в связи с нитрированием тетраацетоксибензола. В процессе одного из применяемых до сих пор методов нитрирования, разложение исходного соединения было довольно значительное, при чем образовалось неизолируемое вещество, при втором же методе в процессе обработки реакционной смеси получен обратно неизменный тетраацетоксибензол. Получен 1, 2, 3, 5-тетрамезилоксибензол и изучены условия образования мононитро-производного 1, 2, 3, 5-тетрамезилоксибензола.

NEW SYNTHESIS OF 1, 2, 3, 5-TETRAOXYBENZENE AND THE PREPARATION OF ITS DERIVATIVES. PART I.

G. ZEMPLÉN AND J. SCHAWARTZ

(Institute of Organic Chemistry, Technical University, Budapest)

Received May 20, 1953.

SUMMARY

A new method has been evolved for the preparation of 1-, 2-, 3-, 5-tertaoxybenzene and a process has been elaborated for the nitration of hydroquinone diacetate. 4-, 6-Dibromo-1-, 2-, 3-, 5-tetraacetoxybenzene was prepared by the bromination of tetraacetoxybenzene. Experiments were carried out in order to nitrate tetraacetoxybenzene. When using one the of methods applied thus far for nitration, the starting compound decomposed to a very great extent under the formation of a substance which could not be isolated. With the use of another method unchanged tetraacetoxybenzene has been recovered when working up the reaction mixture. The 1-, 2-, 3-, 5-tetramesyloxybenzene was also prepared. The conditions of formation of the mononitro derivative of the latter have been studied.

Prof. Dr. Géza *Zemplén*, Budapest, XI., Gellért-tér 4.
József *Schawartz*, Budapest, XI., Gellért-tér 4.

QUATERNARY ADDUCTS OF BROMOACETIC ESTER WITH LOCAL ANESTHETIC EFFECT

(PRELIMINARY COMMUNICATION)

K. NÁDOR, F. HERR and B. LOSONCZY
(Institute of Pharmacology, Medical University, Budapest)

Received May 31, 1953.

Some time ago it has been established [1, 2] that alkyl and, particularly, aralkyl quaternary derivatives of tertiary amines, known to be agents producing local anesthesia, possess persistent local anesthetic effects. This finding is inconsistent with the prevailing conception [3] which uniformly holds that in the quaternary products of anesthetics this effect is no longer to be found. Our investigation [2] tend to show that the cause of the apparent variance may be that quarternary compounds beginning to act but from 15 to 20 minutes after administration, their slow local anesthetic effect has escaped being observed. On the other hand, this effect is of very long duration. The phenomenon seems to be of general validity, seeing that it appears in compounds of widely differing structure, in which the local anesthetic effect can only be regarded as a significant side effect, as for instance in antihistamines.

The theoretical and practical importance of our observation made it desirable that, besides the alkyl- and aralkyl-halogen adducts, we also concern ourselves in the preparation of quaternary derivatives of a different structure; the more so as it appeared that the relation between the structure of the quaternary group and its pharmacological effect is very similar to one established by us recently [4] in connection with the cholinerg blocking action of alkyl and aralkyl quaternary derivatives. On the other hand, the cholinerg-blocking compounds of the general fromula $>\overset{+}{N}-CH_2COOR$ that we had prepared at an earlier date behaved differently from those of the $>\overset{+}{N}-R$ structure (where R = alkyl, especially aralkyl group). To investigate into the general validity of our above statement a synthesis of $>\overset{+}{N}-CH_2COOR$ structured compounds seemed necessary, the $>\overset{+}{N}$-being located in the basic side chain of various local anesthetics.

The initial tertiary bases were selected as before ; moreover, differentiation was made among the typical local anesthetics in respect of their chemical structure (basic ester or acidamid) and their mode of action, respectively (surface or conduction anesthetics). The initial tertiary compounds were : p-amino-

benzoic-β-diethylamino-ethylester (Procain), N-diethylaminoethyl-2-butoxy-4-quinoline-carbonic amide (Percain), p-ethoxybenzoic-β-diethylaminoethylester (Intracain), as typical local anesthetics, NN-dimethyl-N'-α-pyridyl-N'-benzyl-ethylenediamine (Dehistin) (chief action: antihistamine), and compound Sch-9980. This latter is the amide of γ-piperidino-$\alpha\alpha$-diphenyl-butyric acid, showing — in addition to a parasympathic blocking chief action [5] — very significant local anesthetic effect.

Bromoacetic esters forming quarternary adducts were selected so as to include aliphatic, alicyclic and aromatic alcohol components.

The compounds were synthesized by dissolving the required tertiary amine in waterfree acetone allowing the solution to stand at room temperature 2—3 days when the quaternary compound appeared in crystals. Only in case of preparing piperidino-diphenyl-butyric amide was it required to heat the reaction mixture for several hours at 100° in a sealed tube. The preparation of the compounds was carried out by the usual method.

Some characteristic compounds are:

Diethyl-(p-amino-benzoyl-β-oxyethyl)-carbo-isobutoxymethyl-ammonium bromide (N-382). Recrystallized from methanol-ether m. p. 165—167° (with decomposition). Activity = 3 (referring to conductive anesthetising and taking the effect of Procain as 1).

$C_{19}H_{31}O_4N_2Br$	Calculated	Br: 18,52%
	Found	Br: 18,43%

Diethyl-(p-ethoxy-benzoyl-β-oxyethyl-carbo-cyclohexyl-oxymethyl-ammonium bromide (N-386). Recrystallized from methanol-ether m. p. 160—161° (with decomposition). Activity = 6.

$C_{23}H_{36}O_5NBr$	Calculated	Br: 16,43%
	Found	Br: 16,27%

(N α-pyridyl-N benzyl-β-aminoethyl)-dimethyl-carbethoxy-methyl-ammonium bromide (N-372). Recrystallized from acetone-ether m. p. 143—145° (with decomposition). Activity = 6.

$C_{20}H_{28}O_2N_3Br$	Calculated	Br: 18,9; N: 9,9%
	Found	Br: 18,8; N: 10,2%

(1-carbamyl-1,-diphenyl-3-propyl)-carbethoxy-methyl-piperidinium bromide (N-364). Recrystallized from ethanol-ether m. p. 185° (with decomposition). Activity = 3.

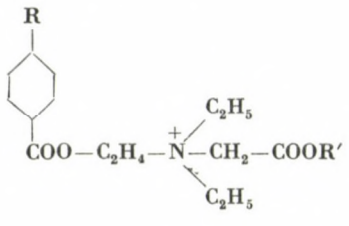
$C_{25}H_{33}O_3N_2Br$	Calculated	Br: 16, 3; N: 5,7%
	Found	Br: 16, 3; N: 5,6%

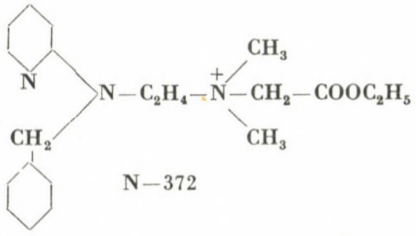
Diethyl-4(2-buthoxy)-quinolinoyl-aminoethyl-carbethoxymethyl-ammonium bromide (N·368). Crystallizes from a mixture of little methanol and much ether, m. p. 98—100° (with decomposition). Activity ≒ 12.

$C_{24}H_{36}O_4N_3Br$	Calculated Br :	15,66%
	Found Br :	15,60%

Pharmacological examination of these compounds yielded the very interesting result that they exert their action similarly to the alkyl and aralkyl quaternary compounds, while this effect is of short duration lasting about as long as that of tertiary compounds. This is most probably due to the splitting of the ester bond $>\overset{+}{N}\cdot CH_2COOR$ in the organism and the compound of betainic character thus formed being no longer lipophil, the effect cannot be a lasting one. It will be attempted to prove this by independent preparation of the betaines.

For the preparation of local anesthetics of a lasting effect, suitable for introduction in medical practice, the quaternarisation by aralkyl halogens seems more favourable.

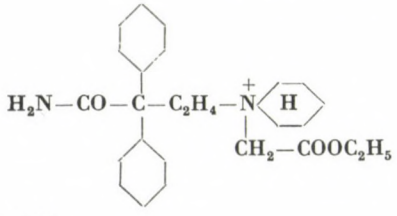




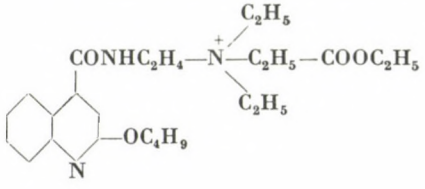
N—372

N—382 : R = NH_2 R′ = iC_4H_9

N—386 : R = OC_2H_5 R′ = $c-C_6H_{11}$



N—364



N—368

or certain alterations in the structure of bromoacetic ester adducts are needed e. g. the non hydrolysable $-CH_2CONHR$ bond should be formed in place of bond CH_2—COOR.

Our sincere thanks are due to our associates Miss *Magda Markó* for her invaluable help in the preparation of the compounds and to *Miss Ilona Gáspár* and *Mr. Sándor Balogh* for the microanalyse.

LITERATURE

1. *K. Nádor, F. Herr, Gy. Pataky* and *J. Borsy :* Nature **171**, 788 (1953).
2. *F. Herr, K. Nádor, Gy. Pataky* and *J. Borsy :* Arch Exp. Pharm. **217**, 447 (1953).
3. *J. Büchi :* Arzneimittelforschung **2**, 1 (1952).
4. *K. Nádor* and *L. Gyermek :* Acta Chim. Hung. **2**, 95 (1952).
5. *O. Schaumann* and *E. Lindner :* Arch. Exp. Pharm. **214**, 93 (1951).

Dr. Károly *Nádor*, Budapest, VIII, Üllői-út 26.

ADDITION OF THIOL COMPOUNDS TO THE DOUBLE-BOND

PART III.[1] ADDITION OF HYDROGEN SULPHIDE TO AZLACTONES

Z. FÖLDI

(Author's Laboratory, Budapest, and Research Laboratories of Chinoin Works, Ujpest-Budapest)

Received June 11, 1953.

This work had been completed in 1947 and some parts of it were presented in 1949 at an itinerary congress held in Szeged by the Society of Hungarian Chemists. The object was to prepare, from dimethyl-serine methyl ether, azlactones (oxazolones) with an aliphatic substituent in position 2 and to investigate the reaction of these products with hydrogen sulphide.

Dimethyl-serine methyl ether gave on heating with acetic anhydride, through the intermediary formation of the N-acetyl derivative, 2-methyl-4-isopropylidene-oxazolone-(5) (Ia) in excellent yields (up to 93%) [2]* Azlactone Ia is a colourless, rather volatile compound of low m. p.; it is unstable and polymerises in a few days to products of high m. p. Acidic substances promote this conversion. While the 2-phenyl analogue is rather stable towards hydrolytic effects, the azlactone substituted in position 2 by aliphatic radicals is sensitive to water and forms α-acetamino-β,β-dimethyl-acrylic acid (IIa) by the opening of the azlactone ring.

When hydrogen sulphide was led, in the absence of alkaline reagents, through a methanolic solution of oxazolone **Ia**, 2,5,5-trimethyl-thiazoline-4-carboxylic acid **(III)**** was the only product which could be isolated as a well defined compound, though this compound could hardly be the primary addition product. It can be supposed that the primary action of H_2S consists in opening the azlactone ring under formation of N-thioacetamino-dimethyl-acrylic acid and that this latter is converted subsequently into **III** by ring closure. This acid is rather soluble in water, but hydrolyses under the action of water readily to N-acetyl-d,l-penicillamine **(IV)**. The overall yield of the conversion of dimethyl-serine methyl ether into **IV** is 86%. The deacetylation of **IV** to d,l-peni-

* »The Chemistry of Penicillin« (1949), pp. 464—465, describes two routes for preparing this product, one being almost identical with that mentioned in this paper.

** This acid is described in »The Chemistry of Penicillin«, p. 466. It was obtained apparently in an unpure state, in a similar manner.

cillamine (V) could be carried out only with considerable loss. V proved surprisingly stable towards alkaline hydrolysis, while its acidic hydrolysis, such as boiling with hydrochloric acid, was accompanied by a partial splitting off of H_2S and by the formation of substantial amounts of gumlike by-products.

When hydrogen sulphide reacted in form of sodium hydrosulphide with oxazolone (**Ia**) in alcoholic solution, the oxazoline ring partially opened and the sodium salt (**VIa**) of α-acetamino-β,β-dimethyl-acrylic thiol acid (**VId**) separated. The treatment of oxazolone (**Ia**) with alcoholic potassium hydrosulphide yielded, in an analogous manner, the well crystallising potassium salt (**VIb**) of thiol acid (**VId**). The reaction of hydrogen sulphide with the benzene solution of oxazolone (**Ia**) gave in the presence of triethylamine, the triethylammonium salt (**VIc**) of thiol acid (**VId**). The salts **VIa**, **VIb**, **VIc** were readily soluble in water with neutral reaction and at room temperature did not give colouration or precipitates with lead acetate, while on boiling large amounts of PbS separated, indicating the presence of a readily removable sulphur atom.

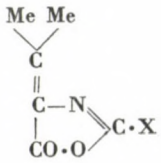
The salts **VIa**, **VIb**, **VIc**, did not give in neutral or alkaline solutions an instantaneous colouration with sodium nitroprusside ; when the solution was allowed to stand, a deep bluish or bluishviolet colour developed owing to the gradual splitting off of H_2S from the thiol carboxylic group.

On acidifying the aqueous solution of sodium salt (**VIa**) the free thiol acid (**VId**) or its cyclic conversion product, 2-methyl-4-isopropylidene-thiazolone-(5) (**VIII**) formed. The free thiol acid (**VId**) seemed to be very liable to cyclise, as in most of the experiments it could not be isolated and thiazolone (**VIII**) separated directly from the acidified solutions of the salts of **VId**. This thiazolone **VIII** is a colourless oil, which solidifies when cooled with ice and melts at about 37—38° when re-heated.

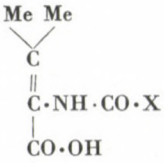
An equilibrium exists in cold aqueous solutions between thiolacid **VId** and thiazolone **VIII**. On removing **VIII**, e. g. by extraction with benzene, the remaining aqueous layer becomes soon turbid and drops of re-formed thiazolone deposit. It is of interest to note that *α-acet*amino-dimethyl-acrylic thiol acid cyclises to a *thiazolone*, while *α-benzoyl*amino-dimethyl-acrylic thiol acid cyclises to an *oxazolone* (see Part II).

