

841

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM
HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

L. ERDEY, S. MÜLLER, G. SCHAY,

AC

R. BOGNÁR, GY. BRUCKNER, A. BUZÁGH, T. ERDEY-GRÚZ,
G. FODOR, Z. FÖLDI, M. FREUND, Á. GERECs, Á. KISS, J. PROSZT
E. SCHULEK, Z. SZABÓ, L. VARGHA

REDIGIT

Z. CSÜRÖS

TOMUS 11.

FASCICULI 1—2.



1957

ACTA CHIMICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI
CSÚRÖS ZOLTÁN

TECHNIKAI SZERKESZTŐ
FINÁLY ISTVÁN
BUDAPEST, XI., MAGYARI L. 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. Több füzet alkot egy kötetet. A közlésre szánt kéziratok a technikai szerkesztő címére küldendőek.

Ugyanerre a címre küldendő minden szerkesztőségi levelezés.

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 05-915-111-44), külföld számára pedig a „Kultura” Könyv- és Hírlap Külkereskedelmi Vállalatnál (Budapest, VI., Magyar Ifjúság útja 21. Bankszámla: 43-790-057-181), vagy külföldi képviselőinél 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 Umfangs. Mehrere Hefte bilden einen Band.

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

Acta Chimica
Budapest 62, Postafiók 440.

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 »Kultura« (Budapest, VI., Magyar Ifjúság útja 21. Bankkonto Nr.: 43-790-057-181) oder bei seinen Auslandsvertretungen und Kommissionären.

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM
HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

L. ERDEY, S. MÜLLER, G. SCHAY,
AC

R. BOGNÁR, GY. BRUCKNER, A. BUZÁGH, T. ERDEY-GRÚZ,
G. FODOR, Z. FÖLDI, M. FREUND, Á. GERECs, Á. KISS, J. PROSZT,
E. SCHULEK, Z. SZABÓ, L. VARGHA

REDIGIT

Z. CSÜRÖS

TOMUS 11.



1957

I N D E X

Tom. 11. Fasc. 1—4

ANORGANISCHE UND ANALYTISCHE CHEMIE — POLAROGRAPHIE — CHROMATOGRAPHIE INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY — POLAROGRAPHY — CHROMATOGRAPHY

<i>Gy. Almássy</i> and <i>I. Dezső</i> : Microdetection and Colorimetric Microdetermination of Oxalate Ions by an Activated Reaction	7
<i>Gy. Almássy</i> and <i>M. Vigvári</i> : Separation of Uranium (VI) by Paper Chromatography	1
<i>E. Bene</i> und <i>K. Géczy</i> : Titriermethode zur quantitativen Bestimmung der Farbstoffe...	49
<i>J. Bitskei</i> und <i>P. Mórítz</i> : Brasilin als Säure-Basen Indikator	359
<i>L. Erdey</i> und <i>V. Fleps</i> : Bestimmung des Phosphorperoxydgebhaltes in Bauxiten	195
<i>L. Erdey</i> , <i>E. Gegus</i> und <i>E. Kocsis</i> : Spektralanalytische Bestimmung des Magnesium-, Zink-, Vanadin- und Chromgebhaltes von Reinaluminium unter Anwendung einer durchbohrten Elektrode	277
<i>L. Erdey</i> und <i>J. Inczédy</i> : Über die zwischen Wasserstoffperoxyd und Hypohalogeniten in alkalischem Medium verlaufende Reaktion	125
<i>L. Erdey</i> und <i>A. Karsai</i> : Über eine indirekte polarographische Calciumbestimmung...	171
<i>L. Erdey</i> und <i>K. Vigh</i> : Permanganometrische Vanadinbestimmung in Ferrovandin nach Reduktion mit Natriumnitrit	73
<i>J. Grofcsik</i> und <i>E. Vágó</i> : Untersuchung der polymorphen Umwandlungen des Quarzes mit besonderer Rücksicht auf die Tridymitbildung (Vorläufige Mitteilung).....	357
<i>L. Jankovits</i> : Massanalytische Bestimmung von Eisen (III)-Ionen mittels Tripolyphosphorsäure	185
<i>E. Pungor</i> und <i>I. Konkoly Thege</i> : Flammenphotometrische Untersuchungen von Magnesiumverbindungen.....	23
<i>P. Spanyol</i> , <i>E. Kevei</i> und <i>M. Kizsel</i> : Bestimmung des Capsaicingehaltes.....	137
<i>P. Spanyol</i> , <i>E. Kevei</i> und <i>M. Kizsel</i> : Bestimmung von Nitrit und Nitrat nebeneinander mit einem polarographischen Verfahren	329

PHYSIKALISCHE CHEMIE — PHYSICAL CHEMISTRY

<i>Á. Kiss</i> : Zur Lichtabsorption der kondensierten aromatischen Verbindungen, II. Die Lichtabsorption der linear kondensierten aromatischen Verbindungen.....	85
<i>Á. Kiss</i> : Zur Lichtabsorption der kondensierten aromatischen Verbindungen, III. Die Lichtabsorption der angular kondensierten aromatischen Verbindungen.....	99
<i>Á. Kiss</i> : Mechanismus der Lichtabsorption der Komplexe mit kovalenten Bindungen...	113
<i>Á. I. Kiss</i> und <i>B. R. Muth</i> : Über die ultravioletten Absorptionsspektren von Selenonaphthen, Selenindigo und 3-Oxyselenonaphthen	57
<i>Á. I. Kiss</i> und <i>B. R. Muth</i> : Über die Lichtabsorption von heteroatomhaltigen kondensierten Ringsystemen	365

<i>L. Láng</i> und <i>É. Falta</i> : Über eine wichtige Verwendung der ultravioletten Absorptionsspektroskopie	45
<i>P. Mórítz</i> : On the Approximate Calculation of Critical Pressures of Liquides	271
<i>R. Pauncz</i> und <i>I. Wilhelm</i> : Theoretical Examination of Condensed Aromatic Compounds, II. Terylene, Quaternarylene and Teranthene	63
<i>G. Schay</i> , <i>P. Fejes</i> , <i>I. Halász</i> und <i>J. Király</i> : Determination of Adsorption Isotherms by Frontal Gas Chromatography	381
<i>Z. G. Szabó</i> und <i>D. Gál</i> : On the Kinetics of the Oxidation of Hydrocarbons, III. Effect of Water and Iodine on the Oxidation of Ethane	205
<i>Z. G. Szabó</i> und <i>D. Gál</i> : On the Kinetics of the Oxidation of Hydrocarbons, IV. Effect of Methylamine and Nitrogen Dioxide on the Oxidation of Ethane	221
<i>Z. G. Szabó</i> und <i>D. Gál</i> : On the Kinetics of the Oxidation of Hydrocarbons, V. The Non-catalytic Oxidation of Ethylene	239
<i>Z. G. Szabó</i> und <i>D. Gál</i> : On the Kinetics of the Oxidation of Hydrocarbons, VI. Effect of Homogeneous Catalysts on the Oxidation of Ethylene.....	251
<i>Z. G. Szabó</i> und <i>D. Gál</i> : On the Kinetics of the Oxidation of Hydrocarbons, VII. Oxidation of Acetylene and Effect of Homogeneous Catalysts on the Oxidation ...	263
<i>C. V. Suryanarayana</i> und <i>V. K. Venkatesan</i> : Partition Coefficient of Iodine between Water and a Mixture of Benzene and Carbon Tetrachloride, in Relation to the Physical Properties of the Solvents.....	317

ORGANISCHE CHEMIE – ORGANIC CHEMISTRY

<i>D. Beke</i> und <i>M. Martos-Bárczai</i> : Strukturelle Probleme von Kotarninderivaten, I. Die Reaktion des Kotarnins mit Natriumbisulfit und schwefliger Säure	295
<i>D. Beke</i> und <i>K. Harsányi</i> : Strukturelle Probleme von Kotarninderivaten, II. Die Struktur der Kondensationsprodukte des Kotarnins mit Stickstoffverbindungen	303
<i>D. Beke</i> , <i>K. Harsányi</i> und <i>J. Kőrösi</i> : Strukturelle Probleme von Kotarninderivaten, III. Die Struktur der „Hydrokotarninessäure“	309
<i>D. Beke</i> und <i>K. Harsányi</i> : Strukturelle Probleme von Kotarninderivaten, IV. Die Struktur der Kondensationsprodukte des Kotarnins mit Aceton.....	349
<i>M. Bodánszky</i> , <i>M. Szelke</i> , <i>E. Tömörkény</i> und <i>E. Weisz</i> : Peptidsynthese durch Aminolyse von aktiven Estern, IV.....	179
<i>Z. Földi</i> , <i>T. Földi</i> und <i>A. Földi</i> : Conformation of ψ -Ephedrine; Copper Chelates of 2-Amino-alcohols	339
<i>K. Lindner</i> , <i>S. Jaschik</i> , <i>L. Korpáczy</i> , <i>R. Polner</i> und <i>P. Várdi</i> : Der Ernährungswert der ungarischen Kartoffeln	151
<i>E. Vinkler</i> und <i>F. Klivényi</i> : Die Beweisführung der Identität der angeblichen „Sulfensäureanhydride“ und Thiolsulfinsäureester.....	15

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Том 11

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ПОЛЯРОГРАФИ. ХРОМАТОГРАФИЯ

<i>Дь. Альмашиши и М. Вигвари:</i> Отделение урана (VI) хроматографией на бумаге	1
<i>Дь. Альмашиши и И. Дежэ:</i> Микрометод обнаружения и колориметрическое микроопределение иона оксалата активированной реакцией	7
<i>Э. Бене и К. Геци:</i> Титровальный метод для количественного определения красителей	49
<i>И. Бичкеи и П. Мориц:</i> Бразилин как кислотно-щелочный индикатор	359
<i>Й. Грофчик и Э. Ваго:</i> Исследование полиморфных превращений кварца, с особым вниманием на образование тридимита (предварительное сообщение)	357
<i>Э. Пунгор и И. Конкой-Теге:</i> Исследование соединений магния пламенным фотометром	23
<i>П. Шпаньяр, Э. Кевеи и М. Кисель:</i> Определение содержания капсаицина	137
<i>П. Шпаньяр, Э. Кевеи и М. Кисель:</i> Определение нитрита и нитрата с полярографическим методом	329
<i>Л. Эрдеи и К. М. Виг:</i> Определение ванадия в ванадиевом железе с помощью титрования перманганатом калия, после восстановления азотистокислым натрием	73
<i>Л. Эрдеи, Э. Гегуш и Э. Кочши:</i> Определение магния, цинка, ванадия и хрома в алюминии методом распылительного спектрального анализа с просверленным электродом	277
<i>Л. Эрдеи и Я. Инцеди:</i> Реакция перекиси водорода с гипогалогенитами в щелочной среде	125
<i>Л. Эрдеи и А. Кариаи:</i> Косвенное определение кальция при помощи полярографа	171
<i>Л. Эрдеи и В. Флесп:</i> Определение содержания пятиокси фосфора в бокситах	195
<i>Л. Янкович:</i> Объемное определение ионов железа(III) триполифосфорной кислотой	185

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>А. Киши:</i> О поглощении света конденсированными ароматическими соединениями. II. О поглощении света линейно конденсированными ароматическими соединениями	85
<i>А. Киши:</i> О поглощении света конденсированными ароматическими соединениями III. О поглощении света ангулярно конденсированными ароматическими соединениями	99
<i>А. Киши:</i> Механизм поглощения света комплексами с ковалентной связью	113
<i>А. И. Киш и Б. Р. Мут:</i> Об ультрафиолетовых абсорбционных спектрах селенонафтена, селенового индига и 3-оксиселенонафтена	57

А. И. Кйши и Б. Р. Мут: О поглощении света конденсированными циклическими системами, содержащими гетероатом	365
Л. Ланг и Э. Фальта: Оримененип ультрафиолетовой адсорпционной спектроскопии	45
П. Мориц: Приближенный метод для вычисления критического давления жидкостей	271
Р. Паунц и И. Вильхейм: Теоретическое исследование конденсированных ароматических соединений. II. Терилен, кватерилен и терантен	63
З. Г. Сабо и Д. Гал: Исследования кинетики окисления углеводородов. III. Влияние воды и иода на окисление этана	205
З. Г. Сабо и Д. Гал: Исследования кинетики окисления углеводородов. IV. Влияние метиламина и двуокиси азота на окислени этана	221
З. Г. Сабо и Д. Гал: Исследования кинетики окисления углеводородов. V. Некаталитическое окисление этилена	239
З. Г. Сабо и Д. Гал: Исследования кинетики окисления углеводородов. VI. Влияние гомогенных катализаторов на окисление этилена	251
З. Г. Сабо и Д. Гал: Исследования кинетики окисления углеводородов. VII. Окисление ацетилен и влияние гомогенных катализаторов на окисление	263
Ц. В. Сурианарайана и В. К. Венкатешан: Изучение константа распределения иода между водой, между бензолом и тетраклорметаном с точки зрения физических свойств растворителей	317
Г. Шай, П. Фейеш, И. Халас и Й. Кирай: Определение адсорпционных изотерм с помощью фронтальной газовой хроматографии	381

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. Беке и М. Барцаи: Проблемы строения производных котарнина. I. Реакция котарнина с бисульфитом натрия и сернистой кислотой	295
Д. Беке и К. Харшаньи: Проблемы строения производных котарнина. II. Строение продуктов конденсации котарнина с азотистыми соединениями	303
Д. Беке, К. Харшаньи и Й. Кёрёши: Проблемы строения производных котарнина. III. Строение «гидрокотарнинуксусной кислоты»	309
Д. Беке и К. Харшаньи: Проблемы строения производных котарнина. IV. Строение продуктов конденсации котарнина с ацетоном	349
М. Бодански, М. Сельке, Э. Тёмёркень и Э. Вейс: Синтезы пептидов путем аминολиза активных сложных эфиров	179
Э. Винклер и Ф. Кливень: Доказательство тождественности так называемых «ангидридов сульфеновой кислоты» и эфиров тиолсульфиновой кислоты	15
К. Линднер, Ш. Ящик, И. Корпац, Р. Польнер и П. Варди: Питательная ценность венгерского картофеля	151
З. Фёльди, Т. Фельди и А. Фёльди: Конформация ψ -эфедрина. Медные келаты 2-аминоспиртов	339

SEPARATION OF URANIUM(VI) BY PAPER CHROMATOGRAPHY

GY. ALMÁSSY and M. VIGVÁRI

(*Institute of Experimental Physics, L. Kossuth University, Debrecen*)

Received June 6, 1955*

The acid concentration of the solvent plays an essential part in the separation of metals by paper chromatography. In identical solvents of different acid concentration, a given metal ion travels with different R_F -values. In butanol containing hydrochloric acid the R_F -value of Cu^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} and Cd^{2+} ions increases with rising acid concentrations [1]. In butanol containing nitric acid the R_F -value of most cations also increases with rising nitric acid concentrations [2]. By varying the acid concentration, a mixture of solvent can be found, which affords an optimum separation of a metal ion from all other metal ions.

However, the variation of acid concentration in the solvent is desirable not only for obtaining optimum separation, but also for attaining close-shaped spots. In paper chromatography the formation of elongated spots is quite frequent, due to the non-linear course of the adsorption isotherm curve. In certain concentrations the adsorption isotherm reaches the saturation value, and as it does, the traveling spot forms a long tail. With the metals tested, the saturation value proved to be variable and increasing with the rise of hydrogen ion concentration of the solvent, and thus the spot became closer in shape. When investigating the paper chromatography of molybdenum, titanium, zirconium and thorium, a systematic variation [3, 4] of the acid concentration of the solvent offered the means to evolve methods by which spots closer in shape could be arrived at.

In connection with the examination of uranium our aim likewise was to separate uranium from other metals in close-shaped spots. The assumption that the close character of the uranyl spot will increase with the rising acid concentration of the solvent, was verified in the following manner: — We prepared three different solvents of increasing acid concentration (see Fig. 1), so as to make equal amounts (5—50—100 γ) of uranium travel by the action of each solvent. The investigations were conducted at 25°, with Macherey Nagel No. 214 filter paper, by the ascending technique. The chromatograms thus obtained are presented in Fig. 1.

*Presented December 9, 1955 by E. SCHULEK.

Fig. 1 shows that in solvent II, and even more so in solvent I, the saturation value is low and a drawn out, elongated spot is formed even with 50 γ uranium. When applying solvent III, which has a comparatively high hydrogen-ion concentration, close-shaped spots are found to develop even with 5, 50 and 100 γ uranium, a fact that proves the value of saturation and the closeness of spot to be actually increasing with rising acid concentration of the solvent.

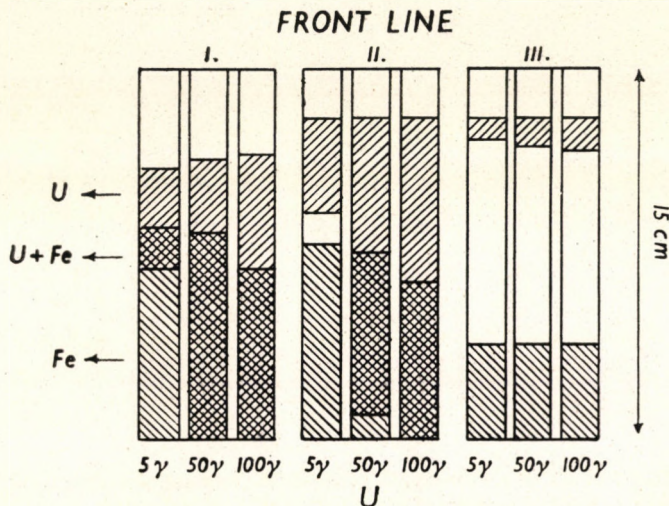


Fig. 1. Composition of solvents:

- I. 70 ml ether + 30 ml alcohol + 0,07 ml of concentrated nitric acid,
 II. 70 ml ether + 29,3 ml alcohol + 0,7 ml of concentrated nitric acid,
 III. 70 ml ether + 23 ml alcohol + 7 ml of concentrated nitric acid.

When separating by paper chromatography it is therefore possible — with the variation of the acid concentration of the solvent — to find the solvent composition that produces quantitative separation, and at the same time presents a satisfactory closeness of the spot.

The separation of uranium (VI) by paper chromatography, as well as its semiquantitative determination, has been worked out on this basis.

Separation of uranium(VI) by paper chromatography

Methods mentioned so far in literature apply solvents (ethyl alcohol — hydrochloric acid [5], butanol — nitric acid [6]), at the use of which the separation of uranium is already affected by alien ions amounting to 4—5 times the quantity of uranium, or those (as e. g. 2-methyl-tetrahydrofuran, or -tetrahydropyran and nitric acid [7]), which are scarcely available.

It is well known that uranyl nitrate can be extracted from a solution of nitric acid by ether [8], a property of advantage in its analysis. At the separation of uranium in macro scale, uranium is adsorbed by a cellulose column, applying a mixture of ether and nitric acid as solvents [9]. However, the use of this solvent has not become general in paper chromatography.

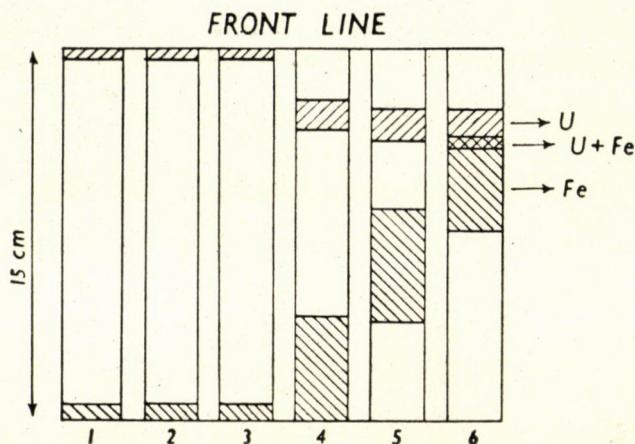


Fig. 2. Composition of solvents :

1. 80 ml ether + 6 ml of concentrated nitric acid + 14 ml water,
 2. 80 ml ether + 9 ml of concentrated nitric acid + 11 ml water,
- only the ether phase was used
3. 91 ml ether + 9 ml of concentrated nitric acid,
 4. 70 ml ether + 7 ml of concentrated nitric acid + 23 ml ethanol,
 5. 60 ml ether + 5 ml of concentrated nitric acid + 23 ml ethanol + 12 ml H₂O,
 6. 60 ml ether + 3 ml of concentrated nitric acid + 23 ml ethanol + 14 ml H₂O.

In the present investigations, when using this solvent, it was found that the uranium spot rushed to the front line and there dissipated, because of the extreme solubility of uranyl nitrate in the ether, which, however, made the evaluation of the chromatogram rather difficult. For this reason, the composition of the solvent was modified in that ethanol was added to reduce the solubility of uranyl nitrate and thereby also the value of R_F . Tests were carried out with solutions of iron(III) and uranium(VI) containing — besides the exception of nitrate — no other anions. Macherey Nagel No. 214 filter paper was used, whereon 20 γ uranium and 100 γ iron were placed. The diameter of the spot thus placed on the filter paper, and containing a maximum solution of 0,1 ml, was found to be about 0,5 cm. Chromatograms were developed by the ascending technique and the front line of the solvent in every instance was found to reach 15 cm. Prior to traveling tests, the filter paper was allowed to hang in vapours of the solvent and distilled water for one hour. The tests were conducted at 25°, chromatograms being developed by a 5% solution of potassium iron(II)cyanide.

Results of tests with solutions of various composition are illustrated in Fig. 2.

Fig. 2 shows that when solvents are free from ethanol, uranium will rush to the front line. Among solvents containing ethanol the one having the highest concentration of nitric acid (4) proved the most favourable.

Qualitative evaluation of chromatogram

When travel was effected by solvent 4, for the value of UO^{2+} R_F 0,84 and for that of Fe^{3+} 0,14 was obtained. The R_F -values were computed on the basis of the distance between the base line and the spot center.

With the use of this solvent, an amount as low as 3γ of uranium could be separated, and detected with potassium iron (II) cyanide (lower limit).

Of alien ions: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , V^{5+} , Mo^{6+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Th^{4+} did not interfere, since their R_F -values range below that of Fe^{3+} .

Quantitative evaluation of chromatogram

On the basis of the colour intensity and area of the spots, the uranyl content can be determined with an error of ± 30 per cent, when upon the same

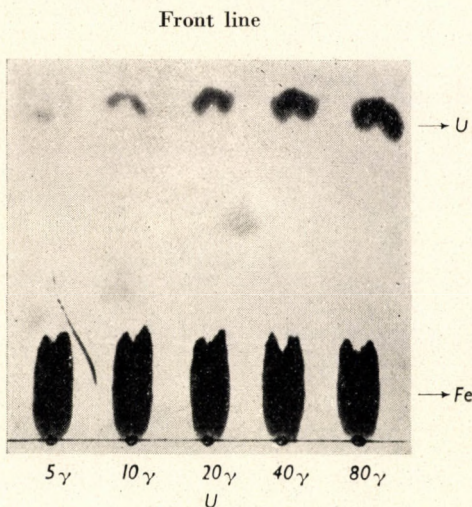


Fig. 3

filter paper a reference chromatogram of known content of uranium is established, parallel to that of the test solution.

A reference chromatogram is presented in Fig. 3.

As it is evident from Fig. 3, at the preparation of the reference chromatogram, U(VI) traveled together with 100γ of Fe(III), since — according to our experience — in an uranyl solution free from iron, the R_F -value of UO^{2+} is somewhat below 0,84. Likewise, in cases where the unknown uranyl solutions contained no iron(III), 100γ of iron(III) was added throughout to the uranyl spot placed on the filter paper.

Lower limit of determination: 5γ U.

Rapid detection of uranium

The considerable divergence of the R_F -values of UO^{2+} and other ions affords the means for a rapid detection of uranium in that the length of travel and the duration of saturating the filter paper with water vapour are reduced.

To this end a filter paper stripe (Macherey Nagel No. 214) 5×20 cm in size, on which the uranyl spot has been placed, was held for 5 minutes in steam and then dipped in the solvent (70 ml ether + 23 ml alcohol + 7 ml of concentrated nitric acid), which was poured in a high beaker of 250 ml. During ion travel, the beaker was open and the front of the solvent reached merely 5 cm. The R_F -value of UO^{2+} was 0,75—0,9, while the values of iron(III) and other ions (see above) did not exceed 0,1. The chromatogram was likewise developed by a 5% solution of potassium iron(II)cyanide. One test lasted no longer than 10—15 minutes. — Limit of detection: 1γ U.

SUMMARY

By changing the acid concentration of the solvent, an optimum composition (70 ml ether + 23 ml alcohol + 7 ml of concentrated nitric acid) was established for the separation of uranium by paper chromatography.

Alien metal ions did not interfere with the test.

Limit of detection: 1γ U.

The chromatogram proved also suitable for semiquantitative analysis. — Lower limit of determination: 5γ U/0,1 ml.

LITERATURE

1. F. H. BURSTALL, G. R. DAVIES, R. P. LINSTEAD and R. A. WELLS: *J. Chem. Soc.* **1950**, 516.
E. LEDERER and M. LEDERER: *Chromatography* (Elsevier Publishing Co., Amsterdam—Houston—London—New York) 1953, 325.
2. I. I. M. ELBEIH, J. F. W. McOMIE and F. H. POLLARD: *Discuss. Faraday Soc.* **7**, 183 (1949).
E. LEDERER and M. LEDERER: (as above) p. 322.
3. Gy. ALMÁSSY, J. STRAUB: *Magyar Kémiai Folyóirat* **60**, 104 (1954).
4. Gy. ALMÁSSY, Z. NAGY: *Magyar Kémiai Folyóirat* **60**, 206 (1954).⁴
5. A. WEISS, S. FALLAB and H. ERLÉNMEYER: *Helv. Chim. Acta* **35**, 1588 (1952).
6. M. LEDERER: *Anal. Chim. Acta* **4**, 629 (1950).
M. LEDERER: *Anal. Chim. Acta* **5**, 185 (1951).
W. R. WALKER and M. LEDERER: *Anal. Chim. Acta* **5**, 191 (1951).
7. T. V. ARDEN, F. H. BURSTALL, R. P. LINSTEAD: *Comp. rend. Acad. Sci. (Paris)* **230**, 1176 (1950); *Z. anal. Chem.* **132**, 432 (1951).
8. R. BOCK, E. BOCK: *Z. anorg. und allg. Chem.* **263**, 146 (1950).
9. F. H. BURSTALL and R. A. WELLS: *Analyst* **76**, 396 (1951).
E. LEDERER and M. LEDERER: (as under 1) p. 344.

TRENNUNG DES URANS(VI) DURCH PAPIERCHROMATOGRAPHIE

Gy. Almássy und M. Vígvári

(Institut für experimentelle Physik der L. Kossuth Universität, Debrecen)

Eingegangen am 6. Juni 1955

Zusammenfassung

Durch eine systematische Änderung der Säurekonzentration des Lösungsmittels wurde die optimale Zusammensetzung für die papierchromatographische Trennung von Uran bestimmt. Dieses Lösungsmittel besteht aus 70 ml Äther, 23 ml Äthanol und 7 ml konzentrierter Salpetersäure. Die empfohlene Trennungsmethode wird von anderen Metallionen nicht gestört. Nachweisgrenze: 1 γ Uran.

Das Chromatogramm ist auch zu einer halbquantitativen Auswertung geeignet. Die untere Grenze der Bestimmung liegt bei 5 γ von Uran in 0,1 ml Lösung.

ОТДЕЛЕНИЕ УРАНА (VI) ХРОМАТОГРАФИЕЙ НА БУМАГЕ

Д. Альмашии и М. Вигвари

(Институт теоретической физики Университета им. Л. Кошута, г. Дебрецен)

Поступило 6 июня 1955 г.

Резюме

Меняя концентрацию кислоты растворителя, удалось установить оптимальный состав растворителя для отделения урана хроматографией на бумаге. Этот состав следующий: 70 мл эфира + 23 мл спирта + 7 мл концентрированной HNO_3 .

Отделению не мешают ионы остальных металлов. Предел обнаружения: 1 γ U. Хроматограмма пригодна и для полуколичественной оценки. Нижний предел определения: 5 γ U/0,1 мл раствора.

Gyula ALMÁSSY }
Mihály VÍGVÁRI } Debrecen, Bem József tér 18/b.

MICRODETECTION AND COLORIMETRIC MICRODETERMINATION OF OXALATE IONS BY AN ACTIVATED REACTION

GY. ALMÁSSY and I. DEZSŐ

(*Institute for Medical Chemistry of the Medical University, Debrecen*)

Received June 6, 1955*

Researches into the reaction-accelerating effect of various complex-forming agents proved that the rate of certain oxidation reactions may be increased to a great extent by the addition of oxalic acid.

The activating effect of oxalic acid has been utilized also for analytical purposes. GAEBLER and BATY [1] evolved a method for the determination of chromate ions by the reaction chromate-iodide accelerated by oxalate ions. MC. KINLAY, in turn [2], carried out the titration of indigo with chromate by using oxalate ions. The reactions vanadium(V)-aniline [3], chromium(VI)-methylorange [4] and chromium(VI)-manganese(II) [5] could likewise be activated by oxalate ions, affording thus the determination of V(V), Cr(VI) and Mn(II).

The activating effect of oxalate ions, however, lends itself — in addition to determining the metals mentioned — also to the detection and determination, respectively, of oxalate ions themselves.

Detection of oxalate ions

In principle, any reaction in which oxalate ions start a process combined with colour formation or rise the rate of a colour reaction of otherwise slow progress may be used for detection. TANANAIEV and BUDKEWITSCH [6] described the chromate-indigo reaction for detecting oxalate ions. However, the sensitivity of this reaction is rather low, about 30 γ of crystalline oxalic acid being detectable in 0,05 ml of solution. Table I shows the colour reactions tested in connection with the detection of oxalate ions.

With the use of the reactions listed in Table I — excepting the first one — about 0,1—0,5 mg of oxalate ions may be detected in 1 ml solution, which shows that these reactions are of low sensitivity. Applying, however, the first reaction (vanadium(V)-aniline), even 1 γ of oxalate ions may be detected as follows.

* Presented December 9, 1955 by E. SCHULEK.

Table I

Oxidizing ion	Reducing agent	pH value of solution	Colour of oxidized product
V(V)	aniline	1—2	greenish blue
Cr(VI).....	sulphanilic acid	1—2	red
V(V)	p-bromoaniline	1—2	red
Cr(VI)	methyloange	1—2	colourless
Cr(VI)	leuco-malachitegreen	3—4 (acetic acid)	greenish blue
Cr(VI).....	m-diethylaminophenol	1—2	brown
Cr(VI).....	p-aminoazobenzene	1—2	brown
Cr(VI)*.....	Mn(II)	2—3 (phosphoric acid)	green (Cr ³⁺)
Cr(VI).....	ethanolic solution of iodine and starch	1—2	colourless

* Carrying out the reaction in a hot solution, chromates are converted into chromic ions.

Add to 1 ml of oxalate solution (of at least 0,1 *N* referred to mineral acids) in a test tube, 5 drops of 1,0 *N* hydrochloric acid, 3 drops of aniline chlorohydrate (prepared by dissolving 10 ml of aniline oil in a mixture of 40 ml of concentrated hydrochloric acid and 50 ml of distilled water, then clarifying with carbon black and filtering the liquid) and 3 drops of 0,1 *N* vanadium(V)-solution (prepared by dissolving 9,1 g of vanadium pentoxide in 25 g of sodium hydroxide and 100 ml of distilled water, then acidifying by 75 ml of concentrated nitric acid and complementing to 1000 ml with distilled water). In the presence of oxalate ions a greenish blue colour appears immediately or in a few minutes depending on the concentrations applied, and then precipitate forms.

Fig. 1 shows the data obtained on carrying out the reaction with different quantities of oxalate ions in 0,5 cm cuvettes, reading the extinction values each half minute with the use of a Pulfrich photometer (filter S 72), and preparing the curves of reaction velocities. It is evident from the graph that this method affords the detection of even 1 γ of oxalate ions in 1 ml of solution. Although blank tests show certain values of extinction as well, no error may be committed since blanks show a greenish yellow colour whereas samples containing oxalate ions turn greenish blue. 5—10 minutes are required for allowing colour formation due to 1 γ of oxalate ions to develop. When examining samples containing 1—20 γ of oxalate ions, it is advisable to apply blank tests as well.

Of alien ions, Al³⁺, Fe³⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Mg²⁺, Ti⁴⁺, Mo⁶⁺, Bi³⁺, U⁶⁺, Th⁴⁺, Zr⁴⁺, K⁺, Na⁺, Li⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ and Ba²⁺ did not interfere

with the test even in thousandfold quantities. Of coloured metal ions, 1 mg of Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} and Cu^{2+} had no interfering effect. In the presence of great quantities of alien ions, however, the rate of the activated reaction is more or less reduced, as, in general, they form complexes with oxalate ions.

Of anions, 4000–5000-fold quantities of Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , NO_3^- and BO_3^{3-} showed no interfering action. In the presence of PO_4^{3-} and F^- , 50 γ of oxalate ions may be detected in 1 ml solution; 5 mg of either of these anions

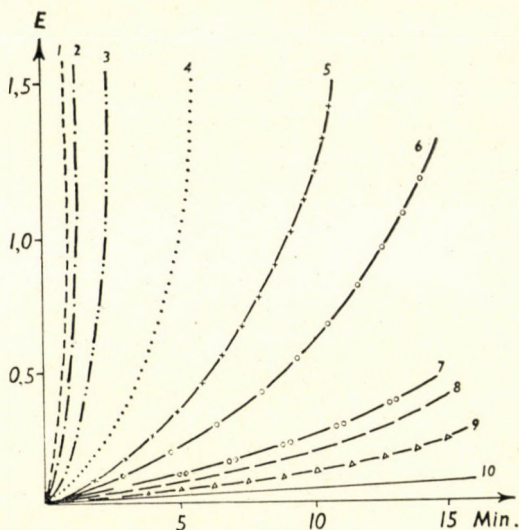


Fig. 1. Curve 1: 1000 γ of oxalate ions, curve 2: 500 γ of oxalate ions, curve 3: 250 γ of oxalate ions, curve 4: 100 γ of oxalate ions, curve 5: 50 γ of oxalate ions, curve 6: 25 γ of oxalate ions, curve 7: 10 γ of oxalate ions, curve 8: 5 γ of oxalate ions, curve 9: 1 γ of oxalate ions, curve 10: no oxalate ions. $t = 25^\circ$

have no interfering effect. Reaction started in 1 minute whereas with PO_4^{3-} or F^- in the absence of oxalate ions 5–10 minutes were required.

Determination of oxalate ions

Use has been made of the reaction between chromium(VI) and manganese(II), activated by oxalate ions [5]. Namely, in a phosphoric acid solution, in the presence of oxalate ions, chromium(VI) is capable of oxidizing manganese(II) to manganic oxalate complex which latter, when boiled, is reduced to manganese(II) under evolution of carbon dioxide; these reactions are repeated as long as oxalate ions are present. Corresponding to the concentration of oxalate ions a certain quantity of chromates will be consumed; the oxalate concentration may be calculated from measuring the residual quantity of chromates or the content of chromic ions formed.

The present determinations were carried out on a micro scale, applying, as oxidizing agents, solutions of potassium dichromate of a dilution apparently excluding the potential use of a direct photometric measurement of either chromate or chromic ions. Instead, the determination of oxalate ions was coupled with that of chromates by diphenyl carbazide, *i. e.* the unoxidized, residual quantity of chromate ions was reacted with diphenyl carbazide and measured by photometer as follows.

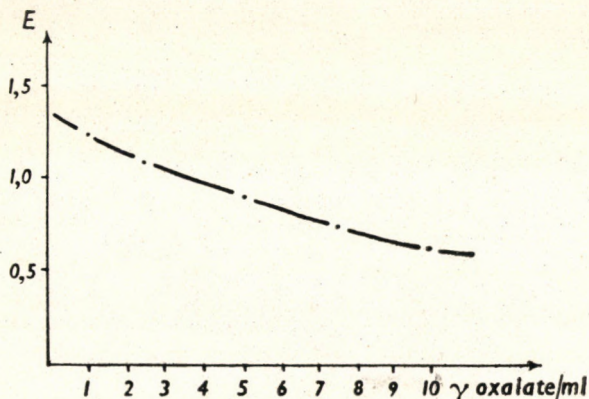


Fig. 2. Quantity of oxalate ions γ/ml

Dilute 0,5—10,0 ml portions of a stock solution of sodium oxalate (10 γ of oxalate in 1 ml) weighed in 15 ml measuring flasks to 10 ml with distilled water, then add 0,5 ml of concentrated phosphoric acid, 1 ml of 10% sodium carbonate (referred to the crystalline substance), 1 ml of a solution containing 1000 γ of manganese(II) in 1 ml, further 0,5 ml of a 0,02% solution of potassium dichromate, shake and place the flasks in a 100° water bath for 10 minutes, then cool, transfer the liquid into 50 ml measuring flasks, add 2 ml of reagent (prepared by mixing a solution of 10 g of phthalic anhydride in 175 ml of 95% ethanol with a solution of 0,625 g of diphenyl carbazide in 50 ml ethanol and completing the volume to 250 ml with ethanol) and make up to 50 ml with water. After allowing to stand for 5 minutes, read values in a Pulfrich photometer, using 3 cm cuvettes and filter S 53, distilled water serving as reference liquid.

Extinction values read with various quantities of oxalate ions are shown in Fig. 2. As the absorption of light does not obey the Lambert—Beer law, a working curve should be established for each series of measurements. The determination may be carried out in concentrations of 0,5—10 γ of oxalate/ml, the minimum quantity required being 5 γ of oxalate.

In another series of tests, 10 samples of identical oxalate content (50 γ) were treated as described above. After starting oxidation, samples were taken out from the hot water bath in intervals of five minutes, and extinction values

Table II

Time of boiling, minutes	Extinction value of solution
5	0,95
10	0,9
15	0,91
20	0,9
25	0,895
30	0,9
35	0,9
40	0,905
45	0,905
50	0,9

measured. From the results (shown in Table II) it is evident that oxidation is completed in ten minutes. Content of chromate did not further decrease, and from this point on extinction values were stable.

Table III

Oxalate ions measured γ /ml	Denomination and quantity of alien ions, referred to total volume	Oxalate ions found γ /ml	Percentage of error
0,55	—	0,60	+9,1
1,10	—	1,05	-4,5
2,20	—	2,10	-4,5
4,40	—	4,45	+1,1
6,60	—	6,73	+1,9
8,80	—	8,50	-3,4
0,55	0,5 mg of Fe^{3+} , 1 mg Ca^{2+} and 1 mg of Mg^{2+}	0,59	+7,2
1,10	1 mg of Fe^{3+} , 0,5 mg of Al^{3+} , 1 mg of Zn^{2+} and 3 mg of Cd^{2+}	1,00	-9,1
2,20	1 mg of Ni^{2+} , 50 mg of Na^{+} , 0,5 mg of Co^{2+} and 30 mg of KCl	2,35	+6,8
4,40	3 mg of Fe^{3+} , 1 mg of Al^{3+} , 3 mg of Ca^{2+} , 3 mg of Mg^{2+} and 50 mg of NH_4NO_3	4,50	+2,2
6,60	5 mg of Fe^{3+} , 5 mg of Ca^{2+} , 5 mg of Mg^{2+} , 5 mg of Cd^{2+} , 20 mg of Na_2SO_4 and 50 mg of Na_2HPO_4	6,85	+3,7
8,80	5 mg of Fe^{3+} , 5 mg of Ca^{2+} , 5 mg of Mg^{2+} , 5 mg of Cd^{2+} , 20 mg of Na_2SO_4 and 50 mg of Na_2HPO_4	8,45	-3,9

Investigating the reliability of determination as function of the p_H value of the oxalate solution applied indicated that the maximum acid concentration tolerable when using 10 ml of test solution, is 0,1 *N* referred to mineral acids.

The following quantities of alien ions did not interfere with the determination: 3 mg of Fe^{3+} , 1 mg of Al^{3+} , 5 mg of Ca^{2+} , 5 mg of Mg^{2+} , 3 mg of Zn^{2+} , 5 mg of Cd^{2+} , 1 mg of Co^{2+} , 1 mg of Ni^{2+} , 100 mg of Na^+ or K^+ or NH_4^+ , 30 mg of Cl^- , 30 mg of NO_3^- , 20 mg of SO_4^{2-} and 100 mg of PO_4^{3-} .

Table III shows the results of determinations carried out in oxalate solutions alone and with alien ions, respectively. The data speak for the suitability of the method.

SUMMARY

Several redox processes accompanied by a colour change and capable of being accelerated by oxalate ions are described. On this basis, the microdetection of oxalate ions has been evolved, making use of the reaction between vanadium(V) and aniline which may be activated by oxalate ions. In 1 ml of solution 1 γ of oxalate ions may be detected by this test.

The quantitative microdetermination of oxalate ions is based on the reaction of chromium(VI) and manganese(II). Since the minute quantities of chromate not consumed by this reaction are unsuited for direct photometry, the process has been combined with the diphenyl carbazide method, resulting in a procedure capable of determining 0,5 γ of oxalate ions in 1 ml of test solution.

LITERATURE

1. O. H. GAEBLER and M. BATY: *Anal. Chem.* **13**, 442 (1941).
2. WM. MC. KINLAY: *Chem. News* **3**, 284 (1863).
3. GY. ALMÁSSY and Z. NAGY: *Magyar Kém. Folyóirat* **60**, 118 (1954).
4. GY. ALMÁSSY and E. KOVÁCS: *Magyar Kém. Folyóirat* **60**, 182 (1954).
5. GY. ALMÁSSY and I. DEZSÓ: *Magyar Kém. Folyóirat* **60**, 215 (1954).
6. N. A. TANANAJEV and A. A. BUDKEWITSCH: *Z. anal. Chem.* **103**, 353 (1935).
7. B. E. SALTZMAN: *Anal. Chem.* **24**, 1016 (1952).