The reaction of hydrogen sulphide with oxazolone (**Ia**) gave in the presence of triethylamine — beside the above mentioned triethylammonium salt (**VIc**) — the thiol analogue of d,l-acetyl-penicillamin, α-acetylamino-β-mercapto-isovalerianic thiolacid (**IX**).* On hydrolysis, hydrogen sulphide is split from the CO · SH group of **IX** yielding d,l-acetyl-penicillamin (**IV**).

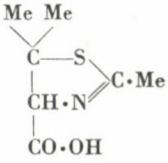
* The properties and a similar mode of preparation of this acid are described in »The Chemistry of Penicillin« (1949), page 465.



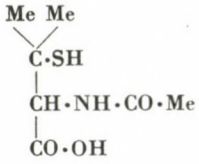
(Ia); X = Me
(Ib); X = H



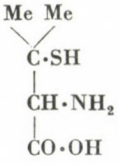
(IIa); X = Me
(IIb); X = H



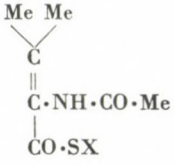
(III)



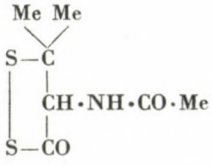
(IV)



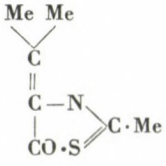
(V)



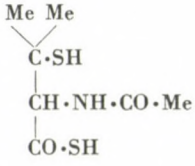
(VIa); X = Na
(VIb); X = K
(VIc); X = $(Et)_3HN$
(VId); X = H



(VII)



(VIII)



(IX)

When azlactone **Ia** was treated with sodium hydrosulphide, the reaction mixture contained an other reaction product beside the before-mentioned sodium salt. The mother liquor of the sodium salt **(VIa)** was evaporated under reduced pressure to dryness and the residue was acidified. A gummy mass appeared which, when allowed to stand in an aqueous acetone solution or when triturated with dilute cold hydrochloric acid, crystallised in the form of pale yellow crystals, melting at 142—143°. This product had no acidic character, being insoluble in a solution of sodium hydrogen carbonate. It contains large amounts of readily removable sulphur atoms. When boiled with neutral or alkaline lead solutions a black precipitate appeared, whereas a white precipitate was obtained with mercuric chloride, and a deep carmine-violet colour with sodium nitroprusside in a dilute sodium hydroxide solution. It is partially soluble, apparently with decomposition, in dilute sodium hydroxide. It can be distilled, without decomposition, at an air bath temperature of about 100° under 0,001 mm pressure. The same compound can be obtained in an almost theoretical yield and in a purer quality by treating α-acetylamino-β-mercapto-isovalerianic thiol acid **(IX)** with ferric chloride. The *Zerewitinoff* test indicated

the presence of two active hydrogen atoms originating presumably from the enolisation of two CO groups. On the basis of these properties, this compound can be considered as an intramolecular disulphide of structure **VII**, analogous to a disulphide described in a previous paper [Part II.], in which a benzoyl group replaces the acetyl group. Disulphide **VII** is the second known representative of 1,2-*dithiolane* compounds among amino-acids.

By the acylation of dimethyl-serine methyl ether with formic acid and azlactonisation of the formyl derivative with acetic anhydride, 4-isopropylidene-oxazolone-(5) **(Ib)** was obtained. **Ib** is, similarly to **Ia**, sensitive to water, hydrolysing easily to α-formylamino-β,β-dimethyl-acrylic acid **(IIb)**. Treatment of **Ib** with H_2S in methanolic solution gave no crystalline products.

From the various products described, only compound **VII** showed a bacteriostatic effect on *Staphylococcus aureus* in dilutions of about 1 : 1000 to 1 : 10 000.

Experimental

(Melting points uncorrected)

2-*Methyl*-4-*isopropylidene-oxazolone*-(5), *(Ia)*.

d,l-β,β-Dimethyl-serine methyl ether (14,7 g) and 35 ml of acetic anhydride were heated until solution took place. Then the solution was distilled under reduced pressure ; after a fore-run consisting of methylacetate, acetic acid and acetic anhydride, **Ia** distilled at 99—100° (18 mm). (Boiling points at different pressures : b·p·1 mm : 62°, b. p. 2 mm : 66°, b. p. 4 mm : 75°.) It solidified in the recipient. M. p. 42—43° (in some instances 43—45°).* Yield 12,9 g (93%).

$C_7H_9O_2N$	Calculated :	C, 60,4 ;	H, 6,5% ;	MeO, nil.
	Found :	C, 60,1 ;	H, 6,3% ;	MeO, nil.

Ia is a colourless, mobil liquid when melted, readily soluble in the usual organic solvents, except petroleum ether ; hardly soluble in water. Compound **Ia** readily alters ; when kept over P_2O_5, the m. p. rises in 2—3 days above 100°. This phenomenon, presumably a polymerisation process, seemed to be catalysed by acidic substances. Fractions containing some acetic anhydride were converted more rapidly into products with high melting points (158—160°), which — in contrary to the initial oxazolone — were hardly soluble in methanol or acetone.

α-*Acetylamino*-β,β-*dimethyl-acrylic acid (IIa)*.

Oxazolone (**Ia**) (1,39 g) was dissolved in acetone (4 ml), then water (4 ml) was added and the mixture heated for some minutes. On standing for some hours, the acetylamino-dimethyl-acrylic acid crystallised in fine, lustrous, flat needles. Yield 1,5 g, i. e. almost 100 per cent, m. p. 190° (decomposition). When recrystallised from aqueous acetone, the melting point rose to 200° (with decomposition).

$C_7H_{11}O_3N$	Calculated :	C, 53,6 ;	H, 7,0 ;	N, 8,9% ;	equiv. 157
	Found :	C, 52,8 ;	H, 7,2 ;	N, 8,4% ;	equiv. 156

* »The Chemistry of Penicillin« records (cf. page 465) lower melting points : 36—37°, 37—38°, 34—36°.

Action of H_2S on azlactone (Ia) ; 2,5,5-trimethyl-thiazoline-4-carboxylic acid (III) and d,l-N-acetylamino-penicillamine (IV).

Dry H_2S was passed through a cooled mixture of azlactone (**Ia**) (13,6 g) and methanol (20 ml) ; at the beginning the mixture was cooled by ice water only occasionally to avoid crystallisation of the azlactone. In a few hours the uptake of hydrogen sulphide corresponded to about 1 molecule. After standing overnight, the methanol was distilled off and the gummy residue kept under reduced pressure, whereupon it began to crystallize.

One tenth part of this partly crystalline residue was triturated with cold ether. Fine, white, corny crystals of trimethyl-thiazoline-carboxylic acid (**III**) deposited (0,8 g). Microscopic, rhombic crystals ; m. p. 135—136°.*

$C_7H_{11}O_2NS$ Calculated : C, 48,7 ; H, 6,4% ; equiv. 173

Found : C, 49,0 ; H, 6,6% ; equiv. 172.

The acid is soluble in water ; with ferric chloride it gave only a pale greenish colouration, whereas with silver nitrate a slight precipitate appeared, the amount of which increased on boiling and the initial pale yellow colour gradually blackened. Alkaline lead solutions did not cause any blackening.

Nine tenth of the crude addition product of H_2S and azlactone (**Ia**) were dissolved in water (35 ml) and heated for about 10 minutes on the water bath. The solution solidified soon to a mass of needles. After cooling in ice water it was filtered, washed with water and dried. Yield : 16 g. of N-acetyl-d,l-penicillamine (**IV**). M. p. 187,5° (with decomposition).

$C_7H_{13}O_3NS$ Calculated : C, 43,9 ; H, 6,8 ; N, 7,3 ; S, 16,8% ; equiv. 191

Found : C, 43,9 ; H, 6,3 ; N, 7,5 ; S, 16,5% ; equiv. 189

Compound **IV** is soluble in ethanol, moderately soluble in water, hardly soluble in ether, ethylacetate, chloroform, readily soluble in pyridine. It gives precipitates (mercaptides) with mercuric chloride (white), with silver nitrate (pale yellow) and with lead acetate (white). When boiled with silver nitate, the initial pale yellow precipitate gradually blackens. The white mercury mercaptide does not blacken on boiling. Ferric chloride evokes a transient blue colouration, followed by the separation of a white disulphide precipitate. **IV** gives with sodium nitroprusside in a sodium hydroxide solution a fuchsine red colouration. **IV** can be distilled without decomposition at 0,001—0,0005 mm pressure at an airbath temperature of between 180 and 190° ; 0,04 g of a white, crystalline sublimate with m. p. 191° can be obtained from 0,05 g.

Deacetylation of d,l-acetyl-penicillamine. Alkaline hydrolysis. **IV** (0,95 g) was heated with 5 ml of 2 *N* NaOH for one hour on the water bath. After cooling, the liquid was acidified with 0,9 ml of concentrated hydrochloric acid whereupon 0,9 g of unreacted **IV** crystallised, with an unchanged m. p.

Acidic hydrolysis. **IV** (1 g) was heated in a sealed tube with 8 ml of 2,5 *N* HCl and 0,5 ml of concentrated HCl for 18 hours. The almost colourless solution was then evaporated to dryness under reduced pressure, the amorphous residue dissolved in 3 ml of anhydrous ethanol and 0,5 ml of pyridine added. On standing for some days, colourless, sandy crystals deposited. Yield : 0,15 g of d,l-penicillamine **V** ; m. p. 204—205° with decomposition.

$C_5H_{11}O_2NS$ Calculated : N, 9,4 ; S, 21,4%

Found : N, 9,6 ; S, 21,1%

Compound **V** gives with sodium nitroprusside in an alkaline solution a fuchsine-red colouration which on standing turns to bluish green. **V** gives a blue colour with ferric chloride.

* »The Chemistry of Penicillin« (page 466) records for this acid a much lower melting point, namely 122—125°.

Sodium α-acetylamino-β,β-dimethyl-thiol-acrylate. **(VIa).**

To 1,39 g of azlactone **(Ia)** 18 ml of alcoholic N-NaSH were added, while cooled with ice. Deposition of white, sandy, lustrous crystals soon began. After standing overnight, the crystals (microcrystalline rhombohedra) were filtered and washed with anhydrous ethanol Yield: 1,44 g, of **VIa.**

$C_7H_{10}O_2NSNa.H_2O$ Requires: C, 39,4; H, 5,7; N, 6,6; S, 15,0; Na 10,8%
Found: C, 36,4; H, 5,5; N, 6,2; S, 14,9; Na, 10,4 11,1%

Dried over P_2O_5 in 0,5 mm vacuum at 80°.

$C_7H_{10}O_2NSNa$ Requires: S, 16,4%
Found: S, 15,9%)

The sodium salt is readily soluble in water with a neutral reaction. This solution gives: *a)* with lead acetate a brown colour and, on boiling, a black precipitate; *b)* with mercuric chloride a pale yellow precipitate which turns in some minutes snow-white; *c)* with ferric chloride a transient brownish colouration.

α-Keto-β-acetylamino-γ,γ-dimethyl-trimethylene-disulphide (VII). The alcoholic mother liquor of sodium salt **VIa** was evaporated to dryness under reduced pressure. The amorphous, pale yellow residue (1,8 g) was acidified with 2,5 *N* HCl (5,5 ml). After evolution of hydrogen sulphide a sticky mass separated, which was taken up in ethyl acetate. On removing the ethyl acetate, the gummy residue (0,8 g) slowly crystallised. After the addition of acetone (3 ml) some water and on allowing to stand for about a week, large (8—10 mm) stout, apparently monoclinic or triclinic, pale lemon yellow plates formed. Yield: 0,32 g of disulphide **VII**; m. p. 142—143°. From the mother liquor further amounts of **VII** with m. p. 143—144° could be obtained.

$C_7H_{11}O_2NS_2$ Requires: C, 40,9; H, 5,4; N, 6,8; S, 31,3%
Found: C, 40,9; H, 5,2; N, 6,4; S, 29,7%
41,6 6,0 6,6 31,4

The disulphide can be sublimed under reduced pressure (0,001 mm); 0,1 g distilled over at 100° air bath temperature without leaving any ponderable residue, yielding 0,093 g of a pale lemon-yellow, crystalline sublimate of m. p. 143°. The disulphide is slightly soluble in water, soluble in acetone or ethyl acetate. It is insoluble in $NaHCO_3$; soluble, apparently with partial decomposition, in sodium hydroxide, as shown by the following experiment: 0,05 g of the disulphide, dissolved in 2 ml of ethyl acetate, was extracted with 1 ml of 0,6 *N* $NaHCO_3$; the ethyl acetate layer left on evaporation 0,05 g of an oil which soon solidified in radial crystals. These were taken up again in 2 ml of ethyl acetate and extrated with 1 ml of icecold 1,0 *N* NaOH. The yellow aqueous layer became turbid on the addition of 1 ml of 1,0 *N* HCl. After allowing to stand, 0,01 g of fine needles, m. p. 141—145°, deposited. The atmosphere above the solution darkened the lead acetate paper.

The disulphide gave with sodium nitroprusside in a dilute sodium hydroxide solution a deep violet and in a sodium carbonate solution a pink-red colour. The alkaline solution of **VII**, when heated, blackens the solution of lead acetate; it reduces readily Fehling solution; it gives precipitate with mercuric chloride.

Potassium α-acetylamino-β,β-dimethyl-thiolacrylate (VIb).

Oxazolone **Ia** (13,9) was dissolved in 23 ml of anhydrous ethanol and 87 ml of absolute alcoholic 2,3 *N* KSH were added, while cooled with ice. On standing overnight 17 g of white, fine stout prisms of **VIb** separated, containing ethanol as crystal-solvent.

$C_7H_{10}O_2NSK \cdot 1/2\ C_2H_5OH$ Requires: K, 16,6; S, 13,7%
Found: K, 16,0; 13,3%

VIb is readily soluble in water. Its cold aqueous solution does not give a precipitate or a colour with lead acetate ; on boiling, however, large amounts of PbS separate. In neutral or alkaline solutions with sodium nitroprusside it did not give an instantaneous colouration. Other colour reactions and precipitates were similar to those of **VIa**.