MIKRONACHWEIS UND KOLORIMETRISCHE MIKROBESTIMMUNG VON OXALAT-IONEN DURCH EINE AKTIVIERTE REAKTION

Gy. Almássy und I. Dezsó

(Institut für medizinische Chemie der Medizinischen Universität, Debrecen)

Eingegangen am 6. Juni 1955

Zusammenfassung

Es wurden einige von Farbumschlag begleiteten Redoxvorgänge beschrieben, deren Verlauf durch Zugabe von Oxalat-Ionen stark beschleunigt werden kann. Auf diesem Grund wurde ein Verfahren für den Mikronachweis der Oxalat-Ione entwickelt, in dem die Reaktion zwischen Vanadin(V) und Anilin durch Oxalat-Ione aktiviert wird. Mit Hilfe dieser Reaktion kann noch 1 γ Oxalat-Ion in 1 ml Lösung nachgewiesen werden.

Die für die Mikrobestimmung von Oxalsäure ausgearbeitete quantitative Methode beruht auf der Reaktion von Chrom(VI) mit Mangan(II). Die kleinen Mengen des in dieser Reaktion unverbrauchten Chromats können nicht unmittelbar photometrisch gemessen werden, die Bestimmung wurde daher mit der Diphenylcarbazidmethode kombiniert. Die Methode ermöglicht die Bestimmung von 0,5 γ Oxalat-Ion in 1 ml Lösung.

МИКРОМЕТОД ОБНАРУЖЕНИЯ И КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА ОКСАЛАТА АКТИВИРОВАННОЙ РЕАКЦИЕЙ

Дь. Альмашиши и И. Дежэ

(Институт медицинской химии Медицинского университета, г. Дебрецен)

Поступило 6 июня 1955 г.

Резюме

Описывается несколько окислительно-восстановительных процессов, связанных с изменением окраски, и значительно ускоряемых ионом оксалата. На основании этого мы разработали микрометод обнаружения иона оксалата. Для обнаружения авторы использовали активированную оксалатом реакцию ванадия(V) с анилином. При помощи данной реакции можно обнаружить 1 μ иона оксалата в 1 мл раствора.

Разработан количественный метод микроопределения иона оксалата, пользуясь реакцией хрома(VI) с марганцем(II). Так как количество неиспользованного в процессе реакции хромата настолько незначительное, что не является пригодным для непосредственного фотометрического измерения, данный метод авторы объединили с дифенилкарбазидным приемом. При помощи этого комбинированного метода в 1 мл исследуемого раствора можно определить 0,5 μ иона оксалата.

Gyula ALMÁSSY }
István DEZSŐ } Debrecen, Bem József tér 18/b.

DIE BEWEISFÜHRUNG DER IDENTITÄT DER ANGEBLICHEN »SULFENSÄUREANHYDRIDE« UND THIOLSULFINSÄUREESTER

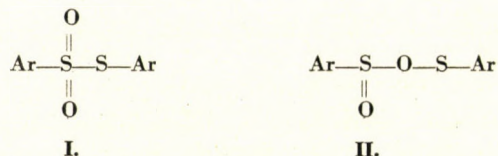
E. VINKLER und F. KLIVÉNYI

(Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Medizinischen Universität, Szeged)

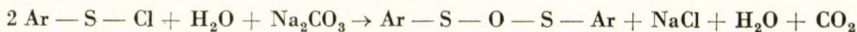
Eingegangen am 18. Juni 1955

Auf das Studium der »Sulfensäureanhydride« [1, 2] wurden wir bei der Erforschung der Struktur der Thiolsulfonsäureester aufmerksam [3]. Dieses Konstitutionsproblem wurde durch die Untersuchungen von CYMERMAN und WILLIS [4] und eigene Versuche [3] zugunsten der Strukturformel I entschieden.

Es wurde versucht, diese Konstitution auch durch eine übersichtliche Synthese der isomeren Verbindung II herbeizuführen.



Die zu den Untersuchungen benötigten einfachen »Sulfensäureanhydride« [III] wurden nach der Methode von ZINCKE und FARR [5] hergestellt. Durch Schütteln einer petrolätherischen Lösung von entsprechend substituierten Arylsulfenylchloridderivaten [IVa, IVb, IVc, IVd, IVe] mit wässriger Sodalösung wurden »Sulfensäureanhydride« gewonnen.



IV.

III.

a) Ar = p-Tolyl-

b) Ar = p-Anisyl-

c) Ar = o-Chlorphenyl-

d) Ar = p-Chlorphenyl-

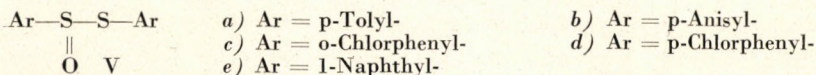
e) Ar = 1-Naphthyl-

Da während der Hydrolyse der Sulfenylchloride »Sulfensäureanhydrid« oder Disulfid entstand, setzten wir uns das Ziel, den Einfluss der Substituenten des aromatischen Kernes auf die Hydrolyse näher zu untersuchen. Es wurde festgestellt, dass abweichend von den oben erwähnten Verbindungen die Hydrolyse des Phenyl-, o-Tolyl- und o-Anisylsulfenylchlorids zu entsprechenden Disulfiden führt. Die zur Verfügung stehenden Versuchen erscheinen zur Erklärung der Bildung der Disulfide ungenügend. Wir halten es für wahrscheinlich, dass

der verschiedene Ablauf der Hydrolyse, mit der verschiedenen Zersetzlichkeit der »Sulfensäureanhydride« zusammenhängt.

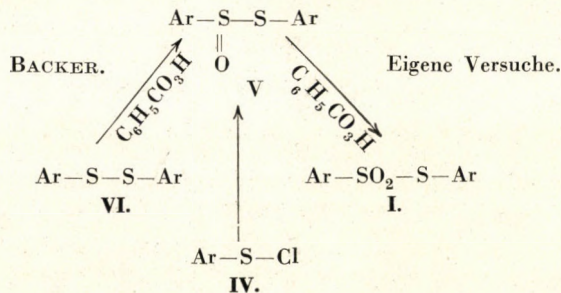
Es war zu erwarten, dass die Oxydation der Verbindungen IIIa, -b, -d und -e Derivate der bewiesenen Struktur II liefert. Die »Sulfensäureanhydride« sind nämlich als reduzierte Derivate von Struktur II zu betrachten. Diese Struktur war auch nach der uns zugänglichen neuesten Literatur [6] nicht strittig. Die Oxydation der »Sulfensäureanhydride« mit berechneter Perbenzoesäure führte aber nicht zu den erwarteten Verbindungen II, sondern zu Verbindungen von Struktur I (die Verbindung IIIc blieb unverändert).

Die Bildung der Thiolsulfonsäureester bei der Oxydation der »Sulfensäureanhydride« ist zweifach zu erklären: entweder wird angenommen, dass die S—O—S-Bindung der Molekel nach einer vorherigen Umlagerung oxydiert wird, oder man muss annehmen, dass die als »Sulfensäureanhydride« betrachteten Verbindungen eigentlich Thiolsulfinsäureester [V] sind, die zu Verbindungen von Struktur I oxydiert werden.



Die erste Annahme fällt weg, denn unter den Umständen der Oxydation bei Zimmertemperatur eine Umlagerung unbegründet wäre. Gegen die Annahme der Umlagerung sprechen auch die Untersuchungen von CAVALLITO und Mitarbeitern [7].

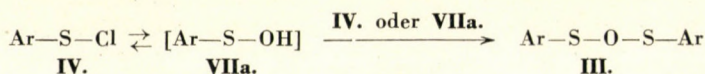
Die Thiolsulfinsäureester [V] wurden von BACKER [9] und anderen Forschern [7, 8] durch Oxydation von Disulfiden [VI] mit berechneter Perbenzoesäure dargestellt. Diese Verbindungen sind nach unseren Untersuchungen mit dem ZINCKESchen »Sulfensäureanhydriden« bzw. »Schwefeloxiden« [III] identisch. Dementsprechend wird die zutreffende Struktur dieser Verbindungen nicht durch die Formel III, sondern durch die von IV zum Ausdruck gebracht. Unsere Oxydationsversuche mit den Verbindungen IV entscheiden ebenfalls zugunsten der Formel I.



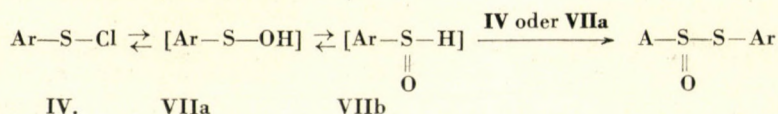
- a) Ar = p-Tolyl- [9] d) Ar = p-Chlorphenyl-
 b) Ar = p-Anisyl- [9] c) Ar = 1-Naphthyl-

Im Zusammenhange mit diesen Versuchen erschien auch die Überprüfung der Struktur der ZINCKESchen »Schwefeloxyle« nötig. Es wurde gefunden, dass die Oxydation mit berechneter Menge Perbenzoesäure von 4,4'-Dinitrodiphenylsulfid und 1,1'-Dichlor-2,2'-dinaphthylsulfid mit den sogenannten »Schwefeloxyle« identische Produkte liefert. Durch ein zweites Molekül der Perbenzoesäure wurden auch diese Disulfide zu entsprechenden Thiolsulfonsäureestern oxydiert.

Durch die Erkennung der »Sulfensäureanhydride« als Thiolsulfinsäureester wird die Hydrolyse der Arylsulfenylchloride in ein neues Licht gerückt. Der Verlauf dieser Hydrolyse wurde von KHARASCH und Mitarbeitern [6] in der Weise erklärt, dass das Sulfenylchlorid zuerst umkehrbarerweise zu hypothetischer Sulfensäure [VIIa] zersetzt wurde und nachher die letztere Verbindung mit einem zweiten Molekül Sulfenylchlorid [IV], oder Sulfensäure [VIIa] »Sulfensäureanhydrid« [III] bildete.



Diese Auffassung ist — wegen der verzweigten Struktur der Thiosulfinsäureester — nicht haltbar. Unserer Meinung nach ist es nötig, die Auffassung von KHARASCH in der Weise abzuändern, dass die in der ersten Stufe gebildete hypothetische Sulfensäure [VIIa] auch mit der tautomeren — verzweigten — Struktur [VIIb] reagiert. Die letztere Verbindung [VIIb] vereinigt sich unter Austritt von Wasser mit der anderen tautomeren Form der Sulfensäure [VIIa]. Möglich ist aber auch, dass das VIIb-Intermediär mit einem zweiten Molekül Sulfenylchlorid [IV] unter Austritt von Salzsäure reagiert.



Das tautomere Verhalten der Sulfensäuren wurde auf Grund der Untersuchungen von FRIES [10] und eigener Versuche [11] vorausgesetzt.

Beschreibung der Versuche

(Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert)

Verfahren: Die in Tabelle I angeführten Sulfenylchloride wurden nach der Methode von ZINCKE und EISMAYER [5] auf folgender Weise hydrolysiert:

Die angegebene Menge Sulfenylchlorid wurde in trockenen Petroläther gelöst und eine Stunde lang mit 5%iger Sodalösung geschüttelt. Die rote Farbe der Originallösung verschwand alsbald und das in der Tabelle angeführte Hydrolysenprodukt wurde in den meisten Fällen kristallinisch ausgefällt. Die Kristalle wurden filtriert und mit Wasser gewaschen. (Die petrolätherische Schicht löste nur minimale Mengen der Substanz.) Nach dem Trocknen erfolgte Umkristallisieren aus dem angegebenen Lösungsmittel.

Wenn das beim Schütteln ausgefallte Präparat nicht umkristallisierte, so wurde es durch Zugabe von Benzol gelöst, die benzolische Schicht mit Wasser gewaschen, getrocknet und der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels zurückbleibende Rest umkristallisiert.

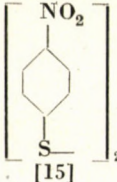
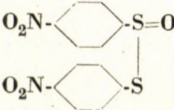
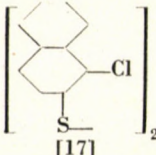
Tabelle I
*Hydrolyse der Sulfenylchloride**

1	2			3	4		5	6	7					
	Formel d. Ausgangs-subst.	Ausgangs-subst. g	Petrol-äther ml		Soda-lösung ml	Isolierte Substanz				Ausbeute		Umkristallisierung und Kristallform	Schmp. °C	Analyse
										g	%			
IVa	15,8	30	150	Va**	10,7	82	aus Petrol-äther blass-gelbe Nadeln	105—106	Ber. S : 24,45 Gef. S : 24,63					
IVb	17,4	35	200	Vb**	12,0	81	Bzl.-P. äther-Alkohol (1:3:2) gelbe Prismen	96	Ber. S : 21,79 Gef. S : 21,53					
IVc	1,8	5	20	Vc	1,1	73	Petroläther-Alkohol (2:1) gelbe Prismen	84—86	Ber. S : 21,15 Gef. S : 21,08					
IVd	18,0	40	250	Vd	12,0	80	aus Petrol-äther-Alkohol (2:1) gelbe Nadeln	87—88	Ber. S : 21,15 Gef. S : 21,16					
IVe	19,4	100	300	Ve	11,5	68	aus Essig-ester gelbe Prismen	96	Ber. C : 71,82 Gef. C : 71,52 Ber. H : 4,22 Gef. H : 4,28 Ber. S : 19,19 Gef. S : 19,32					

* Diese Verbindungen wurden nach der Methode von ZINCKE [12 a—d] aus Thiophenol oder Disulfid hergestellt. Zur Charakterisierung wurden Sulfenylphthalimidderivate hergestellt [13].

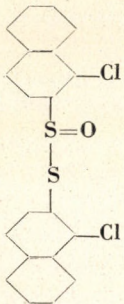
** Mit dem authentischen Präparat [9] keine Schmp.-Erniedrigung.

Tabelle II
Oxydationsversuche

1	2		3		4	5		6	7	8				
	Chloroformische Lösung d. Ausgangssubstanz		Chloroformische Perbenzoesäure-Lösung			Isolierte Substanz	Ausbeute				Umkristallisierung und Kristallform	Schmp. °C	Analyse bzw. Mischschmp.	
	Subst. g	CHCl ₃ ml	Wirkstoff M	Vol. ml			g							%
V a	1,31	5	0,005	15	I a	1,3	92	aus wässrigem Methanol (1:3) farblose Nadeln	76—77	Die Mischung mit dem authentischen Präparat [14] gab keine Schmp.—Erniedrigung				
V b	1,47	10	0,005	15	I b	1,3	83	aus Methanol farblose Plättchen	86—88	„				
V d	3,03	20	0,01	30	I d	2,9	91	aus Alkohol farblose Prismen	133—134	„				
V e	1,67	20	0,005	15	I e	1,7	97	aus Alkohol gelbe Nadeln	118—120	„				
	0,31	20	0,001	5	thio-sulfinat.	0,29	89	aus Benzol blaugelbe Prismen [16]	152—154	Ber. S: 19,78 Gef. S: 19,95 Ber. N: 8,64 Gef. N: 8,40				
	0,16	15	0,00005	3	thio-sulfonat.	0,12	70	aus Eisessig blaugelbe Nadeln [16]	180	Ber. S: 18,85 Gef. S: 18,91				
	0,39	20	0,0001	5	thio-sulfinat.	0,30	74	aus Benzol gelbes kristallines Pulver	109* unter Zers.	Ber. S: 15,91 Gef. S: 16,15				

* Zersetzungspunkt 149° nach ZINCKE und EISMAYER (loc. cit.)

Tabelle II
(Fortsetzung)

1	2		3		4	5		6	7	8	
	Chloroformische Lösung d. Ausgangssubstanz		Chloroformische Perbenzoesäure-Lösung			Isolierte Substanz	Ausbeute				
	Subst. g	CHCl ₃ ml	Wirkstoff M	Vol. ml			g				%
	0,40	25	0,001	5	thio- sulfo- nat.	0,38	90	aus Benzol gelbe Nadeln [12 c]	151— 152	Ber. S: 15,30 Gef. S: 15,09	
VI d	0,86	10	0,003	10	V d	0,81	89	aus Petrol- äther-Alko- hol (2:1) gelbe Nadeln	87— 88	Mit dem IV d Hy- drolysat kei- ne Schmp.- Erniedri- gung	
VI e	0,32	10	0,001	3	V e	0,30	89	aus Essig- ester gelbe Prismen	96	Mit dem IV e Hy- drolysat kei- ne Schmp.- Erniedri- gung	

Verfahren: Die in der Tabelle II angeführten Thioisulfinsäureester und Disulfide wurden folgendermassen oxydiert:

Die angegebene Menge des in der Tabelle genannten Ausgangsmaterials wurde in der angegebenen Menge trockenen Chloroforms gelöst und unter Kühlung die berechnete Menge Benzopersäure* — in Chloroform gelöst — hinzufliessen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden bei Zimmertemperatur gehalten. Zur Entfernung der Benzoesäure wurde die Lösung mit kleinen Teilen einer 0,01n NaOH-Lösung geschüttelt und darauf geachtet, dass die Lauge nicht in grossem Überschuss anwesend sei. Nach wiederholtem Waschen mit Wasser wurde die Lösung getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus dem in der Tabelle angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert.

Für die Durchführung einiger Mikroanalysen sind wir Frau Dr. G. FODOR zu Dank verpflichtet.

*Der Persäuregehalt der Benzopersäure wurde jodometrisch bestimmt. R. ASMUS: Org. Synth. Braunschweig (1937), 431.

ZUSAMMENFASSUNG

Die angeblichen »Sulfensäureanhydride« wurden durch eine berechnete Menge Perbenzoesäure in Thiolsulfonsäureester umgewandelt. Die von BACKER und anderen Autoren dargestellten Thiolsulfonsäureester von bewiesener Struktur haben sich mit den angeblichen »Sulfensäureanhydriden« als identisch erwiesen. Auf Grund dieser Struktur lässt sich die Hydrolyse der Sulphenylchloride in der Weise erklären, dass die zwei tautomeren Formen der hypothetischen Sulfensäure sich unter Austritt von Wasser vereinigen. Möglich ist aber auch, dass das inter-

mediär gebildete hypothetische Pseudosulfensäure $\left[\text{Ar}-\text{S} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array} \right]$ mit einem weiteren Molekül von Sulphenylchlorid unter Austritt von Salzsäure reagiert.

LITERATUR

1. E. VINKLER, F. KLIVÉNYI: Magyar Kémiai Foly. **60**, 95 (1954).
2. E. VINKLER, F. KLIVÉNYI: Vegyip. Kut. Int. Közl. **4**, 265 (1954).
3. E. VINKLER, F. KLIVÉNYI: Acta Chim. Hung. **4**, 271 (1954).
4. J. CYMERMAN, J. B. WILLIS: J. Chem. Soc. **153**, 1832 (1951).
5. TH. ZINCKE, F. FARR: Ann. **391**, 55 (1912).
TH. ZINCKE, K. EISMAYER: Ber. **51**, 751 (1918).
6. N. KHARASCH, W. KING, TH. C. BRUCE: J. Amer. Chem. Soc. **77**, 931 (1955).
7. LA VERNE, D. SMAL, J. HAYS BAILEY, CH. J. CAVALLITO: J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1710 (1947).
8. P. L. NARASIMHA RAO, S. C. L. VERMA: C. 3155 (1955).
9. H. J. BACKER, H. KLOOSTERZIEL: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. **73**, 129 (1954).
10. K. FRIES: Ber. **45**, 2965 (1912).
11. E. VINKLER, F. KLIVÉNYI: Acta Chim. Hung. **7**, 307 (1956).
- 12a. TH. ZINCKE: Ber. **44**, 769 (1911).
- 12b. TH. ZINCKE, J. BAEUMER: Ann. **416**, 86 (1918).
- 12c. TH. ZINCKE, K. EISMAYER: loc. cit.
- 12d. TH. ZINCKE, F. FARR: loc. cit.
13. F. KLIVÉNYI, J. SZABÓ, E. VINKLER: Acta Chim. Hung. **6**, 373 (1955).
14. E. VINKLER, F. KLIVÉNYI: Magyar Kémiai Foly. **60**, 226 (1954).
15. H. HODGSON, J. H. WILSON: J. Chem. Soc. **127**, 440 (1925).
16. TH. ZINCKE, LENHARDT: Ann. **400**, 11 (1913).
17. P. T. CLEVE: Ber. **24**, 3472 (1891).

CONFIRMATION OF THE IDENTITY OF THE ALLEGED SULPHENIC ANHYDRIDES AND THIOLSULPHINATES

E. Vinkler and F. Klivényi

(Institute of Pharmaceutical Chemistry, Medical University, Szeged)

Received June 18, 1955

Summary

The alleged sulphenic anhydrides have been converted into thiolsulphonates by treatment with a calculated quantity of perbenzoic acid. The thiolsulphinates of established structure prepared by BACKER and other investigators proved to be identical with the alleged sulphenic anhydrides. On the basis of this structure, the hydrolysis of sulphenyl chlorides may be explained by the combination, under loss of water, of both tautomeric forms of the presumed sulphenic

acid. However, it is possible that the presumed pseudosulphenic acid $\left[\text{Ar}-\text{S} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array} \right]$ formed as an intermediate reacts with another molecule of sulphenyl chloride under loss of hydrochloric acid.

ДОКАЗАТЕЛЬСТВО ТОЖДЕСТВЕННОСТИ ТАК НАЗЫВАЕМЫХ «АНГИДРИДОВ
СУЛЬФЕНОВОЙ КИСЛОТЫ» И ЭФИРОВ ТИОЛСУЛЬФИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Э. Винклер и Ф. Кливеньи

(Институт фармакологической химии Медицинского университета, г. Сегед)

Поступило 18 июня 1955 г.

Резюме

Мнимые «ангидриды сульфеновой кислоты» авторы превратили при помощи расчетного количества пербензойной кислоты в эфиры тиолсульфеновой кислоты. Полученные Бакером и другими авторами эфиры тиолсульфиновой кислоты, строение которых уже подтверждено, оказались тождественными мнимым «ангидридам сульфеновой кислоты». На основании этого строения гидролиз сульфенилхлоридов объясняется таким образом, что две таавтомерные формы предполагаемой сульфеновой кислоты объединяются с образованием воды. Однако возможно и то, что образующаяся в качестве

промежуточного продукта предполагаемая псевдосульфеновая кислота $\left[\text{Ar}-\text{S} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \right]$ с образованием соляной кислоты реагирует с новой молекулой сульфенилхлорида.

Elemér VINKLER } Szeged, Beloiannisz tér 9.
Ferenc KLIVÉNYI }

FLAMMENPHOTOMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN VON MAGNESIUMVERBINDUNGEN

E. PUNGOR und I. KONKOLY THEGE

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

Eingegangen am 25. Juni 1955

Die Alkali- und Erdalkalimetalle können mit Hilfe des Flammenphotometers leicht und schnell bestimmt werden. Zahlreiche Abhandlungen befassen sich mit dieser Methode. Wir wollen an dieser Stelle auf eine zusammenfassende Arbeit hinweisen, die sich sowohl mit der Methodik, als auch mit der Literatur eingehend beschäftigt [1]. Es sollen noch andere aus dem Institut erschienene Arbeiten erwähnt werden [2—5], in denen nicht bloss die Analyse einzelner Ionen, sondern auch die in der Flamme vor sich gehenden physikalischen Prozesse behandelt werden. In dieser Abhandlung wollen wir das Studium der Erdalkalimetalle mit dem zur gleichen Gruppe des periodischen Systems gehörendem Magnesium ergänzen.

Die Analyse des Magnesiums auf flammenphotometrischen Wege stellt ein schwierigeres Problem dar als die der Erdalkalimetalle. Das Magnesium besitzt im sichtbaren Spektrumbereich keine analytisch verwendbare Strahlung. Seine atomare Spektrallinie finden wir bei der Wellenlänge von 285,21 m μ . Unsere Messungen ergaben, dass diese Linie bei Anwendung der Wasserstoff-Sauerstoff Flamme nicht genug intensiv ist, und dass letztere bei der gleichen Wellenlänge emittiert [2]. (Die Emission der Flamme hängt von deren Temperatur ab. Falls wir sie kühlen, was durch das Verdampfen des in der Flamme zerstaubten Wassers erreicht werden kann, so nimmt die Emission ab, und wir erhalten den sogenannten Wasserwert.) Man kann aus diesem Grunde nur bei relativ grösseren Magnesiumkonzentrationen Messungen, dem 1S_0 — 1P_0 Übergang entsprechend, durchführen. Die Erregungsenergie der atomaren Linie des Magnesiums beträgt 4,34 eV. Da diese Linie nur mit geringer Intensität auftritt, kann nicht erwartet werden, dass die übrigen Linien, deren Erregungsenergien zwischen 5,85 und 7,17 eV fallen, in der Flamme erregt werden können. Unser Augenmerk richtete sich deshalb dem molekularen Spektrum zu, um die analytische Bestimmung des Magnesiums zu ermöglichen bzw. dessen Verhalten in der Flamme zu studieren. Es erwies sich als notwendig und unerlässlich das molekulare Spektrum noch vor der analytischen Arbeit genau zu untersuchen.

Verhältnismässig wenige Arbeiten befassen sich in der Literatur mit der Magnesiumbestimmung auf flammenphotometrischem Wege [6—17]. Einige

verwenden zur analytischen Messung die oben erwähnte atomare Linie, andere hingegen das molekulare Spektrum [14—16]. Die erforderlichen Kalibrationskurven nehmen sie in Anwesenheit der bei der Analyse vorkommenden Salze mit Hilfe von Standardlösungen auf [16]. Einige Arbeiten befassen sich mit der gegenseitigen Wirkung von Magnesium und verschiedenen Anionen und bestimmen jene Anionen, die die Intensität des molekularen Spektrums herabsetzen.

Wir arbeiteten mit einem Beckmanschem Flammenphotometer. Die vor dem Monochromator befindliche Spalte muss, wenn wir im molekularen Spektrumbereiche messen, von der Empfindlichkeit der Lichtmessungseinrichtung abhängig, mehr geöffnet werden, als dies im Falle des Linienspektrums notwendig ist. Wir verwendeten im allgemeinen eine 0,5 mm weite Spalte. Auf die Photozelle fiel wegen der grossen Dispersität des Quarzes im Bereiche von 400 $m\mu$ auch bei einer solchen Spalte kein allzu breites Spektrum.

Das molekulare Spektrum der Magnesiumverbindungen

Unsere Arbeit haben wir mit der Untersuchung der Eigenschaften des molekularen Spektrums begonnen und verweisen in diesem Zusammenhange auf Literaturangaben [18—20]. Erwähnte Abhandlungen befassen sich mit dem ultravioletten Emissionsspektrum des Magnesiumchlorids (MORGAN) und des Magnesiumoxyds (VERHAEGHE, BARROW und CRAWFORD). VERHAEGHE erläutert den Spektrumbereich von 364—394 $m\mu$ im Falle des Magnesiumoxyds. MAVRODINEANU und BOITEUX nehmen an, dass möglicherweise alle Magnesiumsalze ein Oxydspektrum liefern. Das Spektrum des Magnesiumchlorids und des Magnesiumnitrates scheint dies zu beweisen.

Im Laufe unserer Untersuchungen stellten wir fest, dass sich die Emission eines Magnesiumacetates und einer mit Salzsäure versetzten Magnesiumacetatlösung im Bereiche von 370—390 $m\mu$ voneinander stark unterscheiden. Um den Unterschied zu erklären, führten wir Messungen im Bereiche von 360—400 $m\mu$ sowohl mit Magnesiumacetat, als auch mit Magnesiumchlorid-Lösungen durch. Anschliessend massen wir im gleichen Spektrumbereich die Emission des Magnesiums in Anwesenheit anderer Anionen. Aus später zu behandelnden Gründen bestimmten wir auch das Spektrum der Magnesiamixtur. In jedem Falle wurde bei gleicher Magnesiumkonzentration gearbeitet. Die Ergebnisse unserer Untersuchungen sind in zwei Abbildungen zusammengefasst. Abb. 1 enthält die Emissionswerte der Magnesiamixtur, der perchlor- und salpetersäurehaltigen, sowie Alkohol enthaltenden Magnesiumacetatlösungen. Abb. 2 enthält neben den Werten der Magnesiamixtur die der salz-, oxal- und schwefelsauren Magnesiumacetatlösungen. Die Kurven weisen eine, von der Anionen abhängende vertikale Verschiebung auf, ihr charakteristischer Ablauf bleibt aber der gleiche. Daraus folgt, dass immer derselbe Stoff emittiert, unabhängig davon, welches

Magnesiumsalz wir auch untersuchen. Wir können die im Spektrumbereich von 360—400 $m\mu$ gemessene Emission — sofern der Ansicht von MAVRODINEANU und BOITEUX statt gegeben wird — dem Magnesiumoxyd zuschreiben. Obige Verfasser stellen in ihrem Buche die Frage, warum wohl die roten und

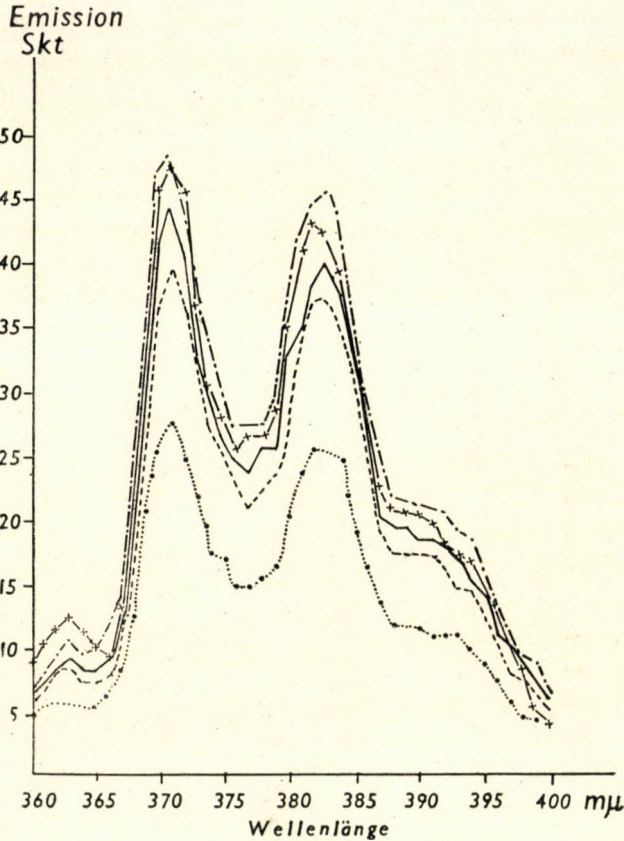


Abb. 1. Emission von Magnesiumverbindungen

- Emission der $5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Magnesiummischlsg (aus Magnesiumacetat bereitet.)
- +—+— Emission von $5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Magnesiumacetat gelöst in molarer Perchlorsäure.
- - - - - Emission von $5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Magnesiumacetat gelöst in 50%igen Äthylalkohol.
- Emission von $5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Magnesiumacetat-Lsg.

Wasserstoffdruck : 0,35 atü.
 Sauerstoffdruck : 1,19 atü.
 Spaltbreite : 0,2 mm

grünen Bandensysteme des Magnesiumoxyds nicht erscheinen, wenn die Banden zwischen 360 und 400 $m\mu$ diesem zugeschrieben werden. Sie lassen die Frage unbeantwortet. Zur Klärung dieses Problems zerstaubten wir Magnesiummischung und Magnesiumacetat enthaltende Lösungen in der Flamme und untersuchten

den grünen Spektrumbereich. Die Ergebnisse sind in Abb. 3 veranschaulicht. Die Emission ist äusserst gering, und es kann daraus geschlossen werden, dass in diesem Falle das sich bildende, noch angeregte Magnesiumoxyd der OSTWALD-schen Stufenregel entsprechend emittiert und dass ein Grossteil den Flammenbereich bereits passiert hat, bevor sich stabiles Magnesiumoxyd bilden konnte.

Die in Abb. 1 und 2 dargestellten Kurven können, im Vergleich zu der der Magnesiummischung, in zwei Gruppen eingeteilt werden. Es gibt Stoffe, die die

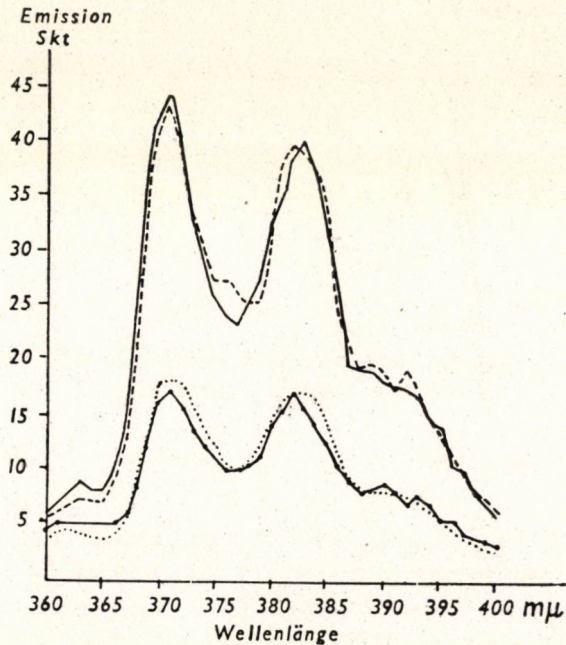


Abb. 2. Emission von Magnesiumverbindungen

- Emission der $5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Magnesiummischung (aus Magnesiumacetat bereitet).
 - Emission von $5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Magnesiumacetat gelöst in molarer Salzsäure.
 - Emission von $5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Magnesiumacetat gelöst in $2,5 \cdot 10^{-2}$ molarer Oxalsäure.
 - · - · - Emission von $5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Magnesiumacetat gelöst in 2 molarer Schwefelsäure.
- Wasserstoffdruck : 0,35 atü.
Sauerstoffdruck : 1,19 atü.
Spaltbreite : 0,2 mm.

Emission erhöhen und solche, die sie herabsetzen. Alkohol und Perchlorsäure erhöhen sie. Die Erhöhung der Emission kann im Falle des Alkohols damit erklärt werden, dass er einerseits die Oberflächenspannung herabsetzt, und damit den Grad der Dispersität bzw. den der Zerstäubung steigert, und dass er andererseits durch seine Verbrennung die Temperatur der Flamme erhöht. Wir untersuchten anschliessend die Wirkung des Äthyl- und des Methylalkohols auf die Emission des Magnesiumoxyds.

Die diesbezüglichen Ergebnisse veranschaulichen Abb. 4, 5, und 6. In Abb. 4 und 5 trugen wir die Emissionsänderung in Abhängigkeit von der Alkoholkonzentration (v/v%) auf. Die einzelnen Kurven wurden bei verschiedenen Magnesiumkonzentrationen aufgenommen. Die Emission stieg bei kleinen Alkoholkonzentrationen, im Vergleich zu reinen Magnesiumacetatlösungen, sprunghaft an. (Die Ausgangslösung war eine solche analytisch reinen Magnesiumacetats, das unseren Untersuchungen gemäss keinerlei Verunreinigungen ent-

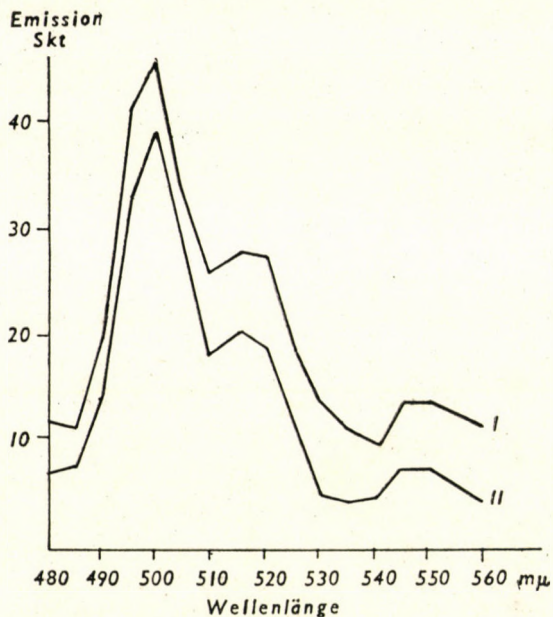


Abb. 3. Emission von Magnesiumverbindungen

Kurve I: Emission der 10^{-1} Mol/l Magnesiummischung-Lösung (aus Magnesiumacetat bereitet).
 Kurve II: Emission von 10^{-1} Mol/l Magnesiumacetat-Lösung,

Wasserstoffdruck: 0,35 atü.

Sauerstoffdruck: 1,19 atü.

Spaltbreite: 0,5 mm.

hielt.) Die Emissionserhöhung im ersten Teile der Kurven erklären wir mit der Abnahme der Oberflächenspannung bzw. mit dem Steigern des Zerstäubungsgrades. Bei mittleren Alkoholkonzentrationen ändert sich die Emission kaum, bei grösseren steigt sie abermals, was darauf zurückzuführen ist, dass hier nicht mehr das Wasser, sondern der Alkohol als Medium angesehen werden kann. Die Verbrennung des Lösungsmittels beschleunigt die Prozesse (Verdampfung, Konzentrierung usw.), die der Emission vorangehen und damit diese selbst. Dass wir mit diesen Vorgängen zu tun haben, beweisen die Kurven in Abb. 6, die die Wirkung des Äthyl- und des Methylalkohols veranschaulichen.

Man ersieht daraus, dass der Methylalkohol bei höheren Alkoholkonzentrationen von grösserer Wirkung ist. Den Grund für dieses Verhalten sehen wir darin, dass grössere Mol% Methylalkohol gleichen Alkohol (v/v) Prozenten entsprechen.

Abb. 7 zeigt die emissionserhöhende Wirkung der Perchlorsäure. In diesem Falle suchen wir die Erhöhung mit der Zersetzung des Magnesiumperchlorates in der Flamme zu erklären. Wir fanden eine ähnliche, wegen der Perchlorsäure-

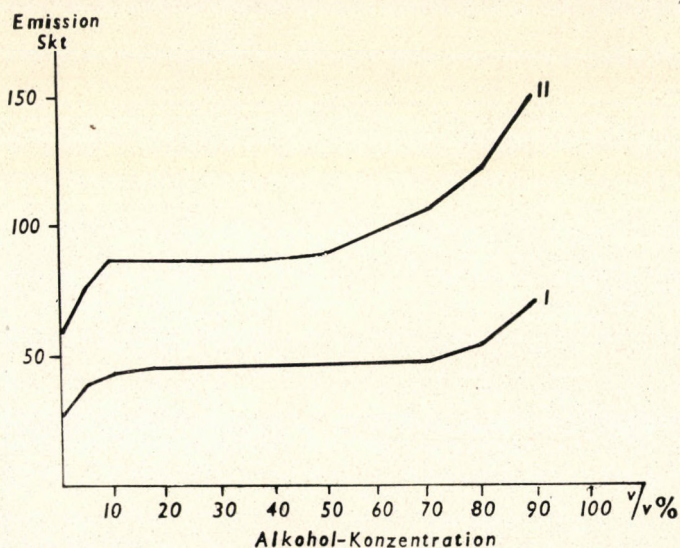


Abb. 4. Emission von Äthylalkohol enthaltenden Magnesiumacetat-Lösungen

Kurve I: Emission von $1 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Magnesiumacetat-Lösung in Abhängigkeit von der Äthylalkohol-Konzentration.

Kurve II: Emission von $2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Magnesiumacetat-Lösung in Abhängigkeit von der Äthylalkohol-Konzentration.

Wasserstoffdruck: 0,35 atü.

Sauerstoffdruck: 1,19 atü.

Spaltbreite: 0,5 mm.

Wellenlänge: 371 m μ .

zersetzung erfolgte Emissionserhöhung bei den Alkalimetallen. Die Emission ändert sich nicht weiter, wenn die Konzentration der Perchlorsäure einen grösseren Wert erreicht hat.

Die von uns untersuchten übrigen Anionen geben, im Vergleich zur Magnesiummischung eine Emissionsabnahme. Die Salzsäure ist von kleinster Wirkung, in ihrer Gegenwart erhalten wir um 1,5 Prozente kleinere Werte als im Falle der Magnesiummischung. Die salpetersäurehaltige liefert um 8—10%, die Acetationen enthaltende Lösung um 37% kleinere Emissionswerte. Oxalat verursacht eine solche von 58%, Schwefelsäure von 61%. Diese enorme Wirkung der Anionen wollen wir folgendermassen erklären:

Das Magnesiumoxyd bildet sich in der Flamme durch Hydrolyse. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion nimmt unseren Untersuchungsergebnissen gemäss mit dem negativen Charakter des Anions zu. Die einwertigen Anionen wirken in folgender Reihe : Chlorid > Nitrat > Acetat. In der aufgeschriebenen Richtung nimmt die Säurestärke ab. Zweiwertige Anionen üben einen noch grösseren Einfluss auf die Hydrolysegeschwindigkeit aus. Der durch die Flamme

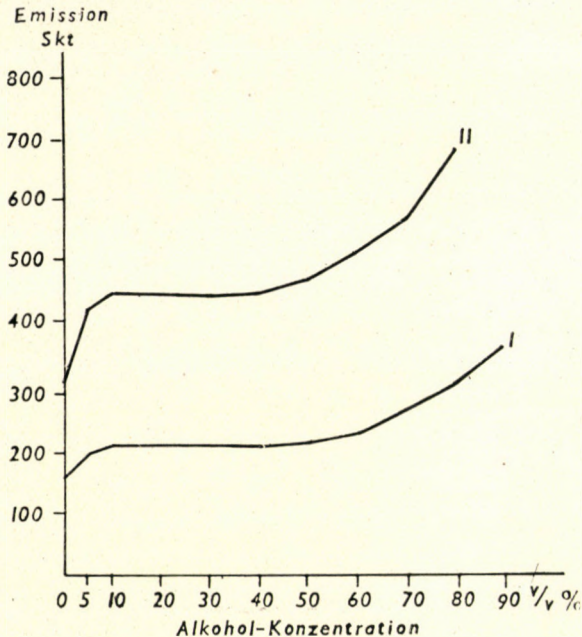


Abb. 5. Emission von Äthylalkohol enthaltenden Magnesiumacetat-Lösungen

Kurve I: Emission von $5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Magnesiumacetat-Lösung in Abhängigkeit von der Äthylalkohol-Konzentration.