Triethylammonium α-acetylamino-β,β-dimethyl-thiolacrylate (VIc).

Oxazolone **Ia** (13,9) g was dissolved in 23 ml of dry benzene. 16,5 ml of dry triethylamine were added and hydrogen sulphide, dried over $CaCl_2$, was passed for some hours through the icecooled mixture. The increase of weight was 6,9 g. Colourless, sandy crystals separated. After standing for 60 hours the crystals were collected, washed with benzene (as to the working up of these benzene mother liqours see paragraph entitled : α-acetylamino β-mercapto-isovaleric thiolacid) and dried under reduced pressure. Yield : 5,8 g of **VIc**, m. p. 90,5°.

$C_7H_{11}O_2NS \cdot (C_2H_5)_3N$ Requires : S, 11,7 ; N, 10,2%
Found : S, 12,1 ; N, 10,2%

Soluble in water with neutral reaction. On the addition of sodium nitroprusside to an alkaline solution of **VIc**, no instant colouration appeared ; a blue colour developed only in about 10—20 seconds. Other colour reactions and precipitates were similar to those of **VIa**.

α-Acetylamino-β,β-dimethyl-acrylic thiolacid (VId).

1.12 g of sodium salt **VIa** was dissolved in 2 ml of water, and 2,5 *N* HCl (2,05 ml) was added to the icecold solution. A snow-white crystal pulp formed. After standing for 2 hours it was filtered by suction, washed with icecold water and dried over H_2SO_4 at room temperature at 1 mm pressure. Yield : 0,65 g of thiolacid **VI d**, m. p. 106—114°.

$C_7H_{11}O_2NS$ Requires : C, 48,7 ; H, 6,4%
Found : C, 48,3 ; H, 6,0%

VI d gives with ferric chloride a transient brownish-violet colour, with silver nitrate a black and with mercuric chloride a white precipitate. It blackens a hot alkaline lead solution.

0,25 g of the thiolacid was triturated with 1 ml of water at 70—80° ; in about 10 minutes the crystals changed to a heavy, colourless oil (**VIII**) which, when ice-cooled, solidified in hard crystals and re-melted when warmed to 25°. The crystals, separated and dried, melted at 36°.

2-Methyl-4-isopropylidene-thiazolone-(5) (VIII).

a) From **VI a.** The solution of 0,20 g of sodium salt **VI a** in 0,9 g of water was acidified with 0,1 ml of concentrated hydrochloric acid. For a few moments the solution remained clear, then suddenly became turbid and a colourless oil separated. When ice-cooled, it solidified in snow- white crystals. These were collected washed with ice-cold water and dried at a pressure of 0,1 mm. M. p. 34,5—35°. The melting point rose, on standing for some weeks, to 42°.

C_7H_9ONS Requires : C, 54,2 ; H, 5,8 ; S, 20,6%
Found : C, 51,4 ; H, 6,1, S, 20,2%
51,4 ; 6,2 ;

$C_7H_9ONS \cdot 1/2\ H_2O$

Requires : C, 51,2 ; H, 6,1 ; S, 19,5%

The compound, dissolved in methanol, gives on the addition of sodium nitroprusside and of a dilute sodium hydroxide solution, a pink or red colouration.

b) From **VI b.** To the solution of potassium salt **VI b** (10,5g) in 50 ml of ice-cold water

20 ml of 2,5 *N* HCl were added. Fine, colourless short prisms separated from the clear solution and the mixture turned gradually to a crystal pulp. The crystals were taken up in ice-cold ethyl acetate (80 ml) and the ethyl acetate layer washed out with 45 ml of ice-cold 0,6 *N* $NaHCO_3$ in order to remove the free thiol acid **VI a**. The ethyl acetate layer was thendried over anhydrous sodium sulphate and evaporated to dryness under reduced pressure. The residual oil yielded on distillation 2,6 g of **VIII**, b. p. 115—116°/15 mm. M. p. 37—38°.

The sodium hydrogen carbonate washings, when acidified with ice-cold hydrochloric acid and extracted with ethyl acetate, gave further amounts (1,5 g) of **VIII**. Attempts to isolate the free acid **VId** failed. Its presence in these acidified sodium carbonate washings was, however, indicated, by the fact that large amounts (1,4 g) of an oil which proved to be **VIII** appeared in these washings, though thoroughly extracted with ethyl acetate, on standing overnight.

α-Acetylamino-β-mercapto-isovalerianic thiol acid (IX).

The benzene mother liquors of **VI c** were washed with 45 ml of icecold 2,5 *N* HCl and then extracted with 45 ml of ice-cold 2 *N* Na_2CO_3. The sodium carbonate layer was separated and acidified with hydrochloric acid ; a pale coloured, sticky mass deposited. It was taken up in ethyl acetate, dried over anhydr. sodium sulphate and evaporated to dryness under reduced pressure. The residue (9,6 g) crystallised slowly on standing. When triturated with cold ether, 4,3 g of fine, white crystals of **IX**, m. p. 99°. could be collected.

$C_7H_{13}O_2NS_2$	Calculated :	C, 40,6 ; H, 6,3 ; S, 30,9 ;	active hydrogen 1,45%
	Found :	C, 40,2 ; H, 6,1 ; S, 30,3 ;	active hydrogen 1,47%
		40,0 ; 6,2 ;	

Compound **IX** gives with ferric chloride a brownish-red colour, with sodium nitroprusside, in a sodium carbonate solution, a fuchsine-like and in a sodium hydroxide solution, a deep bluish-violet colouration. Lead acetate evokes, on boiling, a black precipitate.

Conversion of IX into VII. To the solution of 1,035 g of **IX** in methanol (5 ml) 5 ml of water were added. To this solution 0,05 *M* $FeCl_3$ was added in small portions, each portion evoking a deep brownish-red colour which faded slowly at the beginning and more and more rapidly later. When 75 ml of ferric chloride have been consumed, no further colour appeared. Meanwhile a fine mass of loose rosettes separated which was filtered and washed with ice-cold water. 0,72 g of pale yellowish crystals of **VII**, m. p. 146—147°, were thus obtained. The mother liquors yielded, on extraction with ethyl acetate, a further amount (0,24 g) of **VII** with m. p. 142—143°. The product of m. p. 146—147° showed in the *Zerewitinoff* test the presence of 0,90% active hydrogen ; formula **VII** would require 0,97% both CO being supposed liable to enolisation. The compound showed the colour reactions and precipitates as described above ; sodium nitroprusside gave in a sodium carbonate solution a blue colouration. The addition of ferric chloride to a methanolic solution yielded a rapidly disappearing brownish-red colour.

4-Isopropylidene-oxazolone-(5) (Ib). d,l-β,β-Dimethylserine methyl ether (7,35 g) was heated for 15 minutes at about 75° with 15 ml of anhydrous formic acid and afterwards the formic acid removed by distillation under reduced pressure. The crystalline residue was reheated with 15 ml of anhydr. formic acid, the excess of formic acid removed and the crystalline residue heated for 20 minutes on the waterbath with 15 ml of acetic anhydride. The resulting pale yellow solution was then fractionated. After removing acetic anhydride by distillation, the oxazolone distilled at 82° (12 mm). leaving considerable amounts of a tar-like residue. Yield: 4,1 g. It is a colourless, light liquid which solidifies and melts at about 0°.

$C_6H_7O_2N$	Requires :	C,57,6 ; H, 5,6%
	Found :	C, 57,8 ; H, 5,8%

α-Formylamino-β,β-dimethyl-acrylic acid (IIb).

To the solution of 0,11 g of oxazolone **Ib** in 0,5 ml of acetone 0,35 ml of water were added and the liquid gently warmed until the turbidity disappeared. On standing for some hours, 0,06 g of fine crystals **(IIb)** separated, m. p. 184—186° with decomposition.

$C_6H_9O_3N$ Requires: C, 50,3; H, 6,3%

Found: C, 50,7; H, 6,6%

Thanks are due to Mrs. *Hedvig Szekeres* for most of the C and H estimations, to Miss *Margit Kovács-Oskolás* for several microanalyses, to the staff of the Analytical Department of *Chinoin Works*, Budapest, for analyses and further, to *Vilmos Bittera* for his technical help.

SUMMARY

The addition of hydrogen sulphide to azlactones with an aliphatic substituent in position 2 was investigated. Dimethylserine methyl ether yields with acetic anhydride 2-methyl-4-isopropylidene-oxazolone-(5). Hydrogen sulphide converts this oxazolone in a neutral alcoholic solution into 2,5,5-trimethyl-thiazoline-4-carboxylic acid, while in alkaline media (e. g. in the form of acloholic solutions of an alkali hydrosulphide or of a benzene solution of triethyl-ammonium-hydrosulphide) the corresponding salts of α-acetamino-β,β-dimethyl-acrylic thiolacid- or α-acetamino-β-mercapto-isovaleric thiolacid and an intramolecular disulphide (1-keto 2-acetamino-3,3-dimethyl-trimethylene-disulphide) are formed. Several derivatives of the above mentioned compounds as α-acetamino-β,β-dimethyl-acrylic acid, d,l-N-acetyl-penicillamine, d,l-penicillamine, 2-methyl-4-isopropylidene-thiazolone-(5) were prepared. 4-Isopropylidene-oxazolone-(5) and α-formylamino-β,β-dimethyl-acrylic acid are also dealt with.

LITERATURE

1. For part I. cf. *Z. Földi* and *J. Kollonitsch:* J. Chem. Soc. **1948**, 1683
For part II. cf. *Z. Földi:* Acta Chim. Hung. **3**, 371 (1953).
2. *Z. Földi:* Hungarian Patent No. 139711, filed Nov. 1947.

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ТИОЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ К ДВОЙНЫМ СВЯЗЯМ, III. ПРИСОЕДИНЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА К АЗЛАКТОНАМ

З. Фельди

(Частная лаборатория автора и Лаборатория завода »Хиноин«.)

Поступило 11 июня, 1953.

Резюме

Предметом исследования явилось присоединение сероводорода к азлактонам, замещенным алифатическими соединениями в позиции 2. При нагревании метилового эфира диметилсерина с уксусным ангидридом, с очень хорошим выходом получается 2-метил-4-изопропилиден-оксазолон (5); последний с сероводородом в нейтральном спиртовом растворе образует 2, 5, 5-триметил-тиазолин-4-карбоновую кислоту, в то время как в щелочной среде (например в спиртовом растворе щелочного сульфгидрата или бензольном растворе триэтил-аммоний-сульфгидрата) получается соответствующая соль α-ацетамино-, β-диметил-тиоакриловой кислоты α-ацетамино-β-меркапто-тиозовалериановая кислота и внутримолекулярный дисульфид (1-кето-2-ацетамино-3,3-диметил-

триметилен-дисульфид). Были также получены и различные производные указанных соединений, как-то: α-ацетамино-β, β-диметил-акриловая кислота, d, l-N-ацетил-пенициллamин, d, l-пенициллamин, 2-метил-4-изопропилиден-тиазолон-(5), 4-изопропилиден-оксазолон (5) и α-формамимо-β, β-диметил-акриловая кислота.

DIE ANLAGERUNG VON THIOLVERBINDUNGEN AN DOPPELBINDUNGEN

III. TEIL. DIE ANLAGERUNG VON SCHWEFELWASSERSTOFF AN AZLAKTONE

Z. FÖLDI

(Verfassers Laboratorium und Forschungslaboratorium der Fabrik Chinoin, Budapest)

Eingegangen am 11. Juni 1953.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Anlagerung von Schwefelwasserstoff an Azlaktone mit einem aliphatischen Substituent in Stellung 2 wurde untersucht. Dimethylserin-methyläther liefert, mit Essigsäureanhydrid erhitzt, 2-Methyl-4-isopropyliden-oxazolon-5 in einer vorzüglichen Ausbeute; dieses gibt mit Schwefelwasserstoff in einem neutralen Medium 2,5,5-Trimethyl-thiazolin-4-carbonsäure, während in einem wasserfreien, alkalischen Medium, hauptsächlich in einer Benzol-Triäthylamin-Lösung, bilden sich α-Acetamino-β,β-dimethyl-thioacrylsäure bzw. ihre Salze, α-Acetamino-β-mercapto-thioisovaleriansäure und ihr intramolekulares Disulphid-Derivat. Verschiedene Umwandlungsprodukte der vorerwähnten Verbindungen, wie α-Acetamino-dimethyl-acrylsäure, d,l-N-Acetyl-penicillamin, d,l-Penicillamin, 2-Methyl-4-isopropyliden-thiazolon-5 wurden hergestellt. Weiters wurden 4-Isopropyliden-oxazolon-5 und α-Formylamino-β,β-dimethyl-acrylsäure beschrieben.

Dr. Zoltán *Földi*, Budapest, II. Ábrányi Emil-u. 10.

STATISTICAL DERIVATION OF LANGMUIR'S ADSORPTION ISOTHERM IN THE CASE OF A COMPLETELY MOBILE MONOLAYER

G. SCHAY

(Institute for Physical Chemistry, Technical University, Budapest)

Received June 15, 1953.

It is a widespread opinion that *Langmuir*'s well known adsorption isotherm equation cannot be justified or derived in a correct manner but by the assumption of localized particles. We may quote *Fowler* and *Guggenheim* (Statistical Thermodynamics, p. 427.) : »The isotherms must hold whatever the kinetics of the processes, provided only that the molecules are adsorbed on to definite sites and do not interact with one another.« It will be shown below that, contrary to the statement quoted, the *Langmuir* equation can be given a statistical derivation assuming no definite adsorbing sites but an entirely homogeneous attractive potential of the surface.

It may be pointed out that apart from this theoretical possibility there are several experimental facts which make it apparent that the validity of this limiting law cannot be bound to the assumption of discrete sites. As it is known, in the case of capillary-active solutes in water *Langmuir*'s isotherm results by combining *Gibbs*' thermodynamical relation with *Syskowsky*'s empirical equation relating surface tension to concentration. Evidently there are no definite adsorption centers on the free surface of a liquid. It could be objected that adsorption from a solution is not identical with adsorption from the gas phase, notwithstanding the many analogous aspects of these two phenomena. *Cassel* and *Salditt* [1] however, and later several other authors had measured the adsorption of various vapours on the surface of liquid mercury and found that with adsorbates whose molecules do not interact considerably (e. g. benzene, cyclohexane, n-hexane) *Syskowsky*'s equation holds satisfactorily for the decrease of the surface tension up to moderate surface concentrations. Thus the validity of *Langmuir*'s equation appears to be established for the adsorption of gases on liquid surfaces as well. From such facts it may be safely concluded that the assumption of distinct adsorption sites cannot be an indispensable one for the validity of this equation.

The model of the adsorbed layer adopted in the calculation below is that of a two-dimensional gas. If this gas is assumed to be a perfect one, i. e. we neglect the finite volumes and interactions of its molecules, then the partition function P_a can be split into two factors, one including two translational degrees of freedom and the other the inner degrees of freedom of the molecule with

the addition of one vibrational degree of freedom perpendicular to the surface, corresponding to the adsorptive bond. The potential of this vibration may be taken as uniform on the whole surface. This partition function may be written as [2]

$$P_a = P_a^{tr} P_a^i = \frac{2\pi mkT}{h^2} A P_a^i \tag{1}$$

A being the surface area of the adsorbent. If there are altogether N_a adsorbed molecules on this surface (statistical average), then the free energy of this two-dimensional gas is given by:

$$\frac{F_a}{kT} = -N_a \ln P_a + N_a (\ln N_a - 1) \tag{2}$$

It is evident that this expression cannot lead to Langmuir's equation, so the underlying picture of the adsorbed gas cannot be satisfactory. The reason for this is apparent: the basic idea in the customary derivation is the fact that a site once occupied is no more available for further adsorption. Accordingly, in the picture of our two-dimensional gas too, we have to take into account that each molecule occupies a certain portion of the surface, with the difference, however, that this portion is not being assumed as localized. The problem is quite analogous to the three-dimensional case of the *van der Waals* volume-correction and may be treated accordingly. We keep disregarding any interaction between adsorbed molecules but for the assumption that each one is making an area β unavailable for the rest of them This can be taken into account by substituting in (1) for A a smaller effective area [3]:

$$A' = [A (A - \beta) (A - 2\beta) \ldots]^{1/N_a} \tag{3}$$

or

$$N_a \ln A' = \sum_{q=o}^{N_a - 1} \ln (A - q\beta) \tag{4}$$

We may put further:

$$A = N\beta \tag{5}$$

N being the limiting value of N_a, and so (4) can be transformed:

$$N_a \ln A' = \sum_{q=0}^{N_a - 1} \ln (N - q) + N_a \ln \beta = \ln \frac{N!}{(N - N_a)!} + N_a \ln \beta \tag{6}$$

As long as $(N - N_a)$ is a sufficiently great number, Stirling's approximation may be used for the factorials:

$$\sum_{q=0}^{N_a-1} \ln(N-q) = N(\ln N - 1) - (N - N_a)\,[\ln(N - N_a) - 1] \tag{7}$$

With these relations the correction of (2) for the effective area results in the following expression for the free energy of our two-dimensional gas :

$$\frac{F_a}{kT} = -N \ln N + (N - N_a) \ln (N - N_a) + N_a \ln N_a + N_a \ln \left[\frac{h^2}{2\pi mkT\beta P_a^i} \right] \tag{8}$$

From this the chemical potencial of an adsorbed molecule is :

$$\frac{\mu_a}{kT} = \frac{1}{kT}\left(\frac{\partial F}{\partial N_a}\right) = \ln\left[\frac{N_a}{N - N_a}\right] + \ln\left[\frac{h^2}{2\pi mkT\beta P_a^i}\right] \tag{9}$$

It must further be considered that

$$N_a/N = \Theta \tag{10}$$

the fractional coverage of the surface and so it may be seen that the right hand side of (9) already contains the fraction $\Theta/(1-\Theta)$ characteristic of *Langmuir*'s isotherm.

The isotherm itself is readily obtained, according to the condition of thermodynamic equilibrium, by equating the chemical potentials of the two-dimensional and the normal three-dimensional gas. If the latter is being assumed as a perfect one, its chemical potential is known to be :

$$\frac{\mu_g}{kT} = \ln\left[\frac{p}{kT} \cdot \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} P_g^i}\right] \tag{11}$$

p denoting the gas pressure. From (9) and (11), together with (10), the equation of the isotherm is :

$$\frac{\Theta}{1-\Theta} = \frac{h}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}} \frac{\beta}{kT} \frac{P_a^i}{P_g^i} p = bp \tag{12}$$

which is *Langmuir*'s equation. (12) gives also the interpretation of the constant b for the case of the picture adopted.

The main conclusion to be drawn from the above deductions appears to be that the applicability of *Langmuir*'s equation in a given case cannot be regarded upon as a criterion to decide wether the adsorption is taking place onto definite sites. Such a decision must be taken, if possible, on other grounds. It may be noted further that by dropping the assumption of localization there appears a sound basis for adapting the condensation theories of *Lennard—Jones* and *Devonshire* or of *J. E. Mayer* to the treatment of the adsorption of gases and vapours. Hitherto such a treatment has only been given by Devonshire [4] to the spreading pressure of nonsoluble two-dimensional films.

SUMMARY

A derivation of Langmuir's adsorption isotherm is given by the general methods of statistical mechanics, based on the assumption of a wholly mobile two-dimensional monolayer. The only departure of this monolayer from perfect behaviour taken into account is the finite size of the adsorbed molecules. The attractive potential of the adsorbing surface is taken as uniform on the whole of it.

LITERATURE

1. *H. Cassel* and *F. Salditt*: Z. phys. Chem. (A) **155**, 321 (1931).
2. Cf. *Fowler* and *Guggenheim*: Statistical Thermodynamics, section 1003 (Cambridge, 1949).
3. Cf. *Gurney*: Introduction to Statistical Mechanics, sec. 145 (McGraw-Hill. 1949).
4. *Devonshire*: Proc. Roy. Soc. A, **163**, 132 (1937).

СТАТИСТИЧЕСКИЙ ВЫВОД АДСОРПЦИОННОЙ ИЗОТЕРМЫ ЛЕНГМЮРА В СЛУЧАЕ СОВЕРШЕННО МОБИЛЬНОГО МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО СЛОЯ

Г. Шаи

(Институт Физической Химии, Политехнический Университет, Будапешт.)

Поступило 15 июня, 1953

Резюме

При помощи общих методов статистической механики автор выводит адсорпционную изотерму Ленгмюра, предполагая совершенно мобильный двухразмерный мономолекулярный слой. Единственным принятым в учет отличием от совершенно идеального поведения является конечная величина адсорбированных молекул этого мономолекулярного слоя. Притязательный потенциал адсорбирующей поверхности принимается равномерным по всей поверхности слоя.

STATISTISCHE ABLEITUNG DER LANGMUIRSCHEN ISOTHERMENGLEICHUNG UNTER ANNAHME EINER VOLLKOMMEN BEWEGLICHEN MONOMOLEKULAUEN ADSORPTIONSSCHICHT

G. SCHAY

(Institut für physikalische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 15. Juni 1953.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe der allgemeinen Methoden der statistischen Mechanik wird eine Ableitung der Langmuirschen Adsorptionsisotherme gegeben, unter Annahme einer in zwei Dimensionen vollkommen frei beweglichen einfachen Molekülschicht. Die einzige in Betracht genommene Abweichung dieser Molekülschicht vom idealen Gaszustand ist der endliche Oberflächenbedarf der adsorbierten Moleküle. Das Attraktionspotential der adsorbierenden Oberfläche wird als überall gleichförmig angenommen.

Prof. Dr. Géza *Schay*, Budapest, XI. Sztoczek-u. 2.

KOLORIMETRISCHE BESTIMMUNG DER AKTIVITÄT VON ENZYMEN DER DIGIPURPIDASE-TYPE

(VORLÄUFIGE MITTEILUNG)

I. BAYER

(Forschungsinstitut für pharmazeutische Industrie, Budapest)

Eingegangen am 15. Juni 1953.

Die Digitoxose-Glucose-Bindung der genuinen Glucoside spaltenden Digitalis-Enzyme sind in der Literatur als Digipurpidase oder Digilanidase beschrieben je nachdem sie aus den Blättern der *Digitalis purpurea* oder der *Digitalis lanata* stammen. Die Aktivität dieser Endoenzyme ist nicht nur in pflanzenphysiologischer Hinsicht von Bedeutung, da sie auch beim Abbau der genuinen Glucoside zu präparativen Zwecken anwendbar sind. Die Spaltung der genuinen Glucoside führt zu Digitoxin, Gitoxin und Digoxin bzw. deren Acetylderivaten, welche um eine Glucosemolekel weniger enthalten als die entsprechenden genuinen Glucoside [1, 2, 3].

Zur Enzymspaltung verwendete *Stoll* das fein gemahlene Pulver der Digitalisblätter nach vorheriger Extraction der Glucoside, Farbstoffe, Lipoide usw. Neuerdings beschrieb er auch aussichtsvolle Versuche mit Enzympräparaten anderer pflanzlicher oder tierischer Herkunft [2, 4, 5].

Die Aktivität dieser Enzympräparate bestimmte *Stoll* durch präparative Versuche. Die auf Einwirkung der Enzyme gebildeten secundären Glucoside wurden nach dem Abfiltrieren des Enzympräparats aus der alkoholisch-wässrigen Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt, gereinigt und kristallisiert. Nach dem Trocknen wird die Substanz gewogen und analysiert. (Drehvermögen, Schmelzpunkt, Mikroelementaranalyse und Laktontitration.) Aus der Menge der kristallinen analysierten Substanz schloss er auf das Mass der Enzymaktivität [4, 5, 6].

Dieses präparative Verfahren benötigt grosse Glucosidemengen, deshalb versuchten wir eine analytische Methode zur Bestimmung der Enzymaktivität auszuarbeiten. Zu diesem Zwecke eignet sich die von *Soós* [7] ausgearbeitete und von *Vastagh* und *Tuzson* [8] abgeänderte Methode zur Bestimmung der Glucoside. Zu quantitativen Zwecken benutzte als erster *Lindewald* [9, 10], die photometrische Messung der Farbtiefe der *Keller—Kiliani*schen Digitoxose-Farbreaktion (Eisessig-Ferrichlorid-Schwefelsäure). Die Digitalis-Glucoside enthalten immer drei Molekeln Digitoxose je Molekel, die in den genuinen Glucosiden vorhandene Digitoxose-Glucose-Bindung verhindert jedoch die Ausbildung der Farbreaktion der einen Molekel Digitoxose. Die *Keller—Kiliani*-Reaktion ist

deshalb bei secundären Glucosiden mit drei, bei primären mit zwei Molekeln Digitoxose proportional. Hieraus folgt, dass die Extinktionswerte der genuinen Glucoside nach dem Verlauf der Enzymreaktion um 50% ansteigen. Dies konnte experimentell nachgewiesen werden.

Unser Verfahren wurde in folgender Weise durchgeführt: Wir lösten 20 mg Lanatosid (Digilanid) A in 20 ml 30%-igem Aethylalkohol, gaben zur Lösung 1 g Digipurpidase- oder Digilanidase-Präparat (aus fein gemahlenen und vorher extrahierten Digitalisblättern bereitet) und liessen das Gemenge 3 Tage lang bei 37° stehen. Nach 3 Tagen wurde das Enzympräparat abfiltriert, mit 10 ml 50%-igem Alkohol gewaschen und die alkoholisch-wässrige Lösung dreimal mit je 5 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge wurden durch wasserfreies Natriumsulfat filtriert und das Chloroform am Wasserbade verdampft. Den Rückstand lösten wir in 100 ml abs. Alkohol, verdampften am Wasserbade Anteile von 1 und 2 ml dieser Lösung (entsprechen 200 und 400 γ) zur trockene. Den Rückstand trockneten wir eine Stunde bei 100° und lösten diesen in einer frisch bereiteten Lösung von 6 ml Eisessig, 0,5 ml 5% Ferrichloridlösung und 0,5 ml konzentrierter Schwefelsäure. Nachdem die Lösung 45 Minuten im Dunklen verblieb, wurde deren Extinktion mit einem Pulfrich-Photometer (Filter S 59) bestimmt.

Ergebnisse mit einem aus *Digitalis lanata* bereitetem Enzympräparat:

A) mit aktivem Enzym

1	2	3	4	5	6
Einwage ml Stammlösung	Lanatosid A	Digitoxin	Gefunden E	Extinktion berechnet aus der Eichkurve	
				für Lanatosid A	für Digitoxin
1	200	157	0,188	0,120	0,188
2	400	314	0,368	0,244	0,364

B) mit heissen Alkoholdämpfen inaktiviertem Enzym

1	200	157	0,120	0,120	0,188
2	400	314	0,243	0,244	0,364

In der zweiten senkrechten Reihe der Tabelle sind die Lanatosidmengen angegeben, welche in 1 bzw. 2 ml eingewogener Stammlösung vorhanden sind. Die dritte Reihe zeigt diejenige Digitoxinmenge, welche auf Grund der Molekelverhältnisse aus der in der zweiten Reihe angegebenen Menge bei der enzymatischen Spaltung entstehen kann. In der vierten Reihe ist die bestimmte Extinktion angegeben, die fünfte und sechste Reihe gibt diejenigen Extinktionswerte an,

welche den in der zweiten und dritten Reihe angegebenen Lanatosid A bzw. Digitoxin-Mengen entsprechen laut der mit reinem Lanatosid A bzw. Digitoxin aufgenommenen Eichkurve.

Aus den Angaben der Tabelle ist ersichtlich, dass die Extinktionswerte nach der Enzymwirkung um 50% anstiegen, wo hingegen mit inaktivierten Enzympräparaten die den eingewogenen Lanatosidmengen entsprechenden Extinktionswerte reproduzierbar waren.

Der Umstand, dass aus Lanatosid A nicht Digitoxin sondern Acetyldigitoxin entsteht ist nicht von Belang.

Mit diesem Verfahren, wozu 10—20 mg Lanatosid A genügen, kann man schneller, bequemer und genauer arbeiten als mit dem viel Substanz beanspruchendem präparativen Verfahren. Die Methode ist auch zur Beobachtung des Verlaufes der Enzymspaltung anwendbar.

Weitere Versuche sind im Gange.