Kurve II: Emission von 10^{-1} Mol/l Magnesiumacetat-Lösung in Abhängigkeit von der Äthylalkohol-Konzentration.

Wasserstoffdruck : 0,35 atü.
 Sauerstoffdruck : 1,19 atü.
 Spaltbreite : 0,5 mm.
 Wellenlänge : 371 m μ .

geführte Stoff kann deshalb nur in noch geringerem Masse hydrolysieren bzw. Magnesiumoxyd liefern.

Das oben beschriebene liess es lohnenswert erscheinen, die Änderung der Magnesiumoxyd-Emission bei verschiedenen Anionkonzentrationen zu untersuchen. Abb. 8, 9 und 10 enthalten unsere diesbezüglichen Ergebnisse. (Das Magnesiumacetat galt stets als Ausgangsmaterial, was wir bereits begründeten.) Abb. 8 enthält die Ergebnisse des Salzsäureeinflusses bei verschiedenen Magne-

siumkonzentrationen. Die Salzsäure erhöht die Emission des reinen Magnesiumacetates. Bei grösseren Konzentrationen erreicht die Emission einen Grenzwert.

Die Schwefelsäure setzt den Emissionswert des Magnesiumacetats stark herab; die Kurven der Abb. 9 zeigen dies sehr deutlich. Wenn wir statt Schwefelsäure Ammonsulfat verwenden, so ändert sich der Verlauf der Kurven. Den Grund hierfür sehen wir darin, dass sich neben dem Magnesiumaquosulfat-

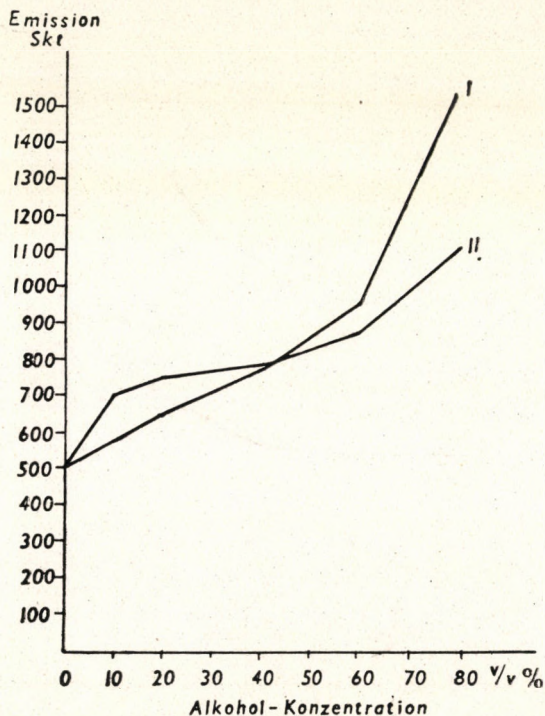


Abb. 6. Emission von Methyl- bzw. Äthylalkohol enthaltenden Magnesiumacetat-Lösungen
 Kurve I: Emission von 10^{-1} Mol/l Magnesiumacetat-Lösung in Abhängigkeit von der Methylalkohol-Konzentration.
 Kurve II: Emission von 10^{-1} Mol/l Magnesiumacetat-Lösung in Abhängigkeit von der Äthylalkohol-Konzentration.

Wasserstoffdruck : 0,35 atü.
 Sauerstoffdruck : 1,19 atü.
 Spaltbreite : 0,5 mm.
 Wellenlänge : 371 m μ .

Komplex auch das Magnesiumaminosulfat-Komplex bildet. Obwohl die Stabilität der Magnesiumamino-Komplexe gering ist [22] und die Werte von K_6 — K_1 relativ klein sind (der Index der Stabilitätskonstanten deutet die Koordinationszahl an), kann man doch annehmen, dass diese Aminokomplexe die Bindung zwischen Metall und Anion lockern und auf diese Weise die negative Wirkung der Schwefelsäure kompensieren (siehe Abb. 10).

Dem bisher Erörterten zufolge kann gesagt werden, dass die perchlorsäure- und alkoholhaltigen Lösungen die grösste Emission aufweisen. Da wir uns zum Ziele setzten empfindliche Magnesiumbestimmungsmethoden auf flammenphotometrischem Wege zu suchen, lag es auf der Hand zu untersuchen, ob die Anwendung der beiden Stoffe in der gleichen Lösung vorteilhaft sein würde. Addieren sich die beiden Effekte, so könnte die untere Grenze der Bestimmung

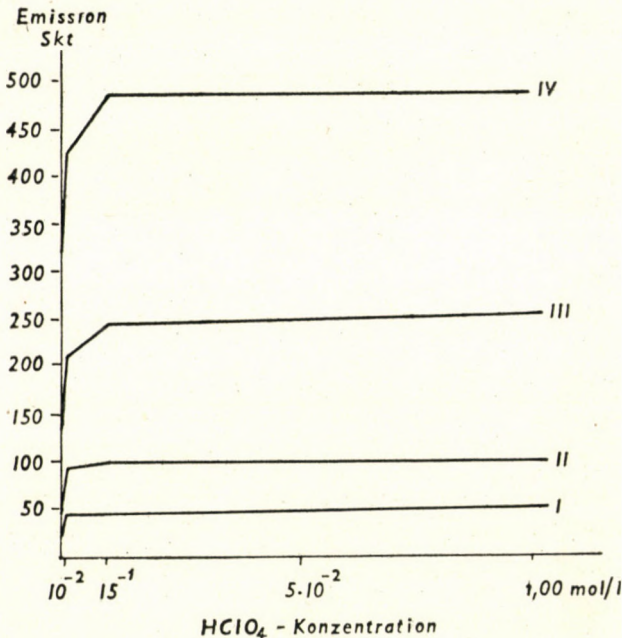


Abb. 7. Emission von Perchlorsäure enthaltenden Magnesiumacetat-Lösungen

- Kurve I: Emission von 10^{-2} Mol/l Magnesiumacetat-Lösung in Abhängigkeit von der Perchlorsäure-Konzentration.
 Kurve II: Emission von $2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Magnesiumacetat-Lösung in Abhängigkeit von der Perchlorsäure-Konzentration.
 Kurve III: Emission von $5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Magnesiumacetat-Lösung in Abhängigkeit von der Perchlorsäure-Konzentration.
 Kurve IV: Emission von 10^{-1} Mol/l Magnesiumacetat-Lösung in Abhängigkeit von der Perchlorsäure-Konzentration.

Wasserstoffdruck : 0,35 atü.
 Sauerstoffdruck : 1,19 atü.
 Spaltbreite : 0,5 mm.
 Wellenlänge : 371 m μ .

nach kleineren Magnesiumkonzentrationen hin verschoben werden. Wir untersuchten deshalb den Einfluss beider Stoffe. Das Ergebnis unserer Untersuchungen ist wie folgt: Der emissionserhöhende Einfluss der beiden Stoffe addiert sich ungefähr. Wenn wir die Emission in Abhängigkeit von der Alkoholmenge bei konstanter Perchlorsäure- und Magnesiumkonzentration im Koordinatensystem

auftragen, so zeigt die erhaltene Kurve stets ein Maximum und ein Minimum. Dieser charakteristische Verlauf verblieb bei allen drei von uns untersuchten Perchlorsäure-Konzentrationen (0,01, 0,05 und 0,1 Mol/Lit.). Die Ergebnisse mit 0,1 Mol/Lit. Perchlorsäuregehalt stellten wir in Abb. 11 und 12 graphisch dar. Die Deutung dieser charakteristischen Kurve erfordert weitgreifendere Untersuchungen, die bereits in Angriff genommen wurden. Perchlorsäure und

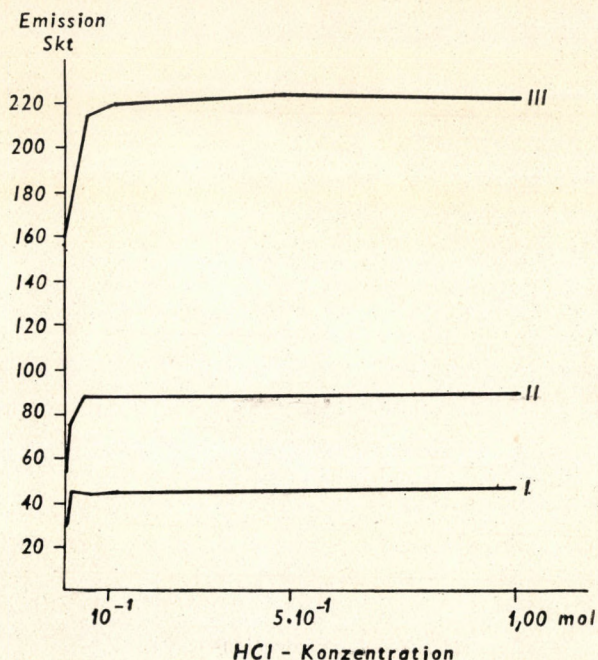


Abb. 8. Emission von Salzsäure enthaltenden Magnesiumacetat-Lösungen

Kurve I: Emission von 10^{-2} Mol/l Magnesiumacetat-Lösung in Abhängigkeit von der Salzsäure-Konzentration.

Kurve II: Emission von $2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Magnesiumacetat-Lösung in Abhängigkeit von der Salzsäure-Konzentration.

Kurve III: Emission von $5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Magnesiumacetat-Lösung in Abhängigkeit von der Salzsäure-Konzentration.

Wasserstoffdruck : 0,35 atü.
 Sauerstoffdruck : 1,19 atü.
 Spaltbreite : 0,5 mm.
 Wellenlänge : 371 m μ .

Alkohol könnten nur bei viel Umsicht angewandt werden, um die Empfindlichkeit der Magnesiumbestimmung zu erhöhen. Man müsste dafür sorgen, dass die zu messenden und die zur Kalibration erforderlichen Lösungen gleiche Mengen Perchlorsäure und Alkohol enthalten.

Es liegt der Gedanke nahe, ob der Einfluss eines Anions mit Hilfe eines anderen kompensiert werden könnte. Um dies zu entscheiden, untersuchten wir

den durch Salzsäure etwa kompensierbaren emissionserniedrigenden Einfluss der Schwefelsäure. Dies würde von praktischer Bedeutung sein. Abb. 13 zeigt, dass eine 10-fache Molkonzentration an Salzsäure den Einfluss der Schwefelsäure zwar etwas vermindert, doch nicht aufhebt.

Der Magnesiumgehalt einer Lösung kann nur dann bestimmt werden, wenn die Standardlösungen die gleichen Anionen enthalten. Um die quantitative

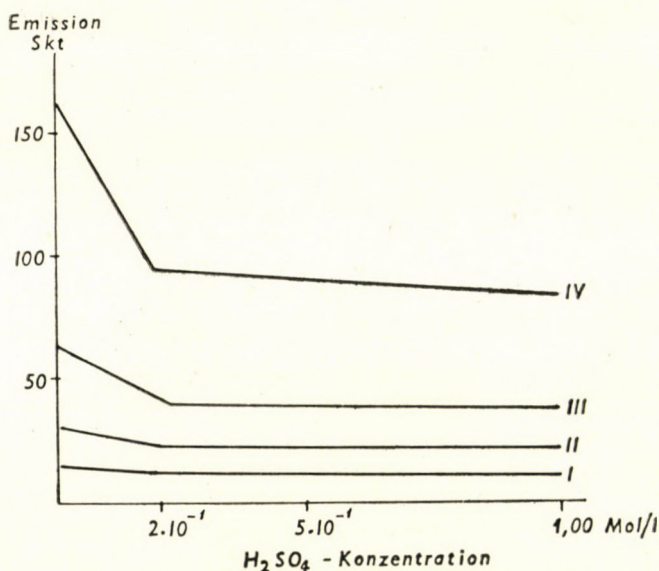


Abb. 9. Emission von Schwefelsäure enthaltenden Magnesiumacetat-Lösungen

- Kurve I: Emission von $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l Magnesiumacetat-Lösung in Abhängigkeit von der Schwefelsäure-Konzentration.
 Kurve II: Emission von $1 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Magnesiumacetat-Lösung in Abhängigkeit von der Schwefelsäure-Konzentration.
 Kurve III: Emission von $2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Magnesiumacetat-Lösung in Abhängigkeit von der Schwefelsäure-Konzentration.
 Kurve IV: Emission von $5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Magnesiumacetat-Lösung in Abhängigkeit von der Schwefelsäure-Konzentration.

Wasserstoffdruck : 0,35 atü.
 Sauerstoffdruck : 1,19 atü.
 Spaltbreite : 0,5 mm.
 Wellenlänge : 371 m μ .

Bestimmung der Anionen zu erübrigen, fügt man sowohl der zu bestimmenden, als auch den Standardlösungen das anwesende Anion in grosser Menge zu.

Kationen stören die Magnesiumbestimmung ebenfalls. Alle jene Kationen stören, die im ausgewählten Messbereich emittieren. Wir bestimmten aus diesem Grunde die Emission der Alkalimetalle und die des Calciums im nahen ultravioletten Spektrum.

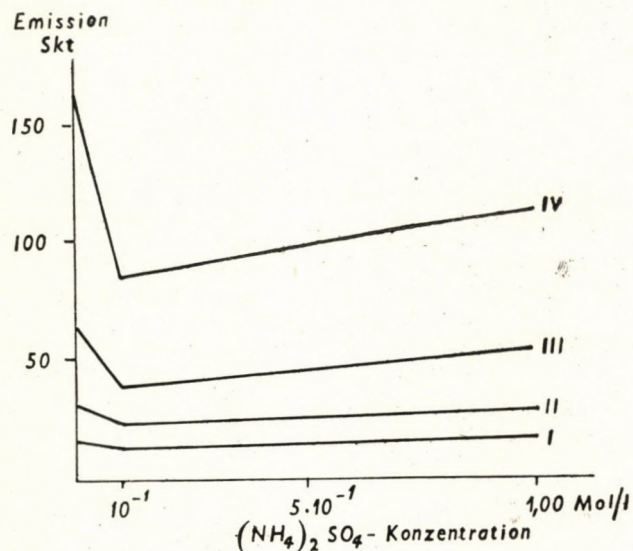


Abb. 10. Emission von Ammoniumsulfat enthaltenden Magnesiumacetat-Lösungen

Kurve I: Emission von $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l Magnesiumacetat-Lösung in Abhängigkeit von der Ammoniumsulfat-Konzentration.

Kurve II: Emission von $1 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Magnesiumacetat-Lösung in Abhängigkeit von der Ammoniumsulfat-Konzentration.

Kurve III: Emission von $2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Magnesiumacetat-Lösung in Abhängigkeit von der Ammoniumsulfat-Konzentration.

Kurve IV: Emission von $5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Magnesiumacetat-Lösung in Abhängigkeit von der Ammoniumsulfat-Konzentration.

Wasserstoffdruck : 0,35 atü.
Sauerstoffdruck : 1,19 atü.
Spaltbreite : 0,5 mm.
Wellenlänge : 371 m μ .

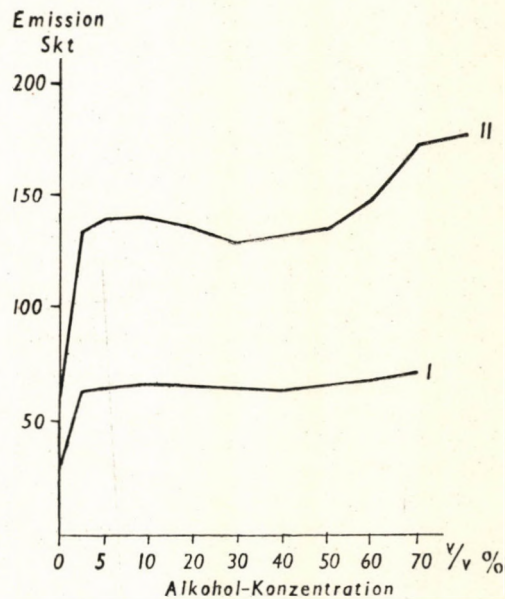


Abb. 11. Emission von Perchlorsäure und Äthylalkohol enthaltenden Magnesiumacetat-Lösungen

Kurve I: Emission von 10^{-2} Mol/l Magnesiumacetat- und 10^{-1} Mol/l Perchlorsäure enthaltender Lösung in Abhängigkeit der Äthylalkohol-Konzentration.

Kurve II: Emission von $2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Magnesiumacetat- und 10^{-1} Mol/l Perchlorsäure enthaltender Lösung in Abhängigkeit der Äthylalkohol-Konzentration.

Wasserstoffdruck : 0,35 atü.
Sauerstoffdruck : 1,19 atü.
Spaltbreite : 0,5 mm.
Wellenlänge : 371 m μ .

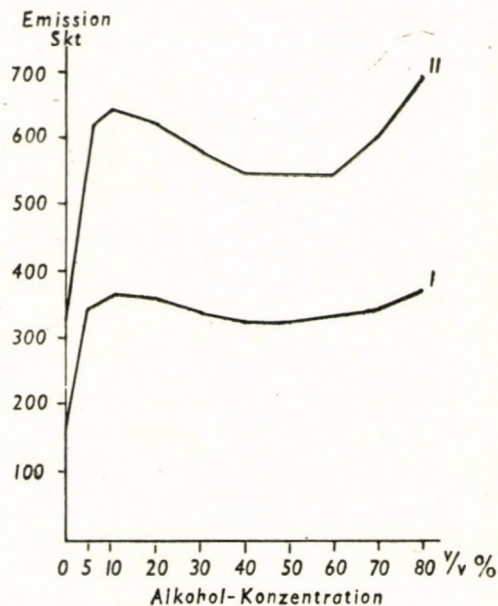


Abb. 12. Emission von Perchlorsäure und Äthylalkohol enthaltenden Magnesiumacetat-Lösungen

Kurve I: Emission von $5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Magnesiumacetat- und 10^{-1} Mol/l Perchlorsäure enthaltender Lösung in Abhängigkeit der Äthylalkohol-Konzentration.

Kurve II: Emission von 10^{-1} Mol/l Magnesiumacetat- und 10^{-1} Mol/l Perchlorsäure enthaltender Lösung in Abhängigkeit der Äthylalkohol-Konzentration.

Wasserstoffdruck : 0,35 atü.

Sauerstoffdruck : 1,19 atü.

Spaltbreite : 0,5 mm.

Wellenlänge : 371 m μ .

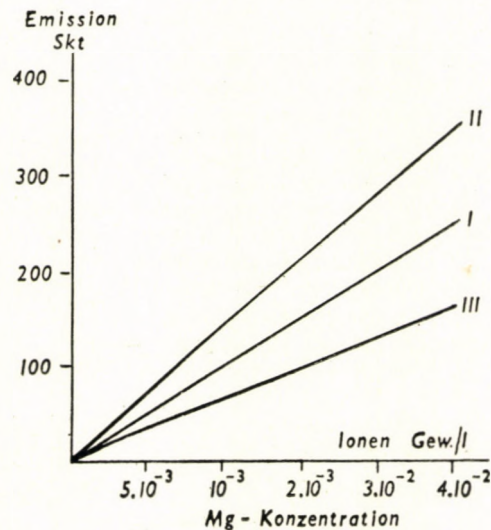


Abb. 13. Emission von Salzsäure und Schwefelsäure enthaltenden Magnesiumacetat-Lösungen

Kurve I: Emission von Magnesiumacetat-Lösungen.

Kurve II: Emission von Mol/l Salzsäure enthaltenden Magnesiumacetat-Lösungen.

Kurve III: Emission von Mol/l Salzsäure und 10^{-1} Mol/l Schwefelsäure enthaltenden Magnesiumacetat-Lösungen.

Wasserstoffdruck : 0,35 atü.

Sauerstoffdruck : 1,19 atü.

Spaltbreite : 0,5 mm.

Wellenlänge : 371 m μ .

Die Emissionsspektren der Alkalimetalle und des Calciums zwischen 325 und 500 bzw. 410 $m\mu$

Die Spektren wurden von uns bei einer 0,5 mm weiten Spalte mit Lösungen von 10^{-1} Ionengewicht/Lit. Konzentrationen aufgenommen. Wenn atomare Linien auftraten, wiederholten wir unseren Messungen mit 0,1 mm weiter Spalte. In Abb. 14 trugen wir die Emissionswerte des Lithiums bei 0,5 mm Spalte auf. Die hier auftretenden Banden sind wahrscheinlich mit den von NAHAMURA [23], sowie von CRAWFORD und JØRGENSEN [24] untersuchten Lithium-

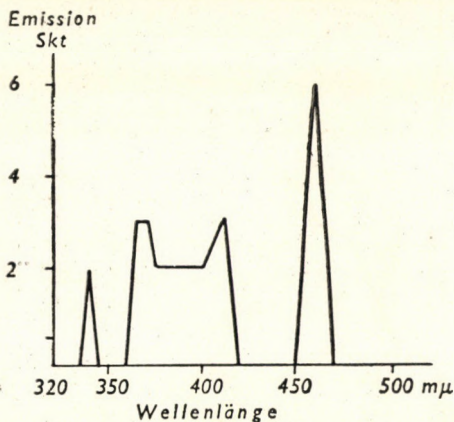


Abb. 14. Emissionsspektrum von Lithiumchlorid zwischen 325—500 $m\mu$

Wasserstoffdruck : 0,35 atü.
Sauerstoffdruck : 1,19 atü.
Spaltbreite : 0,5 mm.

hydrid-Banden identisch. Wir fanden ausser den von ihnen angegebenen auch wahrscheinlich grossen negativen Übergängen entsprechende Banden bei 460 $m\mu$. Ihre Intensität war aber gering.

Abb. 15 veranschaulicht die Emissionswerte des Natriums unter Anwendung von 0,5 bzw. 0,1 mm Spalte. Bei 330 $m\mu$ erscheint das Dublett (330,23—330,30 $m\mu$), dem Übergang von $3^2S_{1/2}—4^2P_{3/2, 1/2}$ entsprechend. Anschliessend beginnt das molekulare Spektrum, dessen Bereich von 370 bis 440 $m\mu$ öfter untersucht [25—27], und als Natriumhydrid-Spektrum gedeutet wurde. Abb. 14 und 15 zeigen, dass die Magnesiumbestimmung in Gegenwart von Lithium nicht, von Natrium hingegen stark gestört wird.

Das Emissionsspektrum des Kaliums zwischen 325 und 500 $m\mu$ trugen wir in Abb. 16 auf. Bei 340 $m\mu$ müsste die dem Übergang von $4^2S_{1/2}—6^2P_{3/2}$ entsprechende Emission zu finden sein. Sie hat bei dieser Wellenlänge einen niedrigen Wert und war mit 0,1 mm weiter Spalte nicht wahrnehmbar. Die Wahrscheinlichkeit dieses Elektronenüberganges ist im Gegensatz zu den anderen

Übergängen deshalb so gering, weil die Differenz der Terme 3,59 eV, die des $4^2S_{1/2} - 4^2P_{3/2, 1/2}$ 1,61 eV und des $4^2S_{1/2} - 5^2P_{3/2, 1/2}$ Überganges 3,06 eV beträgt. Das dem letzteren Übergang entsprechende Dublett erschien bei $405 \text{ m}\mu$. Die beiden Linien waren wegen ihrer geringen Wellenlängendifferenz bei der angewandten Spaltenweite nicht getrennt zu sehen. Die Literatur befasst sich nicht mit dem Grossteil des molekularen Spektrums. Aus der Abbildung ist

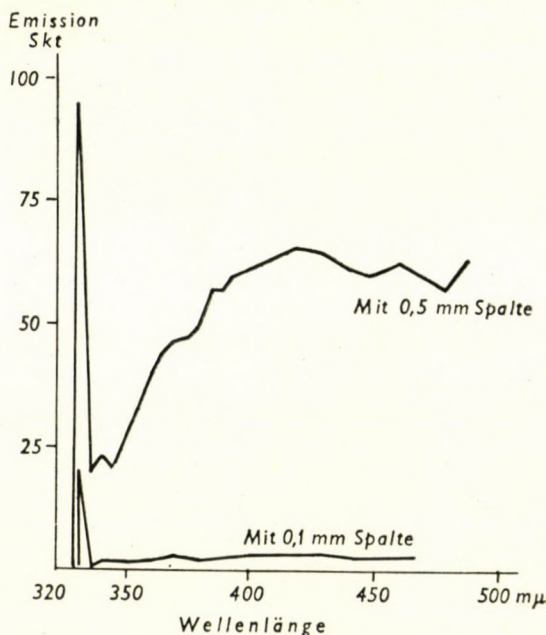


Abb. 15. Emissionsspektrum von Natriumchlorid zwischen 325—500 $\text{m}\mu$

Wasserstoffdruck : 0,35 atü.

Sauerstoffdruck : 1,19 atü.

Spaltbreite : 0,5 mm bei Kurve I, 0,1 mm bei Kurve II.

ersichtlich, dass das Kalium im Bereiche der Magnesiumoxydbande eine beträchtliche Emission aufweist.

Abb. 17 veranschaulicht das Emissionsspektrum des Rubidiums. Es ist daraus zu ersehen, dass die atomare Linie, dem Übergang von $5^2S_{1/2} - 7^2P_{3/2, 1/2}$ entsprechend, bei $359 \text{ m}\mu$ auftritt (spektroskopische Werte $358,71, 359,16 \text{ m}\mu$). Bei $422 \text{ m}\mu$ (spektroskopische Werte : $420,19, 421,56 \text{ m}\mu$) erscheint die atomare Linie dem $5^2S_{1/2} - 6^2P_{3/2, 1/2}$ Übergang entsprechend. Die Literatur befasst sich nicht mit der Erklärung des von uns untersuchten molekularen Spektrums. GAYDON und PEARSE untersuchten die Spektren des Rubidiumhydrids [31], jedoch in mit Wasserstoff gefüllten Entladungsrohren. Das Rubidium zeigt im Gebiete der Magnesiumoxydbanden eine beträchtliche Emission.

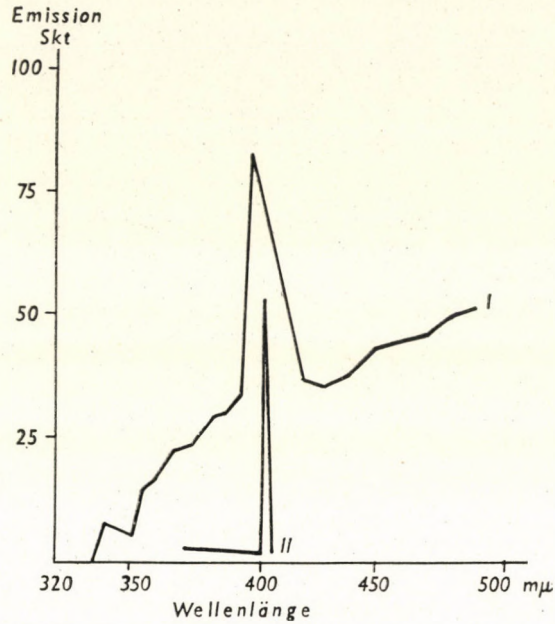


Abb. 16. Emissionsspektrum von Kaliumchlorid zwischen 325—500 mμ

Wasserstoffdruck : 0,35 atü.

Sauerstoffdruck : 1,19 atü.

Spaltbreite : 0,5 mm bei Kurve I, 0,1 mm bei Kurve II.

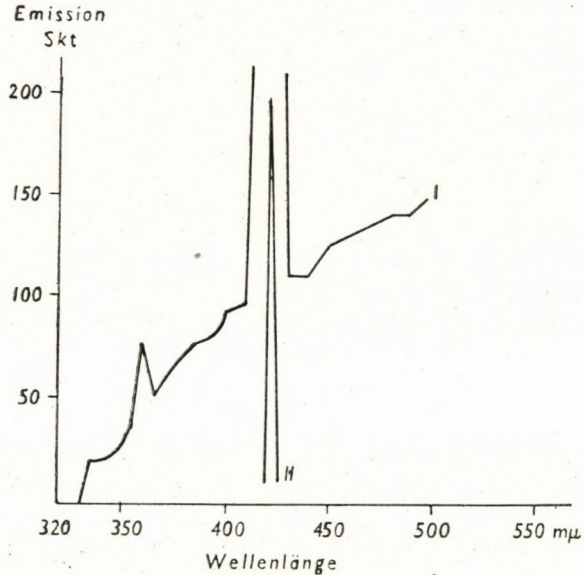


Abb. 17. Emissionsspektrum von Rubidiumchlorid zwischen 325—500 mμ

Wasserstoffdruck : 0,35 atü.

Sauerstoffdruck : 1,19 atü.

Spaltbreite : 0,5 mm bei Kurve I, 0,1 mm bei Kurve II.

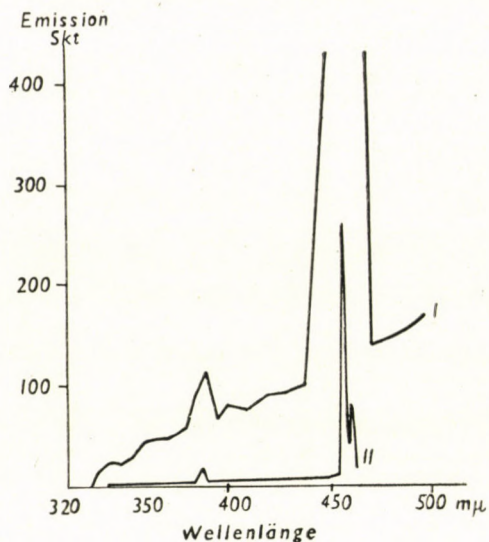


Abb. 18. Emissionsspektrum von Cäsiumchlorid zwischen 325—500 mμ
 Wasserstoffdruck : 0,35 atü.
 Sauerstoffdruck : 1,19 atü.
 Spaltbreite : 0,5 mm bei Kurve I, 0,1 mm bei Kurve II.

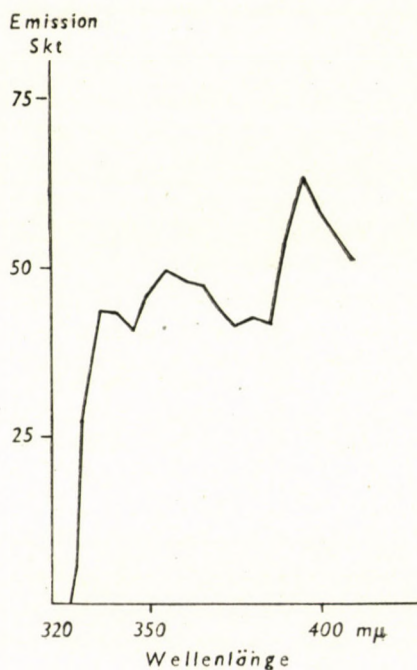


Abb. 19. Emissionsspektrum von Calciumchlorid zwischen 325—410 mμ
 Wasserstoffdruck : 0,35 atü.
 Sauerstoffdruck : 1,19 atü.
 Spaltbreite : 0,5 mm.

Die Ergebnisse unserer Messungen im Falle des Cäsiums sind in Abb. 18 zusammengefasst. Bei $338 \text{ m}\mu$ tritt, dem Übergang $6^2\text{S}_{1/2} - 8^2\text{P}_{3/2, 1/2}$ entsprechend, eine Linie (spektroskopische Werte: $387,64, 388,87 \text{ m}\mu$), bei 456 und $460 \text{ m}\mu$ hingegen ein Dublett entsprechend dem Übergang $6^2\text{S}_{1/2} - 7^2\text{P}_{3/2, 1/2}$ auf (spektroskopische Werte: $455,54, 459,32 \text{ m}\mu$). Der weitere Teil des aufgenommenen Spektrums hat molekularen Charakter, über dessen Ursprung die Literatur nichts berichtet. ALMY und ROSSWEILER [32] massen nur das Absorptionsspektrum des Cäsiumhydrids.

Das Calciumspektrum im Bereiche von $325-410 \text{ m}\mu$ ist in Abb. 19 veranschaulicht. Die Literatur befasst sich mit diesem Spektrum ziemlich ausführlich [33—35], und es geht daraus hervor, dass wir hier mit einem Oxydspektrum zu tun haben. Die von uns gemessenen Emissionsmaxima stimmen mit den Literaturangaben überein.

Magnesiumbestimmung bei Anwesenheit von Natrium, Kalium oder Calcium

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das Calcium und alle Alkalimetalle, das Lithium ausgenommen, die Magnesiumbestimmung stören. Die Störung muss, weil wir hier mit molekularen Spektren zu tun haben, unseren auf dem Gebiete der Erdalkalimetalle gesammelten Erfahrungen zufolge einen additiven Charakter haben [2—3]. Die Magnesiumkonzentration kann in Anwesenheit der erwähnten Metalle mit der von uns vorgeschlagenen Messung bei 2 Wellenlängen und Korrekptionsrechnung bestimmt werden. Das Problem ist leichter zu lösen, wenn die Kalibrationskurve (Abhängigkeit der Emission von der Konzentration) des zu messenden Stoffes linear verläuft. Abb. 20 zeigt, dass dies im Falle des Magnesiums zutrifft.

Nachdem uns die Emissionsspektren der einzelnen Metalle zur Verfügung standen, gingen wir daran Magnesiumlösungen mit grossem Natrium-, Kalium- bzw. Calciumgehalt bei 2 ausgewählten Wellenlängen zu untersuchen. Die eine Wellenlänge war mit einem Maximum des Magnesiumoxydspektrums gegeben ($371 \text{ m}\mu$), die andere wählten wir bei einem möglichst geringen Emissionswert des Magnesiums aus. Die Wellenlänge von $350 \text{ m}\mu$ schien dieser Forderung zu entsprechen. Tabelle I enthält unsere diesbezüglichen Messergebnisse. Die in der Tabelle auftretenden Buchstaben können mit folgenden Gleichungen gekennzeichnet werden:

$$a = \frac{E_{Mg, 350}^0}{E_{Mg, 371}^0}, \quad b = \frac{E_{X, 350}}{E_{X, 371}}$$

und

$$k = \frac{E_{Mg, 371}^0}{c_{Mg}}$$

wo $E_{Mg, 350}^0$ und $E_{Mg, 371}^0$ die Emissionswerte der reinen Magnesiumsalzlösung bei 350 und 371 m μ , $E_{x, 350}$ und $E_{x, 371}$ die des störenden Salzes bei den gleichen Wellenlängen, c_{Mg} hingegen die Magnesiumkonzentration bedeuten.

Die untersuchten Magnesiumlösungen müssen das gleiche Anion enthalten ; ist dies aber nicht möglich, so müssen die Konzentrationen der verschiedenen Anionen einander entsprechen, was aus dem Gesagten leicht zu folgen ist.

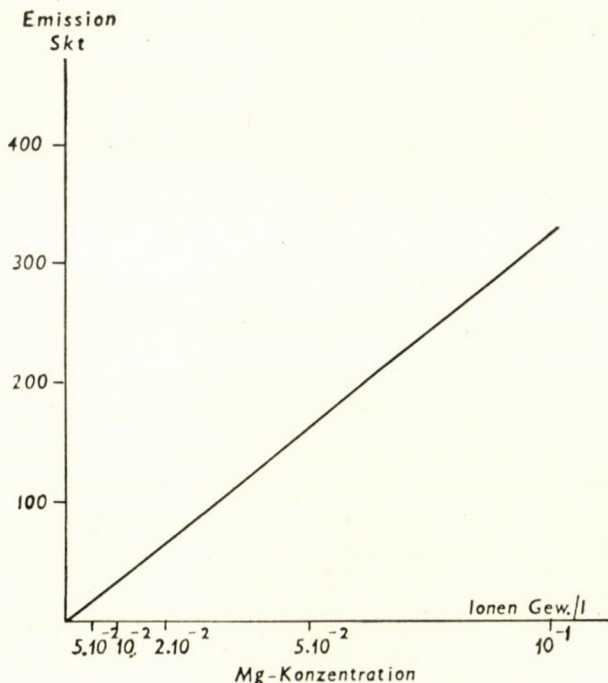


Abb. 20. Kalibrationskurve von Magnesiumacetat in molarer Salzsäure-Lösung

Wasserstoffdruck : 0,35 atü.
 Sauerstoffdruck : 1,19 atü.
 Spaltbreite : 0,5 mm.
 Wellenlänge : 371 m μ .

Bei der Messung des Magnesiums neben den oben erwähnten Metallen wandten wir einen grossen Salzsäureüberschuss an. Das gleiche bezog sich auf die Standardlösungen. Auf diese einfache Weise konnte die Acetatstörung aufgehoben und die Magnesiumbestimmung auch in Anwesenheit der drei störenden Metalle auf flammenphotometrischem Wege zufriedenstellend gelöst werden. (Siehe Angaben der Tabelle I). Die untere Magnesiumkonzentration geben wir mit 10^{-3} mmol/ml an, die am Beckman Du-Spektrophotometer bei gegebener Empfindlichkeit gemessen werden kann.

Tabelle I
Magnesiumbestimmung bei Anwesenheit von Natrium,
Kalium oder Calcium

Einwaage Mg-Konz. Iongew./Lit.	Fremdes Ion		Emission bei $m\mu$		a	b	k	Berechnete Mg-Konz. Iongew./Lit.	%
	Qualität	Konz. Iongew./Lit.							
			370	350					
$1 \cdot 10^{-2}$	Na	0,1	68	26,5	0,048	0,73	3500	$0,97 \cdot 10^{-2}$	-3
$5 \cdot 10^{-2}$	Na	0,1	204	31	0,048	0,73	3500	$4,95 \cdot 10^{-2}$	-1
$1 \cdot 10^{-2}$	K	0,1	81	31	0,048	0,63	3500	$0,98 \cdot 10^{-2}$	-2
$5 \cdot 10^{-2}$	K	0,1	222	32,5	0,048	0,63	3500	$5,25 \cdot 10^{-2}$	+5
$1 \cdot 10^{-2}$	Ca	0,1	82	47	0,048	1,06	3900	$0,985 \cdot 10^{-2}$	-1,5
$5 \cdot 10^{-2}$	Ca	0,1	249	56	0,048	1,06	3900	$4,85 \cdot 10^{-2}$	-3

ZUSAMMENFASSUNG

Verschiedene Anionen und Kationen stören die flammenphotometrische Magnesiumbestimmung in gewissem Grade. Die Anionstörung kann unserem Vorschlag gemäss dadurch aufgehoben werden, dass man zu den Standardlösungen das gleiche Anion zusetzt, das in den zu untersuchenden Lösungen anwesend ist. (Die Qualität der Anione hängt von der chemischen Vorbereitung des zu untersuchenden Stoffes ab.)

Wenn man die Anionkonzentration in allen Lösungen nicht gleich halten kann, so verwendet man ein Anion in grosser Konzentration. Die Konzentrationen der übrigen Anionen müssen einander sowohl in der Standard-, als auch in der zu untersuchenden Lösung nahezu entsprechen. Die Magnesiumemission kann am besten mit Hilfe von einem Salzsäurezusatz, d. h. in Form des Magnesiumchlorids bestimmt werden, weil letzteres mit grosser Geschwindigkeit hydrolysiert und dadurch in der Flamme mehr Magnesiumoxyd liefert. Die Störung der Kationen kann durch Korrektionsrechnung aufgehoben werden. Zu diesem Zwecke misst man die Emission bei zwei verschiedenen Wellenlängen.

LITERATUR

1. E. PUNGOR, A. HEGEDÜS: Magyar Kémikusok Lapja **9**, 178, 201 (1954).
2. A. HEGEDÜS, T. MILLNER, E. PUNGOR: Magy. Kém. Folyóirat **59**, 304 (1953).
3. E. PUNGOR, A. HEGEDÜS: Magy. Kém. Folyóirat **61**, 308 (1955).
4. E. PUNGOR, E. ZAPP: Magy. Kém. Folyóirat **61**, 117 (1955).
5. E. PUNGOR, E. ZAPP: Magy. Kém. Folyóirat **61**, 421 (1955).
6. M. GOUY: Ann. Chim. Phys. 5. Serie **18**, 5 (1879).
7. H. ZAHN: Dissertation, München, 1902.
8. H. LUNDEGARDE, T. PHILIPSON: Lantbrückshögskol. Ann. **5**, 249 (1938).
9. H. BURSTRÖM: Svensk. Kem. Tidskr. **47**, 12 (1953).
10. K. B. THOMSON, W. C. LEE: J. Biol. Chem. **118**, 711 (1937).
11. E. NORINDER: Uppsala Läkarefören. Förh. **45**, 419 (1940).
12. H. PALLMANN, A. HASLER: Mitt. Geb. Lebensmitteluntersuch. Hyg. **31**, 190 (1940).
13. A. R. ROBINSON, K. J. NEWMAN, E. J. SCHOEB: Anal. Chem. **22**, 1026 (1950).
14. V. KAPUSCINSKY, N. MOSS, B. ZAK, A. J. BOYLE: Amer. J. Clin. Path. **22**, 687 (1952).
15. E. D. SCHALL, R. R. HAGELBERG: J. Assoc. Off. Agric. Chemists **35**, 757 (1952).
16. P. CLOESE, W. E. SMITH, M. T. WATSON: Anal. Chem. **25**, 1022 (1953).
17. D. F. KUEMMEL, K. L. HERMAN: Anal. Chem. **26**, 386 (1954).
18. J. VERHAEGHE: Wis. Naturk. Tydschr. **7**, 224 (1935).
19. F. MORGAN: Phys. Revue **50**, 603 (1936).
20. R. F. BARROW, D. V. CRAWFORD: Proc. Phys. Soc. **57**, 12 (1954).
21. R. MAVRODINEANU, H. BOITEUX: L'analyse spectrale quantitative par la flamme (Masson et Cie, Paris) 1954.