LITERATUR

1. *A. Stoll* und *W. Kreis :* Helv. Chim. Acta **16**, 1049 (1933).
2. *A. Stoll* und *W. Kreis :* ibid. **17**, 592 (1934).
3. *A. Stoll* und *W. Kreis :* ibid. **16**, 1390 (1933).
4. *A. Stoll* und Mitarbeiter : ibid. **34**, 397 (1951).
5. *A. Stoll* und Mitarbeiter : ibid. **34**, 782 (1951).
6. *A. Stoll* und *J. Renz :* Enzymologia **7**, 362 (1939).
7. *E. Soós :* Scientia Pharm. **16**, 1, 29 (1948).
8. *G. Vastagh* und *J. Tuzson :* Acta Pharm. Intern. **2**, 235 (1951).
9. *E. Lindewald :* Pharmaceutisk Notisblad **48**, 39 (1939).
10. *E. Lindewald :* Pharm. Zhalle **85**, 80 (1944).

István *Bayer*, Budapest, VII. Rottenbiller-utca 26.

ÜBER DIE SCHNELLBESTIMMUNG DES SULFATGEHALTES IN ALUMINATLAUGEN

L. ZOMBORY, A. VIGH-SOMOGYI und T. PINTÉR

(Institut für industrielle Metallforschung, Budapest)

Eingegangen am 23. Juni 1953.

Unter den zahlreichen Verunreinigungen der Aluminatlaugen ist vielleicht der manchmal sehr hohe SO_4^{2-}-Gehalt die schädlichste.

Die Entstehung des SO_4^{2-}-Gehaltes ist auf zwei Quellen zurückzuführen, und zwar:

1. die Sulfid- bzw. die Sulfatverbindungen in Bauxiten,
2. der SO_2-Gehalt der zum Rösten der Bauxite angewandten Rauchgase.

Sowohl der Sulfid- bzw. Sulfatgehalt der gerösteten Bauxite als auch der SO_2-Gehalt der Rauchgase tritt als SO_4^{2-} in Verbindung mit der zum Aufschliessen der Bauxite verwendeten Natronlauge und bildet mit letzterer Na_2SO_4.

Eben deshalb ist der SO_4^{2-}-Gehalt in Aluminatlaugen schädlich, weil die aktive Menge der Natronlauge dadurch vermindert wird und ausserdem das ausgeschiedene Na_2SO_4 sich anreichert und unangenehme Niederschläge verursacht. Obendrein geht der als Na_2SO_4 gebundene Natrongehalt der Natronlauge für die Tonerdeerzeugung volkommen verloren, da der Na_2O-Gehalt von Na_2SO_4 mit keinerlei Manipulation zurückzugewinnen ist.

Es ist selbstverständlich, dass die Bestimmung des SO_4^{2-}-Gehaltes von Aluminatlaugen für ein Betriebslaboratorium eine sehr wichtige Aufgabe ist, und weiter ist es notwendig, dass diese Bestimmungen betriebsmässig genau und schnell durchführbar sein sollen.

In den Betriebslaboratorien wird der SO_4^{2-}-Gehalt allgemein gravimetrisch, als $BaSO_4$ bestimmt [1].

Es ist allen Analytikern wohlbekannt, dass diese klassische Methode gar nicht einfach und nicht frei von Ungenauigkeiten ist. Wir beziehen uns hier auf die Feststellungen des berühmten ungarischen Analytikers, *L. Winkler*t [2], laut deren die gravimetrische Bestimmung des Sulfats auch bei strengst eingehaltener Vorschrift nur mit Anwendung von empirischen Umsetzungsfaktoren gute Werte liefert. Durch die vielen fremden Ionen (Al^{3+}, Na^+, Cl^-, PO_4^{3-}, VO_4^{3-}, CrO_4^{2-}) werden Adsorptions- bzw. Okklusionsfehler verursacht. Der $BaSO_4$-Niederschlag ist allgemein pulverig und lagsam filtrierbar. Deshalb dauert eine Bestimmung ungefähr zwei Stunden und diese Zeitdauer ist zu lang im Betrieb, wo die Schnelligkeit der Bestimmungen eine Vorbedingung

ist. Deshalb haben wir uns zum Ziele gesetzt, solche analytische Methoden auszuarbeiten, mit deren Anwendung die Bestimmung des Sulfatgehaltes in Aluminatlaugen schnell, mit betriebsmässiger Genauigkeit und mittels einfacher Einrichtung ausführbar ist.

Da die schnelle Durchführbarkeit der Bestimmungen eine Vorbedingung ist, wurden die massanalytischen Verfahren vor allem in Rücksicht genommen.

In der zu unserer Verfügung stehenden Fachliteratur wurden die unten benannten *titrimetrischen* Methoden gefunden und überprüft:

1. Kromatometrisches Verfahren[3].
2. Benzidin-Verfahren[4],
3. Fällungsanalyse in Anwesenheit von Na-rhodizonat als Indikator[5].
4. Fällungsanalyse mit Tetrahydroxichinon (THQ) als Indikator[6].
5. Titrierung mittels Bleinitratlösung[7].
6. Titrierung mittels K-palmitat- bzw. K-stearatlösungen[8].
7. Turbidimetrisches bzw. nephelometrisches Verfahren[9].
8. Elektrochemische Titrationsmethoden. Unter diesen Verfahren wurden die folgende Methoden studiert: potentiometrisches (elektrometrisches)[10], konduktometrisches[11], amperometrisches[12], Titrationsverfahren und ausserdem die Polarographie[13].
9. Ausser den oben genannten massanalytischen Methoden wurde das sogenannte *»sedimentometrische«* Verfahren überprüft, welches als eine schnelle, einfache und entsprechend genaue Methode sowohl in Laboratorien als auch in der Betriebspraxis oft verwendet wird[14].

Nach der Überprüfung und Auswertung der Literatur, weiterhin nach dem Bedenken der Möglichkeiten und der Forderungen wurden drei Methoden näher studiert und zur Schnellbestimmung des Sulfatgehaltes von Aluminatlaugen adaptiert. Diese sind:

1. Eine fällungsmassanalytische Methode unter Anwendung von Natriumrhodizonat als Indikator.
2. Eine amperometrische Titrierungsmethode mittels Bleinitratlösung.
3. Eine sedimentometrische Methode.

Unsere bezüglichen Versuche und die Ergebnisse werden unten beschrieben.

1. Fällungsmassanalytisches Verfahren unter Anwendung von Natriumrhodizonat als Indikator

Aus den Mitteilungen von *F. Henle*, weiterhin *R. Nietzki* und *Th. Benckiser* [5] wurde schon lange bekannt, dass Bariumsalzlösungen mit nicht zu verdünnten wässerigen Lösungen von rhodizonsaurem Natrium einen feinen flockigen karminrot gefärbten Niederschlag geben, der sich erst nach längerer Zeit absetzt und dadurch der Flüssigkeit eine intensiv rote Färbung verleiht. Die Farbe der entstandenen Verbindung wird laut zeitgemässen Feststellungen durch eine innere Komplexbildung hervorgerufen [15].

Im Zusammenhang mit den auf die *Fajans*'sche Adsorptionstitriermethode [16] bezogenen Untersuchungen von einem der Verfasser (*Z*) — mit Prof. *R. Strebinger* zusammen — wurde eine neue analytische Methode ausgearbeitet und veröffentlicht [5], welche zur massanalytischen Bestimmung des Sulfat-Ions unter Anwendung von Natriumrhodizonat als Indikator sowohl in neutraler als auch in schwach saurer Lösung geeignet ist.

Dieses Verfahren war das erste in der analytischen Chemie, womit das Barium mit Hilfe einer färbigen Ba-Verbindung *unmittelbar* massanalytisch bestimmt wurde. Als eine schnelle und einfache Methode hat sie ein grosses Interesse erweckt und viele, vor allem sowjetrussische Forscher haben sich damit beschäftigt. Unseres Wissens nach wurde diese Methode bisher in mehr als 40 Mitteilungen als ein zu verschiedenen technischen (Kesselwasser, Pyrit, Wasser, Erzen usw.) und biologischen (Blut, Harn, usw.) Bestimmungen gut geeignetes Verfahren beschrieben [5].

Die Bestimmung des Sulfat-Ions wird laut dieser Methode *indirekt* durchgeführt. Nach der originellen Mitteilung werden die löslichen Sulfate in neutraler, oder mässig saurer Lösung durch einen Überschuss von $BaCl_2$-Lösung bestimmter Konzentration niedergeschlagen und der Ba^{2+}-Überschuss wird mit einer eingestellter Alkali- oder Ammonsulfatlösung bei Anwesenheit von Na-rhodizonat als Indikator zurücktitriert. Die Indikatorlösung wird immer frisch hergestellt. Die Zugabe von einigen ml Alkohol erwies sich als vorteilhaft. Die Farbe schlägt in neutraler Lösung von karminrot in gelb um, in Gegenwart von Wasserstoffionen dagegen von karminrot in farblos. (Farblos ist die Rhodizonsäure, welche aus dem durch saure Lösung zerstörten Na-rhodizonat entsteht.)

In den sich mit dieser originellen Vorschrift beschäftigenden späteren Mitteilungen wurden mehrere Modifikationen — ohne Veränderung des Grundprinzips — empfohlen. Z. B. : die saure Lösung wird mit Na-azetat gepuffert ; es wird NH_4Cl-Lösung zugegeben ; anstatt des Äthylalkohols werden Azeton, Glyzerin, Isopropylalkohol zugesetzt ; anstatt der frisch hergestellten Indikatorlösung wird eine feste Dispersion mit Ammonchlorid (1 : 400) verwendet ; vor dem Umschlagspunkte werden ein paar Tropfen von einer 0,1 n. Silbernitratlösung zugegeben ; als Indikator wird eine Suspension von Ba-Rhodizonat angewendet, usw.

Unsere Versuche wurden in zwei Teilen durchgeführt : während der *Vorversuche* wurden die verschiedenen, bei unserer Aufgabe vorkommenden Möglichkeiten mit einer künstlich zusammengesetzter Lösung durchgeführt ; nach der Feststellung der geeigneten Arbeitsbedingungen wurden *Betriebslaugen* analysiert.

Vorversuche

Zu den Untersuchungen wurden folgende Lösungen verwendet:

a) Eine 0,5 n Lösung von Bariumchlorid, hergestellt durch Abwägen von p. a. Salz, Lösen in Wasser und Auffüllen in einem Messkolben. Der Titer wurde ausserdem gravimetrisch kontrolliert.

b) Eine 0,2 n Lösung von p. a. Natriumsulfat, hergestellt und kontrolliert wie oben.

c) Eine ungefähr 0,25%-ige wässerige Lösung von Na-rhodizonat für jede Versuchsreihe frisch bereitet.

Es ist bemerkenswert, dass 1 ml von 0,2 n Natriumsulfatlösung ungefähr 10 mg SO_4^{2-} enthält, d. h. ungefähr so viel wie eine sulfatreichere Betriebsaluminatlauge.

Bei den Bestimmungen wurden 5 ml von 0,2 n Natriumsulfatlösung in einem Titrierkolben mit 5 ml von 0,5 n Bariumchloridlösung versetzt, nach dem Schütteln wurden 2 ml Alkohol und 10 Tropfen einer Natriumhodizonatlösung zugefügt. Gleich nach dem Schütteln mit dem Indikator tritt intensive karminrote Färbung ein. Nun wurde es sogleich mit 0,2 n Natriumsulfatlösung unter kräftigem Schwänken bis zum Eintritt der Gelbfärbung titriert. Der Farbenumschlag ist in neutraler Lösung scharf zu beobachten.

Anstatt des Äthylakohols wurden — laut der Modifikationen — Glycerin, Aceton und Amylalkohol zugesetzt. Unter den Wirkungen dieser wurde kein wesentlicher Unterschied gefunden. Schärfer ist der Farbenumschlag, wenn die Bestimmungen nicht in wässeriger sondern in alkoholischer Lösung durchgeführt werden, diese Modifikation aber wäre für den Betrieb zu kostspielig. Anstatt der frisch bereiteten Indikatorlösung wurde die mit Ammonchlorid hergestellte Dispersion geprüft, das Ergebnis war unbefriedigend. Ebenso wenig wurde der Farbenumschlag, nach unseren Erfahrungen, durch die Zugabe von Silbernitratlösung verbessert. In neutraler Lösung liefern die Bestimmungen laut der Vorschrift der originellen Mitteilung einwandfreie Resultate.

Bei der Analyse der Aluminatlaugen ist es jedoch unbedingt notwendig in *saurer* Lösung zu arbeiten. In den Betriebslaugen sind PO_4^{3-}, F^-, VO_4^{3-}-Ionen neben dem SO_4^{2-}-Ion immer anwesend. Diese geben mit Ba^{2+}-Ionen in neutraler Lösung ebenfalls einen unlöslichen Niederschlag und deshalb würden sie von Anfang an störend wirken. Ebenso wäre auch die dunklere Farbe der Lauge in neutraler Lösung störend.

Das Ba-phosphat und Ba-vanadat lösen sich in saurer Lösung sehr leicht, das F^--Ion bildet mit Al^{3+}-Ion in saurer Lösung, zum Sieden erhitzt, eine Komplexverbindung, welche mit Ba^{2+}-Ionen keinen Niederschlag mehr gibt. Deshalb wurden Versuchsreihen durchgeführt um festzustellen, bei welchem Säuregrad der Farbenumschlag noch gut zu beobachten ist. Aus der angesäuerten Aluminatlauge scheidet sich zuerst der $Al(OH)_3$-Niederschlag aus, welcher sich um pH = 1 löst, d. h. die angesäuerte Aluminatlauge wird bei diesem Säuregrad wieder klar.

Es ist zu bemerken, dass wenigstens 0,06 g Ba-Überschuss in der Lösung anwesend sein muss (cca. 1 ml von der 0,5 n $BaCl_2$-Lösung), dies wird durch die intensive rote Farbe des Niederschlages gezeigt. Bei niedrigerem Ba-Überschuss wirkt der Indikator ungenau.

Aus den früheren Erfahrungen war es bekannt, dass der Farbenumschlag in saurer Lösung (von rot in weiss) nicht so scharf ist, wie in neutraler Lösung (von rot in gelb). Deshalb wurde bei den ersten Vorversuchen so gearbeitet, dass die Lösung nach dem Auflösen des $Al(OH)_3$-Niederschlages unter Verwendung von Phenolphtaleinpapier neutralisiert wird und dann wurde ein Tropfen konz. Salzsäure zugegeben. (Das Lösungsvolumen war ungefähr 40—50 ml). Die Lösung war also beinahe neutral. Da wurde $BaCl_2$-Lösung in Überschuss zugegeben, anschliessend die Titrierung wie oben beschrieben durchgeführt. Die Ergebnisse waren aber nicht befriedigend. Die rote Färbung wurde um den Umschlagspunkt schwächer, aber der Übergang in weisse Farbe war gar nicht gut definiert und beobachtbar.

Laut der Mitteilungen von *Roschal*[5] wird die rote Farbe des Ba-rhodizonats durch Chlorid-Ionen — entsprechend der Cl^--Konzentration — verstärkt. Dieser Feststellung gemäss wurde Ammonchlorid — in fester Form — immer in steigender Menge zu der Probelösung zugegeben. Es wurde festgestellt, dass durch die Zugabe des Ammonchlorids einerseits die rote Farbe des Ba-rhodizonates intensiver, andererseits der Farbenumschlag schärfer wird. Die auf die Schärfe des Farbenumschlages bezüglichen Angaben sind in der Tabelle I zusammengestellt.

TABELLE I

pH der Lösung	NH_4Cl, g in 25 ml Lösung		
	0,0	1,0	4,0
3,0	gut	gut	gut
2,0	mittelmässig	gut	gut
1,0	schlecht	schlecht	gut
0,5	schlecht	schlescht	gut
0,0	schlecht	schlecht	gut

Wie aus den Daten ersichtlich, ist die Zugabe einer ziemlich grossen Menge von Ammonchlorid sowohl in schwacher als auch in stärker saurer Lösung vorteilhaft.

Laut einer Mitteilung liefert die Anwendung einer Bariumhodizonatsuspension als Indikator gute Werte. Deshalb wurde die Indikatorlösung (Natriumrhodizonat) nach der Bildung des $BaSO_4$-Niederschlages tropfenweise unter ständigem Schütteln zugesetzt. Damit begünstigte man die Adsorption des Bariumrhodizonates an dem $BaSO_4$-Niederschlage. Der Farbenumschlag wurde in diesem Falle tatsächlich schärfer.

Es wurde zuletzt festgestellt, dass mindestens 1 ml anstatt 10 Tropfen (ungefähr dreifache Menge) der Indikatorlösung angewendet werden soll.

Nachdem die Verfasser die Empfindlichkeit des Indikators mit den oben genannten »Kunstgriffen« erhöhten, wurden die Konzentration der SO_4^{2-}-und Ba^{2+}-Ionen variierend systematische Versuchsreihen in saurer Lösung von pH = 1 durchgeführt. Die bezüglichen Resultate sind in der Tabelle II zusammengestellt.

TABELLE II

0,2 nNa_2SO_4 ml	0,5 $nBa\,Cl_2$ ml	Verbrauchte Menge von 0,2 nNa_2SO_4	
		Berechnet ml	Gefunden ml
2,0	2,0	3,00	2,95
3,0	3,0	4,50	4,50
4,0	4,0	6,00	5,98
5,0	5,0	7,50	7,47
6,0	6,0	9,00	8,95

Wie aus den Daten ersichtlich ist, liefern die Bestimmungen in saurer Lösung von pH = 1 gute Werte.

Analyse der Betriebsaluminatlaugen

Während unserer Untersuchungen wurden 2 Betriebslaugen analysiert. Der SO_4^{2-}-Gehalt dieser Laugen wurde zuerst gravimetrisch bestimmt, die Grösse des Sulfatgehaltes war bei beiden Laugen annähernd gleich, u. zw.

Lauge A 11,74 g/l
Lauge B 11,25 g/l

Die massanalytischen Bestimmungen wurden folgenderweise durchgeführt : 5 ml Betriebslauge wurden auf 10 ml verdünnt, dann wurde konz. Salzsäure unter Erwärmung so lange zugesetzt, bis der entstandene $Al(OH)_3$ sich wieder gelöst hat. Nun gab man 4 g von festem NH_4Cl zu und die Lösung wurde zum Sieden erhitzt. Danach setzte man 5 ml 0,5 n $BaCl_2$-Lösung zu und die Lösung wurde nach kräftigem Schütteln abgekühlt. Da gab man 3 ml Alkohol, dann 1 ml Indikatorlösung unter ständigem Schütteln zu. Als die rote Färbung intensiv war, wurde mit 0,2 n Na_2SO_4-Lösung langsam, unter kräftigem Schwänken bis zum Eintritt der Farbenveränderung titriert. Der Farbenumschlag war von rot in weiss. Die weisse Farbe darf laut des ursprünglichen Farbentones der Aluminatlauge auch ein wenig gelblich sein.

Wir möchten dabei bemerken, dass das Anfangsvolumen der zu titrierenden Flüssigkeit 25 ml möglichst nicht übersteigen soll. Die Zeitdauer einer Bestimmung ungefähr 10 Minuten gegenüber der zweistündigen Zeitdauer der gravimetrischen Methode.

Bei Einwaage von 5 ml Lauge werden die Ergebnisse mittels der folgenden Gleichung berechnet (die Analysendaten sind in der Tabelle III zusammengestellt) :

$$SO_4 \text{ g/l} = (0{,}5 \text{ n } BaCl_2 \text{ ml} \cdot 2{,}5) - 0{,}2 \text{ n } NaSO_4 \text{ ml.} \cdot 0{,}0096066 \cdot 200$$

TABELLE III

Lauge	Verbrauchte 0,2 nNa_2SO_4 ml	SO_4 g/l		
		Ber.	Gef.	Diff.
A	6,40	11,74	11,71	− 0,03
A	6,40	11,74	11,71	− 0,03
A	6,45	11,74	11,61	− 0,13
B	6,60	11,25	11,23	− 0,02
B	6,50	11,25	11,52	+ 0,27
B	6,55	11,25	11,42	+ 0,17

Wie aus den Daten ersichtlich ist, gibt das oben beschriebene Verfahren gleiche Resultate, wie die klassische gravimetrische Methode. Genauigkeit ungefähr +1,0%.

Es sei noch bemerkt, dass das obige Verfahren auch zu mikroanalytischen Bestimmungen gut verwendbar ist, doch wird es empfohlen, dass die Menge des zu bestimmenden SO_4^{2-}-Gehaltes zwischen 25—50 mg sein soll. Allgemein enthalten die in der Vorschrift erwähnten 5 ml Betriebsaluminatlaugen ungefähr diese Menge. Bei den Laugen von niedrigeren SO_4^{2-}-Gehalt kann auch eine grössere Menge Lauge eingewogen werden, das Anfangsvolumen der Flüssigkeit darf aber auch in diesem Falle 25—30 ml nicht übersteigen.

Die Indikatorlösung wird immer *frisch* bereitet. Praktisch wird eine Messerspitze Indikator in 5 ml Wasser gelöst.

Die Bestimmungen werden bei Zimmertemperatur durchgeführt! In einer warmen Lösung ist der Indikator inaktiv.

2. Amperometrische Titrierung mittels Bleinitratlösung

Das Wesen der amperometrischen Titrierung ist das folgende: der Endpunkt der Bestimmungen wird in einer Elektrolytlösung durch die Veränderung der Intensität des Diffusionsgrenzstromes beobachtet [17]. Der Zusammenhang zwischen der Intensität des Diffusionsstromes und der Konzentration des auf der Elektrode (Kathode) abgeschiedenen Ions ist aus den Arbeiten von *Ilkovitč* bekannt [18]. Laut dieser Mitteilung ist die Stromintensität — bei den unten beschriebenen Vorbedingungen —, ausserdem bei ständiger Temperatur, mit der Konzentration des betreffenden Ions proportional. Die Vorbedingungen sind die folgenden:

1. Die Bestimmungen sollen unter Anwendung einer *sehr gut definierten Kathode* durchgeführt werden. Zu diesem Zweck ist die Quecksilbertropfkathode sehr geeignet, die sich im wesentlichen immer erneuert und während der Bestimmung unverändert bleibt.

2. Es soll darauf geachtet werden, dass die Ionen in die Umgebung der Kathode ausschliesslich *durch Diffusion* gelangen können, d. h. der Überführungseffekt wird praktisch ausgeschaltet. Dies wird erreicht, wenn eine solche Elektrolytlösung in grossem Überschuss zu der zu untersuchenden Lösung zugegeben wird, welche ein viel schwerer reduzierbares Kation enthält als die zu untersuchende Elektrolytlösung. Zu diesem Zweck ist eine gesättigte Lösung eines Alkalisalzes sehr geeignet.

Anstatt einer Quecksilber-Tropfelektrode kann eine rotierende Mikroelektrode aus Pt verwendet werden [17]. In diesem Fall ist es notwendig eine Gegenelektrode von grosser Oberfläche zu gebrauchen (z. B. eine Kalomelelektrode mit gesättigter KCl-Lösung) und auf die Elektroden so grosse Strom-

spannung zu geben, dass ein Diffusionsstrom entweder durch das zu untersuchende Ion, oder durch das betreffende der Massflüssigkeit hervorgerufen wird. In diesem Falle kann der Umschlagpunkt durch ein in den Stromkreis eingeschalteten, empfindlichen Galvanometer (Mikroampermeter) beobachtet bzw. gemessen werden.

Ein grosser Vorteil der Anwendung der Pt-Mikroelektrode ist, dass die komplizierte Tropfkathode vermieden und weiters, die Diffusion durch die Drehung der Kathode selbst gefördert wird.

Der Zusammenhang zwischen dem Volumen der Massflüssigkeit und der Intensität des Diffusionsstromes kann auch graphisch dargestellt werden. Im Falle, wenn der Diffusionsstrom durch das Ion der Massflüssigkeit hervorgerufen wird, bekommt man die auf der Abbildung 1 dargestellte Kurve.

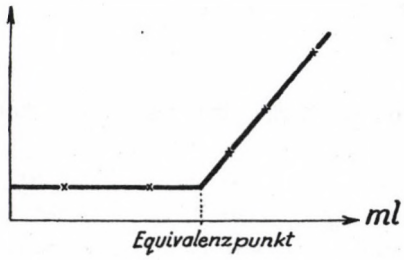


Abb. 1.

Das ist der Fall, wenn Sulfationen durch eine Bleisalzlösung bestimmt werden. So lange die Sulfationen in Überschuss sind, wird sich ein $PbSO_4$-Niederschlag (in alkoholischer Lösung) ausscheiden. Nach der Erreichung des Equivalenzpunktes wird ein Diffusionsstrom durch die Bleiionen hervorgerufen, welche Erscheinung mittels des Galvanometers gezeigt wird.

Es ist bemerkenswert, dass auch die Ba^{2+}-Ionen zur amperometrischen Bestimmung der Sulfationen in neutraler Lösung geeignet sind, in saurer Lösung aber ist diese Bestimmung wegen der störenden früheren Entladung des Hydroniumions nicht durchführbar.

Die amperometrische Titrierung des Sulfations mittels einer Bleinitratlösung wird von vielen Forschern, vor allem von sowjetrussischen Fachleuten studiert. Laut der bisherigen Mitteilungen jedoch führt man das Titrieren mittels Tropfelektrode durch. Mit dieser Einrichtung haben *K. A. Wasiljew* und *S. Ja. Getschowa* [12] auch Aluminatlaugen titriert. Wie sie schreiben, wird Salpetersäure (sp. G. 1,4) zu der Aluminatlauge so lange zugesetzt, bis der ausgeschiedene $Al(OH)_3$-Niederschlag sich wieder gelöst hat. Dann gibt man so viel Alkohol zu, dass die Lösung bezüglich dem Alkohol 30—40%ig wird und nachdem titriert man mit 0,1 n Bleinitratlösung. Die Elektroden waren: eine Queck-

silbertropfkathode und eine Kalomelanode mit gesättigter KCl-Lösung. Stromspannung war: 1,2 V.

Bei unseren Untersuchungen haben wir Versuchsreihen durchgeführt um festzustellen, ob die rotierende Pt-Mikroelektrode anstatt der Tropfkathode überhaupt anwendbar ist und im bejahenden Falle, bei welchen Bedingungen.

Vorversuche

Die zur Analyse benützte Einrichtung wurde aus dem bei den elektrogravimetrischen Bestimmungen angewandten drehenden Schnellapparat umgestaltet. Die rotierende Pt-Anode dieses Apparates überzog man mit Paraffin und am unteren Ende wurde das Paraffin 3—4 mm lang entfernt. Die ungeformte Elektrode diente als eine gut anwendbare Mikrokathode. Als Anode wurde eine Kalomelelektrode mit gesättigter KCl-Lösung benützt. Das Messapparat war ein sehr empfindlicher Mikroamperemesser. Das Schaltungssystem der Einrichtung ist auf Abb. 2 ersichtlich.

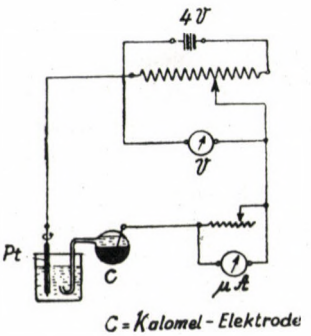


Abb. 2.

Zu den Bestimmungen wurden die folgenden Lösungen angewendet:

1. Eine 0,2 n Lösung von p. a. Na_2SO_4 (siehe früher).

2. Eine 0,1 n Lösung von $Pb(NO_3)_2$, hergestellt durch Lösen von p. a. Salz. Der Titer wurde gravimetrisch kontrolliert.

3. Eine gesättigte Lösung von $NaNO_4$, benützt als ein indifferentes Elektrolyt.

In der Lösung wurde die variierte Menge mittels der gesättigten $NaNO_3$-Lösung auf die Normalität 0,001—0,01 eingestellt. Da gab man zuerst 1 ml konz. Salpetersäure, dann 10—15 ml Alkohol zu. Nach dem Schütteln liess man die 0,1 n Bleinitratlösung — immer nur 0,5 ml — aus einer Bürette so lange zufliessen, bis der Mikroamperemesser einen Ausschlag zeigte. — Auch nach der Erreichung des Equivalenzpunktes wurden Beobachtungen gemacht. Durch 2—3 Abmessungen vor und nach dem Equivalenzpunkte wurde die graphische Darstellung und dadurch die genaue Bestimmung des Equivalenzpunktes ermöglicht.