22. G. CHARLOT—R. GAUGUIN : Les méthodes d'analyse des reactions en solution. (Masson et Cie, Paris) 1951.
23. G. NAHAMURA : Z. für Phys. **59**, 218 (1930).
24. P. H. CRAWFORD, T. JØRGENSEN : Phys. Revue **47**, 932 (1935).
25. T. HORI : Z. für Phys. **62**, 352 (1930) ; **71**, 478 (1931).
26. E. OLSSON : Z. für Phys. **93**, 204 (1934).
27. R. C. PANKHURST : Proc. Phys. Soc. **62**, 191 (1949).
28. T. HORI : Mem. Ryojun Coll. Eng. **6**, 33 (1933).
29. G. ALMY, C. D. HAUSE : Phys. Revue **42**, 242 (1932).
30. G. ALMY, A. BEILER : Phys. Revue **61**, 476 (1942).
31. A. G. GAYDON, R. W. PEARSE : Proc. Roy. Soc. **173**, 28 (1939).
32. G. M. ALMY, M. RASSWEILER : Phys. Revue **53**, 890 (1938).
33. P. C. MACHANTI : Phys. Revue **42**, 609 (1932).
34. P. H. BRODERSEN : Z. für Phys. **104**, 135 (1936/1937).
35. I. M. LEJEUNE, B. ROSEN : Bull. Soc. Roy. Sci. Liège 322 (1945).

FLAME PHOTOMETRIC INVESTIGATIONS OF MAGNESIUM COMPOUNDS

E. Pungor and I. Konkoly Thege

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

Received June 25, 1955

Summary

Certain anions and cations interfere to an appreciable extent with the determination of magnesium by flame photometry. According to the authors, the interfering action of anions may be eliminated by adding to the standard solutions the anion present in the solutions to be tested (the quality of anions depends on the chemical pretreatment of the tested substance).

Should it be impossible to maintain the same anion concentration in all solutions, then a high concentration of one sole anion is to be used. In this case, the concentrations of the other anions must be approximately identical both in the standard and in the tested solutions. The emission of magnesium may be most readily determined by adding hydrochloric acid, *i. e.* by conversion into magnesium chloride. Namely, this latter hydrolyses at a high rate, introducing larger quantities of magnesium oxide into the flame. Interference due to cations may be eliminated by an adequate correction of the calculation. For this purpose, emission values must be measured with two wavelengths.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ МАГНИЯ ПЛАМЕННЫМ ФОТОМЕТРОМ

Э. Пунгор и И. Конкой-Теге

(Институт неорганической и аналитической химии Университета им. Л. Этёша, г. Будапешт)

Поступило 25 июня 1955 г.

Резюме

Определению магния пламенным фотометром в известной степени мешают различные анионы и катионы. Согласно предложению авторов, мешающее действие анионов можно устранить таким образом, что к стандартным растворам добавляют тот же анион, который присутствует в исследуемых растворах (качество аниона зависит от предварительной химической подготовки исследуемого вещества).

Если концентрацию анионов нельзя держать на одинаковом уровне во всех растворах, тогда применяют только один анион в большой концентрации. В этом случае концентрации анионов как в стандартном, так и в исследуемом растворах поддерживается на одинаковом уровне. Эмиссию магния лучше всего определить добавлением соляной кислоты, *т. е.* превращением в хлористый магний, так как последний очень быстро подвергается гидролизу и таким образом испускает в пламя больше окиси магния.

Мешающее действие катионов устраняется вычислением коррективов. Для этой цели эмиссию необходимо измерять при двух длинах волн.

Dr. Ernő PUNGOR

Ilona KONKOLY THEGE

} Budapest, VIII., Múzeum körút 4/b.

ÜBER EINE WICHTIGE VERWENDUNG DER ULTRAVIOLETTEN ABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE

L. LÁNG und É. FALTA

(Zentralforschungsinstitut für Physik der Ungarischen Akademie der Wissenschaften,
Budapest)

Eingegangen am 28. Juni 1955

Die ultraviolette Absorptionsspektroskopie ist bei der Identifizierung der Verbindungen von grosser Wichtigkeit. Aus der Übereinstimmung einer bekannten und einer unbekanntenen Verbindung kann man im allgemeinen auf die Identität der fraglichen Verbindungen schliessen; zur vollständigen Gewissheit ist es aber angezeigt die folgenden drei Untersuchungsmethoden: Mikroanalyse, Schmelzpunkt- oder Siedepunkt-Messung und Aufnahme des ultravioletten Absorptionsspektrums heranzuziehen.

Es kann aber auch vorkommen, dass von den drei Kontrollmethoden die Angaben zweier für eine gewisse Identität sprechen, der dritten Untersuchung gemäss dagegen diese Identität nicht bestehen kann. In dieser Arbeit besprechen wir einen solchen prägnanten Fall.

Bei dem Studium der spektroskopischen Literatur der Phenanthren-Derivate bemerkten wir, dass die in der Literatur angegebenen Phenanthrenspektren keine genau genug übereinstimmende Angaben liefern. Aus dem Unterschied zwischen einen Angaben der Literatur [1] und unserer Aufnahme [2] ist zu ersehen, dass die erstere Kurve zumindest Anthracenbanden enthält. Dafür spricht der Extinktionswert der Banden bei 375 und 357 $m\mu$; aus der bei 299 $m\mu$ beobachteten Bande kann man jedoch auf die Gegenwart des Fluorens schliessen (Abb. 1).

Mit Hilfe der Spektren des Anthracens und des Fluorens berechneten wir die möglichen Komponenten der in der Literatur angegebenen Kurve. Unsere Berechnungsmethode beruht auf der bekannten Tatsache, dass die Extinktionen der Stoffe, die miteinander in keine Reaktion treten, oder aufeinander keine Wirkung ausüben, sich in Gemisch in einem Masse addieren, das ihrer Konzentration bzw. ihrem perzentuellen Vorkommen entspricht.

Auf Grund der so erhaltenen Angaben (Phenanthren 70,5%, Fluoren 27,2%, Anthracen 2,3%) haben wir das Gemisch zusammengestellt, sein Absorptionsspektrum berechnet und auch experimentell aufgenommen (Abb. 2). Die Übereinstimmung mit dem Spektrum der Literatur [1] erwies sich als sehr gut.

Die überaus grosse Menge an Verunreinigungen ist auffallend. Es stellt sich nun die Frage, warum die zitierten Verfasser den untersuchten Stoff doch als Phenanthren behandelten.

Der Schmelzpunkt des durch uns zusammengestellten Gemisches stimmt im grossen und ganzen mit dem des reinen Phenanthrens überein ; beim Gemisch: 97—99°, beim Phenanthren : 100°.

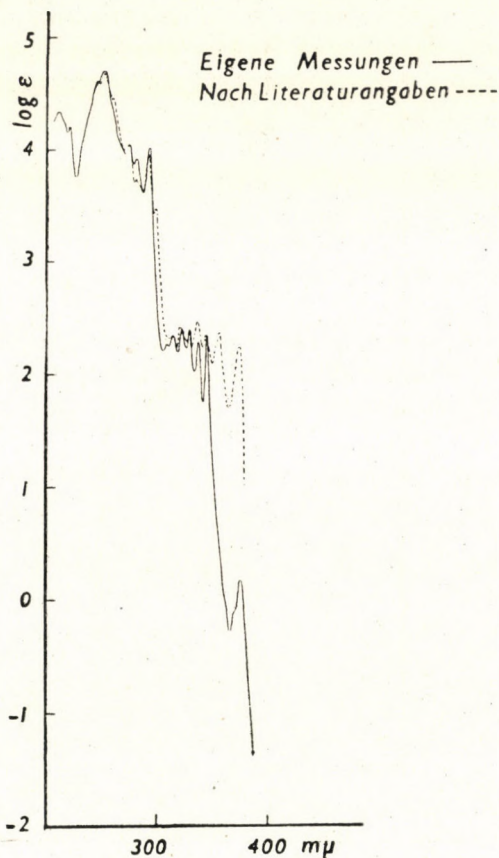


Abb. 1

Nach vollständiger Analyse des berechneten Gemisches decken die Analyseangaben C und H innerhalb der Fehlergrenzen die Analysenangaben des reinen Phenanthrens : C 94,34% (Phenanthren), C 94,24% (Gemisch), H 5,66% (Phenanthren), H 5,76% (Gemisch).

Alle diese Angaben weisen darauf hin, dass die Schmelzpunkt-Kontrolle und die Analyse die Identität des Phenanthrens und des Gemisches beweisen, das ultraviolette Absorptionsspektrum zeigt dagegen ganz klar den Unterschied zwischen den beiden Stoffen.

Nach unserer Meinung sind die vollständige chemische Analyse einer unbekanntem Verbindung und die Bestimmung ihres Schmelzpunktes zur Identifizierung in sich nicht genügend; wir halten die Ausdehnung der Untersuchungen auf die Aufnahme des ultravioletten Absorptionsspektrums, wie dies durch die vorangehenden Ausführungen vollständig bewiesen werde, ebenfalls für notwendig.

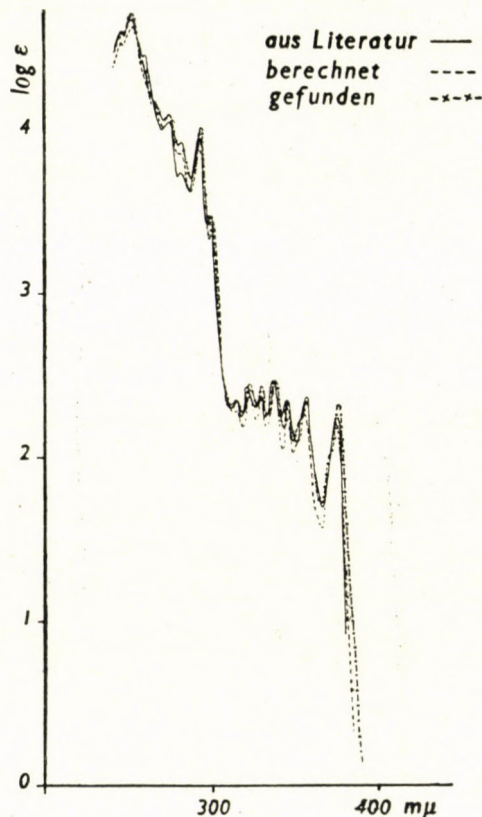


Abb. 2

Für die sorgfältige Sublimationsreinigung danken wir auch dieswegs unserem Kollegen S. UJHELYI (Institut für medizinische Physik der medizinischen Universität, Budapest).

Das zur Spektromaufnahme verwendete Phenanthren wurde sehr sorgfältig gereinigt, doch ist die Möglichkeit momentan noch vorhanden, dass die bei 376 $m\mu$ gefundene Bande einer Verunreinigung zuzuschreiben ist. Diese Verunreinigung ist jedenfalls kleiner als 0,05%. Diesbezüglich sind Versuche noch im Gange.

ZUSAMMENFASSUNG

Verfasser besprechen in ihrer Arbeit die Möglichkeit einer wichtigen Verwendung der ultravioletten Absorptionsspektroskopie u. zw. zur Identifizierung der Verbindungen. Es wird darauf hingewiesen, dass nur das komplexe Kontrollsystem bei den Problemen der Identifizierung der Verbindungen ein befriedigendes Ergebnis liefert. Unter einem komplexen Kontrollsystem

wird die vollständige Analyse (Mikroanalyse, Schmelzpunkt-, oder Siedepunkt-Kontrolle und die Aufnahme des ultravioletten Absorptionsspektrums) verstanden. Verfasser beschreiben in ihrer Arbeit einen bezeichnenden Fall, wo die Analysenangaben und die Schmelzpunkt-Kontrolle innerhalb der gewöhnlichen Fehlergrenzen zwar ziemlich gute Ergebnisse lieferten, auf Grund der Aufnahme des ultravioletten Absorptionsspektrums sich doch herausstellte, dass die fragliche Verbindung mit der vorausgesetzten nicht identisch ist.

LITERATUR

1. Mme RAMART-LUCAS, M. J. MATTI, Mme T. GUILMART : Bull. Soc. chim. France (5) 15 1215 (1948).

AN IMPORTANT APPLICATION OF THE ULTRAVIOLET ABSORPTION SPECTROSCOPY

L. Láng and É. Falta

(Central Research Institute for Physics, Hungarian Academy of Sciences, Budapest)

Received June 28, 1955

Summary

The authors discuss an important application of ultraviolet absorption spectroscopy for purposes of the identification of organic compounds. It is shown that only a complex method of controls may offer a satisfactory answer to the identification problems. The complex method of controls means the total analysis (microanalysis, determination of the melting point or boiling point and measuring the ultraviolet absorption spectrum). The description of a conspicuous case is given where although the analysis data and the melting point determination afforded within the usual error limits a quite satisfactory result, the measurement of the ultraviolet absorption spectrum revealed that the compound in question is not identical with the assumed one.

О ПРИМЕНЕНИИ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ АДОРПЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Л. Ланг и Э. Фальта

(Центральный научно-исследовательский физический Институт АН Венгрии, г. Будапешт)

Поступило 28 июня 1955 г.

Резюме

Авторами рассмотрена одна из важных возможностей применения ультрафиолетовой адсорпционной спектроскопии для идентификации веществ. В статье указывается, что при идентификации веществ только всесторонний комплексный контроль может дать надежный результат. Под названием «комплексный контроль» авторы понимают: полный анализ (микроанализ), определение точки плавления и точки кипения, и снятие ультрафиолетового адсорпционного спектра. Авторами описан такой характерный случай, когда данные химического анализа и определение точки плавления в пределах обычных погрешностей дали довольно хорошие результаты, но все-таки только после снятия ультрафиолетового адсорпционного спектра можно было решить, что данное соединение не идентично с предполагаемым соединением.

László LÁNG }
Éva FALTA } Budapest, XII., Konkoly Thege út.

TITRIERMETHODE ZUR QUANTITATIVEN BESTIMMUNG DER FARBSTOFFE

E. BENE und K. GÉCZY

(Laboratorium des Unternehmens für Textilfarbstoffversorgung, Budapest)

Eingegangen am 28. Juni 1955*

In der Zeit, wo für die Messungen noch keine geeigneten Kolorimeter vorhanden waren, erfolgte die Bestimmung der Konzentration von Farbstofflösungen durch verschiedene Titriermethoden. Ein solches Verfahren ist die Bestimmung von Säure- und Direktfarbstoffen mit basischen Farbstoffen (und umgekehrt) nach der Tüpfelmethode. Dieses Verfahren ist wegen der am entstehenden Niederschlag adsorbierten Farbstoffmenge und des ungewissen Endpunktes ungenau; auch muss häufig eine umständliche Rücktitriermethode angewendet werden, wie zum Beispiel beim Farbstoff Chrysophenin G. Seit langem bekannt ist noch die Titration mit Titanchlorid, die infolge der geringen Stabilität der Substanz, wie auch aus anderen Gründen schwer durchführbar ist. Neuerdings wurde zur Bestimmung einzelner Farbstoffe eine auf der Oxydation mit Kaliumbichromat beruhende Titriermethode ausgearbeitet [1], doch auch dieses Verfahren muss als kompliziert bezeichnet werden.

Obwohl die Konzentrationsbestimmung durch Kolorimeter sowohl zur Untersuchung von Färbeprozessen wie auch zur Bestimmung der Konzentration der Farbstoffe allgemein verbreitet ist, macht sich dennoch sehr oft die Forderung nach einer einfachen und zuverlässigen Titriermethode geltend. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, dass nach neueren Feststellungen die kolorimetrischen Bestimmungen viel an Genauigkeit zu wünschen übrig lassen; dies trifft besonders bei Verwendung von visuellen Kolorimetern zu [2]. Ferner können die visuellen Kolorimeter nur in einem verdunkelten Raum benützt werden; auch ist es nicht ratsam, mit photoelektrischen Geräten in einer dampferfüllten Färberei zu arbeiten. Ausserdem ist das beim kolorimetrischen Verfahren zur Sicherung der molekularen Lösung benutzte Pyridin gesundheitsschädlich und sehr übelriechend. Das kolorimetrische Verfahren nimmt, besonders wenn auch eine Kalibrationskurve aufgenommen werden muss, längere Zeit in Anspruch; auch stehen Kolorimeter nicht immer in entsprechender Anzahl zur Verfügung.

Zur Bestimmung der Konzentration von Textilhilfsmittellösungen wurden in letzterer Zeit mehrere Titriermethoden ausgearbeitet, die darauf beruhen, dass die anionaktiven und kationaktiven Hilfsmittel in wässrigen Lösungen

* Vorgelegt von Z. Csűrös am 23. März 1956.

miteinander einen Niederschlag bilden. Der Endpunkt der Titration wird aus dem Entstehen des maximalen Niederschlages oder mit Hilfe eines Indikators (in der Regel Bromphenolblau) bestimmt. Bei Anwendung der Indikatormethode betrachtet man entweder die Farbänderung des Indikators oder seine Wanderung in eine organische Lösungsmittelschicht als Endpunkt [3].

Im Hinblick darauf, dass die Farbstoffe mit organischen Anionen vom Gesichtspunkt ihres Ioncharakters im wesentlichen von einer den anionaktiven Hilfsmitteln ähnlichen Aufbau sind, ergibt sich die Frage, ob auch für die Bestimmung der Konzentration von Farbstofflösungen eine auf ähnlicher Grundlage beruhende Titriermethode ausgearbeitet werden kann und in welchem Mass sich eine solche Methode als zuverlässig und genau erweist. Im Falle von Farbstoffen kann die Lösungsmittelmethode als ein geeigneter Ausgangspunkt betrachtet werden. Im Gegensatz zu dem bei farblosen Hilfsmitteln benutzten Indikatorverfahren, ist bei der Titration von Farbstoffen ein Indikator nicht erforderlich, da die mit den kationaktiven Substanzen gebildete Verbindung der Farbstoffe gleichfalls farbig ist und daher ihre Wanderung sich gut beobachten lässt.

Dass sich anionaktiven Farbstoffe mit den kationaktiven Textilhilfsmitteln in stöchiometrischem Verhältnis verbinden, hat CHWALLA in seiner Arbeit über die Nachbehandlungsmittel zur Erhöhung der Farbechtheit nachgewiesen [4]. In den beschriebenen Versuchen wird die Titration der Farbstoffe mit kationaktiven Hilfsmitteln nach der Niederschlagsmethode durchgeführt, doch ist dieses Verfahren, nach dem Verfasser selbst, infolge der auf den Niederschlag adsorbierten Farbstoffmenge sehr ungenau.

Grundprinzip der Titriermethode

Die ausgearbeitete Farbstofftitriermethode beruht darauf, dass gewisse, organische Anionen enthaltende Farbstoffe (Direkt- und Säurefarbstoffe) mit einzelnen, organische Kationen besitzenden Verbindungen wasserunlösliche, jedoch in gewissen organischen Lösungsmitteln lösliche Verbindungen bilden.

Bei den nachstehend beschriebenen Versuchen wurde als kationaktive Verbindung Cetylpyridiniumbromid (cpb.), als organisches Lösungsmittel Chloroform verwendet. Auch bei Benutzung anderer Substanzen ergaben die Versuche gute Resultate; in diesem Fall war eine gewisse Selektivität wahrnehmbar, mit der wir uns im Rahmen einer späteren Abhandlung befassen werden.

Die Bestimmung wird auf nachstehende Weise vorgenommen. Die wässrige Lösung der Farbstoffe wird in einem kleinen Schüttelzylinder über einer organischen Lösungsmittelschicht mit der Lösung des kationaktiven Stoffes titriert. Nach einem jedem Zusatz wird der Schüttelzylinder kurze Zeit geschüttelt. Hierbei wandert die entstehende, wasserunlösliche Verbind-

dung aus der wässrigen Schicht in das organische Lösungsmittel, was nach Trennung der Schichten deutlich sichtbar ist. Zu Beginn der Titration entmischen sich die wässrige und die chloroformhaltige Schicht rasch, mit fortschreitender Titration verlangsamt sich die Entmischung, geht aber von dem Endpunkt neuerlich schnell vor sich, was zugleich als Warnung dient. Der Endpunkt der Titration wird durch die Entfärbung der wässrigen Schicht angezeigt, da aus der gesamten Farbstoffmenge eine wasserunlösliche Verbindung entsteht, die sich im organischen Lösungsmittel auflöst.

Zur Bestimmung mit Chloroform und cpb. erwiesen sich u. a. folgende Farbstoffe als geeignet. Echtlichtgelb G, Metanilgelb, Orange II, Walkgelb OX, Patentblau A, Cyananthrol BGA, Brillanterocein, Alizarinazurol SE, Alizarinbrillantgrün C, die gelben Direktfarbstoffe auf Stilben-Basis, Diaminreinblau FF.

Die Anwendbarkeit des Chloroforms wird durch die Löslichkeit der entstehenden Verbindungen in dieser Substanz entschieden. Bei der Benützung anderer Lösungsmittel und evtl. anderer Titriermittel lässt sich die oben angeführte Reihe der Farbstoffe noch erweitern. Einzelne Farbstoffe können zum Beispiel auch unter Anwendung von Trichloräthylen titriert werden.

Während die kolorimetrischen Verfahren nur Vergleichswerte liefern, kann mit der Titriermethode auch die absolute Menge der zu untersuchenden Farbstoffe festgestellt werden, falls das Molekulargewicht und das Äquivalentgewicht der Stoffe bekannt sind.

Beschreibung der Versuche

Die Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Titriermethode wird durch Bestimmung der relativen Konzentration der auf verschiedene Konzentrationen eingestellten Lösungen des im Handelsverkehr befindlichen Produkts Chrysophenin G demonstriert.

Die Titration wurde in einem 50 ml-Schüttelzylinder vorgenommen. Bei Konzentrationen unter 1 g/l wurde 5 ml, bei höheren Konzentrationen 2 ml Farbstofflösung verwendet. Bei Konzentrationen unter 0,5 g/l wurde 2 ml Chloroform, bei höheren Konzentrationen 5 ml Chloroform benutzt. Sinkt die Chloroformmenge unter ein Fünftel der Endwassermenge, so trennen sich die beiden Schichten nur sehr langsam. Als zweckdienlich hat sich eine den $1/3$ — $1/2$ Teil der Endwassermenge betragende Chloroformmenge erwiesen, die sich auch im Laufe der Titration durch Zusatz von Chloroform einstellen lässt.

Die Titration wurde mit einer cpb.-Lösung von 0,4 g/l durchgeführt. Zu Beginn der Titration geht die Trennung der wässrigen und chloroformhaltigen Schicht langsam vor sich, doch ist es zu diesem Zeitpunkt noch nicht nötig, die vollkommene Entmischung abzuwarten: die langsame Entmischung und die Farblosigkeit der am Boden des Gefäßes erscheinenden dünnen Chloroformschicht zeigen, dass der Endpunkt noch fern ist. Nahe dem Endpunkt beschleunigt sich die Trennung der beiden Schichten, die Chloroformschicht färbt sich, während die wässrige Schicht allmählich heller wird. Nun setzt man die Titrierlösung nur noch tropfenweise zu und schüttelt den Schüttelzylinder nach einem jeden Tropfen. Der Endpunkt wird dadurch angezeigt, dass sich die wässrige Schicht nach einem 1— $1\frac{1}{2}$ minütigen Stehen vollständig entfärbt, in einzelnen Fällen (bei Farbstofflösungen höherer Konzentration) eine weisse Opaleszenz zeigt. Der Endpunkt der Titration ist sehr scharf und lässt sich nach einiger Übung auf den Tropfen genau bestimmen.

Aus nachstehender Tabelle sind die Angaben der Titration von Chrysophenin G-Lösungen ersichtlich, die durch Verdünnung auf verschiedene Konzentrationen eingestellt wurden. In der letzten Spalte sind die anderen Lösungen, bezogen auf die 1 g/l-Lösung, angeführt.

Mit Verdünnung eingestellte Konzentration der Lösung g/l	Titrierte Menge ml	Verbrauchtes cpb. ml	Durchschnitt ml	Durch Titration gewonnene Konzentration der Lösung, bezogen auf 1 g/l-Lösung g/l
3	2	12,30	12,30	2,98
		12,28		
		12,33		
2,5	2	10,25	10,25	2,49
		10,20		
		10,30		
2	5	20,62	20,60	2,00
		20,58		
		20,60		
1,5	5	15,45	15,42	1,49
		15,42		
		15,40		
1,0	5	10,29	10,30	1,00
		10,30		
		10,31		
0,5	5	5,20	5,14	0,499
		5,10		
		5,13		
0,1	5	1,02	1,023	0,0993
		1,02		
		1,03		
0,05	5	0,51	0,513	0,0498
		0,52		
		0,51		
0,01	5	0,105	0,102	0,0099
		0,100		
		0,102		

Aus der Tabelle geht hervor, dass die Genauigkeit der Messung der Genauigkeit der mit ähnlichen Mitteln durchgeführten Titrationen entspricht; die

Genauigkeit kann mit den üblichen Methoden, wie mit Untersuchungslösung von grösserer Menge, verdünnterer Masslösung usw., noch gesteigert werden.

Der relative analytische Fehler der durch Titration gewonnenen Konzentrationswerte ist wesentlich kleiner als die bei Anwendung von Lichtabsorptionsgeräten auftretenden Fehler, die sich bei den letzteren infolge des zwischen Lichtdurchlässigkeit und Konzentration bestehenden logarithmischen Zusammenhangs vervielfachen.

Verdünnte Lösungen, die mit den bis jetzt bekannten Titriermethoden nur ungenau bestimmt werden konnten, zeigen bei dem vorangehend beschriebenen Verfahren einen sehr scharfen Endpunkt, und zwar in dem Masse, dass es sich in vielen Fällen als zweckmässig erweist die Lösungen zu verdünnen.

Die im Handelsverkehr befindlichen Farbstoffe enthalten in der Regel Natriumsulfat oder -chlorid, und dem Farbbad wird ausser weiterem Salzzusatz häufig noch Natriumkarbonat beigegeben. Es erscheint daher wichtig festzustellen, inwieweit diese Stoffe die Titration beeinflussen.

Die folgende Tabelle zeigt die Titrationswerte von 1 g/l-Farbstofflösungen bei einem 0—50 g/l Natriumchloridzusatz.

Natriumchlorid g/l	Verbrauchtes cph. ml	Berechnete Konzentration g/l
0	10,3	1,00
10	10,3	1,00
20	10,2	0,99
30	10,0	0,97
40	9,9	0,96
50	9,6	0,93

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass eine Natriumchlorid-Konzentration unter 10 g/l das Titrationsergebnis nicht mehr beeinflusst. Diese Konzentration ist durch entsprechende Verdünnung stets erreichbar.

Natriumkarbonat hat die entgegengesetzte Wirkung wie die neutralen Elektrolyte, doch ist der durch Natriumkarbonat verursachte Fehler unbedeutend. Eine 4 g/l Natriumkarbonat enthaltende 1 g/l-Farbstofflösung ergab bei der Messung einen Wert von 1,005 g/l.

Farbstofflösungen, die ionogene Hilfsmittel enthalten, können mit der oben beschriebenen Methode selbstverständlich nicht titriert werden.

Anwendung der Titriermethode

Die Anwendbarkeit der Titriermethode in der Farbstoffherzeugung zeigen wir an Hand des Farbstoffes Metanilgelb ungarischer Farbfabrikation. Mit dem Standardmuster verglichen wir in bezug auf Konzentration zwei Fabrikations-

posten, die, auf den Standard bezogen, noch wahrnehmbare, in der Praxis jedoch schon vernachlässbare Nuancenabweichungen aufwiesen.

Der Vergleich wurde durch Titration der Farbstofflösung, durch Photometrierung mit einem Apparat System Pulfrich, sowie durch visuellen Vergleich der mit diesen Farbstoffen durchgeführten Serienfärbungen kleinen Intervalls vorgenommen. Der visuelle Vergleich wurde durch mehrere geübte Koloristen durchgeführt.

	Konzentration auf den Standard bezogen		
	Mit Färbung	Mit Photometer	Mit Titration
Metanilgelb, Muster 1	175%	179%	175%
Metanilgelb, Muster 2	150%	155%	151%

Aus vorstehender Tabelle ist ersichtlich, dass die durch Titration gewonnenen Werte besser mit den durch visuellen Vergleich der Färbungen erhaltenen übereinstimmen als die durch Photometer ermittelten Konzentrationen. Der Grund hierfür ist aller Gewissheit nach in dem geringen Nuancenunterschied zwischen dem Standard und den Mustern zu suchen, den die Koloristen bei der Bewertung der Konzentration nicht berücksichtigen; die Tiefe des Farbtons wird nämlich nur in der standardisierten Nuance beobachtet. Demgegenüber zeigte sich beim photometrischen Verfahren die Farbabweichung im gegebenen Fall als eine Konzentrationserhöhung.

Die im Farbstoff in geringer Menge vorhandene Komponente von abweichender Farbe übte auf die Übereinstimmung der durch visuellen Vergleich und Titration gewonnenen Werte keinen Einfluss aus. Diese Beobachtung lässt sich jedoch nicht ohne weiteres verallgemeinern, denn es können Verunreinigungen vorkommen, bei denen die Zahl der Sulfogruppen von der des Originalfarbstoffes abweicht.

Mit dem beschriebenen Verfahren kann die Titration der geeigneten Farbstofflösungen beim Färben sowohl in der Färberei als auch im Laboratorium ohne weiteres durchgeführt werden und übertrifft zweifelsohne hinsichtlich Einfachheit und Genauigkeit die bisher befolgten Methoden.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Grundlage der ausgearbeiteten Methode ist die Erfahrung, dass gewisse — organische Anione enthaltende — Farbstoffe mit einigen kationenaktiven Substanzen wasserunlösliche, doch in gewissen organischen Lösungsmitteln gut lösliche Verbindungen bilden.

Bei den hier durchgeführten Versuchen wurde Chloroform als organisches Lösungsmittel, Cetylpyridiniumbromid als kationenaktiver Substanz angewendet. Die Bestimmung wurde in einem Schüttelzylinder durchgeführt, in dem die wässrige Farbstofflösung sich über der Chloroformschicht befand. Die Titration erfolgte mit Cetylpyridiniumbromid, bis sich die wässrige Phase vollkommen entfärbte, d. h. der Farbstoff wurde quantitativ in einen farbigen Niederschlag überführt, der sodann in die Chloroformschicht überging.

Als praktische Beispiele sind die Bestimmung von Farbstofflösungen Chrysogenin G verschiedene Konzentration bzw. der Vergleich von zwei Fabrikationsposten des ungarischen Metanilgelbs angeführt.

Der Endpunkt der Titration ist sehr scharf; das Verfahren liefert durchaus genaue Ergebnisse.

LITERATUR

1. F. M. ARSHID, N. F. DESAI, C. H. GILES, G. K. MC. LINTOCK : J. Soc. Dyers and Col. **69**, 11 (1953).
2. C. H. GILES, I. S. SHAW : J. Soc. Dyers and Col. **69**, 481 (1953).
3. T. BARR, I. OLIVER, V. SLUBBINGS : J. Soc. Chem. Ind. Trans. **67**, 45 (1948).
4. A. CHWALLA, A. MARTINA, F. BECKE : Melliand Textilber. **17**, 583 (1936).

A TITRIMETRIC METHOD FOR THE QUANTITATIVE DETERMINATION OF DYESTUFFS

E. Bene and K. Géczy

(Laboratory of the Textile Dye Supplying Co., Budapest)

Received June 28, 1955

Summary

The method is based upon the observation that certain dyes containing organic anions form with certain cationactive substances compounds which, although insoluble in water, may be readily dissolved by certain organic solvents.

In the present experiments chloroform served as organic solvent, whereas cetyl pyridinium bromide was used as cationactive substance. The actual determination was carried out in a shaking cylinder where the chloroformium phase was below the aqueous solution of the dye. Titration with cetyl pyridinium bromide was continued until the aqueous layer became completely colourless, i. e. the dye was quantitatively converted into a coloured precipitate which latter migrated into the chloroformic phase.

The suitability of the method is supported by practical examples where the dye content of solutions of Chrysophenin G of different concentration, and that of two batches of Methanyl Yellow of Hungarian origin were determined.

As the end point of the titration is extremely sharp, the method yields results of satisfactory accuracy.

ТИТРОВАЛЬНЫЙ МЕТОД ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРАСИТЕЛЕЙ

Э. Бене и К. Геци

(Лаборатория Предприятия для снабжения текстильными красителями)

Поступило 28 июня 1955 г.

Резюме

Метод основывается на том, что некоторые красители, имеющие органический анион, образуют с некоторыми катионно-активными веществами соединения, нерастворимые в воде, но растворимые в известных органических растворителях.

В описанных опытах использованы в качестве растворителя хлороформ, а в качестве катионно-активного вещества — цетилпиридиний-бромид. Определение произво-

дится при помощи разделительного цилиндра³ в котором над слоем хлороформа помещается водный раствор красителя. Титрование с цетилпиридиниум-бромидом проводится до тех пор, пока водный слой совершенно обесцвечивается, то есть полное количество красителя превращается в цветной осадок, который переходит в слой хлороформа.

В качестве примера приведено определение полученных путем разбавления растворов красителя «Хризофенин Г» (Chrisophenin G) разных концентраций, а также сравнение двух разных производственных партий красителя метанил-желтого.

Конечный пункт титрования является острым, что обеспечивает точность определения в каждом случае.

Ernő BENE }
Frau Klára GÉCZY } Budapest, III., Fényes Adolf utca 23.

ÜBER DIE ULTRAVIOLETTEN ABSORPTIONS- SPEKTREN VON SELENONAPHTHEN, SELENINDIGO UND 3-OXY-SELENONAPHTHEN

Á. I. KISS und B. R. MUTH

(Zentralforschungsinstitut für Physik der Ungarischen Akademie der Wissenschaften,
Budapest)

Eingegangen am 11. Juli 1955*

Die Spektren der von uns behandelten, ein Selenatom als Heteroatom enthaltenden Verbindungen sind bisher nicht bekannt.

3-Oxy-selenonaphthen

Im Falle von 3-Oxy-selenonaphthen ergab sich die Möglichkeit der Tautomerie auf Analogie der entsprechenden Schwefelverbindung, wonach diese Verbindung sowohl in Keto- wie in Enol-Form bestehen kann [1]. Beim 3-Oxythionaphthen wurde die Anwesenheit beider Formen auf Grund der chemischen Reaktionen bestätigt. 3-Oxy-selenonaphthen ist in seinem Verhalten der entsprechenden Schwefelverbindung sehr ähnlich [2]; es bildet in der Keto-Form eine grosse Anzahl von Kondensationsprodukten und reagiert auch in Enol-Form, z. B. bei der Oxydation in alkalischer Lösung. Die Selenverbindung zeigt eine grössere Stabilität gegenüber Oxydation, in Kristallform ist sie ganz luftbeständig.

Die Absorptionskurve von 3-Oxy-selenonaphthen gemessen in einer 96%igen äthylalkoholischen Lösung (Abb. 1. K. 1) zeigt einen wesentlichen Unterschied gegenüber der von Selenonaphthen (Abb. 3). Das Spektrum wurde auch in 1n HCl-igen Äthanol aufgenommen (Abb. 1. K. 2), wobei die Keto-Form anwesend ist. Diese Kurve ist der neutralen ähnlich. Die Aufnahme der Kurve der reinen Enol-Form ist nicht möglich. Sie ist nur in alkalischem Medium beständig, aber hier bildet sich ein Kaliumenolat, dessen Kurve mit der von Enol nicht identisch ist (Abb. 1. K. 3).

Selenindigo

Die Verbindung ist nur in aromatischen Kohlenwasserstoffen, Dioxan und Chloroform löslich. Das Spektrum von Selenindigo (Abb. 2) wurde in drei verschiedenen Lösungsmitteln (Chloroform, Toluol und Dioxan) ausgemessen.

*Vorgelegt von G. SCHAY am 24. Februar 1956



Abb. 1. 3-Oxyselenonaphthen

- 96% Äthanol
 - - - n. HCl in Äthanol
 - · - n. KOH in Äthanol

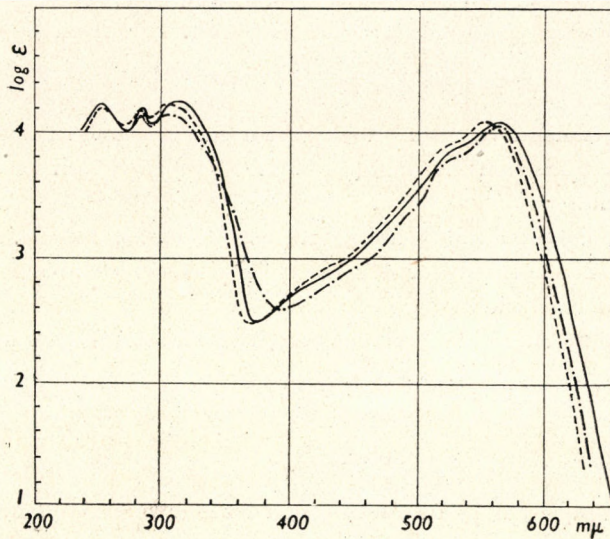
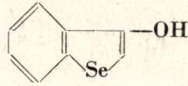
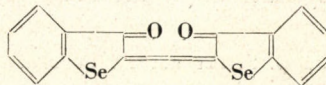


Abb. 2. Selenindigo

- in Chloroform
 - - - in Dioxan
 - · - in Toluol



Die Kurve ist für die Indigo-Struktur charakteristisch: sie besteht aus zwei Absorptionsgebieten, das ein im sichtbaren zwischen 400 und 600 $m\mu$, das andere im ultravioletten Gebiet zwischen 240 und 360 $m\mu$. Beide Absorptionsgebiete kommen mit sehr grosser Extinktion vor. Das ultraviolette Gebiet besitzt drei Maxima mit nahezu gleicher Extinktion.

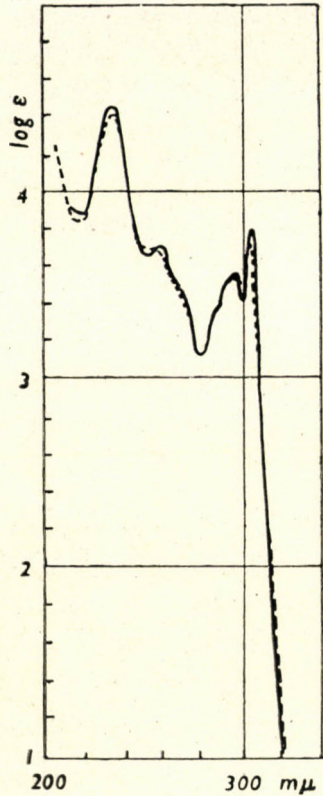
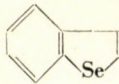


Abb. 3. Selenonaphthen

— in Heptan
 - - - in 96% Äthanol



Die in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommenen Spektren haben fast den gleichen Ablauf. Die zwischen ihnen auftretenden Unterschiede können durch die Wirkung des Lösungsmittels verursacht werden. Die Banden der Kurve in Chloroform haben die Werte von grösster Wellenlänge. Gegenüber dieser ist die Kurve in Dioxan mit einigen $m\mu$ nach den kurzen Wellen mit beinahe gleicher Extinktion verschoben. Die Kurve in Toluol zeigt etwas grössere Abweichungen von den anderen zwei Kurven, hauptsächlich in Extinktionswerten.

Selenonaphthen

Das Spektrum von Selenonaphthen (Abb. 3) besteht aus drei Absorptionsgebieten und ist für das kondensierte Ringsystem charakteristisch. Die zwei Banden bei grösseren Wellenlängen (280—306 bzw. 250—270 $m\mu$) haben eine aus mehreren engen Banden bestehende Feinstruktur. Die dritte Bande mit grösster Extinktion bei 236 $m\mu$ zeigt keine Schwingungsstruktur.

Die Kurven in zwei verschiedenen Lösungsmitteln: Alkohol und Heptan haben einen beinahe gleichen Verlauf. Es besteht aber eine Wirkung des Lösungsmittels von polarem Äthylalkohol gegenüber dem unpolaren Heptan. Die Banden der Kurve in Alkohol sind nicht so ausgeprägt, wie in Heptan: die Maxima liegen bei kleineren, die Minima bei grösseren Extinktionen. Ferner ist es bemerkenswert, dass die Schwingungsstruktur in Alkohol teilweise verwischt ist.

Beschreibung der Versuche

Alle Spektren wurden mit Beckman-Spektrophotometer in Quarzküvetten mit einer Schichtdicke von 1 cm hergestellt.

3-Oxy-selenonaphthen wurde aus der sogenannten »Phenylselenoglykol-o-carbonsäure« d. h. (Selen-Phenyl-selenoglykolsäure)-o-carbonsäure nach LESSER und WEISS hergestellt [2].

Es wurde durch Wasserdampfdestillation gereinigt und aus Petroläther umkristallisiert. Farblose, feine Nadeln. Schmp.: 70° [3].

Selenindigo wurde aus alkalischer Lösung von 3-Oxy-selenonaphthen durch Oxydation nach LESSER und WEISS hergestellt [2]. Aus Xylol kristallisiert es als glänzende, rotbraune Nadelchen. Schmp.: 330—335°.

Selenonaphthen wurde durch Reduktion aus 3-Oxy-selenonaphthen nach KOMPPA und NYMAN erhalten [3]. Glänzende, farblose Blättchen aus Methanol. Schmp.: 50°.

LITERATUR

1. P. KARRER: Lehrbuch der organischen Chemie, 10/11 Aufl. 1950, S. 831—832.
2. R. LESSER, R. WEISS: Ber. **45**, 1835 (1912).
3. G. KOMPPA, G. A. NYMAN: J. prakt. Chem. N. F. **139**, 229 (1934).

ON THE ULTRAVIOLET ABSORPTION SPECTRA OF SELENONAPHTHENE, SELENINDIGO AND 3-OXYSELENONAPHTHENE

Á. I. Kiss and B. R. Muth

(Central Research Institute for Physics, Hungarian Academy of Sciences, Budapest)

Received July 11, 1955

Summary

The ultraviolet absorption spectra of selenonaphthene, selenindigo and 3-oxyselenonaphthene prepared by methods already known were established. The absorption curve of 3-oxyselenonaphthene in 96% ethanol showed an essential difference from that of selenonaphthene. The curves of selenindigo measured in three different solvents (chloroform, toluene and dioxane) were characteristic of the indigo structure, consisting of two regions of absorption, one in the visible, another in the ultraviolet. The spectrum of selenonaphthene comprised three regions of absorption, indicating the presence of a condensed cyclic system.

ОБ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫХ АБСОРПЦИОННЫХ СПЕКТРАХ СЕЛЕНОНАФТЕНА,
СЕЛЕНОВОГО ИНДИГА И 3-ОКСИСЕЛЕНОНАФТЕНА

А. И. Киши и Б. Р. Мут

(Центральный научно-исследовательский физический институт АН Венгрии, г. Будапешт)

Поступило 11 июля 1955 г.

Резюме

Авторами снимались ультрафиолетовые спектры селенонафтена, селенового индиго и 3-оксиселенонафтена. Указанные вещества были получены с помощью обычных методов. Абсорбционная кривая 3-оксиселенонафтена, снятая в 96%-ом этиловом спирте, существенно отличалась от абсорбционной кривой селенонафтена. Кривые селенового индиго, снятые в трех разных растворителях (хлороформ, толуол, диоксан) были характерны для структуры индиго, поскольку кривые состоялись из двух абсорбционных областей, причем один из них находится в видимой области, а другой в ультрафиолетовой области. Спектр селенонафтена содержит три абсорбционных области, что указывает на присутствие конденсированной кольцевой системы.

Árpád István Kiss }
Béla Róbert MUTH } Budapest, XII., Konkoly Thege út.

THEORETICAL EXAMINATION OF CONDENSED AROMATIC COMPOUNDS, II. TERYLENE, QUATERYLENE AND TERANTHENE

R. PAUNCZ and I. WILHEIM

(Institute of Theoretical Physics, University of Szeged)

Received August 24, 1955*

In a previous paper [1] three series of condensed aromatic compounds were investigated mainly from the point of view how physical and chemical properties characterizing the molecules change when a new benzene nucleus is successively condensed in the molecule. The bond lengths, the absorption spectra and the reactivity of the compounds figuring in the series were examined. The method of the theoretical investigation was a simple variant of the molecular orbital method (linear combination of atomic orbitals) which was successively used for the examination of aromatic compounds.

The present paper deals with the members of two other series. The first may be deduced from naphthalene, the successive condensation of which gives the poly-rylene series, the other is to be obtained from anthracene in an analogous manner (series poly-anthene). The examination of these series is interesting chiefly in that the way of the consecutive building up of these derivatives differs from that of the formerly investigated series. Accordingly there is hope to arrive at results differing in some respect from those obtained with the other series.

The basic assumptions of the method employed and the definition of the quantities will not be detailed here but reference is made to the respective data included in the first paper.

I. Review of the compounds examined

Naphthalene is the first member of the poly-rylene series, perylene the second. The data relating to these are presented here for comparison, by using the data published in the book of PULLMANN and PULLMANN [2]. The next member of the series is terylene synthesized by CLAR [3] and quaterylene the synthesis of which is likewise due to CLAR [3]. In connection with the latter ZINKE, PACK, OTT and WEISENBERGER [4] put it to question as to whether the

* Presented by G. FODOR December 9, 1955.

synthesis by CLAR really presents quaterylene or not, the experimental data relating to this compound (absorption spectrum) should be therefore considered with some reservation.

In the other series anthracene is the first member. Bisanthene has been synthesized likewise by CLAR [3]. Unfortunately the third member, teranthene has not been synthesized so far. The theoretical calculations relating to bisanthene have been given in our previous paper where it was needed as a member of another series. The pertinent data are given here as well for comparison.

In both series first the behaviour of the bond lengths is treated, then the examination of the changes in the free valence number and finally the respective spectral problems.

2. Examination of the bond lengths

It is well known that by the aid of a simple variant of the molecular orbital method the intra-molecular bond lengths can be calculated at a fair approximation even in cases of the more complicated condensed aromatic

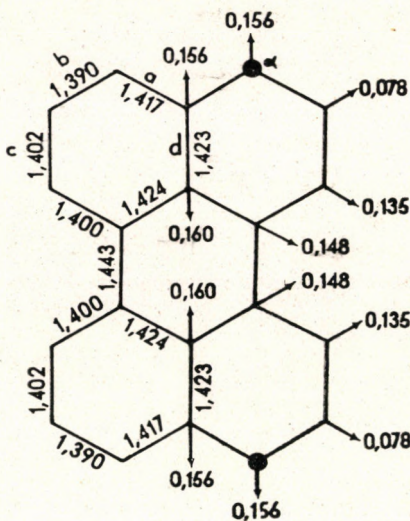


Fig. 1a

compounds. The data relating to the afore-mentioned two series are presented in Fig. 1a, b, c. Considering the data the following may be established:

a) *Poly-rylene series*. One of the most remarkable features is exhibited by the fact that of all bonds pertaining to the molecule those connecting naphthalene parts are the longest. These bonds show very little fluctuation, the value of the bond length ranging in all the three molecules from 1,440 to 1,445 Å. This result, provided that it rightly represents the relations really existing in

the molecule means that the connection of naphthalene units is somewhat looser than the bonds existing within the single units.

Another noteworthy phenomenon is the great stability of the length of the single bond types. Thus e. g. the three lengths of bonds *a* are 1,417, 1,418

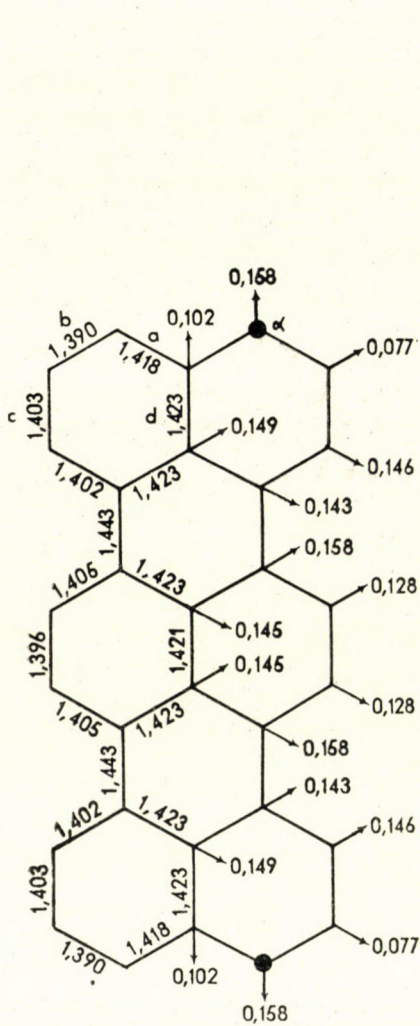


Fig. 1b

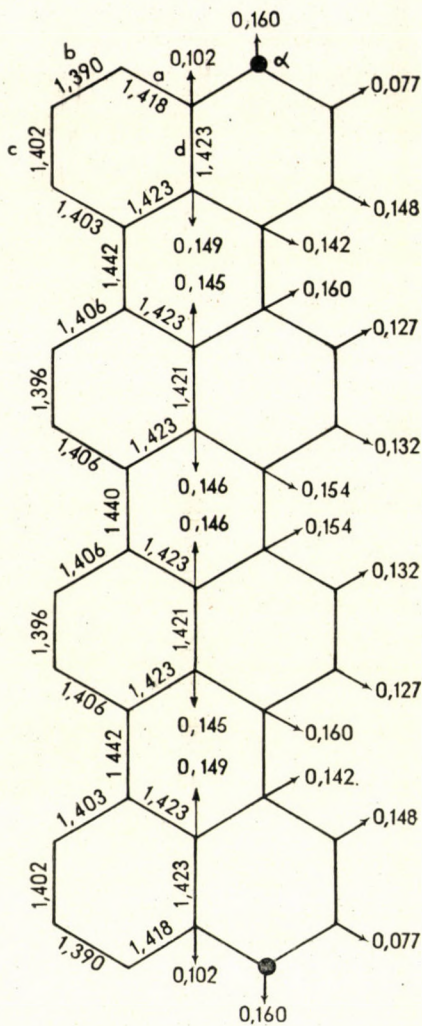


Fig. 1c

and 1,418 respectively in the three compounds, those of bonds *b* are 1,390, 1,390, 1,390, whilst those of bonds *c* 1,402, 1,403, 1,402 and finally the lengths of bonds *d* are 1,423, 1,423, 1,423, and so on. The shape of the most extreme benzene rings in the second member of the series (perylene) is almost identical with that in the fourth (quaterylene).

As unfortunately no roentgenographical data on terylene and quaterylene were available, the reliability of the above statements could not be supported by immediate experiments.

b) *Poly-anthene series*. Similarly to the former series the longest (i. e. the weakest) bonds are found between anthracene parts. The length of the two outer bonds is almost identical to that observed by the rylene series (1,440), the middle bond, however, is somewhat stronger (its value is about 1,430).

The similarity of the length of corresponding bonds could be observed as well here, although not so pronounced as with the members of the rylene series.

3. Free valence number

In radical reactions its value is characteristic of the reactivity of the given point of the molecule. The higher its value the more a substitution in a given place and respectively in the case of two neighbouring atoms an addition may be expected to occur.

a) *Poly-rylene series*

Of the secondary C atoms which may be first of all taken into account in the case of a substitution, the greatest free valence number is possessed by the α C atoms. The extremely low free valence number is shown by the β place and its value is approximately the same in all the three compounds. The free valence number of the other secondary C atoms is of the same order of magnitude (they range from 0,130 to 0,145). Thus substitution may occur to all probability in the place α while the least probability of it can be assigned to the place β .

b) *Poly-anthene series*

The greatest free valence numbers are found in both compounds at the places μ corresponding to the meso atom of the anthracene. Similarly the high free valence numbers of the α atoms show greater reactivity and so do the places γ . The free valence numbers are extremely low at the places β , which result is analogous to that obtained with the rylene series.

Unfortunately the majority of the chemical experiments that could serve to support the reliability of the establishments were not carried out so far. It appears to be desirable to investigate experimentally these theoretical conclusions as well.

4. Spectral problems

The spectra of the two series have thoroughly been investigated by CLAR[3]. Comparing the absorption spectra of the compounds he established that the regularities exhibited here are differing from those he observed with the poly-

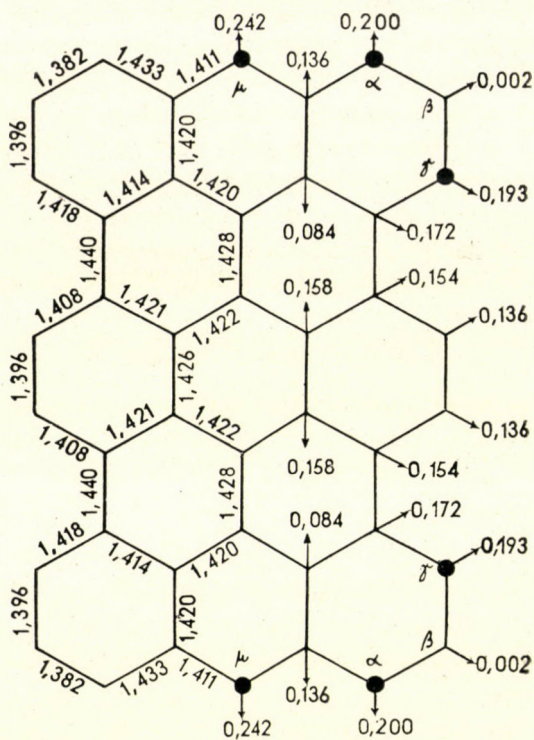


Fig. 2a

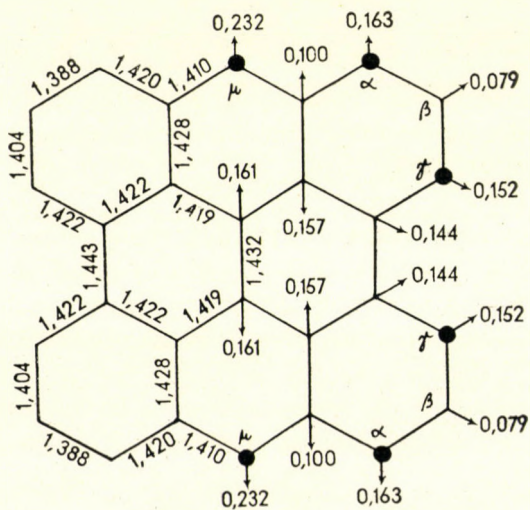


Fig. 2b

acene series, and which he tried to explain by his annelation theory. The new cause of the regularities observed here he called "condensation-principle".

The investigation of the two above-mentioned series appears to justify the conclusion that the behaviour of the spectra within the series is differing from that observed with the poly-acene series. While there the condensation of a new benzene ring means a part very closely connected to the molecule, here the connection of a new naphthalene or anthracene unit occurs, owing to the

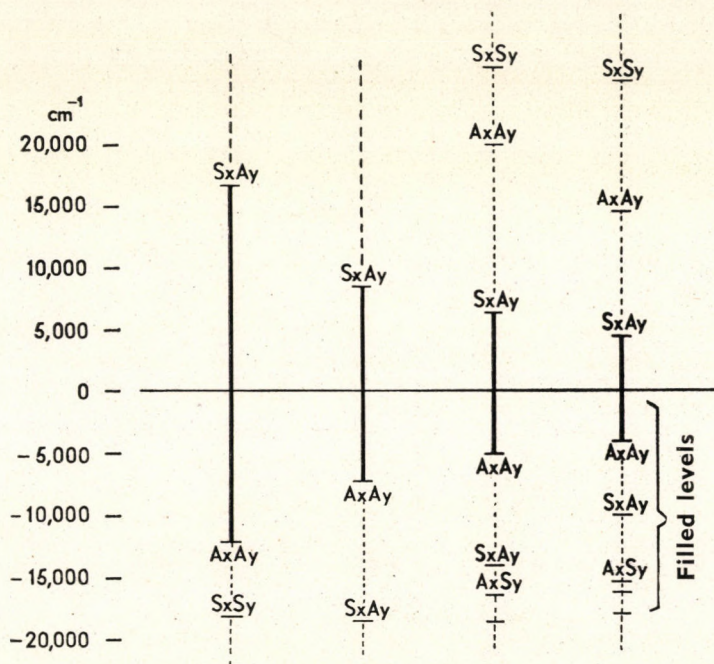


Fig. 3

structure of the molecule, in a much looser manner. This is suggested also by the examination of the bond lengths.

For a more convenient view of conditions, the positions of some highest filled and lowest unoccupied terms belonging (in cm^{-1}) to the members of the two series are shown in Figs. 3 and 4. The method of calculation is the same as in paper I.

From the data of the figures it is evident that the values of the terms show a fairly regular change in both series. Proceeding forward in the series the value of the highest filled term gradually increases, with a simultaneous decrease of that of the lowest unoccupied term. Consequently their difference *i. e.* the frequency of the first allowed transition decreases, the maximum of the absorption spectrum being shifted towards the red. This phenomenon completely agrees with that known in the case of the polyenes and the polyacenes, respectively.

If there be a difference between the behaviour of the above-mentioned two series and that of the polyacene series, it may be only due to the fact that in the two cases the rates of shifting are different. For comparison, the wave numbers of the first allowed transition of some members of the polyacene, poly-rylene and poly-anthene series, respectively, are presented in the following Table.

Series polyacene		Series poly-rylene		Series poly-anthene	
naphthalene	29100	naphthalene	29100	anthracene	19250
	Δ		Δ		Δ
	9850		13000	bisanthene	8150
anthracene	19250	perylene	16100		11100
	Δ		Δ	teranthene	4450
	4460		4910		3700
naphthacene	14790	terylene	11190		
	Δ		Δ		
	4650		2590		
pentacene	10138	quaterylene	8600		
	Δ		Δ		

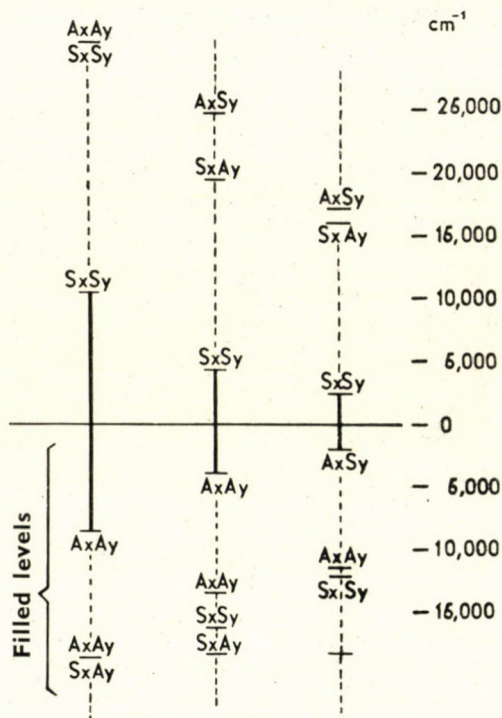


Fig. 4

Following the wave numbers of the first transitions, the difference of the wave numbers of two consecutive members of the series are also given in the Table (Δ).

Though the data referring to the higher members of the series are pretty lacking, it may be seen from the table that in the members of the poly-rylene and poly-anthene series the value of Δ decreases to a greater extent than in the

polyacene series. Essentially the same had been established by CLAR when studying the spectra. Thus concerning the behaviour of the spectra the method offers correct conclusions.

While relative to the behaviour of the spectra of the series, the method generally furnishes adequate (qualitative) results, the quantitative agreement presents itself by far worse. Of course our results refer to the center of gravity of the singlet-singlet and singlet-triplet transitions thus the half of the singlet-triplet distance must be subtracted prior to comparing it with the singlet-singlet transition observed in the absorption spectrum. Irrespective of this, data furnished by calculation are too low, e. g. teranthene should absorb as early as in the infrared. A better agreement referring to the singlet data could be obtained only by using the different improvements of the method (configuration interaction).

Owing to this very reason the statement that the polarization of the first transition occurs in both series in the direction of the axis y , should be regarded with some reservation. Namely, it may be possible that as a result of a more exact calculation, the order of the terms belonging to different symmetry types changes and then naturally the conclusion referring to the polarization of the first transition may likewise be modified.

We express our sincere thanks to J. I. HORVÁTH, Director of the Institute, for reviewing the manuscript and to B. VASVÁRI for drawing the figures.

SUMMARY

The first members of the poly-rylene and poly-anthene series were investigated relative to the behaviour of bond length, free valence number and absorption spectra. Of the bond lengths, those between the single units are the longest, whilst the length of the corresponding bonds generally shows but a slight change. From an examination of the free valence numbers it is evident that within the single series the most reactive place of the molecule is found at analogous places. A survey of the spectral data shows that the rate of shifting of the maximum is differing from that of the poly-acene series and agrees qualitatively with the regularity observed by CLAR.

LITERATURE

1. R. PAUNCZ and F. BERENCZ: *Acta Chim. Hung.* **4**, 333 (1954).
2. B. PULLMANN and A. PULLMANN: *Les Théories Électroniques de la Chimie Organique.* (Masson Cie, Paris) 1952.
3. E. CLAR: *Chem. Ber.* **81**, 52 (1948).
4. A. ZINKE, L. PACK, R. OTT and E. WEISENBERGER: *Univ. Graz. Austr. Monatsch.* **82**, 384 (1951).

THEORETISCHE UNTERSUCHUNG KONDENSIERTER AROMATISCHER
VERBINDUNGEN, II.

Terylen, Quaternarylen und Teranthen

R. Pauncz und I. Wilhelm

(Institut für Theoretische Physik der Universität, Szeged)

Eingegangen am 24. August 1955

Zusammenfassung

Die ersten Glieder der Polyrylen- und Polyanthen-Reihe wurden betreffs Bindungsentfernung untersucht, freier Valenzindex und spektrale Eigenschaften. Bei den Bindungsentfernungen waren die zwischen den einzelnen Einheiten bestehenden Bindungen im allgemeinen länger, die Entfernung der entsprechenden Bindungen änderte sich nur in kleinem Masse. Die Untersuchung der freien Valenzindexe zeigte, dass binnen den einzelnen Reihen der meistens reaktionsfähige Punkt der Molekel sich an analogen Plätzen befindet. Eine Übersicht der spektralen Angaben wies darauf hin, dass das Mass des Vorrückens der Maxima von dem der Glieder der Polyacenreihe abweicht und qualitativ mit den von CLAR beobachteten Regelmässigkeiten übereinstimmt.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ, II.

Терилен, кватерилен и терантен

Р. Паунц и И. Вильхейм

(Институт теоретической физики Университета, г. Сегед)

Поступило 24 августа 1955 г.

Резюме

Авторами изучалось расстояние связей, показатель свободных валентностей и спектральное поведение первых членов рядов полирилена и полиантена. Относительно расстояния связей: связи между отдельными единицами получились несколько длиннее, но в общем расстояние связей мало менялось. Согласно исследованиям показателей свободных валентностей, в пределах каждого ряда самая реактивная молекула находится на аналогичном месте. В результате пересмотра спектральных данных установлено, что степень продвижения максимумов отличается от членов ряда полиацена и качественно совпадает с закономерностью, наблюдавшейся Кларом.

Rezső PAUNCZ	} Szeged, Aradi vértanúk tere 1.
István WILHEIM	

PERMANGANOMETRISCHE VANADINBESTIMMUNG IN FERROVANADIN NACH REDUKTION MIT NATRIUMNITRIT

L. ERDEY und K. VIGH

(Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 1. September 1955

Die schnelle und genaue Vanadinbestimmung bildet in der Stahlindustrie ein überaus wichtiges Problem. Es sind zahlreiche Verfahren zur Bestimmung des Vanadins in seinen Erzen, in Ferrovanadin bzw. in Stählen bekannt. Die permanganometrische Titration wurde zuerst von CZUDOWICZ [1] empfohlen u. zw. nach einer mit Zink oder Schwefelwasserstoff erfolgten Reduktion. Seine Ergebnisse waren aber ungenau. Später wurde die Wirkung der verschiedenen Reduktionsmittel durch die Untersuchungen von ROSCOE [2] und RAMMESBERG [3] geklärt. Als Reduktionsmittel wurden Zink [4], Schwefelwasserstoff [5], schwefelige Säure [6], Eisen(II)sulfat [7], metallisches Magnesium [6], Weinsäure, Oxalsäure [8], Salzsäure [9], Alkohol [10], Zinkamalgam [11], Wismut amalgam [12], Cadmiumamalgam [13], Wasserstoffperoxyd [14], metallisches Silber [15], metallisches Quecksilber [16], metallisches Kupfer [17], Zinn(II)chlorid und Kaliumzinn(II)chlorid [18] angewandt. Weiterhin wurde die Reduktion des Vanadins auch elektrolytisch durchgeführt [19].

Bei der Anwendung des Reduktionsmittels ergibt sich ein zweifaches Problem. Es muss einerseits bekannt sein, bis welcher Wertigkeit das Reduktionsmittel das Vanadin reduziert, andererseits, ob es auf die übrigen, neben dem Vanadin vorkommenden Stoffe, besonders auf das Eisen reduzierend einwirkt. Von den Reduktionsmitteln können diejenigen am vorteilhaftesten angewandt werden, die das Vanadin zur Vierwertigkeit reduzieren. Das vierwertige Vanadin ist nämlich nicht luftempfindlich, somit lässt sich die permanganometrische Titration ohne besondere Vorsichtsmassregeln durchführen.

In vorliegender Arbeit wird das fünfwertige Vanadin zur vierwertigen Form mit Natriumnitrit reduziert. Ein besonders grosser Vorteil der Methode liegt darin, dass das Natriumnitrit das dreiwertige Eisen nicht reduziert und somit sich das Vanadin ohne eine vorangehende Entfernung des Eisens mit Kaliumpermanganat titrieren lässt. Obwohl das Eisen nach einer mit Eisen(II)-sulfat oder Salzsäure erfolgten Reduktion ebenfalls nicht entfernt werden muss, schliessen jedoch diese Methoden andere Schwierigkeiten in sich. Durch die Reduktion mit Eisen(II)sulfat gelangt nämlich eine bedeutende Eisenmenge in die zu analysierende Lösung und da sich diese grosse Eisenmenge mit Phosphor-

säure nicht vollkommen maskieren lässt, kann der Endpunkt der permanganometrischen Titration nur schwer wahrgenommen werden; bei der salzsauren Reduktion kann dagegen leicht ein Vanadinverlust auftreten. Nach den Vorschriften von WILMS und FISCHBACH [9] muss die schwefelsaure Lösung vor Zugabe der Salzsäure abgekühlt, sodann mit wenig Wasser verdünnt und schliesslich wieder abgekühlt werden. Sonst wird nämlich die Lösung auf Zugabe von Salzsäure derart erwärmt, dass die Bildung des Oxychlorids wesentlich rascher als die Umgestaltung zum Oxysulfat erfolgt, und sich dadurch Vanadinoxychlorid verflüchtigen kann. Ausserdem lässt sich die mit Nitrit vorgenommene Reduktion viel rascher und genauer als die salzsaure Reduktion durchführen.

Im Laufe der Versuche vorliegender Arbeit wurde der schwefelsauren Lösung der fünfwertigen Vanadinionen 50 ml 1 + 1 Schwefelsäure zugefügt, die Lösung einige Minuten stehengelassen und sodann der Nitritüberschuss mit Hilfe von 5 g Carbamid entfernt. Die Lösung wurde sodann auf 60—70° erwärmt und mit 0,1n Kaliumpermanganatlösung titriert. Die mit Nitrit vorgenommene Reduktion erfolgt jedoch nicht augenblicklich. Die zur quantitativen Reduktion

Tabelle I

20,49 ml 0,1n Vanadinsäurelösung (F = 1,000) + 50 ml 1 + 1 H₂SO₄ + 130 ml Wasser + 1 g NaNO₂ + nach einer Wartezeit von x Minuten 5 g Carbamid. Titriert bei 60—70° mit 1,0n KMnO₄-Lösung. (Die angegebenen Werte sind mit dem Blindwert korrigiert!)

Wartezeit Minuten	Verbrauch an 0,1n KMnO ₄ (F = 1,000) ml	Mittelwert ml	Abweichung ml	Abweichung %
0	9,72	—	—	—
	8,96			
	6,38			
5	20,62	20,64	+0,15	+0,75
	20,62			
	20,67			
	20,71			
10	20,75	20,74	+0,25	+1,3
	20,77			
	20,77			
15	20,67	20,74	+0,25	+1,3
	20,77			
	20,71			
120	20,75	20,71	+0,22	+1,1
	20,75			
	20,67			

der fünfwertigen Vanadinionen zu vierwertigen erforderliche Zeitdauer wurden durch Versuche ermittelt. Wie aus Tabelle I ersichtlich, nimmt der Permanganatverbrauch nach einer Reduktion von 10 Minuten einen konstanten Wert auf. Dieser Verbrauch ist jedoch etwas höher als der theoretische Wert. Es wurde angenommen, dass das Carbamid auch Permanganat verbraucht. Verschiedene

Tabelle II

50 ml 1 + 1 H₂SO₄ + 130 ml Wasser + x g Carbamid, erwärmt auf 60°, versetzt mit y ml 0,1n KMnO₄-Lösung (F = 1,000) und nach einer Wartezeit von 10 Minuten titriert mit 0,1n FeSO₄-Lösung in Anwesenheit von 2 g Na₄P₂O₇.

Zugesetztes Carbamid g	Zugesetztes 0,1n KMnO ₄ (F = 1,000) ml	Gefunden 0,1n KMnO ₄ (F = 1,000) ml	Durch Carbamid verbrauchte 0,1n KMnO ₄ -Lsg ml	Mittelwert ml	Qualität des Carbamids	
1,5	20,18	19,64 19,59	0,54 0,59	0,57	Qual. purum aus dem Jahre 1953	
15	20,18	17,66 17,85	2,52 2,33	2,43		
1,5	4,92	4,72 4,56	0,20 0,36	0,28		
15	4,92	4,16 4,24	0,76 0,68	0,72		
1,5	20,26	19,49 19,67	0,77 0,59	0,68		Qual. purum aus dem Jahre 1955
15	20,26	17,19 18,07	2,36 2,19	2,28		
1,5	4,95	4,72 4,85	0,23 0,10	0,17		
15	4,95	4,00 4,16	0,95 0,79	0,87		
1,5	20,44	19,83 19,87	0,61 0,57	0,59	Qual. purissimum aus dem Jahre 1955	
15	20,44	18,50 18,34	1,94 2,10	2,02		
1,5	5,07	4,85 4,88	0,22 0,19	0,21		
15	5,07	4,36 4,46	0,71 0,61	0,66		

Carbamidmengen wurden daher mit soviel Schwefelsäure und Wasser versetzt, dass die entstandene Lösung hinsichtlich ihres Volumens und ihrer Schwefelsäurekonzentration den bei der permanganometrischen Titration der Vanadinsäure erforderlichen Verhältnissen entspreche. Diese Lösungen wurden auf 60° erwärmt und mit bekannter Menge 0,1n Kaliumpermanganat versetzt. Die Lösungen wurden 10 Minuten lang bei 60° stehengelassen. Der Permanganatgehalt wurde sodann mit 0,1n Eisen(II)sulfatlösung titriert. Die Differenz zwischen der eingewogenen und der gefundenen Permanganatmenge war der vom Carbamid verbrauchten Menge des Permanganats gleich. Wie aus Tabelle II ersichtlich, ist der Überverbrauch an Permanganat mit der zugefügten Carbamidmenge proportional. Der bei der Titration sich zeigende geringfügige Überverbrauch ist also dem Permanganatverbrauch des Carbamids zuzuschreiben. Es ist anzunehmen, dass durch eine Verminderung des Carbamidüberschusses der Fehler auf einige Zehntel Prozente herabgesetzt werden kann. Der Nitritüberschuss wurde daher mit verschiedenen Carbamidmengen zersetzt. Wie aus Tabelle III ersichtlich, näherten sich durch Herabsetzung der Carbamidmenge die erhaltenen Vanadinsäuremengen mehr und mehr dem theoretischen Wert. Bei Zugabe von 1,5 g Carbamid betrug der Überverbrauch nur 0,1%. Diese Carbamidmenge muss jedoch unbedingt zugesetzt werden, denn eine kleinere Menge reicht schon zur Zersetzung des zugefügten Nitrits nicht aus.

Tabelle III

20,49 ml 0,1n Vanadinsäurelösung (F = 1,000) + 50 ml + 1 H₂SO₄ + 130 ml Wasser + 1 g NaNO₂ + nach einer Wartezeit von 10 Minuten x g Carbamid. Titriert bei 60—70° mit 0,1n KMnO₄-Lösung. (Die angegebenen Werte sind mit dem Blindwert korrigiert!)

Zugesetztes Carbamid g	Verbrauch an 0,1n KMnO ₄ (F = 1,000) ml	Mittelwert ml	Abweichung ml	Abweichung %
5	20,71	20,74	+0,25	+1,3
	20,75			
	20,77			
2	20,61	20,60	+0,11	+0,55
	20,57			
	20,63			
1,5	20,51	20,52	+0,03	+0,15
	20,54			
	20,52			
1	20,47	—	—	—
	25,60			
	20,46			

Es wurde auch untersucht, inwieweit eine Veränderung der Titrationszeit die Genauigkeit der Titration beeinflusst. Gemäss den Angaben der Tabelle IV stimmen die bei langsam durchgeführter Titration erhaltenen Werte mit den theoretischen praktisch überein. Bei einer langsam durchgeführten Titration

Tabelle IV

20,49 ml 0,1n Vanadinsäurelösung (F = 1,000) + 50 ml 1 + 1 H₂SO₄ + 130 ml Wasser + 1 g NaNO₂ + nach einer Wartezeit von 10 Minuten 1,5 g Carbamid. Titriert bei 60–70° mit KMnO₄ in x Minuten. (Die angegebenen Werte sind mit dem Blindwert korrigiert!)

Titrationsdauer Minuten	Verbrauch an 0,1n KMnO ₄ (F = 1,000) ml	Mittelwert ml	Abweichung ml	Abweichung %
2	20,56	20,56	+0,07	+0,35
	20,58			
	20,53			
10	20,53	20,50	+0,01	+0,05
	20,47			
	20,50			
	20,50			

Tabelle V

20,49 ml 0,1n Vanadinsäurelösung (F = 1,000) + 50 ml 1 + 1 H₂SO₄ + 130 ml Wasser + 1 g NaNO₂ + nach einer Wartezeit von x Minuten 1,5 g Carbamid. Titriert bei 60–70° mit 0,1n KMnO₄-Lösung (Die angegebenen Werte sind mit dem Blindwert korrigiert!)

Wartezeit x Minuten	Verbrauch an 0,1n KMnO ₄ (F = 1,000) ml	Mittelwert ml	Abweichung ml	Abweichung %
5	20,45	20,44	–0,05	–0,25
	20,43			
	20,44			
10	20,51	20,54	+0,05	+0,25
	20,59			
	20,52			
15	20,58	20,54	+0,05	+0,25
	20,51			
	20,53			
120	20,52	20,55	+0,06	+0,30
	20,58			
	20,54			

reduziert nämlich das tropfenweise zugefügte Permanganat das Vanadin rasch, wodurch die Wirkung des Carbamids nicht zur Geltung kommen kann.

In Kenntnis dieser Daten konnte die zur völligen Reduktion erforderliche Zeitdauer festgestellt werden. Wie aus Tabelle V ersichtlich, sind zu der mit Nitrit vorgenommenen Reduktion tatsächlich 10 Minuten erforderlich.

Arbeitsvorschrift

Bereitung einer 0,1n Vanadinsäurelösung : 10,1 g V_2O_5 wurden in 50 ml 1 + 1 Schwefelsäure gelöst. Die Lösung wurde bis zur Erscheinung der SO_3 -Dämpfe eingedampft, sodann mit 800 ml Wasser verdünnt und mit 4 g Kaliumperoxydisulfat oxydiert. Um den Persulfatüberschuss zu zersetzen, wurde die Lösung so lange auf Siedetemperatur gehalten, bis die Gasentwicklung vollständig aufhörte. Die Lösung wurde durch Filtrierpapier filtriert, sodann auf 1 Liter verdünnt, und ihr Titer unter Anwendung einer 0,1n Eisen(II)-sulfatlösung gegen Variaminblau als Indikator bestimmt [20].

Der eingewogenen Vanadinsäure wurden 50 ml 1 + 1 Schwefelsäure und soviel Wasser zugefügt, dass ihr Volumen 200 ml betrug. Nach Zugabe von 1 g festem $NaNO_2$ wurde die Lösung kräftig durchgeschüttelt, um das völlige Auflösen des Natriumnitrits zu fördern. Die Lösung wurde sodann 10 Minuten lang stehengelassen. Nachher wurde die Lösung mit 1,5 g Carbamid versetzt und solange geschüttelt, bis das heftige Brausen aufhörte, sodann auf 60–70° erwärmt und mit 0,1n $KMnO_4$ -Lösung titriert. Die angewandten Reagenzien wurden unter denselben Titrationsverhältnissen einer Blindprobe unterworfen. Der erhaltene Blindwert war gewöhnlich nicht grösser als 0,1 ml.

Verschiedene Mengen an Vanadinsäure wurden, wie oben beschrieben, mit auf 0,1n Natriumoxalat eingestellter Permanganatlösung titriert. Die Ergebnisse sind aus Tabelle VI ersichtlich. Bei der Titration von 5 ml 0,1n Vanadinsäure ergibt sich noch ein Fehler über 1%. Bei 10 ml 0,1n Vanadinsäure beträgt dieser Fehler schon weniger als 1%. Die Titration von 20 ml bzw. noch grösseren Mengen an 0,1n Vanadinsäure lässt sich mit einem Fehler von einigen Zehntel Prozenten durchführen.

Die Genauigkeit der Methode wurde aus den Ergebnissen von 12 parallel durchgeführten Titrationsen berechnet (Tabelle VII). Es ergab sich dabei, dass bei Titrationsen von 30 ml Lösungsumfang der erhaltene Mittelwert um + 0,10 ml von dem theoretischen Wert abwich und die Standarddeviation $\pm 0,03$ ml betrug. Der in Prozenten ausgedrückte relative Fehler betrug $\pm 0,03\%$.

Die Bestimmung des Vanadins wurde auch in Anwesenheit von Eisen vorgenommen. Es wurden dabei 20 ml 0,1n Vanadinsäurelösung mit 0,5 g $FeCl_3$ versetzt, wie oben beschrieben, mit Nitrit reduziert und schliesslich mit Kaliumpermanganat titriert. Wie aus Tabelle VIII ersichtlich, lässt sich die Bestimmung auch in Anwesenheit von Eisen gut ausführen.

Tabelle VI

x ml 0,1n Vanadinsäurelösung (F = 1,000) + 50 ml 1 + 1 H₂SO₄ verdünnt mit Wasser auf 200 ml + 1 g NaNO₂ + nach einer Wartezeit von 10 Minuten 1,5 g Carbamid. Titriert bei 60–70° mit 0,1n KMnO₄-Lösung. (Die angegebenen Werte sind mit dem Blindwert korrigiert!)

Eingewogenes 0,1n (VO ₂) ₂ SO ₄ (F = 1,000)	Verbrauch an 0,1n KMnO ₄ (F = 1,000)	Mittelwert	Abweichung	Abweichung
ml	ml	ml	ml	%
5,15	5,21	5,22	+0,07	+1,4
	5,27			
	5,19			
10,27	10,33	10,36	+0,09	+0,90
	10,35			
	10,41			
20,49	20,56	20,56	+0,07	+0,35
	20,58			
	20,53			
30,60	30,67	30,69	+0,09	+0,30
	30,74			
	30,67			
50,96	50,92	50,90	-0,06	-0,12
	50,88			
	50,90			

Tabelle VII

Die Genauigkeit der Methode

30,60 ml 0,1n Vanadinsäurelösung (F = 1,000) + 50 ml 1 + 1 H₂SO₄ + 120 ml Wasser + 1 g NaNO₂ + nach einer Wartezeit von 10 Minuten 1,5 g Carbamid. Titriert bei 60–70° mit 0,1n KMnO₄-Lösung. (Die angegebenen Werte sind mit dem Blindwert korrigiert.)

Verbrauch an 0,1n KMnO ₄ (F = 1,000)	Mittelwert	Mittlerer Fehler	Mittelwert des mittleren Fehlers	Standard- deviation	Relativer Fehler in
ml	ml	ml	ml	ml	%-en
30,69	30,69	± 0,035	± 0,010	± 0,033	± 0,03
30,72	30,71				
30,67	30,70				
30,70	30,67				
30,70	30,74				
30,79	30,67				

Tabelle VIII

20,49 ml 0,1n Vanadinsäurelösung (F = 1,000) + 50 ml 1 + 1 H₂SO₄ + 130 ml Wasser + x g FeCl₃ + 2 ml konz. H₃PO₄ + 1 g NaNO₂ + nach einer Wartezeit von 10 Minuten 1,5 g Carbamid. Titriert bei 60–70° mit 0,1n KMnO₄-Lösung. (Die angegebenen Werte sind mit dem Blindwert korrigiert!)

Zugesetztes FeCl ₃ g	Verbrauch an 0,1n KMnO ₄ (F = 1,000) ml	Mittelwert ml	Abweichung ml	Abweichung %
0	20,50	20,53	+0,04	+0,20
	20,56			
	20,54			
	20,57			
0,5	20,53	20,53	+0,04	+0,20
	20,53			

Vanadinbestimmung in Ferrovanadin

Das Verfahren wurde zur Bestimmung des Vanadiningehaltes in Ferrovanadin ebenfalls mit gutem Erfolg angewandt. Es sei hier erwähnt, dass das feingepulverte Ferrovanadin sich in dem Gemisch von Schwefelsäure-Salpetersäure sehr rasch lösen lässt. Nach erfolgtem Auflösen muss aber die Ferrovanadinlösung bis zum Erscheinen der SO₃-Dämpfe gekocht werden, weil die mit Nitrit vorgenommene Reduktion in Anwesenheit von Salpetersäure sich nicht zur Gänze vollzieht (Tabelle IX). Die bis zum Erscheinen der SO₃-Dämpfe nötige Verdampfungszeit ist wesentlich kürzer als die des langwierigen, mit Schwefelsäure-Wasserstoffperoxyd erfolgenden Auflöserns, besonders wenn die Verdampfung in 500 ml Kjeldahl-Kolben vorgenommen wird. Aus 30%igem Wasserstoffperoxyd wird oft 20–30 ml zum völligen Auflösen verbraucht, während aus der 1 + 3 Salpetersäure 20 ml unbedingt genügen.

Annähernd 0,25 g feingepulvertes Ferrovanadin wurde in 500 ml Kjeldahl-Kolben eingewogen. Wie bereits erwähnt, lässt sich das Auflösen auf zwei verschiedene Art durchführen.

1. Der eingewogenen Probe werden 50 ml 1 + 1 Schwefelsäure und 20 ml 1 + 3 Salpetersäure zugefügt. Anfangs wird das Gemisch vorsichtig erwärmt, nach erfolgtem Auflösen aber über einer stärkeren Flamme bis zum Erscheinen der SO₃-Dämpfe eingedampft. Um ein gleichmässiges Sieden zu sichern, empfiehlt es sich in die Lösung einige Glasperlen (2–3) zu legen. Die Lösung wird sodann abgekühlt und mit Wasser auf annähernd 200 ml verdünnt. Sollte sich aus der Lösung ein festes Salz ausscheiden, so kann dasselbe durch Erwärmen der Lösung gelöst werden. Die Ausscheidung von SiO₂ kann ausserachtgelassen

Tabelle IX

20,49 ml 0,1n Vanadinsäurelösung (F = 1,000) + 50 ml 1 + 1 H₂SO₄ + 130 ml Wasser + x ml 1 + 3 HNO₃ + 1 g NaNO₂ + nach einer Wartezeit von 10 Minuten 1,5 g Carbamid. Titriert bei 60–70° C mit 0,1n KMnO₄-Lösung. (Die angegebenen Werte sind mit dem Blindwert korrigiert!)

Zugesetzte 1 + 3 HNO ₃ ml	Verbrauch an 0,1n KMnO ₄ -Lösung (F = 1,000) ml	Mittelwert ml	Abweichung ml	Abweichung %
0	20,50	20,53	+0,04	+0,20
	20,56			
	20,54			
1	20,46	20,45	-0,04	-0,20
	20,48			
	20,42			
10	19,88	19,63	-0,86	-4,3
	19,73			
	19,29			

werden, da in Anwesenheit desselben sich die Titration ungehindert durchführen lässt. Die Lösung wird auf Zimmertemperatur abgekühlt.