Bezüglich der Stromspannung wurde festgestellt, dass statt der bei der Tropfkathode angewendeten Spannung von 1,2 V schon die von 0,8 V für die Entladung der Pb^{2+}-Ionen genügend ist. Diese Beobachtung stimmt mit der Mitteilung von *V. F. Toropova* und Mitarbeiter überein [12]. Die Ergebnisse der Vorversuche sind in der Tabelle IV zusammengestellt.

TABELLE IV

0,2 n Na_2SO_4 ml	Verbrauchte 0,1 n $Ph(NO_3)_2$ ml		
	Ber. ml	Gef. ml	Diff. ml
0,5	1,0	0,93	− 0,07
1,0	2,0	1,92	− 0,08
1,5	3,0	3,10	+ 0,10
2,0	4,0	4,00	± 0,00
2,5	5,0	5,03	+ 0,03
3,0	6,0	5,85	− 0,15

Es sei bemerkt, dass die Bestimmungen — die Betriebsmöglichkeiten vor Augen haltend — in Luft durchgeführt wurden, obwohl die Methode mit rotierender Pt-Elektrode auf Sauerstoff empfindlich ist. Durch unsere Versuche wurde es bestätigt, dass eine betriebsmässige Genauigkeit auch ohne Anwendung einer neutralen Gasatmosphäre erreichbar ist.

Analyse der Betriebslaugen

Die Bestimmungen wurden folgenderweise durchgeführt :

Zu 2,0 ml Aluminatlauge wurde so viel konz. Salpetersäure (sp. G. 1,4) unter Erwärmung zugegeben, bis der ausgeschiedene $Al(OH)_3$-Niederschlag sich eben gelöst hat. Die Lösung wurde auf 20 ml verdünnt, man gab 15 ml Alkohol zu, und liess 0,1 n Bleinitratlösung — laut der oben beschriebenen Methode — so lange zufliessen, bis der Messapparat einen Ausschlag zeigte. Die Spannung war 0,8 V. Bei Einwaage von 2 ml Aluminatlauge werden die Analysenergebnisse laut der folgenden Gleichung berechnet :

$$SO_4 \text{ g/l} = 0{,}1 \text{ n } Ph(NO_3)_2 \text{ ml} \cdot 0{,}0048033 \cdot 500$$

Die schon früher erwähnten Aluminatlaugen (A und B) wurden analysiert, die Angaben sind in der Tabelle V zusammengestellt.

TABELLE V

Lauge	Verbrauchte 0,2 n $Ph(NO_3)_2$ ml	SO_4 g/l		
		Ber.	Gef.	Diff.
A	6,10	11,74	11,71	− 0,03
A	6,15	11,74	11,82	+ 0,08
A	6,00	11,74	11,52	− 0,22
A	5,92	11,74	11,37	− 0,37
B	5,80	11,25	11,14	− 0,11
B	5,90	11,25	11,33	+ 0,08
B	6,00	11,25	11,52	+ 0,27

Wie die Daten zeigen, gibt das Verfahren ein wenig abweichendere Resultate als die Natriumrhodizonat-Methode. Genauigkeit : ungefähr $\pm$ 2%. Zeitdauer : cca. 10 Minuten.

3. Sedimentometrisches Verfahren

Das Verfahren beruht auf dem Prinzip, dass das Volumen eines in einer Lösung mit dem zu bestimmenden Bestandteile (z. B. SO_4) unter gleichen Umständen gebildeten Niederschlages (z. B. $BaSO_4$) mit der Konzentration des zu bestimmenden Bestandteils proportional ist [14].

So kann das Volumen des Niederschlages als Massstab für die Konzentration dienen.

Praktisch wird so gearbeitet, dass wohl definierte Niederschläge aus Lösungen, die im allgemeinen von gleicher Zusammensetzung sind (wie z. B. die Aluminatlaugen innerhalb der Laugentypen), unter gleichen Umständen abgeschieden und *zentrifugiert* werden, u. zw. in solcher Weise, dass der Rauminhalt der Niederschläge mittels entsprechender Hilfsmittel (z. B. eingeteilte Zentrifugenrohre, usw.) messbar ist.

Die Untersuchungen wurden auch hier in zwei Teilen durchgeführt.

Vorversuche

Die Bestimmungen wurden mit künstlich zusammengestellten Aluminatlaugen (Modell-Laugen) durchgeführt, die ohne die betrieblichen Verunreinigungen bloss Na_2O, Al_2O_3 und SO_4 (das letztere in variierter Menge) enthielten. Mittels dieser Kunstlaugen wurde die Brauchbarkeit des Prinzips der Methode ausprobiert.

Es wurde bestätigt, dass das s. g. »Proteinrohr« anstatt des allgemein benützten konischen Zentrifugenrohres vorteilhaft anzuwenden ist (Abb. 3).

Die untere Verlängerung des Rohres ist entweder von 0,1 ccm Rauminhalt eingeteilt in 20 Teile oder von 0,5 ccm Rauminhalt eingeteilt in 25 Teile. Jedenfalls soll dae Volumen der einzuwiegenden Aluminatlauge durch Vorversuche so festgestellt werden, dass der entstandene und zentrifugierte Niederschlag im eingeteilten Rohrteile messbar sei. Dieses Volumen ist unseren Erfahrungen nach bei den Aluminatlaugen im allgemeinen 2 ml.

Das Zentrifugieren wird entweder durch einen, mit der Hand gedrehten Apparat, oder — viel bequemer und genauer — mit einer elektrisch getriebenen Zentrifuge durchgeführt. Ein grosser Vorteil der Methode ist, dass die Bestimmungen mit *einer* Manipulation, zu gleicher Zeit mit 2—6 Rohren, *parallel* auszuführen sind. Ausserdem geht der ganze Verlauf der Analyse *in demselben Gefässe* vor und damit kann ein Materialverlust vermieden werden.

Der Zusammenhang zwischen dem Volumen (bzw. der Höhe) des Niederschlages und dem Sulfatgehalt kann mittels eines Graphikons dargestellt werden.

Der Sulfatgehalt unserer Kunstlaugen bei gleicher Viskosität war verschieden (4,22, 8,81, 13,40 g/l). Der SO_4^{2-}-Gehalt wurde gravimetrisch bestimmt. Diese Daten (g/l) wurden auf der *horizontalen* Achse eines Koordinatensystems dargestellt. Die entsprechenden Gegenwerte waren die Grösse der Volumina bzw. die im Zentrifugenrohre abgemessene Höhen der zentrifugierten Niederschläge. Letztere Daten wurden auf der *Ordinatenachse* dargestellt.

Zur Bestimmung der Volumen- bzw. Höhenangaben wurden je 2 ml derselben Aluminatlauge in jedem Rohre (wir haben zugleich mit 2—4 Rohren gearbeitet) analysiert und die entstandenen $BaSO_4$-Niederschläge zentrifugiert (die Analysenvorschrift siehe später). Die Höhen der Niederschläge wurden abgemessen. Diese Manipulation wurde mit einer Lauge von demselben Sulfatgehalt 10mal wiederholt. So haben wir 40 Angaben erhalten, von denen wir ein Mittel-

Abb. 3.

wert berechnet haben. Diese Versuchsreihe wurde mit jeder eine verschiedene SO_4^{2-}-Menge enthaltenden Aluminatlauge durchgeführt. Die gewonnenen Mittelwerte (die s. g. Volummasszahlen) gaben die Ordinatendaten. Durch die graphische Darstellung der gravimetrisch bestimmten SO_4^{2-}-Gehalte und der entsprechenden Volummasszahlen haben wir für unsere Kunstlauge das auf Abb. 4 gezeichnete Diagramm erhalten. Das Verhältnis zwischen obigen Daten ist linear (Abb. 4).

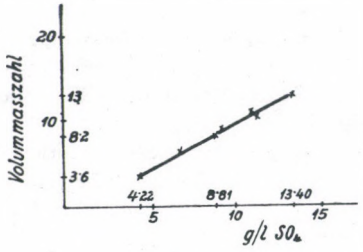


Abb. 4.

Als der SO_4^{2-}-Gehalt der Kunstlauge durch die Zugabe von verschiedenen Mengen einer Na_2SO_4-Lösung von bekanntem Titer variiert wurde, lieferte die mit der Hilfe des obigen Graphikons berechnete sedimentometrische Analyse gute Werte.

Analyse der Betriebslaugen

Laut der systematischen Vorversuche werden Betriebsaluminatlaugen sedimentometrisch folgenderweise analysiert.

1. Der Sulfatgehalt der Betriebslaugen wird bei jeder Laugenart (Laugentyp) getrennt bestimmt (z. B. für Dorrlauge, Ausführlauge, usw.). Zuerst wird der SO_4^{2-}-Gehalt gravimetrisch, dann die entsprechenden Volummasszahlen auf die beschriebene Weise sedimentometrisch bestimmt. Aus den graphisch

dargestellten Daten bekommen wir ein für die Lauge charakteristisches Graphikon, eigentlich eine Eichkurve.

Wenn der SO_4^{2-} Gehalt der Lauge immer beinahe gleich ist, können die verschiedenen, für die Darstellung der Eichkurve notwendigen variierten SO_4^{2-}-Mengen auch durch die Verdünnung der Lauge gewonnen werden. Die Endresultate werden aber in diesem Falle weniger genau, da die Menge der adsorbierten fremden Ionen bei der Sedimentation des $BaSO_4$-Niederschlages nicht ganz zu vernachlässigen ist.

Die Eichkurve soll bei jeder Laugenart (bzw. Laugentyp) getrennt dargestellt werden. Diese Manipulation verlangt Übung und Zeit, sie ist aber eine solche notwendige Vorarbeit, wie z. B. die Darstellung einer Eichkurve bei den kolorimetrischen (photometrischen) Bestimmungen.

2. Im Besitz der Graphikone wird die Analyse einer Betriebsaluminatlauge folgenderweise durchgeführt.

In das Zentrifugenrohr werden zuerst 2,5 ml konz. HCl, dann tropfenweise 2 ml Aluminatlauge hineinpipettiert. Die Pipette spült man mit 2 ml Wasser nach. Die Lösung wird mit einem Draht gut gerührt. Die Erwärmung ist überflüssig, weil die während der exotermen Reaktion entstandene Wärme (etwa 48° C°) zum Lösen des ausgeschiedenen $Al(OH)_3$-Niederschlages genügend ist. Nun werden 0,5 ml $BaCl_2$-Lösung zugefügt und der entstandene $BaSO_4$-Niederschlag 5 Minuten lang zentrifugiert. Umdrehungszahl : ungefähr 2000/Min. Es ist enpfehlungswert zugleich mit 2—6 Rohren zu arbeiten. Nach dem Zentrifugieren wird die Höhe der Niederschläge abgemessen, aus den Daten ein Mittelwert berechnet und dementsprechend der SO_4^{2-}-Gehalt auf dem Graphikon des entsprechenden Laugentyps ausgesucht. Die gravimetrisch bestimmten Sulfatgehalte der untersuchten Laugen (Lauge B und C) waren die folgenden :

Lauge B 11,25 g/l
Lauge C 10,40 g/l

Die Analysendaten der sedimentometrischen Bestimmungen sind in der Tabelle VI zusammengestellt.

TABELLE VI

Lauge	Mittelwert		
	mit 4 Rohren	mit 3 Rohren	mit 2 Rohren
B	11,30	11,20	11,15
C	10,35	10,50	10.30

Wie die Angaben zeigen, ist diese Methode ungefähr so genau wie die früher beschriebenen 2 Verfahren und sie ist als eine Kontrollmethode in Betriebslaboratorien gut anzuwenden. Genauigkeit ungefähr $\pm$ 1%. Zeitdauer : unge-

fähr 20 Minuten, während dieser Zeitdauer können aber zugleich drei parallele Bestimmungen durchgeführt werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Nach der Auswertung der Literatur wurden die folgenden 3 Schnellverfahren zur Bestimmung des Sulfatgehaltes in Betriebsaluminatlaugen ausgearbeitet:

1. Eine indirekte massanalytische Methode ausgeführt durch Niederschlagen des SO_4'' Gehaltes mit überschüssiger $BaCl_2''$-Lösung, und durch Zurücktitrieren des Ba-Überschusses mittels eingestellter Alkali- oder Ammonsulfatlösung in Anwesenheit von Na-Rhodizonat als Indikator.

2. Eine amperometrische Titriermethode ausgeführt durch Titrieren mit einer eingestellten $Pb(NO_3)_2$-Lösung unter Anwendung von rotierender Pt-Mikroelektrode.

3. Ein sedimentometrisches Verfahren ausgeführt durch Abmessung des Volumens (bzw. der Höhe) von abgeschiedenen und zentrifugierten $BaSO_4$-Niederschlägen.

Die Zeitdauer der Bestimmungen bei jeder Methode ist viel kürzer (10—20 Minuten) als bei dem allgemein benützten gravimetrischen Verfahren.

Das Reagensbedürfnis ist bei jeder Methode umbedeutend. Der Bedarf an notwendigen Apparaten übersteigt nicht die Möglichkeiten eines gut eingerichteten Betriebslaboratoriums.

Die Genauigkeit ist bei jeder Methode — vom Betriebsstandpunkte — befriedigend.