2. Die eingewogene Probe wird in 50 ml 1 + 1 Schwefelsäure unter Erwärmung gelöst. Nach erfolgtem Auflösen (ein unlöslicher Teil bleibt gewöhnlich zurück) wird die Lösung abgekühlt und bis zum Braunwerden mit 30%igem Wasserstoffperoxyd (5–10 ml) versetzt. Nach Beendigung des heftigen Brausens wird die Lösung erwärmt; sollten nach einer Erwärmung von einigen Minuten noch ungelöste Teile bleiben, so muss die Zugabe von Wasserstoffperoxyd wiederholt werden, wobei das verdampfte Wasser ersetzt werden muss. Nach völligem Auflösen wird die Lösung auf 200 ml verdünnt und auf Zimmertemperatur abgekühlt.

Nach Durchführung einer der obenangeführten Auflösungsverfahren wird der verdünnten Lösung in der Kapelle 1 g festes NaNO₂ zugefügt. Um das Auflösen des Nitrits zu fördern, wird die Lösung kräftig durchgeschüttelt, 10 Minuten lang stehengelassen, sodann mit 1,5 g Carbamid versetzt und bis Aufhören des heftigen Brausens durchgeschüttelt. Die Lösung wird anschliessend auf 60–70° erwärmt und mit 0,1n Kaliumpermanganatlösung titriert. Der eventuelle Verbrauch an Kaliumpermanganat der Reagenzien wird, wie oben angeführt, durch eine Blindprobe überprüft.

Unter Anwendung der obenbeschriebenen Methode wurde der Vanadin-gehalt von 5 Ferrovanadinproben bestimmt. Die Bestimmung wurde auch mit

der salzsauren Reduktion durchgeführt. Wie aus Tabelle X ersichtlich, stimmen die Ergebnisse innerhalb 1% überein. Die Bestimmung des Vanadinegehaltes einer Ferrovanadinprobe lässt sich ungefähr in einer Stunde durchführen.

Tabelle X
Vanadinbestimmung in Ferrovanadin durch Titration mit $KMnO_4$

Verfahren	Probe No. 1		Probe No. 2		Probe No. 3		Probe No. 4		Probe No. 5	
	V%	Mw.	V%	Mw.	V%	Mw.	V%	Mw.	V%	Mw.
Mit salzsaurer Reduktion	59,1		34,5		44,2		43,6		69,3	
	58,8	59,1	34,4	34,4	44,0	44,1	43,5	43,5	69,2	69,3
	59,3		34,2		44,1		43,4		69,4	
Reduktion mit Nitrit, nach Auflösen in $H_2SO_4 + HNO_3$ und Eindampfen bis SO_3 -Dämpfe	59,2		34,3		43,9		43,7		69,0	
	59,0	59,2	34,5	34,4	43,9	43,9	43,7	43,7	69,2	69,2
	59,4		34,5		43,8		43,8		69,4	
Reduktion mit Nitrit nach Auflösen in $H_2SO_4 + H_2O_2$	58,9		34,3		44,3		43,9		69,1	
	58,8	58,9	34,5	34,4	44,3	44,2	43,7	43,8	69,4	69,2
	58,9		34,3		44,1		43,8		69,1	

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde ein Verfahren zur Vanadinbestimmung in Ferrovanadin ausgearbeitet. Die Vanadinsäure wird mit Hilfe von $NaNO_2$ zu Vanadylsäure reduziert und der Nitritüberschuss mit Carbamid beseitigt. Die vierwertigen Vanadinionen werden auf die bereits bekannte Weise mit 0,1n $KMnO_4$ -Lösung titriert. Die Bestimmung des Vanadins lässt sich nach einem mit $H_2SO_4-HNO_3$ erfolgdem Auflösen und Reduktion mit $NaNO_2$ rasch und genau durchführen.

LITERATUR

1. C. CZUDOWICZ: Ann. d. Phys. **120**, 17 (1863).
2. H. E. ROSCOE: Ann. d. Chem. Suppl. **6**, 94 (1868).
3. C. RAMMELBERG: ZB. **1831**, 148.; Berl. Monatsber. **1830**, 787.
4. F. A. GOOCH, R. D. GILBER: Chem. News **87**, 265 (1903); Z. anorg. Chem. **35**, 421 (1903).
5. H. KÖNIG: ZB. **1914**, I. 1376.; Stahl u. Eisen **34**, 405.
6. B. W. GERLAND: Ber. **10**, 1513 (1877).
7. O. LINDMANN: Z. anal. Chem. **18**, 99 (1879).
8. P. E. BROWNING: ZB. **1894**, II. 628; Z. anorg. Chem. **7**, 158.
G. EDGAR: ZB. **1909**, I. 1506; Z. anorg. Chem. **62**, 77.; Amer. Journ. Sc. **27**, 299.
9. R. BUNSEN: Ann. d. Chem. **86**, 265 (1853).
E. CAMPAGNE: Ber. **36**, 3164 (1903).
W. TRAUTMANN: Stahl u. Eisen **31**, 1316 (1911).
E. MÜLLER, O. DIEFENTHÄLER: Z. anorg. Chem. **71**, 243 (1911).
O. WILMS, P. FISCHBACH: ZB. **1914**, I. 1376.; Stahl u. Eisen **34**, 417.
10. P. NICOLARDOT: ZB. **1904**, I. 1230.; Comp. rend. **138**, 810 (1904).

11. G. EDGAR: ZB. 1908, II. 905.; Amer. Journ. Sc. 26, 79.
12. K. SOMEYA: ZB. 1924, II. 2191.; Z. anorg. Chem. 133, 291.
13. KEN SAITO: C. A. 46, 9469 f(1952); Journ. Chem. Soc. Jap. Ind. Chem. Sect. 53, 192 (1950).
14. J. R. CAIN, J. C. HOSTETTER: ZB. 1912, I. 1611.; Journ. Am. Chem. Soc. 34, 274 (1912); ZB. 1912, II. 385.; J. of Ind. Eng. Chem. 4, 250 (1912).
A. W. HOTHERSALL: ZB. 1924, II. 1718.; J. Soc. Chem. Ind. 43, 270.
15. G. EDGAR: ZB. 1917, I. 535.; Journ. Am. Chem. Soc. 33, 1297 (1916).
16. MC. CAY, W. T. ANDERSON: ZB. 1922, IV. 613.; Journ. Chem. Soc. 44, 1018.
17. G. SCAGLIAZINI, P. PRATESI: ZB. 1932, I. 1272.; Atti R. Acad Lincei Rend. 14, 298 (1931).
18. P. DICKENS, G. THANHEISER: ZB. 1933, I. 91.; Mitt. Kaiser. Wilh. Inst. Eisenforsch. 14, 169 (1932).
M. RAGNO: ZB. 1940, II. 1758.; Atti X. Congr. int. chim. Roma 3, 455 (1938).
19. G. T. GALFAJAN: ZB. 1933, I. 972.; Z. anal. Chem. 90, 421 (1932).
20. L. ERDEY, K. VIGH, E. BODOR: A Magyar Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl. 6, 103 (1955).

PERMANGANOMETRIC DETERMINATION OF VANADIUM IN FERROVANADIUM,
SUBSEQUENT TO A REDUCTION BY SODIUM NITRITE

L. Erdey and K. Vigh

(Institute of General Chemistry of the Technical University, Budapest)

Received September 1, 1955

Summary

A method was evolved for the determination of vanadium in ferrovanadium. First, vanadic acid is reduced to vanadylic acid by sodium nitrite. Excess nitrite is decomposed by urea. Quadrivalent vanadium is titrated with 0,1 N potassium permanganate by the generally known technique. The determination of vanadium may be carried out quickly and exactly by dissolving the sample with a mixture of sulphuric and nitric acids and reducing the metal by sodium nitrite.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ В ВАНАДИЕВОМ ЖЕЛЕЗЕ С ПОМОЩЬЮ
ТИТРОВАНИЯ ПЕРМАНГНАТОМ КАЛИЯ, ПОСЛЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ
АЗОТИСТОКИСЛЫМ НАТРИЕМ

Л. Эрдеи и К. М. Виг

(Кафедра общей химии Политехнического университета, г. Будапешт)

Поступило 1 сентября 1955 г.

Резюме

Авторами разработан метод для определения ванадия в ванадиевом железе. Ванадиевая кислота восстанавливается при помощи NaNO_2 в ванадиловую кислоту. Избыток нитрита разлагается мочевиной. Затем 4-х валентный ванадий титруется известным образом 0,1 н. KMnO_4 . Растворением смесью H_2SO_4 — HNO_3 и восстановлением NaNO_2 ванадий определим быстро и точно.

Prof. Dr. László ERDEY, Budapest, XI., Gellért tér 4.

ZUR LICHTABSORPTION DER KONDENSIERTEN AROMATISCHEN VERBINDUNGEN, II

DIE LICHTABSORPTION DER LINEAR KONDENSIERTEN AROMATISCHEN VERBINDUNGEN

Á. KISS

(Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität, Szeged)

Eingegangen am 2. September 1955

Einleitung

In einer früheren Arbeit [1] wurden die Grundprinzipien der weiterentwickelten Theorie der orientierten Lichtabsorption [2, 3] gegeben. Mit Hilfe dieser Theorie wird diesmal der Mechanismus der Lichtabsorption der Acenen besprochen, weiterhin wird die Struktur der Extinktionskurven der Bi- und Polyderivate des Naphthalins erklärt.

1. Der Mechanismus der Lichtabsorption

Die zweiachsiges Acenen [1] können nach ihren längeren (x) bzw. kürzeren (y) Achse angeregt werden (Abb. 1. F. Ia u. Ib bzw. Abb. 2. F. IIa u. IIb). Somit absorbieren sie bei der ersten Anregung in der lang- bzw. kurzwelligeren Spektralgebiet (Banden x und y). Bei der höheren Anregung können auch die Banden x' und y' auftreten. Nach der Theorie [1] sollte die normale Reihenfolge der Banden x, y, x', y' sein.

Beim Naphthalin liegen die Banden x und y bei 312 und 276 $m\mu$. Die Bande bei 220 $m\mu$ enthält die den höheren Anregung zukommenden Banden x' und y' (Abb. 1. K. 1).

Man erwartet gleich strukturierte Absorptionskurven bei den höheren Homologen. Mit wachsender Anzahl der kondensierten Benzolringen wird aber die ganze Extinktionskurve stark nach den langen Wellen verschoben.

Nach unseren Messungen erscheint die niedrige Bande x des Anthracens als Inflexion bei 410 $m\mu$. Bei 350 $m\mu$ liegt die Bande y , bei 252 und 224 $m\mu$ liegen die der höheren Anregung zukommenden Banden x' und y' (Abb. 2. K. 2.). Bei den höheren Homologen wurden die Kurven bei kleineren Extinktionen nicht ausgemessen, so ist das Verhalten der Bande x unbekannt. Wahrscheinlich wird sie in die Bande y eingeschmolzen.

Besonders bei den höheren Homologen mit ungeraden Anzahl von Benzolringen (Anthracen, Pentacen) hat man mit einer mit kleinerer Energie vor sich gehenden Anregung der mittleren Benzolringen (Abb. 2, F. IIa) zu rechnen als

bei den Endringen. Für die Richtigkeit dieser Annahme spricht der Befund, dass sich die Bande y des Anthracens bei -180°C aufspaltet [4].

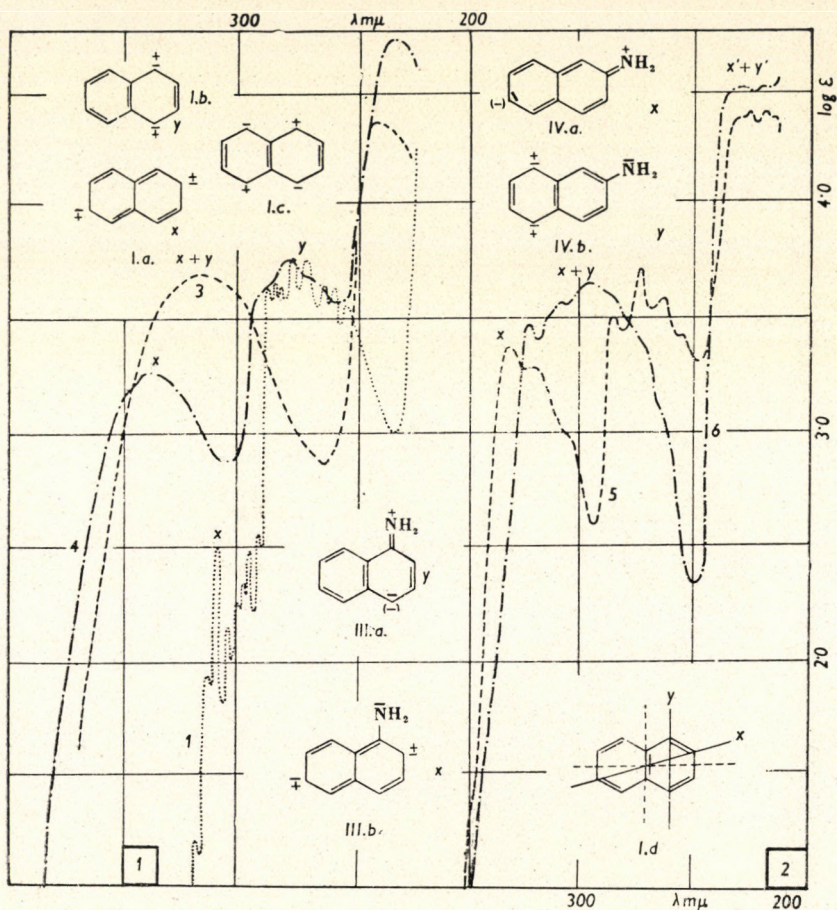


Abb. 1

2. Die Bestätigung der Richtigkeit der Bandenzuordnungen

COULSON [5] hat die Termwerte, die Bandenlage und die Polarisationsrichtung des Moleküls bei den Acenen angenähert (MO) berechnet. Nach ihm sollte die Anregung ${}^1A_{1g} - {}^1B_{2u}$ mit der kleinsten Energie vor sich gehen, wodurch sie die langwelligste Bande der Acenen geben sollte. Wie gezeigt wird, hat COULSON durch diese Behauptung einen Fehler begangen. Dass das Molekül bei dieser Anregung nach seiner Achse y polarisiert wird, trifft das Richtige. Ebenso ist es richtig, dass bei der mit grösserer Energie vor sich gehenden Anregung ${}^1A_{1g} - {}^1B_{1u}$ das Molekül nach seiner Achse x polarisiert wird. Nach

COULSONS Berechnungen sind die Bandenlagen des Naphthalins $y = 275$ und $x = 220$ $m\mu$.

An Hand seiner Daten hat COULSON eine scharfe Stellung gegen der Theorie von LEWIS und CALVIN [2] genommen. Damit hat er Recht, da LEWIS und CALVIN die Polarisationsrichtung des Moleküls unrichtig angegeben haben ($x = 275$ und $y = 220$ $m\mu$). Seine Einwände betreffen aber meine [6] Banden-

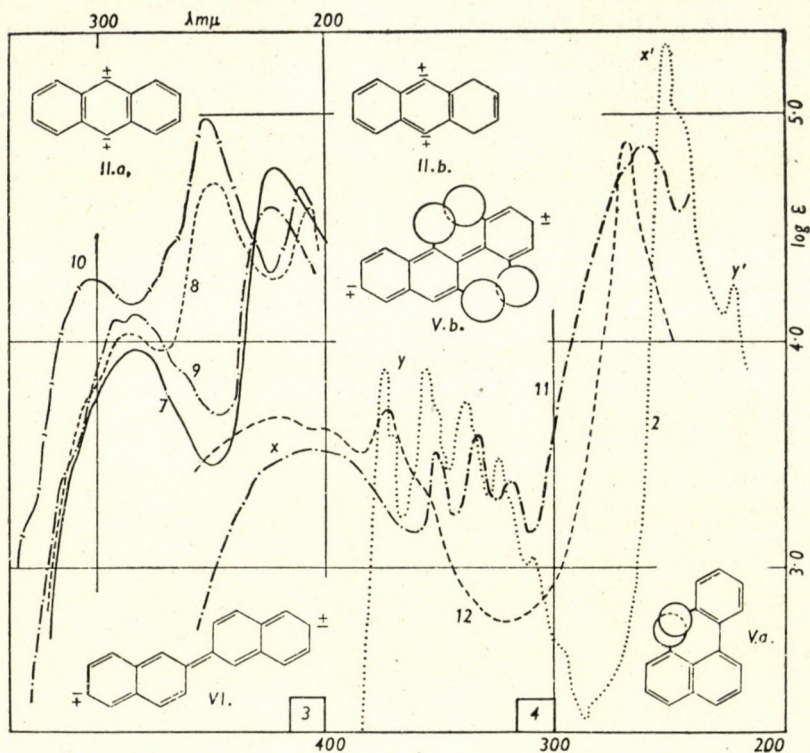


Abb. 2

zuordnungen ($y = 275$ und $x = 220$ $m\mu$) nicht. Mit seiner Stellungnahme hat COULSON die Angriffe gegenüber der Theorie von LEWIS und CALVIN in Gang gesetzt und so die richtige Weiterentwicklung der Theorie der orientierten Lichtabsorption einstweilen lahmgelegt [3].

Von COULSON beanfragt hat JACOBS [7] die Termwerte des Naphthalins genauer (ASMO) berechnet und eine neue und richtige Interpretierung der Absorptionskurve des Naphthalins gegeben. JACOBS betont, dass die von COULSON [5] vernachlässigte Anregung ${}^1A_{1g} - {}^1A_{1g}$ mit einer Polarisationsrichtung nach der Achse x die langwelligste Bande des Naphthalins (303 $m\mu$) ergibt. Mit dieser Bande verschmelzt sich teilweise die der Anregung ${}^1A_{1g} - {}^1B_{2u}$ zukommende Bande y (275 $m\mu$), wobei das Molekül nach seiner Achse y polari-

siert wird. Die Anregung ${}^1A_{1g} - {}^1B_{1u}$ gibt eine Bande x bei $220 \text{ m}\mu$. Gleich darauf folgt die der Anregung y zukommende Bande y .

PRIKHATJENKO [8] hat die Lichtabsorption von Naphthalinkristallen mit linear polarisiertem Licht bei tiefer Temperatur gemessen und festgestellt, dass durch die im Kristall wirkenden Kräfte eine starke Verschiebung und Trennung der beiden Banden x ($345 \text{ m}\mu$) und y ($303 \text{ m}\mu$) verursacht wird.

Die VB Methode benützt zeigte CRAIG [9], dass die von COULSON [5] vernachlässigte Anregung ${}^1A_{1g} - {}^1A_{1g}$ verboten ist, da die Richtung der Molekularpolarisation nicht mit der längeren Symmetrieaxe des Moleküls (Abb. 1, F. Id) zusammenfällt. Somit hat die Bande x (ber. $320 \text{ m}\mu$) eine viel kleinere Intensität, als die Bande y . Die den gestatteten Übergängen ${}^1A_{1g} - {}^1B_{2u}$ und ${}^1A_{1g} - {}^1B_{2u}$ zukommenden Banden y und x' sollten bei 290 und $230 \text{ m}\mu$ liegen.

SPOHNER und NORDHEIM [10] erwähnen, dass im Falle der Rechengenauigkeit von BLUMENFELD [11] die Banden des Naphthalins bei 319 (x), 278 (y) und bei 220 (x') $\text{m}\mu$ liegen sollten.

CRAIG und HOBBS [12] haben die Lichtabsorption der an Quarzplatten orientiert aufsublimierten Anthracenkristallen mit linear polarisiertem Licht gemessen. Auf diese Weise haben sie festgestellt, dass bei den Banden bei 270 bzw. $230 \text{ m}\mu$ das Molekül nach seiner Achse y bzw. x polarisiert wird. Bei der Bande bei $350 \text{ m}\mu$ haben sie vorwiegend eine nach der Achse y stattfindende Polarisation gefunden. Der langwelligste Teil dieser Bande zeigt aber eine Polarisation nach der Achse x . Sie erwähnen, dass der Theorie von DAWYDOV entsprechend die der höheren Anregung zukommende Bande y' ($270 \text{ m}\mu$) im kristallinen Zustand in langwelligerem Spektralgebiet liegt, als die Bande x' ($230 \text{ m}\mu$), d. h. im kristallinen Zustand ist die Reihenfolge der Banden: x , y , y' , x' .

Wie es gezeigt wurde, bestätigen schon die älteren Rechenresultate der Quantenmechanikern, weiterhin die mit polarisiertem Licht durchgeführten Absorptionsmessungen die von mir angewandte Bandenzuordnung [1, 5]. Diese müssten besprochen werden, da man in der Literatur auch weiterhin der irrümlichen Stellungnahme von COULSON [5] begegnet.

3. Die experimentelle Kontrolle der Bandenzuordnung

Zur Kontrolle der Bandenzuordnungen können die Absorptionskurven der Monoderivaten benützt werden [1]. Die in den früheren Arbeiten gesagten können an die Acenen folgender Weise benützt werden:

Bei den 1-Naphthalin- bzw. 1-, 9- und 10-Anthracen-Derivaten wird das Molekül schon in seinem Grundzustand, von der Mesomeriefähigkeit der Substituenten ($\text{H}_2\text{N} > \text{HO} > \text{H}_3\text{CO} > \text{HSO}_3 > \text{Cl}$) abhängig [13] nach seiner Achse y polarisiert (Abb. 1, F. IIIa), wodurch die Wahrscheinlichkeit dieser Anregung erhöht wird. Wegen der Herabsetzung der Anregungsenergie wird die Bande y stark nach den langen Wellen verschoben [1]. Mit beinahe unver-

änderter Energie und Wahrscheinlichkeit kann das Molekül auch nach seiner Achse x angeregt werden (Abb. 1, F. IIIb). Somit bleibt diese Bande beinahe an der Stelle wie beim Naphthalin und Anthracen. Demgemäß werden die Kurven dieser Derivate dominierend die Bande y und nur schwach, eventuell mit der Bande x verschmolzen, die Bande x enthalten.

Im Grundzustand wird dagegen das Molekül der 2-Naphthalin bzw. Anthracen-Derivate, mit mesomeriefähigen Substituenten in gewissem Grad nach der Achse x polarisiert (Abb. 1, F. IVa), wodurch die Wahrscheinlichkeit dieser Anregung stark erhöht wird. Wegen der Herabsetzung der Anregungsenergie wird die Bande x stark nach den langen Wellen verschoben. Ausserdem ist auch die Anregung nach der Achse y (Abb. 1, F. IVb) mit beinahe unveränderter Energie und Wahrscheinlichkeit möglich [1]. Dementsprechend werden die Kurven der 2-Naphthalin und Anthracen-Derivate beide Banden x und y gut entwickelt enthalten.

Bei solchen 1- bzw. 2-Derivaten des Naphthalins und Anthracens, die nur induktiver bzw. hyperkonjugativer Art wirkende Substituenten enthalten, wird das Molekül schon in seinem Grundzustand nur schwach polarisiert. Somit erscheinen die Bande x und y beinahe in gleicher Weise wie bei Naphthalin und Anthracen [1].

4. Die Struktur der Kurven der Monoderivate

a) Die Monoderivate des Naphthalins

Bei 1-Methyl- bzw. 1-Äthyl-Naphthalinen [14, 15] wird die Bande y etwas ($280 \text{ m}\mu$) nach den langen Wellen verschoben und die Bande x bleibt beinahe an der Stelle. Bei den 2-Derivaten wird dagegen die Bande x etwas nach den langen Wellen verschoben ($320 \text{ m}\mu$) und die Bande y bleibt beinahe an der Stelle. Da durch die Substituenten die Schwingungsstruktur der Naphthalin-Kurve praktisch unverändert gelassen wird, können die Bandenverschiebungen gut festgestellt werden.

Da sich nach quantenmechanischen Berechnungen [16] die induktiven und mesomeren Wirkungen des Chloratoms gegenseitig kompensieren, sind die Kurven der 1- bzw. 2-Chlornaphthalinen dieser des Naphthalins sehr ähnlich [17]. Wegen der schwachen mesomeren Wirkung der Sulfogruppe [18] sind die Kurven der 1- bzw. 2-Naphthalin-Sulfosäuren [19] dieser des Naphthalins sehr ähnlich. Bei den 2-Derivaten [19] erscheint die Bande bei $320 \text{ m}\mu$ schärfer als beim Naphthalin.

Durch die stärker mesomerisierenden Substituenten, von ihrer Mesomeriefähigkeiten ($\text{H}_2\text{N} > \text{HO} > \text{H}_3\text{CO}$) abhängig [13], werden die Banden x bzw. y bei den 2- bzw. 1-Derivaten nach den langen Wellen verschoben.

Durch die 1-stellige Substitution wird die Wahrscheinlichkeit der Anregung y erhöht [1], deshalb tritt beim 1-Naphthylamin nur die Bande y auf (Abb. 1, K. 3). Mit der Analyse der Extinktionskurve kann aber das Auftreten der Bande x nachgewiesen werden [20]. Bei den 2-Derivaten nimmt die Wahrscheinlichkeit der Anregung x stark zu [1], darum treten beide Banden x und y gut getrennt auf (Abb. 1, K. 4). Gleich strukturiert sind die Kurven der Naphthalin-1- bzw. 2-Carbonsäuren [21], der 1- bzw. 2-Naphtholen (Abb. 1, K. 6 u. 5) und der 1- und 2-Methoxynaphthalinen [15]. Wegen der schwächeren mesomeren Wirkungen der HO- und H₃CO-Gruppen [13] werden aber die entsprechenden Banden [1] schwächer nach den langen Wellen verschoben als bei den Aminoderivaten. Auch die Kurven der 1- bzw. 2-Nitronaphthalinen [22] sind gleich strukturiert. Wegen der starken Eigenabsorption der Nitrogruppe sind aber die Kurven der Nitroderivaten zur Beantwortung der gestellten Fragen nicht geeignet.

In saurer Lösung wird die mesomere Wirkung des N-Atoms durch Bindung von Protonen unterbunden und die H₃N⁺-Gruppe übt nur eine schwache induktive Wirkung aus. So sind die Kurven der 1- und 2-Naphthylamin-Chlorhydraten diesen der Alkyl-naphthalinen sehr ähnlich strukturiert. Dies bedeutet, dass die positive Ladung der H₃N⁺-Gruppe nur schwach die Elektronenverteilung des Naphthalinringes ändert [23].

Beim 1-Phenyl-naphthalin [24] wird der Phenylring aus sterischen Gründen (Abb. 2, F. Va) in dem Masse aus der Ebene des Naphthalinringes herausgedreht, dass er nur induktiver Art wirken kann. Die Schwingungsstruktur der Banden wird jedoch verwischt (Abb. 2, K. 7). Beim 2-Phenyl-naphthalin fällt die sterische Hinderung aus, somit können beide Ringe miteinander mesomerisieren (Abb. 2, F. Vb). Um dieser Anregung zukommende niedrige langwelligere Bande nachzuweisen, muss die Kurve (Abb. 2, K. 8) bei kleineren Extinktionen ausgemessen werden. Die der höheren Anregungen entsprechenden Banden x' und y' liegen bei 250 und 210 m μ .

Wegen der starken sterischen Hinderung bilden die beiden Naphthalinringe des 1,1'-Dinaphthyls [24] einen Winkel von etwa 30° miteinander. Demzufolge werden sie separiert angeregt und beeinflussen einander nur induktiver Art. Die nur schwach nach den langen Wellen verschobene Kurve ist der des Naphthalins (Abb. 2, K. 9) ähnlich. Die Fläche der Kurve der Verbindung ist aber kleiner als die des Naphthalins, zum Zeichen dessen, dass beide Naphthalinringe nur mit geschwächter Intensität absorbieren.

Beim 2,2'-Dinaphthyl [24] fällt die sterische Hinderung weg. Wegen der 2-stelligen Substitution erscheint bei 335 m μ die Bande x (Abb. 2, K. 10). Die der höheren Anregung zukommenden Banden x' und y' erscheinen bei 255 und 215 m μ separiert. Die Fläche der Kurve ist, als ein Zeichen der konjugativen Wirkung, um 15% grösser als die doppelte Fläche des Naphthalins [27]. Um der eventuellen gemeinsamen Anregung beider Naphthalinringen (Abb. 2, F. VI)

zukommende langwelligere Bande nachzuweisen, muss die Kurve bei kleineren Extinktionen ausgemessen werden.

b) Die Monoderivate des Anthracens

Im Sinne des oben Gesagten tritt beim 2-Aminoanthracen [27] die Bande x mit Intensitätszunahme bei $410\text{ m}\mu$ auf (Abb. 2, K. 11). Dagegen bleibt die Bande y mit Schwingungsstruktur beinahe an der Stelle ($335\text{ m}\mu$). Auch die Bande x' wird nach den langen Wellen verschoben ($265\text{ m}\mu$). Die Lage der Bande y' wurde nicht ausgemessen. In saurer Lösung wird wegen der Blockierung des freien Elektronpaares des N-Atoms, dessen mesomere Wirkung unterbunden. Somit wird die Kurve des Anthracens wieder erhalten [27].

Wegen der viel schwächeren Wirkungen der Cyan- und Acetyl-Gruppen ist die Bande x bei 2-Cyano- und 2-Aceto-Anthracen [27] nur angedeutet.

Beim 9-Aminoanthracen [27] werden die Banden y stärker nach den langen Wellen (420 und $270\text{ m}\mu$) verschoben (Abb. 2, K. 12). Ähnlich verhalten sich 9-Cyano- und 9-Aceto-Anthracen [27].

Die Struktur der Kurven der erwähnten Verbindungen konnte JONES [27] nicht richtig interpretieren, da er die Bande x ($410\text{ m}\mu$) des Anthracens nicht ausgemessen hat. Weiterhin hat er, wegen der Kritik von COULSON [5] veranlasst, in seinen Arbeiten eine sehr vorsichtige Stellung angenommen [3, 28]. DAGLISH [19] hat dagegen die Kurven der Naphthalinderivate zwei Jahre später als ich [5] richtig interpretiert.

5. Die Struktur der Biderivate des Naphthalins

Die gleichen Substituenten, bei einer jeden Stellung derselben, schwächen gegenseitig ihre induktive bzw. mesomere Wirkungen. Demgegenüber nehmen die superponierenden Wirkungen der verschiedenen Substituenten, mit einem Unterschied in ihrer Elektronenaffinitäten, zu. So sind die Flächen der Kurven von 1,4-Naphthylendiamin bzw. von 1,4-Dioxynaphthalin kleiner als die des 4-Oxy-1-Naphthylamins.

Bilden die in dem Naphthalinring hineingesetzten π -Elektronen eine neue Doppelbindung, so wird die aromatische Elektronenverteilung geändert (Abb. 3, F. VII u. VIII). Diese kann die Lichtabsorption und so auch die Ausbildung der Banden x und y stark beeinflussen.

Nehmen die zwei Substituenten an den benachbarten C-Atomen Platz, so wird die Lichtabsorption der Verbindung durch die sterische Hinderung in einer mehr komplizierten Weise beeinflusst [26]. Aus diesem Grund wird bei der Interpretierung der Kurven solcher Verbindungen grosser Vorsicht angeraten.

a) Die α -Biderivate

Bei allen α -Biderivaten dominiert die Bande y , da durch die Substituenten die Anregung y begünstigt wird. Bei dem 1,4-Biderivat ohne Polarisation des Moleküls entsteht eine neue Doppelbindung (Abb. 3, F. VII), wodurch diese Art der Mesomerie begünstigt wird. Bei den 1,5- und 1,8-Biderivaten wird das Molekül nach seiner Achse y zweimal polarisiert (Abb. 3, F. IX). Dieser Grenzform kommt aber, wegen mehrerer entgegengesetzten Ladungen eine kleinere Wahr-

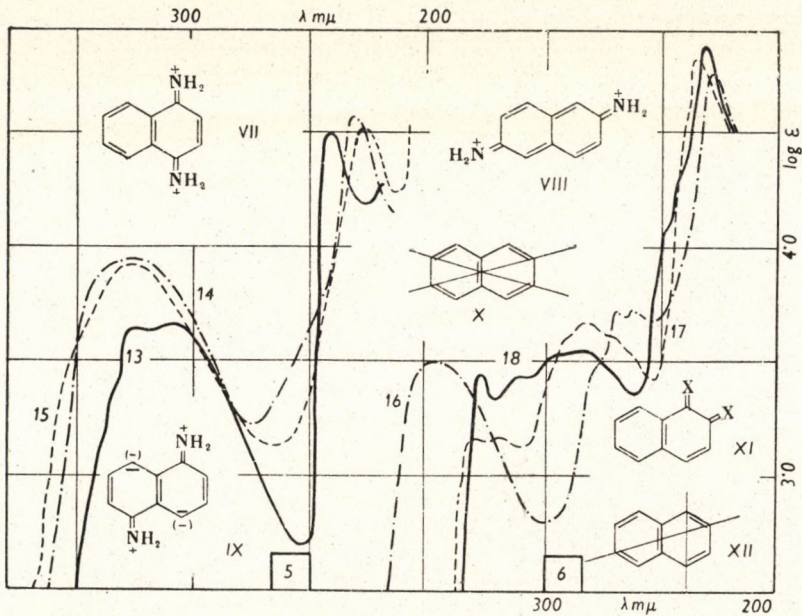


Abb. 3

scheinlichkeit zu. Diese Unterschiede der mesomeren Wirkungen kommen in der Struktur der Kurven der erwähnten Biderivate folgender Weise zur Geltung:

Beim 1,4-Dioxynaphthalin [19] wird die Bande y stärker nach den langen Wellen verschoben ($330 \text{ m}\mu$), als beim 1,5-Biderivaten ($310 \text{ m}\mu$). Dies ist ein Zeichen der geschwächten mesomeren Wirkung der Substituenten in 1,5-Stellungen. Die Kurven von 1,5- und 1,8-Naphthylendiaminen sind, wegen der geschwächten Mesomerie beider NH_2 -Gruppen, einander und der des 1-Naphthylamins sehr ähnlich (Abb. 3, K. 14 u. 15).

Bei 1-Naphthol-4-Sulfosäure [19] wird die Bande y schwächer ($305 \text{ m}\mu$) nach den langen Wellen verschoben als beim 1,5-Biderivaten ($315 \text{ m}\mu$). Die Ursache davon ist, dass die 4-stellige HSO_3 -Gruppe die Mesomerie der HO -Gruppe hindert. Ausserdem erscheint in der Kurve der zweiterwähnten Verbindung bei $340 \text{ m}\mu$ ein Nebenmaximum. Dies weist darauf hin, dass die Anregung der

beiden in verschiedener Weise substituierten Benzolringen mit verschiedener Energie vor sich geht (Abb. 3, K. 13).

Wegen der nur schwachen mesomeren Wirkungen der Substituenten sind die Kurven der 1,5- und 1,8-Dichlornaphthalinen [17], weiterhin der 1,5-Naphthalindisulfosäure [19] dieser des Naphthalins ähnlich.

b) Die β -Biderivate

Im Falle einer störungslosen Mesomerie der Substituenten erwartet man bei allen β -Biderivaten das Auftreten beider Banden x und y . Bei den 2,3- und 2,6-Biderivaten tritt eine neue Doppelbindung auf (Abb. 3, F. VIII). Bei dem 2,7-Biderivaten werden die mesomeren Wirkungen beider Substituenten gegenseitig stark gestört (Abb. 3, F. X). Durch diese Wirkungen wird die Struktur der Absorptionskurven folgenderweise beeinflusst.

Beim 2,6-Dioxynaphthalin (Abb. 3, K. 16) und bei der 2-Naphthol-6-Sulfosäure (Abb. 3, K. 17) treten die Banden x und y gut getrennt auf [19]. Beim 2,7-Dioxynaphthalin [24] wegen der erwähnten Mesomeriestörungen ist die Bande x nur schwach entwickelt (Abb. 3, K. 18). Beim Naphthalin-2,3-Dicarbonsäureanhydrid [21], in Hexan gelöst, treten beide Banden gut getrennt auf (Abb. 4, K. 19). Wegen der nur unbedeutenden mesomeren Wirkung des Chloratoms sind die Kurven der β -Dichlornaphthalinen [14] derselben des Naphthalins sehr ähnlich. Am stärksten tritt die Bande x beim 2,6-Biderivat [14] auf.

c) Die α , β -Bisubstitutionsprodukte

Die mesomeriestörenden Wirkungen treten bei den α , β -Biderivaten am stärksten auf. Bei den 1,2-, 1,7- und 2,8-Biderivaten, ohne Polarisierung des Moleküls, tritt eine neue Doppelbindung auf (Abb. 3, F. XI). Bei den 1,3- und 1,6-Biderivaten tritt die mesomeriestörende Wirkung stark auf (Abb. 3, K. XII). Im Falle von verschiedenen Substituenten, von der α - bzw. β -Stellung der stärker mesomerisierenden Substituenten wird das Molekül nach seiner Achse x bzw. y polarisiert. In dem zweiten Falle tritt die Bande x getrennt auf. Durch die Versuchsdaten werden diese Folgerungen in entsprechender Weise bestätigt:

Bei den 1,2- und 1,7-Dichlornaphthalinen [17] kommt auch die Bande x gut entwickelt vor. Wegen der unbedeutenden mesomeren Wirkung des Chloratoms sind aber diese Derivate zur Beantwortung der Mesomeriestörungen nicht geeignet.

Bei 1-Naphthol-2-Sulfosäure [19], wegen der 2-Stellung der schwach mesomerisierenden Sulfogruppe, treten die Banden x und y beinahe verschmolzen auf. Bei 2-Naphthol-1-Sulfosäure [19], wegen der 2-Stellung der stärker mesomerisierenden Substituenten, treten die Banden x und y getrennt auf (Abb. 4, K. 21). Gleich strukturiert ist die Kurve des 1,2-Dioxynaphthalins [19]. Beim

Naphthalin-1,2-Dicarbonsäureanhydrid [21] sind die Banden *x* und *y* miteinander beinahe verschmolzen (Abb. 4, K. 20).

Die Verbindungen 1-Keto- bzw. 4-Keto-1,2,3,4-Tetrahydro-Phenanthrenen [30] können als 1,2-Naphthalinderivate aufgefasst werden, bei denen die mesomere Wirkung des Carbonylsauerstoffes in der 2- bzw. 1-Stellung zur Geltung kommt (Abb. 4, F. XIII u. XIV). Somit treten bei der ersten Verbindung (Abb. 5, K. 23) beide Banden *x* und *y* auf. Die zweite Verbindung besitzt dagegen nur die Bande *y* (Abb. 5, K. 22).

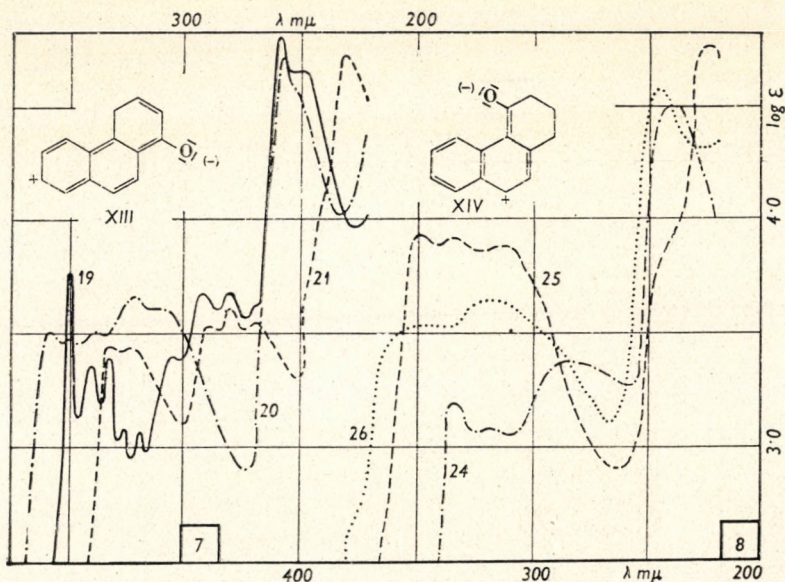


Abb. 4

6. Die Struktur der Kurven der Polyderivate

Da die Mesomerie der Polyderivate des Naphthalins sehr verwickelt ist, können die Mesomeriestörungen nicht wie bei den Biderivaten überblickt werden. Bei gewissen Polyderivaten ist das Rechnen mit mehr als zwei Anregungsrichtungen nötig. Auch in solchen Fällen kann das Benützen der mesomeren Grenzformen zur Erklärung der Struktur der Absorptionskurven gut benützt werden.

Die bedeutend abweichende Struktur der 1,4,5-, 2,3,6- und 1,2,4-Trioxynaphthalinen [19] kann folgender Weise erklärt werden.

Bei dem 1,4,5-Trioxynaphthalin, wegen der α -Stellung aller drei Substituenten, tritt nur die Bande *y* auf (Abb. 4, K. 25). Beim 2,3,6-Triderivaten stören sich die 2,3-stelligen Substituenten (Abb. 3, F. X) in der Mesomerie so stark, dass die Bande *x* nur schwach auftritt (Abb. 4, K. 24). Beim 1,2,4-Tride-

privaten kommen die Mesomeriestörungen am schwächsten zur Geltung, deshalb tritt die Bande x deutlicher auf (Abb. 4, K. 26).

Bei 2-Naphthol-3,6-Disulfosäure [19] stört die nur schwache Mesomerie der zwei Sulfogruppen die Mesomerie der 2-stelligen HO-Gruppe nicht. Dies ermöglicht die Polarisation des Moleküls nach seiner Achse x und somit tritt die Bande x scharf getrennt bei 340 und 280 $m\mu$ auf (Abb. 5, K. 30). Demgegenüber bei 1-Naphthol-3,6-Disulfosäure [19] verursachen die 2- und 3-stelligen

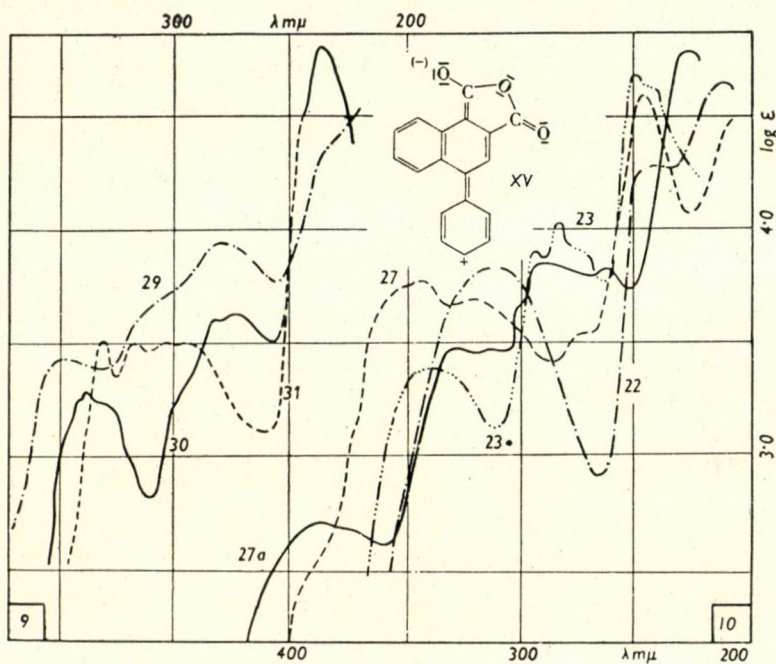


Abb. 5

Sulfogruppen keine merkbare Polarisation des Moleküls nach seiner Achse x . Demzufolge kann die Bande x getrennt nicht erscheinen (Abb. 5, K. 31).

Beim 4-Phenylnaphthalin-1,2-Dicarbonsäureanhydrid [19], wegen der nur schwachen sterischen Hinderung, kann der 4-stellige Phenylring mit der 2-stelligen Carbonylgruppe mesomerisieren (Abb. 5, F. XV). Eventuell diesen neuen Anregung entspricht die in der Gegend von 400 $m\mu$ erscheinende Bande (Abb. 5, K. 27) der in Hexan ausgemessenen Kurve. Ausserdem wird die ganze Absorptionskurve, bezogen auf die Kurve des Naphthalin-1,2-Dicarbonsäureanhydrids, nach den langen Wellen verschoben. Auch dies spricht für das Bestehen der erwähnten Konjugation. Dies ist bei der in alkoholischer Lösung ausgemessenen Kurve wegen der Aufspaltung der Anhydridbindung (Abb. 5, K. 27a) besser ausgeprägt. Demgegenüber beim 4'-Methyl-4-Phenylnaphthalin-1,2-Dicarbon-

säureanhydrid [19] fehlt die Bande bei 400 $m\mu$. Möglicherweise hindert die Hyperkonjugation der 4'-stelligen Methylgruppe die Mesomerie des Phenylringes.

Bei den Phenyl-naphthalinen und Dinaphthylen tritt die auf die gemeinsame Anregung der beiden Molekülhälften hinweisende langwelligere Bande nicht auf, wenn auch die Molekülteile in einer Ebene sich einstellen können. Das Zustandekommen der dazu nötigen Konjugation kann die freie Rotation der Molekülteile hindern. Andererseits sprechen die besprochenen Beispiele dafür, dass die Konjugation durch mesomeriefähigen, an den Enden der Verbindungsachse Platz nehmenden Gruppen ermöglicht wird. Diese interessante Frage verdient eine eingehendere Untersuchung.

Bei den 1,2,4,5- und 1,3,4,5-Tetraoxynaphthalinen [19] weist die verwischte Struktur ihrer Extinktionskurven auf die gegenseitigen Mesomeriestörungen hin. Auffallend ist die Spaltung der Bande γ bei beiden Verbindungen. Dieses Verhalten kann in der Weise erklärt werden, dass die Anregung γ der 1,4- bzw. 5-stellig substituierten Benzolringen mit verschiedener Energie vor sich geht (Abb. 5, K. 29).

In den Kurven der von HINSBERG und JONES [21] ausgemessenen Kurven der Tetra- und Pentaderivate des Naphthalins kommen vier, sogar fünf, mehr oder weniger verwischte Banden auf. M. E. weist dieses Verhalten darauf hin, dass mehr als zwei mit verschiedener Energie vor sich gehenden Anregungen möglich sind. Der Mechanismus der Lichtabsorption dieser Verbindungen kann nur im Besitze der Kurven der Verbindungen mit weniger Substituenten erklärt werden.

7. Allgemeine Anmerkungen

Im Verband mit der Lichtabsorption der Naphthalinderivate sind noch die folgenden Anmerkungen am Platze.

Die Symmetrie der Naphthalinderivate, besonders der Polyderivate, ist oft kleiner als diese des Naphthalins. Bei diesen Derivaten kann die Elektronenverteilung von dieser des Naphthalins bedeutend abweichen. Dies betrifft besonders die Derivate mit stark mesomerisierenden Substituenten in entgegengesetzten Stellungen bzw. mit Substituenten mit freien Elektronenpaaren. Es ist zu bedenken, dass die Anregungsvorgänge dieser Verbindungen in gleicher Weise wie die des Naphthalins zu behandeln sind.

Neulich, bei gewissen Verbindungen (bei Stilben-, Azo- und Azomethinderivaten), unterscheiden die Quantenmechaniker [31] nicht lokalisierte, teilweise und vollständig lokalisierte π -Elektronen. Es wird angenommen, dass diese drei Arten von π -Elektronen eigene Termsysteme bilden und somit unabhängig angeregt werden können. Das systematische Benützen solcher Rechenmethoden könnte die quantenmechanische Denkweise zu derselben der orientierten Lichtabsorption näher bringen.

Solange die Resultate solcher schwer durchführbaren Rechnungen uns nicht zur Verfügung stehen, ist die Anwendung der benützten Arbeitshypothese notwendig. Diese ist unvermeidlich, wenn die Absorptionskurven nicht nur beschrieben, sondern auch interpretiert werden sollten, d. h. wenn man den Ursachen der durch die Substituenten verursachten Strukturänderungen der Absorptionskurven nachgehen will, und weiterhin, wenn die Zuordnung der Banden der Kurven zu gewissen Anregungsvorgängen versucht wird.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit der weiterentwickelten Theorie der orientierten Lichtabsorption werden die Kurven der zweiachsigen Acenen in der Weise interpretiert, dass das Molekül nach seinem längeren (x) bzw. kürzeren (y) Achse angeregt und demzufolge in diesen Richtungen polarisiert wird. In Übereinstimmung mit den Resultaten von genauen quantenmechanischen Berechnungen ergibt sich, dass die von der langwelligen Seite des Spektrums gerechnete regelmässige Reihenfolge der Banden x, y, x', y' ist.

Es wird angegeben, in welcher Weise die Kurven der Monoderivate des Anthracens und Naphthalins zur Kontrolle der gegebenen Bandenzuordnungen benützt werden können.

Der Mechanismus der Lichtabsorption der Naphthalinderivate wird eingehender behandelt und gezeigt, dass die Strukturanomalien der Kurven der Bi- und Triderivate beim Beachten der gegenseitigen mesomeriestörende Wirkungen der Substituenten erklärt werden können. Bei den Polyderivaten sollte die Bandenzunahme durch mehrere, mit verschiedener Energie vor sich gehende Anregungen verursacht werden.

LITERATUR

1. Á. KISS : A Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **2**, 329 (1949) ; Acta Chim. Hung. **8**, 345 (1956).
2. G. N. LEWIS u. M. CALVIN : Chem. Rev. **25**, 273 (1939).
3. R. N. JONES : J. Am. Chem. Soc. **67**, 1021, 1027 (1945).
4. E. CLAR : Spectrochim. Acta **4**, 116 (1950).
5. C. A. COULSON : Proc. Phys. Soc. London **60**, 257 (1948).
6. Á. KISS : Compt. Rend. **229**, 762 (1949).
7. J. JACOBS : Proc. Phys. Soc. London **62**, 710 (1949).
8. PRIKHATJENKO : J. Physics USSR. **17**, 471 (1949).
9. D. P. CRAIG : Disc. Faraday Soc. **9**, 5 (1950).
10. H. SPOHNER u. G. P. NORDHEIM : Disc. Faraday Soc. **9**, 19 (1950).
11. BLUMENFELD : J. Phys. Chem. USSR. **21**, 259 (1947).
12. D. P. CRAIG u. P. C. HOBBS : Nature **17**, 560 (1953).
13. K. SÁNDORFY : Acta Chem. Physica Univ. Szeged, **3**, 42 (1950) ; Á. KISS, J. MOLNÁR u. K. SÁNDORFY : Bull. Soc. Chim. France **16**, 275 (1951).
14. H. LÁSZLÓ : Z. physik. Chem. **118**, 369 (1952).
15. P. RAMART-LUCAS : Bull. Soc. Chim. France **17**, 259 (1952).
16. E. HÜCKEL : Z. Elektrochem. **43**, 752 (1937). Vgl. dort die weitere Literatur.
17. H. LÁSZLÓ : J. Am. Chem. Soc. **50**, 892 (1928).
18. Á. KISS u. E. CSETNEKY : Acta Chem. Physica Univ. Szeged **2**, 30 (1948).
19. C. DAGLISH : J. Am. Chem. Soc. **72**, 4859 (1950).
20. Á. KISS u. E. CSETNEKY : Acta Chem. Physica Univ. Szeged **2**, 133 (1948).
21. Y. HINSBERG u. R. N. JONES : Canad. J. Res. Sec. B. **27**, 437 (1949).
22. E. HERTEL u. H. LÜHRMANN : Z. Elektrochem. **47**, 813 (1941).
23. Á. KISS u. E. CSETNEKY : Acta Chem. Physica Univ. Szeged **2**, 132 (1948).
24. R. A. FRIEDEL, M. ORCHIN u. L. REGGEL : J. Am. Chem. Soc. **70**, 192 (1948).
25. R. J. CARLEY u. E. R. BLOUT : J. Am. Chem. Soc. **69**, 755 (1947).
26. Á. KISS : A Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. (im Druck) ; Acta Chim. Hung. (im Druck).

27. R. N. JONES : Chem. Rev. **41**, 353 (1947).
 28. R. N. JONES : J. Am. Chem. Soc. **72**, 600 (1950); J. Chem. Phys. **56**, 801 (1952).
 29. Á. Kiss : Acta Chem. Physica Univ. Szeged **2**, 129 (1948).
 30. A. L. WILDS, L. W. BECH, W. J. CLOSE etc.: J. Am. Chem. Soc. **69**, 1985 (1947).
 31. P. P. BIRNBAUM, J. H. LINFORD u. D. W. STYLE : Trans. Faraday Soc. **49**, 735 (1953).
 32. H. C. LONGETT-HIGGINS : Proc. Roy. Soc. London **60**, 216 (1948).
 33. J. H. HODGSON u. D. HATHWAY : Trans. Faraday Soc. **41**, 115 (1945).

ON THE LIGHT ABSORPTION OF CONDENSED AROMATIC COMPOUNDS, II

Light absorption of linearly condensed aromatic compounds

A. Kiss

(Institute of General and Physical Chemistry, University of Szeged)

Received September 2, 1955

Summary

The theory of oriented light absorption further developed by the author interprets the light absorption of acenes of two axes by that the molecule is excited along its longer (x) and shorter (y) axis, respectively, whereby it will be polarized in these directions. In accordance with accurate quantum mechanical calculations it was found that the proper sequence of bands (beginning from the long waves) is: x, y, x' and y' .

The author indicates the way of utilizing the absorption bands of the monoderivatives of naphthalene and anthracene for controlling the validity of the given coordination of bands.

When discussing in detail the light absorption of naphthalene derivatives, it has been proved that the structural anomalies observed in the absorption curves of di- and polyderivatives may uniformly be interpreted by an earlier theory of the author on the mutual interference of mesomeric effects. Excitation processes of different energy levels are responsible for the band excess observed with certain polyderivatives.

О ПОГЛОЩЕНИИ СВЕТА КОНДЕНСИРОВАННЫМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ. II.

О поглощении света линейно конденсированными ароматическими соединениями

A. Kiss

(Кафедра общей и физической химии Университета, г. Сегед)

Поступило 2 сентября 1955 г.

Резюме

Автор, применяя развитую им дальше теорию ориентированного поглощения света к поглощению света двuosными аценами, толкует это явление так, что молекула возбуждается вдоль длинной (x) и короткой (y) осей и поляризуется в этих направлениях. В согласии с точными расчетами квантовой механики получено, что по нумерации начатой со стороны длинных волн, порядок полос будет: x, y, x', y' .

Показаны возможные способы применения кривых поглощения монопроизводных нафталина и антрацена для контроля приурочения данных полос.

Путем обстоятельной трактовки поглощения света производных нафталина доказано, что структурная аномалия, наблюдаемая при би- и полипроизводных, может быть единым образом истолкована на основе прежней теории автора, относящейся к взаимной помехе мезомерных действий. Избыток полос, имеющий место при некоторых полипроизводных, вызывается процессами возбуждения требующими разных значений энергии.

Prof. Dr. Árpád Kiss, Szeged, Rerrich Béla tér.

ZUR LICHTABSORPTION DER KONDENSIERTEN AROMATISCHEN VERBINDUNGEN, III

DIE LICHTABSORPTION DER ANGULAR KONDENSIERTEN AROMATISCHEN VERBINDUNGEN

Á. KISS

(*Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität, Szeged*)

Eingegangen am 2. September 1955*

Einleitung

Bei der Beschreibung vom Benützen der weiterentwickelten Theorie der orientierten Lichtabsorption [1] wurde bereits der Mechanismus der Lichtabsorption der Acenen und ihrer Derivate erklärt [2]. Diesmal werden diese Fragen bei den angular kondensierten aromatischen Verbindungen allgemein behandelt.

1. Ein Überblick der früheren Untersuchungen

CLAR [3] versuchte die Lichtabsorption der kondensierten aromatischen Verbindungen mit seiner o- bzw. p-Annulationstheorie zu erklären. Nach dem verschiedenen Verhalten der einzelnen Banden bei Temperaturänderungen bzw. bei verschiedenen Kondensationsarten (o- bzw. p-Annelierung) unterscheidet er p-, α - und β -Banden. Diese Anregungsarten sind durch IIIa bzw. IIIb (Abb. 1) verbildlicht. Auf diese Weise konnte er die derselben Anregungsart zukommenden Banden bei den einzelnen Verbindungen aufsuchen. Dieser Verhalten, wonach sich die Bandenzahl mit der Kondensationsart (o- bzw. p-Annelierung) der Benzolringen ändert, wurde von ihm als eine interessante, aber einstweilen nicht erklärbare Tatsache erwähnt.

CLAR [4] hat seine Annulationstheorie systematisch weiterentwickelt, aber er hat eine Verschmelzung seiner Theorie mit der Theorie von LEWIS und CALVIN [5] nicht nötig gehalten. Nach dem Abschluss dieses Artikels ist die neue Ausgabe des Buches von CLAR [6] zu Hände gekommen. Demzufolge kann die Verschmelzung der weiterentwickelten Theorie mit der Auffassung von CLAR erst in einem späteren Beitrag versucht werden.

Da LEWIS und CALVIN [5] nur mit zwei verschiedenen langen Anregungsachsen (x und y) arbeiteten, konnten sie ihre Theorie auf die Lichtabsorption der angular kondensierten aromatischen Verbindungen nicht anwenden.

* Vorgetragen an der Sitzung der Ung. Akad. d. Wissenschaften am 5. Februar 1954.

Von einer Kritik von COULSON [7] veranlasst, weigerte JONES [8], ein Anhänger der Theorie der orientierter Lichtabsorption, eine befriedigende Stellung anzunehmen. Er erwähnt [8], dass die von der Stelle der Substitution abhän-

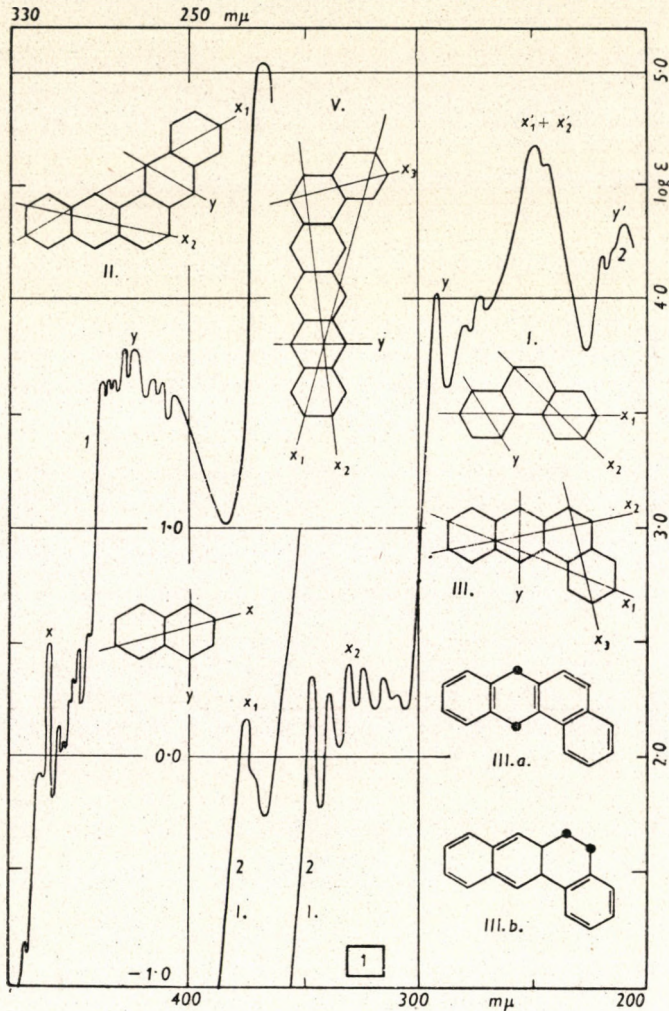


Abb. 1

genden Bandenverschiebungen die Angabe der Anregungsrichtungen ermöglichen können. Er hat aber diejenigen nicht angegeben. Ausserdem hat er nicht erkannt, dass die Bandenzahl durch die Kondensationsart der Benzolrungen bedingt wird [8]. Durch die weiterentwickelte Theorie kann auch diese Frage gelöst werden.

2. Die Grundprinzipien der weiterentwickelten Theorie

Die folgenden experimentellen Befunde verlangten die Weiterentwicklung der Theorie von LEWIS und CALVIN [5].

Bei den zweiachsigen (x und y) Acenen erhält man zwei Banden (x und y) der ersten Anregung (Abb. 1, K. 1, Tab. I). Bei der einfachsten angular kondensierten Dreiaachsen- (x_1 , x_2 und y) Verbindung, beim Phenanthren (I), wurden drei Banden der ersten Anregung gefunden (Abb. 1, K. 2, Tab. I). Somit wurde die langwelligste niedrige Bande x_1 zu einer neuen, bei den Acenen fehlenden Anregungsrichtung (I) zugeordnet, wobei die folgende Annahme gemacht wurde.

Es sind so viele, mit verschiedener Energie vor sich gehenden Anregungen möglich, wie verschiedenen lange, die freien C-Atomen der Benzolringe verbindenden Achsen das Molekül besitzt. Sowohl bei der ersten, als bei der nächst höheren Anregungen erwartet man solche Anzahl von Banden, wie viel verschieden lange Achsen das Molekül besitzt [1, 2].

Nach ihren Strukturformeln (I—XXIV) können die angular kondensierten aromatischen Verbindungen als zwei-, drei- und vierachsigen bezeichnet werden.

Erscheinen in den bis 200 μ ausgemessenen Kurven alle Banden der ersten und der nächst höheren Anregungen, so erwartet man bei den zwei-, drei- und vierachsigen Verbindungen maximal 4, 6 und 8 Banden.

Nimmt die Länge der Achsen folgender Weise ab: $x_1 > x_2 > x_3 > y$, so ist die normale, von der langwelligsten Seite des Spektrums gerechnete Reihenfolge der Banden: x_1, x_2, x_3, y .

3. Die Anwendungsweise der weiterentwickelten Theorie

Die Anwendung der weiterentwickelten Theorie wird durch die folgenden Beobachtungen erleichtert:

In den Extinktionskurven dominieren die Bande y und die der nächst höheren Anregungen zukommenden Banden x' und y' . Dieser Umstand erleichtert die Erkennung dieser Banden.

Sind in dem Molekül mindestens drei linear kondensierten Benzolringe vorhanden (IV, VI, IX, XXII), so ist die Schwingungsstruktur der Banden y (die Anzahl deren Teilbanden und die relative Höhe derselben) der Schwingungsstruktur, der Bande y des Anthracens sehr ähnlich (Abb. 2, K. 3). Diese Schwingungsstruktur wird durch den, an einem (IV, I', XI, XXI, XXII, XXIIa) oder an beiden Enden (IX, XIIa) der Kette verschiedener Weise kondensierten Benzolringe kaum geändert (Abb. 4, K. 5, Verb. XXII).

Werden in dem Molekül nur zwei Benzolringe linear kondensiert, und folgt eine angulare Kondensation darauf (III, X, XIV, XVII), so ist die Schwingungs-

struktur der Bande y der der Bande y des Naphthalins sehr ähnlich (Abb. 2, K. 6, Verb. XVII).

Können in dem Molekül zwei Benzolringe nach ihren Achse x angeregt werden (VIII, XII—XVI, XXIII), so ist die Schwingungsstruktur dieser Bande x des Naphthalins sehr ähnlich (Abb. 3, K. 7, Verb. XIV).

Die Struktur der Kurven der Verbindungen mit vorwiegend linear konden-

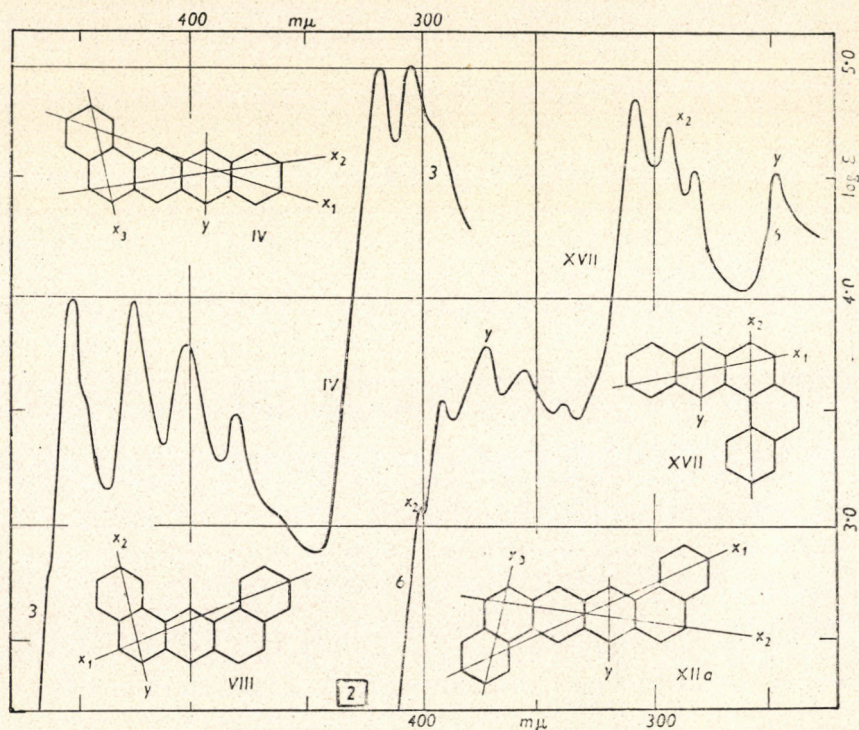


Abb. 2

sierten Benzolringen ist der Struktur der Acenen sehr ähnlich (IV—VI, IX, XI, XIII, XIIIa, XXI, XXII).

Werden zu den Benzolringen der Verbindungen I, VII und XIX weitere Benzolringe beliebiger Weise linear kondensiert, so werden die Kurven dieser Verbindungen mit wachsender Anzahl der Benzolringe den Kurven der Polyacenen je nach Anzahl der Ringe stets ähnlicher.

Die Kurven der Verbindungen (I, VII, XVI, XVIII, XXIII), bei denen die Anregungstypen (x_1 , x_2 und y) des Phenanthrens (Vgl. I) vorkommen, sind der Kurven des Phenanthrens ähnlich strukturiert. Besonders trifft dies bei den Kurven der Verbindungen I und VII zu (Abb. 1, K. 2 bzw. Abb. 4, K. 8). Wegen der durch die zwei H-Atome verursachte Spannung hat aber die Kurve der Verbindung XXIV eine abweichende Struktur (Abb. 5, K. 9).

Wegen des Dominierens der Anregungen x und y des Naphthalins sind die Kurven der Verbindungen III, VIII, X, XII, XIV, und XV der des Naphthalins ähnlich strukturiert.

Bei der Verbindung XIX kamen nur die Anregung x_1 des Phenanthrens und die Anregung y des Naphthalins vor, somit hat seine Kurve eine, von allen angeführten Verbindungen abweichende Struktur. Bei Beachtung der bespro-

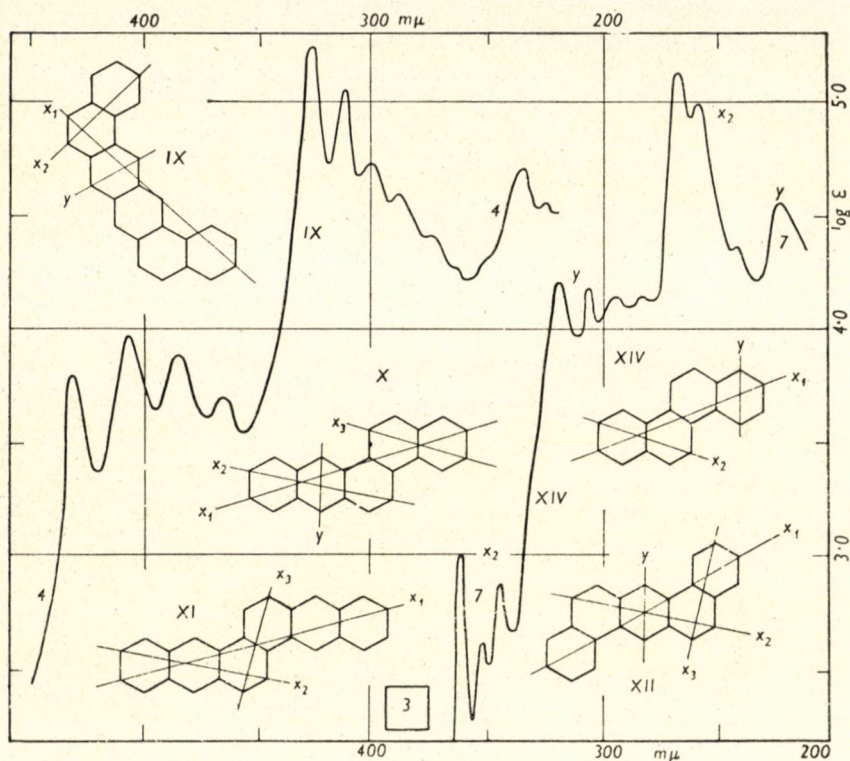


Abb. 3

chenen Befunde kann die Struktur der Kurve einer angular kondensierten aromatischen Verbindung (im Besitze seiner Strukturformel) in gewisser Hinsicht vorausgesagt werden. Um dies zu zeigen wird ein Beispiel angeführt.

Wenn von der Verbindung XIV ausgehend die Verbindung XV abgeleitet bzw. die Kondensierung gleicher Weise fortgeführt wird, so sollten diese Verbindungen gleicher Weise strukturierte Kurven haben, wie XIV, nur werden ihre Kurven nach den langen Wellen verschoben. Die Ursache dieser Erscheinung ist, dass bei allen Verbindungen die Anregungen x und y des Naphthalins dominieren werden. Dies wird durch den Vergleich der Kurven der Verbindungen XIV und XV bestätigt. Die Anführung von solchen Beispielen konnte beliebiger Weise fortgesetzt werden.

Die obenerwähnten Regelmässigkeiten können folgenderweise erklärt werden.

Bei grösseren aromatischen Molekülen werden die Anregungen der π -Elektronen gewisser Molekülteilen durch die mit angular kondensierten Benzolringen getrennten Molekülteilen nur schwach beeinflusst. Demzufolge übt die

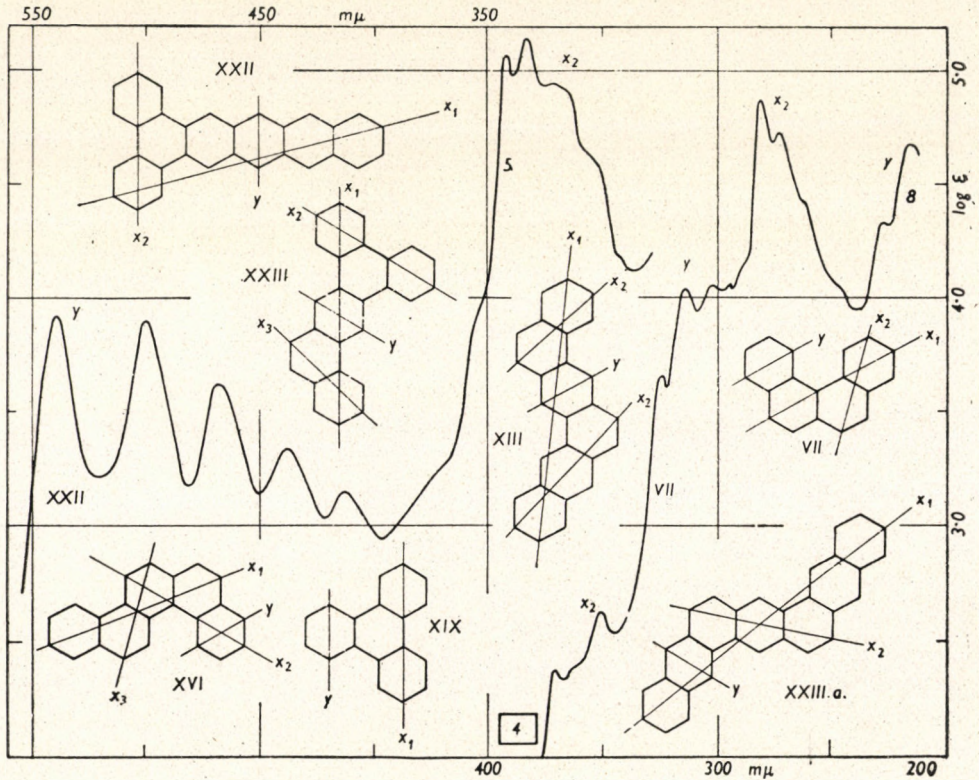


Abb. 4

Zwischenschaltung von angular kondensierten Benzolringen in kleinerem Masse eine Wirkung aus, wie in grösserem Masse durch Trennung mit Alkylgruppen verursacht wird. Die erwähnten experimentellen Befunde sprechen für die Richtigkeit des angenommenen Anregungsmechanismus.

Andererseits werden die richtigen Bandenzuordnungen durch die folgenden experimentellen Tatsachen erschwert.

Die zu der ersten Anregung zukommende Bande y ist viel höher, als die Bande x . Ausserdem kommt jenen Anregungen (z. B. Ix_1 , $IIIx_2$), bei denen die Mittelpunkte der in die Anregung eingezogenen Benzolringe auf eine Gerade fallen, eine viel höhere Wahrscheinlichkeit zu (Anregungstyp A). Dagegen sind solche Anregungen (z. B. Ix_1 , $IIIx_1$), bei denen die Mittelpunkte der ange-

regten Benzolringe nicht auf eine Gerade fallen, viel weniger wahrscheinlich (Anregungstyp *B*). Dementsprechend sind die $\log \epsilon$ -Werte der Banden des Phenanthrens die folgende: $x_1 = 0,18$, $x_2 = 2,4$ und $y = 4,2$. Somit werden besonders die zu der Anregungstyp *B* zugehörigen Banden von der viel höheren

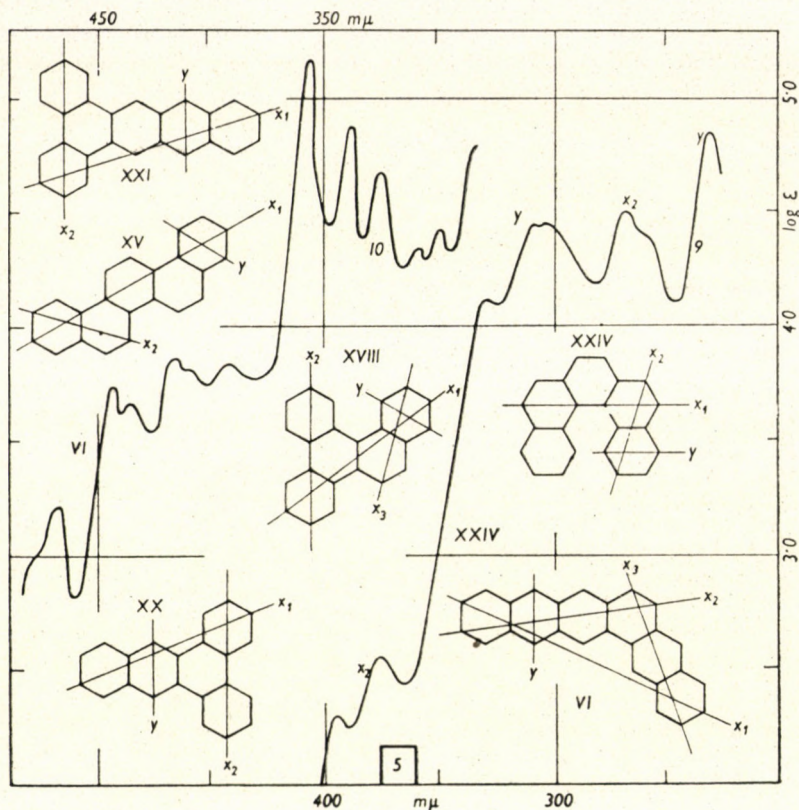


Abb. 5

Bande *y* verdeckt. Auf den eventuellen experimentellen Nachweis von solchen Banden wird später hingewiesen.

Mit der Länge der Anregungsachsen nimmt die Anregungsenergie nicht proportional ab. Dies hängt auch (einstweilen nicht erklärbarer Weise) mit der Anregungsart (*x* bzw. *y*) zusammen.

Bei den Anregungen *y* bleibt die Länge der Anregungsachse unverändert. Trotzdem wird die Bande *y* mit wachsender Anzahl der linear kondensierten Benzolringe stark (anfangs mit $100 \text{ m}\mu$) nach den langen Wellen verschoben. Trotz der Verlängerung der Anregungsachse *x* werden die Banden *x* in kleinerem Masse (anfangs mit $90 \text{ m}\mu$) nach den langen Wellen verschoben. Somit wird die Bande *x* schon beim Anthracen [2] von der Bande *y* beinahe verdeckt.

Durch die Bandenverdeckungen bzw. Verschmelzungen wird die Bandenzahl unbekannter Weise vermindert. Dieser Umstand kann zu einer unrichtigen Interpretation der Banden führen.

Werden in den, voneinander mit angular kondensierten Benzolringen getrennten Molekülteilen Benzolringe in verschiedener Anzahl linear kondensiert, so können mehrere Banden y vorkommen (IV, VI, VIII, X, XIII). Von den Energieunterschieden abhängig, können die Banden y getrennt bzw. mehr oder weniger verschmolzen vorkommen. Darauf weist die anomale Schwingungsstruktur der Bande y der Verbindung VI (Abb. 5, K. 10) hin.

4. Die Resultate der Bandenzuordnungen

Bei allen in Betracht gezogenen Verbindungen (I—XXIV) konnten die ausgemessenen Banden zu den angenommenen Anregungsrichtungen zugeordnet werden (Tabelle I). Bei jeder Verbindung konnte die Bande y nachgewiesen werden. Ebenso konnte die Bande x der Type der Naphthalin- und Phenanthren-Anregung festgestellt werden (I, XIX). Wurden die Kurven bis 200 $m\mu$ ausgemessen, so konnten die der nächst höheren Anregung zukommenden Banden x' und y' nachgewiesen werden.

Wegen der im allgemeinen sehr schwachen Löslichkeit der Verbindungen wurden ihre Kurven bisher nur bei grösseren Extinktionen ($\log \varepsilon > 2,0$) ausgemessen. Demzufolge musste dieser Mangel eingeholt werden, sonst könnte man über das Vorkommen bzw. Ausbleiben der zu den angenommenen längeren Achsen zukommenden Banden x nicht entscheiden.

Es hat sich herausgestellt, dass die p Bande von CLAR [3] der Bande y entspricht. In den bis 200 $m\mu$ ausgemessenen Kurven kommt auch die der höheren Anregung zukommende Bande y' vor. Somit ist die Behauptung von CLAR, wonach diese nicht vorkommen sollte, fehlerhaft. Die α und β Banden von CLAR sind die der ersten bzw. der höheren Anregung x zukommenden Banden.

5. Die experimentelle Kontrolle der Bandenzuordnungen

Zur Kontrolle der angegebenen Bandenzuordnungen sollten die Kurven solcher Monoderivate ausgemessen werden, bei denen die H-Atome der an den Achsenendpunkten stehenden C-Atome mit induktiver bzw. mesomerer Art wirkenden Gruppen substituiert wurden [1].

Beim Benützen von induktiver bzw. hyperkonjugativer Art wirkenden Alkylgruppen wird die ganze Extinktionskurve in kleinem Masse nach den langen Wellen verschoben. Aber diese Wirkungen zeigen sich in der Substitutionsrichtung stärker, als in anderen Richtungen; d. h. es werden die in der Sub-

stitutionsrichtung fallenden Banden stärker nach den langen Wellen verschoben, als die übrigen [1].

Tabelle I

I. $x_1(376)$, $x_2(346)$, $y(293)$ $x_2(250)$, $y(218)$	XIII. $x_1(-)$, $x_2(-)$, $x_3(425)$, $y(370)$ $x_3(325)$, $y(-)$
II. $x_1(-)$, $x_2(-)$, $x_3(425)$, $y(360)$ $x_3(350)$, $y(260)$	XIIIa. $x_1(-)$, $x_2(-)$, $x_3(436)$, $y(388)$ $x_3(340)$, $y(287)$
III. $x_1(-)$, $x_2(-)$, $x_3(425)$, $y(360)$ $x_3(320)$, $y(225)$	XIV. $x_1(-)$, $x_2(360)$, $y(318)$ $x_2(268)$, $y(220)$
IV. $x_1(-)$, $x_2(-)$, $x_3(-)$, $y(455)$ $x_3(320)$, $y(-)$	XV. $x_1(-)$, $x_2(376)$, $y(328)$ $x_2(285)$, $y(-)$
V. $x_1(-)$, $x_2(-)$, $x_3(-)$, $y(455)$ $x_3(350)$, $y(290)$	XVI. $x_1(-)$, $x_2(-)$, $x_3(388)$, $y(320)$ $x_3(294)$, $y(-)$
VI. $x_1(-)$, $x_2(-)$, $x_3(465)$, $y(445)$ $x_3(460)$, $y(-)$	XVII. $x_1(-)$, $x_2(400)$, $y(374)$ $x_2(308)$, $y(248)$
VII. $x_1(-)$, $x_2(455)$, $y(315)$ $x_2(280)$, $y(218)$	XVIII. $x_1(-)$, $x_2(370)$, $x_3(352)$, $y(335)$ $x_3(385)$, $y(-)$
VIII. $x_1(-)$, $x_2(395)$, $y(340)$ $x_2(305)$, $y(-)$	XIX. $x_1(350)$, $x_2(334)$, $y(285)$ $x_2(258)$, $y(-)$
IX. $x_1(-)$, $x_2(-)$, $y(432)$ $x_2(326)$, $y(234)$	XX. $x_1(-)$, $x_2(375)$, $y(335)$ $x_2(290)$, $y(-)$
X. $x_1(-)$, $x_2(-)$, $y(365)$ $x_2(308)$, $y(-)$	XXI. $x_1(-)$, $x_2(-)$, $y(442)$ $x_2(318)$, $y(-)$
XI. $x_1(-)$, $x_2(-)$, $x_3(-)$, $y(420)$ $x_3(308)$, $y(-)$	XXII. $x_1(-)$, $x_2(-)$, $y(538)$ $x_2(334)$, $y(-)$
XII. $x_1(-)$, $x_2(-)$, $x_3(395)$, $y(350)$ $x_3(300)$, $y(240)$	XXIII. $x_1(-)$, $x_2(-)$, $x_3(388)$, $y(335)$ $x_3(305)$, $y(-)$
XIIa. $x_1(-)$, $x_2(-)$, $x_3(-)$, $y(435)$ $x_3(323)$, $y(258)$	XXIV. $x_1(-)$, $x_2(396)$, $y(330)$ $x_2(270)$, $y(232)$

Dieses Verhalten der Banden konnte bei mehreren Verbindungen zur Kontrolle der gemachten Bandenzuordnungen herangezogen werden (Tab. I, fett gedruckte Zahlen). Die Kurven bei kleineren Extinktionen ($\log \varepsilon < 2,0$) müssen noch ergänzt werden. Diese Zusammenhänge wurden bis jetzt nur zur Identifizierung der Substitutionsisomere bzw. zur Feststellung der Stelle der Substitution benützt [9, 10].

Das Arbeiten mit Alkylderivaten ist mit dem Vorteil verknüpft, dass die Schwingungsstruktur der Banden bei diesen allgemein unverändert bleibt, und die Banden leicht identifiziert bzw. die Lage der Schwingungsbanden genau festgestellt werden können.

Da die Bandenverschiebungen der Alkylderivate erst mit genauen Messungen festgestellt werden können, werden auch die Kurven der Monoderivate mit mesomerer Art wirkenden Substituenten benützt.

Von der Mesomeriefähigkeit der Substituenten abhängig wird das Molekül in gewissen Grade schon in seinem Grundzustand in der Substitutionsrichtung polarisiert. Dadurch werden die diesen Anregungen zukommenden Banden stärker als die übrigen nach den langen Wellen verschoben [1].