LITERATUR

1. *W. D. Treadwell:* Anal. Chemie II. 397 (1949).
2. *L. Winkler:* Ausgewählte Untersuchungsverfahren (1931), Stuttgart.
3. *Andrew:* Am. Chem. Journ. **2**, 567 (1902).
D. Kőszegi: Z. f. anal. chem. **77**, 203 (1929).
P. *N. Pawlow:* Укр. хим. журн. (Ukr. Z. Chem.) **2**, 353 (1926).
Karyakin und *Murasova:* Зав. Лаб. (Fabrikslab.) **12**, 284 (1946).
4. *F. Raschig:* Z. ang. Ch. **617**, 818 (1903).
J. Shunichi: Tok. Jap. expl. Med. **7**, 119 (1926).
B. G. Zapromotow: Bull. Univ. Asie Centr. **24**, 91 (1927); **25**, 40 (1928).
L. J. Hallett und *J. W. Kuipers:* Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **12**, 360 (1940).
5. *T. Henle:* Ber. **18**, 1839 (1885).
R. Nietzki und *Th. Benckieser:* Pharm. Journ. **19**, 173 (1904).
L. Zombory: Magy. Chem. Foly. **35**, 26 (1929).
R. Strebinger und *L. Zombory:* Z. f. anal. Chem. **79**, 1 (1928).
M. L. Tschepeleweski und *S. J. Posdnjakow:* ж. прикл. хим (Z. angew. Chem.) **8**, 42 (1931).
J. M. Kolthoff: Die Massanalyse, 1931.
M. S. Raeder: Kong. Norske. Vid. **5**, 31 (1933).
M. N. Maruskin: Ж. прикл. хим (Z. angew. Chem.) **6**, 951 (1933).
E. Ollaard: Biochem. Z. **274**, 181 (1934).
D. T. Gibbson und *T. H. Caulfield:* Analyst **60**, 522 (1935).
W. C. Schroeder: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **5**, 403 (1933).
J. C. Giblin: Analyst **58**, 752 (1933).
R. B. Roschal: Anilin Farb. Ind. **4**, 37 (1934).
L. Zombory: Magy. Chem. Foly. **41**, (1935).
A. Mutschin und *R. Pollak:* Z. f. Anal. Chem. **108**, 8 und 309 (1937).
Müller R.: Vom Wasser, **12**, 290 (1937).
E. Seyb: Vom Wasser, **12**, 307 (1937).
E. Abrahamczik und *F. Blömel:* Mikrochim. Acta **1**, 354 (1937).
L. Zombory: Z. f. anal. Chem. **110**, 278 (1937).
G. G. Manov und *P. L. Kirk:* Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **9**, 198 (1937).
P. E. Chu und *F. E. Hance:* Hawaiian Plant. Rec. **43**, 137 (1939).
J. Grant: Chem. Prod. **2**, 43 (1939).
R. G. Hoon: Punjab Irr. Rev. Inst. **173**, (1939).
H. L. Brunjes und *M. I. Manning:* Ind. Eng. Chem. anal. Ed. **12**, 718 (1940).

C. C. Miller: J. Chem. Soc. **1940**, 401.
G. V. Zawarow: Зав. Лаб (Fabrikslab.) **8**, 993 (1939).
Bo. Norberg: Acta Med. Scand. **104′** 21 (1940).
M. E. Schub und *Cs. L. Kaganova:* Журн. Фарм. (Pharm.) **11—12**, 17 (1941).
J. J. Michelson: Зав. Лаб. (Fabrikslab.) **10**, 316 (1941).
M. Konarew. Hidrochem. Met. **12**, 87 (1941).
V. F. Toropowa: Хим. реф. ж. (Ref. Z. f. Chemie) **4**, 48 (1941).
H. Tarján: Magy. Kém. Lapja (1943).
S. S. Tomkins: Ind. Eng. Chem. **14**, 141 (1942).
F. Feigl und *H. A. Schutter:* Ind. Eng. Chem. anal. Ed. **14**, 840 (1952).
F. Feigl und *N. Braile:* **32**, 52 (1943).
Ch. Aberling: R. an. quim. y farm. **24**, 4 (1945).
C. L. Ogg, C. O. Willits und *F. J. Cooper:* Anal. Chem. **20**, 83 (1948).
J. F. Alicino: Anal. Chem. **20**, 85 (1948). — I. F. Alicino Chem. **20**, 85 (1948).
M. L. Thompson: Metallurgia **39**, 46 (1948).
G. Charlot und *D. Bezier:* Méthodes modernes d'analyse quantitative 588 **(1949)**.
Nagao Ikeola: J. Chem. Soc. Japan **70**, 329 (1949).
G. Hidehiro und *M. Kinichi:* J. Jap. Inst. Met. **14**, 73 (1950).
R. N. Walter: Anal. Chem. **22**, 1332 (1950).
D. F. Waterhouse: Nature **176**, 358 (1951).
H. Mestayer: Eau. **38**, 81 (1951).
J. Tomitaro: J. Chem. Soc. Japan **52**, 988 (1951).
6. *W. C. Schroeder:* Ind. Eng. Chem. anal. Ed. **5**, 403 (1933).
D. T. Gibson und *T. H. Caulfield:* Analyst **60**, 552 (1935).
G. A. Amt: Austr. Chem. Inst. J. et Proc. **2**, 10 (1935).
H. W. Windsor: Ind. Eng. Chem. anal. Ed. **9**, 453 (1937).
Ch. W. Wilson und *Z. A. Kemper:* Ind. Eng. Chem. anal. Ed. **10**, 418 (1938).
W. A. Peabody und *R. S. Fischer:* Ind. Eng. Chem. anal. Ed. **10**, 651 (1938).
R. T. Sheen und *H. L. Kahler:* Ind. Eng. Chem. anal. Ed. **10**, 206 (1938).
H. L. Brunjes und *M. J. Manning:* Ind. Eng. Chem. anal. Ed. **12**, 718 (1940).
J. F. Machoney und *J. A. Michel:* Ind. Eng. Chem. anal. Ed. **14**, 97 (1942).
G. Charlot und *D. Bezier:* Méthodes modernes d'analyse quantitative 588 **(1949)**.
7. *Z. Mindalev:* Z. anal. Chem. **75**, 392 (1928).
P. Grigorev und *S. Korol:* Ж. прикл. хим. (Z. angew. Chem. **7**, 1004 (1930)).
R. Leclerc: Mem. serv. chim. etat: **32**, 15 (1945).
8. *H. Atkinson:* Analyst **50**, 590 (1925).
A. Bahrdt: Z. f. anal. Chem. **70**, 109 (1927).
9. *R. L. Lorger:* Biochem. Z. **163**, 476 (1925.)
Treon und *Crutchfield:* Ind. Eng. Chem. anal. Ed. **14**, 119 (1942).
W. Wolmer jund *F. Fröchlich:* Z. f. Anal. Chem. **126**, 401 (1944).
10. *B. E. Christensen, H. Wyomore* und *W. H. Cheldelin:* Ind. Eng. Chem. anal. Ed. **10**, 413 (1948).
N. J. Worobew: зав. лаб. (Fabrikslab.) **12**, 375 (1946).
O. Carpena Artés: Ann. Univ. Murcia **288**, (1948—49).
S. G. Zelikman, S. P. Makarowa und *A. B. Pakschwer:* Зав. Лаб. (Fabrikslab.) **16**, 1053 (1950).
K. Tagaki, I. Shimizu und *S. Nishino J.:* Elektr. Soc. Japan **18**, 123 (1950).
R. Duval: Compt. rend. **205**, 1237 (1937).
11. *G. M. Vainstein:* Зав. Лаб. (Fabrikslab.) **7**, 778 (1938).
A. K. Kalbe: Хим. реф. ж. (Ref. Z. f. Chemie) **4**, 60 (1941).
A. J. Rübnikowa und *L. N. Balxanowa:* Зав. Лаб. (Fabrikslab.) **11**, 160 (1945).
L. J. Anderson und *R. R. Revelle:* Anal. Chem. **19**, 264 (1947).
Qu. P. Peniston, V. F. Felizetta und *L. L. McCarthy:* **19** 332 (1947
E. A. Quevedo: Rev. obreas. sanit. nacion **14**, 99 (1950).
R. B. Fischer und *Wei Kuan Chan:* Anal. Chim. Acta **5**, 102 (1951).
12. *Ja. P. Hokhstein:* Зав. Лаб. (Fabrikslab.) **5**, 144 (1936).
G. A. Butenko und *V. M. Pindas:* Зав. Лаб. (Fabrikslab.) **9**, 634 (1940).
V. L. Balaja, N. J. Putschenkina und *J. A. Korschimov:* Зав. Лаб. (Fabrikslab.) **11**, 644 (1945).
J. S. Syalikov: Ж. анал. хим. (Z. anal. Ch.) **1**, 147 (1946).
V. F. Topopowa, E. A. Zimkin und *A. A. Popel:* Зав. Лаб. (Fabrikslab.) **15**.404 (1949).
N. G. Chovnykh—N. N. Kuzmin—A. N. Galkina und *B. J. Starik:* Зав. Лаб. (Fabrikslab.) **15**, 517 (1949).

K. A. Wasiljew und *S. Ja. Getschowa:* Зав. Лаб. (Fabrikslab.) **15**, 1414 (1949).
H. J. Laitinen und *L. W. Burdett:* Anal. Chem. **2**, 1265 (1951).
13. *W. C. Davies:* Ind. Chem. **19**, 167 (1943).
A. Di Horton und *P. T. Thompson:* Anal. Chem. **23**, 1759 (1951).
14. *O. Arthenius* und *H. Riehm:* Med. Vet. Nobelint, **6**, 69 (1926).
R. T. Le Guyon: Bull Soc. Chim. **41**, 1387 (1927).
R. T. Guyon: Ann. chim. **10**, 50 (1928).
C. Riebling: Z. Phys. Chem. **251**, 41 (1928).
Girman und *Tsch. Csivina:* Сборник Всесоюз. Наук.-Исслед Инст. жиров. **127** (1930.)
R. Vladosco: Compt. rend. **211**, (1940).
Pfanhauser: Galvanotechnik **7**, VIII. (1941).
H. A. J. Pieters: Chem. Weekbl. **39**, 20 (1942).
H. Chromse: Mikr. Chim. Acta **36**, 1026 (1951).
15. *F. Welcher:* Organic anal. reagents 1949. New York.
16. *K. Fayans* und *O. Hassel:* Z. f. Elektrochem. **29**, 495 (1923).
17. *T. Erdey-Gruz* und *J. Proszt:* Fizikai kémiai praktikum. Budapest, 1951.
18. *Ilkovič:* Coll. of Czechoslov. Chem. Comm. **6**, 498 (1943).

БЫСТРОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СУЛЬФАТА В АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРАХ

Л. Зомбори, А. Виг-Шомодьи и Т. Пинтер

(Исследовательский Институт металло промышленности, Будапешт.)

Поступило 23. VI. 1953.

Резюме

На основании подробного изучения литературы и оценки приведенных там данных, для быстрого определения содержания сульфата в алюминатных растворах авторами разработаны 3 метода.

1. Косвенный объемный метод, основанный на сепарации содержания сульфата прибавлением лишнего количества раствора хлористого бария и на титрование излишнего бария, в присутствии индикатора родизоновистого натрия, раствором щелочного сульфата или сульфата аммония, известной концентрации.

2. Амперометрическое титрование азотнокислым свинцом известной концентрации, при использовании вращающегося микрокатода.

3. Седиментометрический способ, который заключается в измерении объема (или высоты) осажденных и центрифугированных осадков сернокислого бария.

Время затраченное на каждый из приведенных методов значительно меньше (примерно 10—20 мин.), чем при гравиметрическом способе, обычно применяемом.

Потребность в реагентах указанных процессов незначительна и для проведения их требуется оборудование, которое обычно имеется в лабораториях.

Точность всех трех методов удовлетворительна.

QUICK DETERMINATION OF THE SULPHATE CONTENT IN ALUMINATE LIQUORS

L. ZOMBORY, A. VIGH–SOMOGYI AND T. PINTÉR

(Research Institute of Metal Industry, Budapest)

Received June 23, 1953.

SUMMARY

Three methods have been elaborated for the quick determination of sulphate in the aluminate liquor of alumina plants.

1. *Indirect titration.* Sulphates are precipitated with barium chloride solution and excess barium is titrated — in the presence of sodium rhodizonate as an indicator — with a solution of alkali or ammonium sulphate of known concentration.

2. *Amperometric titration*, carried out by titrating with an adjusted solution of lead nitrate, with the use of a rotating platinum microelectrode.

3. *Sedimentometric method.* Consists in measuring the volume or height of the centrifuged barium sulphate precipitate.

In any of these three methods the time required for determination is much shorter than in the gravimetric procedure generally applied. It does not exceed 10 to 20 minutes. The consumption of reagents is insignificant. The apparature required does not exceed the equipment of a well-fitted average plant laboratory.

The accuracy attainable with each of these methods is satisfactory for purposes of plant control.

Dr. László *Zombory*, Budapest, XI. Fehérvári-út 144.

A kiadásért felelős: Mestyán János Műszaki felelős: Farkas Sándor
A kézirat beérkezett: 1953. X. 26. Terjedelem: 12¹/₄ (A/5) ív, 34 ábra

Akadémiai nyomda, Gerlóczy-u. 2. — 27845/53 — Felelős vezető: ifj. Puskás Ferenc

The Acta Chimica publish papers on chemistry, in English, German, French and Russian.

The Acta Chimica appear in volumes consisting of four parts of varying size, 4 volumes being published a year.

Manuscripts should be addressed to

Acta Chimica
Budapest 502, Postafiók 24.

Correspondence with the editors should be sent to the same address.

The rate of subscription is 110 forints a volume. Orders may be placed with "*Kultúra*" Foreign Trade Company for Books and Newspapers (Budapest I. Fő utca 32. Account No. 43-790-057-181) or representatives abroad.

Les Acta Chimica paraissent en français, allemand, anglais et russe et publient des mémoires du domaine des sciences chimiques.

Les Acta Chimica sont publiés sous forme de fascicules. Quatre fascicule seront réunis en un volume (4 volumes par an).

On est prié d'envoyer les manuscrits destinés à la rédaction à l'adresse suivante:

Acta Chimica
Budapest 502, Postafiók 24.

Toute correspondance doit être envoyée à cette même adresse.

Le prix de l'abonnement est de 110 forints par volume.

On peut s'abonner à l'Entreprise pour le Commerce Extérieur de Livres et Journaux «*Kultúra*» (Budapest I. Fő utca 32. Compte-courant No. 43-790-057-181) ou à l'étranger chez tous les représentants ou dépositaires.

«*Acta Chimica*» издают трактаты из области химической науки на русском, французском, английском и немецком языках.

«*Acta Chimica*» выходят отдельными выпусками разного объема. 4 выпусков составляют один том. 4 тома публикуются в год.

Предназначенные для публикации рукописи следует направлять по адресу:

Acta Chimica
Budapest 502, Postafiók 24.

По этому же адресу направлять всякую корреспонденцию для редакции.

Подписная цена «*Acta Chimica*» — 110 форинтов за том. Заказы принимает предприятие по внешней торговле книг и газет «*Kultúra*» (Budapest I. Fő utca 32. Текущий счет № 43-790-057-181) или его заграничные представительства и уполномоченные.

Reprinted by arrangement with the publishers
„KULTURA" Hungarian Trading Company
for Books and Newspapers
Budapest, POB. 149.
Hungary