Bei den Derivaten mit mesomeriefähigen Substituenten wird die Schwingungsstruktur der Banden in gewissem Masse verwischt, bzw. werden die zueinander nahe liegenden Banden teilweise verschmolzen. Dieses Verhalten erschwert die Erkennung der Banden und somit deren richtige Interpretierung. In solchen Fällen verfährt man folgenderweise.

Bei den Aminoderivaten wird durch Zugabe von entsprechend konzentrierter Perchlorsäure die mesomere Wirkung des N-Atoms unterbunden [11]. Demzufolge bekommt man eine der Kurve der Alkylderivate ähnlich strukturierte Kurve. Wegen der induktiven Wirkung der H_3N^+ -Gruppe wiederholen sich die bei den Alkylderivaten besprochenen Regelmässigkeiten. Auf diese Weise können die genau ausgemessenen Kurven zur Kontrolle der Bandenzuordnung herangezogen werden. Dies ist eine von den Forschern nicht genug beachtete Arbeitsweise.

Dieses Verfahren kann auch dann erfolgreich benützt werden, wenn die Oxydation der Aminoderivate die genaue Ausmessung ihrer Kurven bei kleinen Extinktionen hindert. Auch in sauren Lösungen sollen die Messungen durchgeführt werden, wenn bei den Amino- bzw. Oxyderivaten eine Protonwanderung zu befürchten ist. Bei den Methoxyderivaten fällt diese Störung weg, eine eventuelle sterische Hinderung dieser Gruppe kann jedoch die Lichtabsorption der Verbindung schwer aufklärbarer Weise verändern.

Auch die nur in kleiner Anzahl vorliegenden Literaturdaten gestatteten eine Kontrolle der Bandenzuordnungen (Tabelle I, fett gedruckte Zahlen). Da auch hier die Kurven der Verbindungen bei kleineren Extinktionen nicht ausgemessen wurden, konnten das Auftreten und Verhalten der Banden x im allgemeinen nicht kontrolliert werden. Diese Kurven bedürfen also noch einer Ergänzung.

6. Andere Kontrollverfahren

Im Sinne des im Kap. 3 gesagten können die üblichen quantenmechanischen Rechenmethoden bei den grossmolekularen, angular kondensierten aromatischen Verbindungen zu keinen, mit den Versuchsdaten übereinstimmenden Resultaten führen. Die Frage ist viel einfacher bei den linear und perikondensierten Verbindungen. Um dies zu zeigen, wird der folgende Beispiel erwähnt :

Die Kurven von XIX und XX sind noch ähnlich strukturiert. Beim XXI erscheint die charakteristische Bande y des Anthracens. Die Kurve von XXII zerfällt in zwei Teile (Abb. 4, K. 5). Die Bande y der Anthracenanregung wird nämlich stark nach den langen Wellen verschoben und dadurch wird sie von

den Banden des angular kondensierten Teiles getrennt. Die Grundgedanke einer, diese experimentellen Tatsachen beachtenden Rechenmethode wäre das Arbeiten mit zwei Termsystemen.

Einerseits sollte man mit dem Termsystem der bis zu der angularen Kondensation vorhandenen π -Elektronen der Ringe 1—4 rechnen (Tetracenteil des Moleküls XXII). Die Wirkungen der π -Elektronen der Ringe 5—7 (Phenanthrenteil des Moleküls XXII) sollten durch Störungsrechnungen beachtet werden. Andererseits sollte man mit dem zweiten Termsystem der π -Elektronen der Ringe 5—7 (Phenanthrenteil des Moleküls XXII) in der Weise rechnen, dass die Wirkung der π -Elektronen der Ringe 1—4 (Tetracenteil des Moleküls) durch Störungsrechnung beachtet wird. In welcher Weise diese Berechnungen durchzuführen sind, kann nur durch geübten Quantenmechaniker entschieden werden. Proberechnungen wurden in Gang gesetzt.

Zur Kontrolle können auch die mit linear polarisiertem Licht auszuführenden Absorptionsmessungen benützt werden. Dabei sollten die Moleküle in rigidem Medium orientiert eingebettet bzw. an Quarzplatten orientiert aufsublimiert werden.

Zur Aufsuchung der verdeckten Banden x eignen sich eventuell die Fluoreszenzspektren der betreffenden Verbindungen. Es wäre erwünscht, solche Messungen besonders bei den Verbindungen IV—VI, IX—XIIa auszuführen.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Annahmen der weiterentwickelten Theorie der orientierten Lichtabsorption wurden durch die Versuchsdaten allgemein bestätigt.

Die Annahme, dass bei dem dreiaxigen Phenanthren drei Banden der ersten Anregung zukommen sollten, wurde durch seine Extinktionskurve bestätigt. Bei den vierachsigen Verbindungen konnten die der längeren Anregungsachsen zukommenden niedrigen Banden einstellweilen nicht nachgewiesen werden.

Bei allen Verbindungen konnten die ausgemessenen Banden zu den angenommenen Anregungsachsen zugeordnet werden. Die Richtigkeit der Bandenzuordnungen wird durch die Kurven der Monoderivate bestätigt.

Die Kurven von jenen Verbindungen, bei denen dieselben Anregungsarten vorkommen, sind gleich strukturiert.

Beim Wiederholen derselben Kondensationsart bleibt die Struktur der Kurven der einzelnen Verbindungen unverändert: nur mit der Anzahl der kondensierten Benzolringen werden die Kurven nach den langen Wellen verschoben.

Im Besitze der Strukturformeln der Verbindungen kann die Struktur der Kurven dieser Verbindungen vorausgesagt werden.

LITERATUR

1. Á. KISS: Acta Chim. Hung. **3**, 345 (1956); A Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **2**, 329 (1952).
2. Á. KISS: Acta Chim. Hung. (im Druck); A Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **6**, 63 (1955).
3. E. CLAR: Aromatische Kohlenwasserstoffe (Berlin) 1941.
4. E. CLAR: J. Chem. Phys. **17**, 741 (1949); J. Chem. Soc. **1949**, 2013; Chem. Ber. **81**, 52 (1948); **82**, 495 (1949).
5. G. N. LEWIS u. M. CALVIN: Chem. Rev. **25**, 273 (1949).
6. E. CLAR: Aromatische Kohlenwasserstoffe. Zweite Aufl. (Berlin—Göttingen—Heidelberg) 1952.

7. C. A. COULSON : Proc. Roy. Soc. London **60**, 257 (1948).
8. R. N. JONES : J. Am. Chem. Soc. **70**, 2832 (1948);
Y. HIRSBERG u. R. N. JONES : Canad. J. Res. Sec. B. **27**, 475 (1949).
9. E. R. HOLIDAY u. E. M. JAPE : Spectrochim. Acta **4**, 157 (1950).
10. G. U. BADGER, R. S. PEARCE u. R. PETTIT : J. Chem. Soc. **1952**, 112.
11. A. KISS u. E. CSETNEKY : Acta Chem. Physica Univ. Szeged **2**, 132 (1948).
12. E. CLAR u. D. G. STEWART : J. Am. Chem. Soc. **74**, 6235 (1952).
13. E. CLAR : Chem. Ber. **81**, 63, 68, 183, 169 (1948).
14. R. A. FRIEDEL u. M. ORCHIN : Ultrav. spectra of arom. Comp. (New York) 1951.
15. W. R. BRODE u. J. W. PATTERSON : J. Am. Chem. Soc. **63**, 3252 (1941).
16. E. O. BERGMANN u. J. SCHMUSZLOVICZ : J. Am. Chem. Soc. **73**, 5153 (1951).
17. LANDOLT-BÖRNSTEIN: Tabellen 6. Aufl. Bd. 1. Teil 3. (Springer) 1951.
18. W. V. MAYNEORD u. E. M. ROE : Proc. Roy. Soc. London A. **152**, 299 (1935); **158**, 643 (1937).
19. L. J. HORNIG : J. Am. Chem. Soc. **74**, 4972 (1945).
20. E. R. HOLIDAY u. E. M. PATTERSON : Spectrochim. Acta **4**, 57 (1950).

ON THE LIGHT ABSORPTION OF CONDENSED AROMATIC COMPOUNDS, III

Light absorption of angularly condensed aromatic compounds

A. Kiss

(Institute of General and Physical Chemistry, University of Szeged)

Received September 2, 1955

Summary

In the theory of oriented light absorption developed further by the author, it is presumed that at the first excitation as many bands may be expected as the number of excitation axes of different lengths existing in the molecule. This presumption was confirmed by experimental data as follows.

With phenanthrene of three axes, the first excitation presents three bands. However, with compounds considered to have four axes, attempts to detect the longest low band along the axis have failed, due to lack of adequate preparations.

With all compounds tested, bands can be coordinated to the assumed excitation processes. The validity of coordination is confirmed by the absorption curves of mono-derivatives.

Curves of compounds allowing identical ways of excitation proved to have a similar structure as well. Thus, the shape of absorption curve can be established on the basis of the structural formula of the compound.

With condensations repeated in the same way, the shape of absorption curve remains unchanged. The bands are, however, shifted towards the region of long waves, with increased number of condensed benzene rings.

The present article has been prepared with the aim to direct the attention of research workers having access to the compounds required to the importance of investigations controlling the problems in issue.

О ПОГЛОЩЕНИИ СВЕТА
КОНДЕНСИРОВАННЫМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ. III.

О поглощении света ангулярно конденсированными
ароматическими соединениями

А. Киши

(Кафедра общей и физической химии Университета, г. Сегед)

Поступило 2 сентября 1955 г.

Резюме

Предположение автора, — развившего дальше теорию ориентированного поглощения света, — по которому при первом возбуждении мы можем ожидать столько полос, сколько осей возбуждения разной длины имеется в молекуле, подтверждается экспериментальными данными следующим образом:

При трехосном фенантрене первое возбуждение имеет три полосы. При соединениях, считанных четырехосными, из-за отсутствия препарата, пока не удалось обнаружить низкой полосы, отвечающей самой длинной оси.

При всех соединениях удалось приурочить полосы к предполагаемым процессам возбуждения. Правильность приурочения полос подтверждается кривыми поглощения многопроизводных. Кривые тех соединений при которых наблюдаются одинаковые способы возбуждения, имеют подобную структуру. Таким образом, обладая структурной формулой соединения, можно указать способ построения кривой поглощения. В случае повторения одинакового способа конденсации, способ построения кривой поглощения остается неизменным, а лишь полосы смещаются в направлении длинных волн, если увеличить число конденсированных колец бензола.

Целью настоящего сообщения является обратить внимание исследователей, обладающих соединениями, на изучение и контроль поставленных вопросов.

Prof. Dr. Árpád Kiss, Szeged, Rerrich Béla tér.

MECHANISMUS DER LICHTABSORPTION DER KOMPLEXE MIT KOVALENTEN BINDUNGEN

Á. KISS

(*Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität, Szeged*)

Eingegangen am 3. September 1955*

Einleitung

In zwei früheren Arbeiten [1], an die Resultate der neueren quantenmechanischen [2, 4] und gruppentheoretischen [3] Untersuchungen anlehnend, wurde eine Theorie gegeben, mit welcher der Mechanismus der Lichtabsorption der elektrostatischer Art gebundenen Komplexe einheitlich erklärt werden konnte. Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist eine Weiterentwicklung dieser Theorie, mit welcher diese Frage bei den Komplexen mit kovalenten Bindungen erklärt werden kann [5].

A) THEORETISCHER TEIL

1. Strukturfragen der Komplexe

Bei den Komplexen mit kovalenten Bindungen, wegen der Ausbildung von Molekularbahnen, wird die Elektronenanordnung des Zentralions und der Liganden bedeutend stärker geändert, als bei den elektrostatischer Art gebundenen Komplexen. Bei den letzterwähnten ist die Annahme berechtigt, dass die Komponenten des Komplexes, wenn auch deformiert, ihre eigene Elektronenanordnungen behalten [1—3, 5]. Zur erfolgreichen Behandlung des Mechanismus der Lichtabsorption der Komplexe mit kovalenten Bindungen sollten zuerst die Elektronenanordnungen klargelegt werden.

Es wird angenommen, dass in den Grenzfällen der koordinativen Bindungen die Ion-Ion bzw. Ion-Dipol-Wechselwirkungen in die Atom- bzw. semipolaren Bindungen übergehen. Diese Unterscheidungen fallengelassen, sprechen die Quantenmechaniker neuerdings nur von kovalenten Bindungen.

Wenn auch in den Grenzfällen der kovalenten Bindungen die Liganden je Valenzen mit einem Elektronenpaar von entgegengesetztem Spin festgehalten werden, können doch die die Lichtabsorption der Komplexe in beträchtlichem

* Vorgetragen auf der Sitzung der VII. Klasse der Ungarischen Akademie der Wissenschaften am 5. November 1954.

Masse beeinflussenden Bindungsunterschiede bei den einzelnen Komplexen bestehen.

Es kann nämlich angenommen werden, dass die sehr stabilen metallorganischen Verbindungen durch die Metallatome und nicht durch die Metallionen gebildet werden. Zur Erreichung der der Koordinationszahl entsprechenden ungepaarten Elektronen werden die äussersten Elektronen des Metallatoms während der Komplexbildung an höheren Bahnen angeregt. Die dazu nötige Energie wird durch die Reaktionswärme der Komplexbildung geliefert [6—9]. Bei mehreren metallorganischen Verbindungen wurde neulich nachgewiesen, dass diese durch Metallionen gebildet werden. Im Verband mit den geplanten Absorptionsmessungen soll auch diese wichtige Strukturfrage beantwortet werden. In den Atombindungen beteiligen sich die s-, p- und d-Elektronen in verschiedener Anzahl. Nach PAULING [7, 8] wird eine gleich starke Bindung durch Hybridisation der verschiedenen Bahnen hervorgerufen.

Eine andere grosse Gruppe der Komplexe mit kovalenten Bindungen wird durch Metallionen gebildet. Bei den Komplexbildungen entsteht ein neutrales Molekül bzw. ein Komplexion. Bei der Lichtabsorption spielt es eine wichtige Rolle, ob die Komplexe durch Metallionen mit aufgefüllten bzw. unaufgefüllten äusseren Elektronenschalen gebildet werden.

Bei den Komplexen der Metallionen mit aufgefüllten äusseren Elektronenschalen werden die leeren höheren Elektronenschalen des Metallions mit den Bindungselektronen aufgefüllt.

Bei den Komplexen der Metallionen mit unaufgefüllter d-Schale wird die Ausbildung von Molekularbahnen folgendermassen vorgestellt [6—10]. Von der Koordinationszahl und von der Symmetrie des Komplexes abhängig, werden die von den Liganden stammenden Bindungselektronen (in Klammern gesetzt) an ein, zwei, drei oder vier Schalen der d-Bahnen paarweise Platz nehmen (Tabelle I).

Tabelle I

Planar quadratisch :	Bindungselektronen :	$(d^2s^2p^4)$
	Elektronen des Ions :	$d^7(1), d^8(0)$
Tetraedrisch :	Bindungselektronen :	(d^6s^2)
	Elektronen des Ions :	$d^2(2), d^3(1), d^4(0)$
Oktaedrisch :	Bindungselektronen :	$(d^4s^2p^6)$
	Elektronen des Ions :	$d^3(3), d^4(2), d^5(1), d^6(0)$
Hexaedrisch :	Bindungselektronen :	$(d^8s^2p^6)$
	Elektronen des Ions :	$d^1(1), d^2(0)$

Anmerkung : Die ungepaarten d-Elektronen sind in Klammern gesetzt. Andererseits werden die d-Elektronen des Zentralions an den nicht in Anspruch genommenen niedrigeren d-Schalen zusammengedrängt. Der Komplex verhält sich para- oder diamagnetisch je nachdem das Zentralion ungepaarte d-Elektronen besitzt, oder nicht.

Die Übergangstypen der kovalenten Bindungen können derart vorgestellt werden, dass sowohl das Zentralion, als auch die Liganden, wenn auch deformiert, ihre eigenen Elektronenanordnungen behalten.

Wie gezeigt wird, hängt die Lichtabsorption der Komplexe mit kovalenten Bindungen von deren Elektronenanordnungen ab. Diese Fragen werden nun besprochen.

2. Der Mechanismus der Lichtabsorption

Es kann als Arbeitshypothese gelten, dass in der Lichtabsorption der kovalenten Komplexe auch die bei den elektrostatischen Komplexen vorkommenden Anregungsvorgänge eine Rolle spielen werden [1, 2].

An der Lichtabsorption des Zentralions können sich die folgenden Vorgänge beteiligen :

Banden a : Mit der Anregung der Haupt- bzw. Nebenquantenzahl vor sich gehende gestattete Übergänge.

Banden b : Zwischen den Untertermen des aufgespalteten d-Termes vor sich gehende verbotene Übergänge.

Banden c : Zwischen den Termen mit verschiedener Multiplizität vor sich gehende verbotene Übergänge.

Banden d : Elektronübersprünge, bei welchen das Zentralion bzw. ein Atom der Liganden eine Rolle spielen wird.

An der Lichtabsorption der Liganden können die folgenden Vorgänge beteiligt sein :

Banden e : Anregungen der Elektronen der Liganden.

Banden f : Elektronenübersprünge, bei denen ein Atom der Liganden bzw. des Lösungsmittelmoleküls als Elektron-Donor bzw. Akzeptor eine Rolle spielen wird.

Die weiteren Einzelheiten betreffend verweise ich auf die zwei früheren Arbeiten [1, 5].

Zu diesen Vorgängen gesellen sich noch :

Banden g : Die Anregungen der in den kovalenten Bindungen beteiligten Elektronen.

Im allgemeinen kommen nicht alle angeführten Banden *a* bis *g* in der Kurve eines Komplexes vor. Dies muss in jedem Falle experimentell aufgeklärt werden. Die Orientierung wird durch die folgenden Anmerkungen erleichtert.

Die Bande *a* liegt im allgemeinen in dem Schuman-Gebiet, und so kann sie unbeachtet gelassen werden. Wegen ihrer kleinen Intensität können die Banden *c* bei der ersten Orientierung vernachlässigt werden.

Bei den Komplexen der Metallionen mit aufgefüllten äusseren Elektronenschalen fallen die Banden *b* aus. In der Lichtabsorption der Komplexe von

Metallionen mit unaufgefüllten d -Schalen können sie aber eine wichtige Rolle spielen. Theoretisch können drei Hauptfälle angenommen werden:

1. Wegen der Ausbildung von Molekularbahnen besitzt das Zentralion keine ungepaarten d -Elektronen (diamagnetische Komplexe), somit bleibt die Termaufspaltung aus [1, 5] und die Banden b fallen weg. Es wird eine Ausnahme sein, wenn durch die Dipolfelder der Lösungsmittelmoleküle die Anordnung der d -Elektronen in einer die Termaufspaltung ermöglichenden Weise geändert wird.

2. Die Molekularbahnen bilden sich derart aus, dass das Zentralion noch ungepaarte d -Elektronen (paramagnetische Komplexe) besitzt, von deren Anzahl abhängig eine Termaufspaltung auftritt [1, 5]. Die Feststellung der Anzahl der ungepaarten d -Elektronen wird durch das magnetische Verhalten der Komplexe bzw. durch die Strukturmodelle erleichtert (Tabelle I). Nach der Bestimmung dieser Anzahl kann der Grundterm nach Tabelle II aufgesucht und somit die Anzahl der zu erwartenden Banden b bei jeder Symmetrie des Potentialfeldes festgestellt werden.

3. Die Molekularbahnen bilden sich nur teilweise aus, worauf das anomale magnetische Verhalten der Komplexe hinweist. Die Lichtabsorption solcher Komplexe kann wie die der elektrostatischer Art gebundenen behandelt werden (Tabelle II).

Tabelle II

Die Anzahl der erwarteten Banden b (3)

d	Grundterm	O_h, T_d	D_{4h}	D_{3d}	C_{2v}, D_{2h}, C_s, C_1	d , ungep.
d^1	2D	1	3	2	4	1
d^2	3F	2	4	4	6	2
d^3	4F	2	4	4	6	3
d^4	5D	1	3	2	4	4
d^5	6S	0	0	0	0	5
d^6	5D	1	3	2	4	4
d^7	4F	2	4	4	6	3
d^8	3F	2	4	4	6	2
d^9	2D	1	3	2	4	1
d^{10}	1S	0	0	0	0	0

Maximale Termaufspaltung $2L + 1$. Maximale Anzahl der Banden b : $2L$. L bedeutet Nebenquantenzahl.

Wenn in dem Komplex nur eine Art von Liganden in kovalenter Weise gebunden wird und die erste Anregung der Bindungselektronen noch keine

Abdissoziation des Liganden verursacht, so erwarten wir zwei Banden g (die Bande g der ersten Anregung und die sogenannte Dissoziationsbande). Verursacht schon die erste Anregung eine Photolyse, so erscheint als Dissoziationsbande nur eine Bande g . Die Lage dieser Banden hängt von der Stärke der Bindung bzw. von der Grösse der Dissoziationsenergie ab. Werden verschiedene Liganden verschieden stark gebunden, so können mehrere Banden g vorkommen. Von den Grössenunterschieden der Anregungsenergien abhängig treten die Banden g getrennt bzw. miteinander mehr oder weniger verschmolzen auf.

Im Sinne des Gesagten ist die Lichtabsorption der Komplexe mit kovalenten Bindungen eine verwickeltere Frage, als die der elektrostatischen Komplexe. Somit kann in einem jeden gegebenen Fall erst die Untersuchung der Struktur der Absorptionskurven die Frage beantworten, in welchem Masse sich die Molekularbahnen ausbilden bzw. wie die Ausbildung von Molekularbahnen die Lichtabsorption des Komplexes beeinflusst.

B) EXPERIMENTELLER TEIL

1. Methodische Fragen

Die Lichtabsorption der Komplexe mit kovalenten Bindungen kann besonders durch dipolare Lösungsmittel beeinflusst werden [11]. Demzufolge sollte man als Bezugskurve die in dipollosen Lösungsmitteln aufgenommene Kurve benützen. Da in diesen Lösungsmitteln die elektrolytartigen Komplexe kaum lösbar sind, sollte man durchwegs dasselbe dipolare Lösungsmittel benützen. Das Variieren des Lösungsmittels ist jedoch zur Feststellung des Verhaltens der Banden d und f erforderlich.

Die Zuordnung der Banden b , c und d in der Kurve des Komplexes erleichtert im allgemeinen die Kenntnis der Kurve des hydratisierten Metallions.

Zur Identifizierung der Banden e sollten die Kurven der Liganden besonders bei stärkerer Eigenabsorption derselben ausgemessen werden.

Wenn auch bei den kovalenten Komplexen von der Additivität der Lichtabsorption der Liganden und des Zentralions nicht die Rede sein kann, ist die Berechnung der Komplexe nach der Formel

$$\epsilon_x = \epsilon_1 + n\epsilon_2$$

doch erwünscht [1]. Ein Vergleich der berechneten bzw. experimentell erhaltenen Kurven kann auf die Änderung der Term-aufspaltung bzw. der Anregungsenergien, oder der Übergangswahrscheinlichkeiten, auf die Anregungsvorgänge der Bindungselektronen und auf das Auftreten von Elektronen-Übergangsbändern einen Aufschluss geben.

Die Kurven sollten zwischen 200 und 2000 $m\mu$ ausgemessen werden. Da nach unseren Erfahrungen auch bei grösseren Wellenlängen als 2000 $m\mu$ Banden *b* zu erwarten sind, wären Messungen auch in dem weiteren Infrarot nötig.

Da die Fragen der Bindungsarten durch das magnetische Verhalten der Komplexe im allgemeinen beantwortet werden können, sind magnetische Messungen an den benützten Lösungen durchzuführen.

Ausserdem wäre eine Berechnung der Lage der Banden *b*, *f* und *g* notwendig. Beim Verschmelzen gewisser Banden sollten diese mit der Kurvenanalyse [12] voneinander getrennt werden.

2. Besprechung der Versuchsdaten

Da uns hinsichtlich der Lichtabsorption von metallorganischen Verbindungen keine Versuchsdaten zur Verfügung stehen, kann ihre Lichtabsorption diesmal nicht besprochen werden.

a) *Die Lichtabsorption der Komplexe von Metallionen mit aufgefüllten äusseren Elektronenschalen*

Da bei aufgefüllten Elektronenschalen keine Term-aufspaltungen möglich sind [1], fallen die Banden *b* aus. Die der Anregung der Elektronen des Metallions zukommende Bande *a* erscheint erst im Schuman-Gebiet. Man hat nur mit dem Erscheinen der Bande *d* und *g* zu rechnen. Somit spielt die Lichtabsorption des Metallions keine wichtige Rolle, d. h. die Lichtabsorption der Komplexe wird durch jene der Liganden bedingt, worauf das Erscheinen der Banden *e* und *f* hinweist.

Diese Folgerungen werden durch die Kurven der Komplexe einstimmig bestätigt. Die Untersuchung der Lichtabsorption gibt Antwort auf die Frage, wie durch die Komplexbildung die Lichtabsorption der Liganden geändert wird. Diese interessante Frage wird in einem späteren Beitrag besprochen.

b) *Lichtabsorption der Komplexe von Metallionen der Übergangsperioden*

Wegen des Auftretens der Banden *b* sind die Kurven der Komplexe der Metallionen mit unaufgefüllten äusseren *d*-Schalen zur Kontrolle der angegebenen Theorie besonders geeignet. Anstatt der umfassenden Besprechung unseres reichen Versuchsmaterials werden nur einige ausgewählte Beispiele behandelt. Die Detailfragen werden in späteren Beiträgen besprochen.

Die Lichtabsorption der diamagnetischen Komplexe

Da es keine ungepaarten *d*-Elektronen gibt, kann bei keiner Symmetrie des Potentialfeldes eine Term-aufspaltung auftreten; somit fallen die Banden

b aus. Die in dem Sichtbaren eventuell vorkommende Lichtabsorption wird durch die Anregung der Bindungselektronen verursacht (Bande *g*).

Beim CrO_4^{2-} Ion mit d^2s Hybridisation werden die vier Sauerstoffionen bei tetraedrischer Anordnung gebunden. In dem Gebiet der Banden *b* ist der Komplex stark durchlässig. Da die Absorption des Lichtes von der Wellenlänge $275 \text{ m}\mu$ eine Photolyse verursacht [13], liegt die Dissoziationsbande hier. Bei $370 \text{ m}\mu$ liegt die Bande *g*.

Beim gleich strukturierten MnO_4^- Ion sind keine ungepaarten *d*-Elektronen, so auch keine Banden *b* in seiner Kurve vorhanden. Bei $532 \text{ m}\mu$ liegt die hohe Bande *g* mit Schwingungsstruktur. Bei $310 \text{ m}\mu$ liegt die Dissoziationsbande, worauf die Photolyse des Komplexes hinweist.

Beim $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ Ion ist die Elektronenanordnung [15] $3d^3(3d^4, 5s^2, 5p^6)$. Da es keine ungepaarten *d*-Elektronen gibt, fallen die Banden *b* aus, was durch die Kurve der Verbindung bestätigt wird. In dem Gebiet der Banden *b* hat der Komplex eine sehr schwache Extinktion. Die hohe Dissoziationsbande liegt bei $315 \text{ m}\mu$. Die Bande *g* wird in den absteigenden Ast der vorigen Bande eingeschmolzen. Die Elektronen-Übersprungsbanden liegen bei $280 \text{ m}\mu$.

Gleiche Elektronenanordnungen besitzen die Komplexe $\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Rh}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}$ und $\text{Os}(\text{CN})_6^{4-}$. Somit erwarten wir gleich strukturierte Kurven. Dies wird durch die nur teilweise ausgemessenen Kurven der Komplexe bestätigt [14].

Die angeführten Beispiele bestätigen also einstimmig, dass wenn die Ausbildung von Molekularbahnen zum Verschwinden der ungepaarten *d*-Elektronen führt, die Banden *b* ausfallen und nur die Banden *d* bis *f* verbleiben.

Wegen der angenommen gleichen Elektronenanordnungen sollten die Kurven der Kobaltkomplexe gleich wie jene der vorigen Verbindungen strukturiert sein. Demgegenüber haben wir in der Kurve des $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ Ions drei Banden *b* bei 1750 , 475 und $340 \text{ m}\mu$ gefunden. Gleich strukturiert sind die Kurven von anderen Kobaltkomplexen.

Im Sinne des oben angeführten kann dieses Verhalten damit erklärt werden, dass durch die Dipolkräfte der Lösungsmittelmoleküle die Elektronenanordnung in einer die Termaufspaltung ermöglichenden Weise geändert wird.

Lichtabsorption der paramagnetischen Komplexe

In den paramagnetischen Komplexen sind ungepaarte *d*-Elektronen (in einer ihren magnetischen Momenten entsprechenden Anzahl) vorhanden. Somit kommt der Lichtabsorption dieser Komplexe bei der Aufklärung der Elektronenanordnungen eine grosse Bedeutung zu.

Im Falle der O_h -Symmetrie rechnet man mit der d^2sp^3 -Hybridisation der Molekularbahnen. Die erwähnten Schalen werden durch die Bindungselektronen paarweise besetzt. Die tieferen drei *d*-Schalen werden durch die *d*-Elektronen

des Metallions aufgefüllt [6, 7, 10]. Sollte diese Auffassung die richtige sein und die Molekularbahnen sich vollständig ausbilden, so sollte sich die Term-aufspaltung mit der Anzahl der *d*-Elektronen anders ändern, als bei den elektro-statischen Komplexen (Tabelle III).

Tabelle III

Die Term-aufspaltung im Falle einer O_h Symmetrie

d	Kovalente Bindung			Elektrostatische Bindung		
	d ungep.	Grundterm	Banden <i>b</i>	d ungep.	Grundterm	Banden <i>b</i>
d^1	1	2D	1	1	2D	1
d^2	2	3F	2	2	3F	2
d^3	3	4F	2	3	4F	2
d^4	2	3F	2	4	5D	1
d^5	1	2D	1	5	6S	0
d^6	0	1S	0	4	5D	1

Die Term-aufspaltung im Falle der D_{4h} Symmetrie

d^1	1	2D	3	1	2D	3
d^2	2	3F	4	2	3F	4
d^3	3	4F	4	3	4F	4
d^4	4	5D	3	4	5D	3
d^5	3	4F	4	5	6S	0
d^6	2	3F	4	4	5D	3
d^7	1	2D	3	3	4F	4
d^8	0	1S	0	2	3F	4

Eine Kontrolle der Daten der Tabelle III kann nicht nur die Richtigkeit unserer Folgerungen beweisen, sondern auch die Feststellung der Bindungsarten (kovalent oder elektrostatisch) ermöglichen. Dies bedeutet jedoch eine bis jetzt unbekannte Verwendungsweise der Absorptionskurven.

Zur Beantwortung der gestellten Fragen seien hier die Kurven der Cyano-komplexe besprochen, da diese allgemein als Komplexe mit kovalenten Bindun-gen angesehen werden.

$Fe(CN)_6^{3-}$ ist einem ungepaarten *d*-Elektron entsprechend paramagnetisch (2,33 B. M.). Die Elektronenanordnung ist eine andere, $d^9s^2p^6$ [15], als die des Fe^{3+} Ions: d^5 . Bei den elektrostatischen Komplexen des Fe^{3+} Ions kommt wegen der d^5 Elektronen keine Term-aufspaltung vor [1], somit fallen die Banden *b* weg. Beim $Fe(CN)_6^{3-}$, wegen der d^9 Elektronen, im Falle des Grundtermes 2D , sollte eine Bande *b* vorkommen, welche bei 460 $m\mu$ liegt. Die Bande *g* liegt

bei 300 $m\mu$ und die Elektronenübersprungs-Banden liegen bei den kleineren Wellenlängen.

Die Elektronenanordnung des $Mn(CN)_6^{4-}$ Ions ist dieselbe, somit erwarten wir das Erscheinen einer Bande *b*, die verwischt bei 470 $m\mu$ liegt. Die Bande *g* liegt bei 315 $m\mu$ und bei 252 $m\mu$ liegen die Dissoziations- und Elektronenübersprungs-Banden [14].

Beim $Mn(CN)_6^{3-}$ sind zwei ungepaarte *d*-Elektronen vorhanden, somit erwarten wir beim Grundterm 3F zwei Banden *b*, die in der nur teilweise ausgemessenen Kurve [14] bei 475 und 380 $m\mu$ liegen. Bei 332 $m\mu$ liegt die Bande *g* und bei 278 und 253 $m\mu$ liegen die Elektronenübersprungs-Banden *d* und *f*. Bei elektrostatischer Bindung hat der Komplex vier ungepaarte *d*-Elektronen, somit erwarten wir im Falle des Grundtermes 5D nur eine Bande *b*.

Beim $Cr(CN)_6^{3-}$ sind drei ungepaarte *d*-Elektronen vorhanden. Beim Grundterm 4F erwarten wir zwei Banden *b*, die bei 470 und 438 $m\mu$ liegen [14]. Bei der elektrostatischen Bindung erwarten wir ebenfalls zwei Banden *b*, somit kann, in diesem Falle, die Bindungsart nach der Struktur der Kurve nicht entschieden werden.

Durch die angeführten Beispiele wurde die Richtigkeit unserer Folgerungen, wonach im Falle von kovalenten Bindungen die Termaufspaltung bei gleicher Anzahl von *d*-Elektronen eine andere ist, als bei den elektrostatischen Bindungen, bestätigt. Nach Abschluss unserer Messungen wird die Lichtabsorption der Cyanokomplexe in einem späteren Beitrag eingehender besprochen.

Lichtabsorption der Chelat-Komplexe

Als Ergänzung werden einige Kurven der sogenannten Chelat-Komplexe besprochen.

Die Lichtabsorption der Chelat-Komplexe verdient eine besondere Beachtung. Wegen ihrer hohen Stabilität wurde früher allgemein eine kovalente Bindung angenommen. Nach der Untersuchung ihres magnetischen Verhaltens hat sich aber herausgestellt, dass oft Übergangstypen der Bindungen vorliegen.

Mit der Elektronenanordnung $d^8(d^2s^2p^4)$ und bei planarer Anordnung der Liganden (D_{4h} -Symmetrie) ist Salicylaldehyd-Äthylendüimin-Nickel paramagnetisch. Bei kovalenter Bindung kann wegen der Elektronen d^{10} keine Termaufspaltung auftreten. Demgegenüber haben wir in der Kurve des Komplexes zwei freistehende Banden *b* bei 2000 und 560 $m\mu$ gefunden. Somit kann keine kovalente Bindung vorliegen. Bei der Symmetrie D_{4h} und beim Grundterm 4F erwarten wir vier Banden *b*. Da bei 410, 300, 250 $m\mu$ die hohen Banden der Liganden liegen, werden die zwei übrigen Banden *b* von diesen verdeckt.

Die Lichtabsorption der polycyclischen Komplexe haben wir bereits früher [17] sehr eingehend untersucht und viele interessante Zusammenhänge festgestellt. Es konnten damals nur die Probleme der Termaufspaltungen

nicht aufgeklärt werden. Nach Abschluss der diesbezüglichen Arbeit wird diese Frage in einem späteren Beitrag besprochen.

Bei den sehr stabilen Acetylaceton (Acac)-Komplexen wurde früher eine kovalente Bindung angenommen. Nach neueren Untersuchungen [10], besonders bei den paramagnetischen Komplexen, sollte eine elektrostatische Bindung vorliegen. Da die Bande des Acetylacetons bei $275 \text{ m}\mu$ liegt, sind ihre Komplexe besonders zur Untersuchung der Termaufspaltungen geeignet. Diese Frage wird in einem späteren Beitrag behandelt werden. Es seien hier jedoch zwei Beispiele erwähnt.

$\text{Ni}(\text{Acac})_2$ ist paramagnetisch (3,2 B. M.), deswegen kann im Falle der Hybridisation $d^2s^2p^4$ keine reine kovalente Bindung vorliegen. Bei elektrostatischer Bindung sind zwei ungepaarte d -Elektronen vorhanden. Bei der Symmetrie D_{4h} und beim Grundterm 3F erwarten wir vier Banden b , die bei 1850, 1100, 640 und $380 \text{ m}\mu$ liegen.

Auch beim $\text{Cu}(\text{Acac})_2$ liegt eine Übergangstype der Bindung vor. Im Falle eines ungepaarten d -Elektrons, beim Grundterm 2D und bei der Symmetrie D_{4h} erwarten wir drei Banden b , die bei 1570, 645 und $380 \text{ m}\mu$ liegen.

Wie ersichtlich, liegt bei den erwähnten Chelat-Komplexen eine Übergangstype der Bindungen vor, somit ist die Termaufspaltung die gleiche, wie bei ihren elektrostatischen Komplexen. Da im Falle der Übergangstypen der Bindungen auch unregelmässige Termaufspaltungen zu erwarten sind, bedarf diese Frage noch einer eingehenderen experimentellen Untersuchung.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde eine Theorie entwickelt, mit welcher der Mechanismus der Lichtabsorption der Komplexe mit kovalenten Bindungen einheitlich erklärt werden kann.

Bei den diamagnetischen Komplexen tritt eine Aufspaltung des d -Termes nur im Falle der Übergangstypen der Bindungen vor, bzw. wenn durch die Dipolfelder der Lösungsmittelmoleküle die Elektronenanordnung in einer die Termaufspaltung ermöglichenden Weise geändert wird.

Bei den paramagnetischen Komplexen tritt eine der Anzahl der ungepaarten d -Elektronen entsprechende Termaufspaltung auf. Da bei der Oktettanordnung der Liganden die d -Elektronen des Zentralions an drei d -Unterbahnen des Zentralions zusammengedrängt werden, ist die Termaufspaltung bei gleicher Anzahl der d -Elektronen des Zentralions eine andere, als bei seinen elektrostatischen Komplexen.

Im Falle der Übergangstypen der Bindungen gelten die Termaufspaltungsregeln der elektrostatischen Komplexe.

LITERATUR

1. Á. KISS : Acta Chim. Hung. **8**, 345 (1956); A Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **6**, 37, 77 (1955).
2. F. E. ILSE u. H. HARTMANN : Z. physik. Chem. **197**, 16 (1951); H. HARTMANN u. H. L. SCHLÄFER : Z. physik. Chem. **197**, 116 (1951).
3. T. KELEN : Diplomarbeit, Szeged, 1953.
4. R. S. MULLIKEN : J. Am. Chem. Soc. **72**, 500 (1950); **74**, 811 (1952); J. Phys. Chem. **56**, 801 (1952).
5. Á. KISS : A Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **7**, 367 (1956).
6. Y. K. SYRKIN u. M. E. DYATKINA : Structure of molecules. (London) 1950.

7. H. I. EMELIUS u. J. S. ANDERSON : Ergebnisse u. Probleme d. mod. Anorg. Chemie (Berlin) 1940.
8. L. C. PAULING : The nature of the chemical bond (Cornell) 1939.
9. L. C. PAULING : J. Am. Chem. Soc. **53**, 1367, 3225 (1931).
10. A. E. MARTEL : Chemistry of the metal chelate compounds (New York) 1952.
11. Á. KISS u. S. SZÓKE : Acta Chem. Physica Univ. Szeged **2**, 155 (1949).
12. Á. KISS u. K. SÁNDORFY : Acta Chem. Physica Univ. Szeged **2**, 71 (1948).
13. F. RIDEAL u. N. NORRISH : Proc. Roy. Soc. London **103**, 366 (1923).
14. R. SAMUEL u. A. R. DESPANDE : Z. Physik. **78**, 395 (1933).
15. J. W. LINNETT u. C. E. MELLISH : Trans. Faraday Soc. **50**, 665 (1954).
16. J. VRANEK : Z. Elektrochem. **23**, 336 (1917); F. M. JÄGER : Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **38**, 249 (1919); R. SCHWARZ : Ber. **58**, 746 (1925), **60**, 65, 69 (1927).
17. Á. KISS u. seine Mitarbeiter : J. prakt. Chem. (2) **160**, 1 (1942); Z. anorg. allg. Chem. **249**, 340 (1942), **252**, 172 (1943); Z. physik. Chem. A. **190**, 65 (1942); Acta Chem. Physica Univ. Szeged **2**, 47 (1948—1949).
18. H. HARTMANN : Theorie der chemischen Bindung (Berlin, Göttingen u. Heidelberg) 1954.

THEORY OF LIGHT ABSORPTION OF COMPLEXES OF COVALENT BOND

Á. Kiss

(Institute of General and Physical Chemistry, University of Szeged)

Received September 3, 1955

S u m m a r y

A theory is presented for the uniform interpretation of the mechanism of light absorption of complexes of covalent bond.

With diamagnetic complexes, term cleavage occurs only in the case of an intermediate bond type or when the dipole force field of the solvent alters the distribution of electrons in a way permitting term cleavage.

In the case of paramagnetic complexes a term cleavage corresponding to the odd number of *d*-electrons takes place. Since in the case of an octahedral arrangement of radicals the *d*-electrons of the central ion are packed in the three lower levels of the *d*-orbit, term cleavage at a covalent bond differs from that of an electrostatic bond, under otherwise identical numbers of *d*-electrons in the central ion. This way the bond type may be established.

In the case of intermediate types of bond, the rules of term cleavage referring to electrostatic bonds will hold.

МЕХАНИЗМ ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА КОМПЛЕКСАМИ С КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗЬЮ

А. Киши

(Кафедра общей и физической химии Университета г. Сегед)

Поступило 2 сентября 1955 г.

Р е з ю м е

Описана теория автора, с помощью которой единым образом можно толковать механизм поглощения света комплексами с ковалентной связью.

При диамагнитных комплексных соединениях расщепление терма имеет место лишь в случае связи переходного типа или в случае, если расщепление электронов изменяется под влиянием дипольного силового поля, допуская таким образом расщепление терма.

При парамагнитных комплексах имеет место расщепление терма соответственно насчетному числу *d*-электронов. Ввиду того, что при октаэдровом распределении радикалов *d*-электроны центрального иона набиваются на три низких орбитах *d*-слоя, то расщепление терма при одинаковом числе *d*-электронов центрального иона будет иным в случае ковалентного и в случае электростатического типа связи, значит, учитывая это, можно определить три связи.

В случае связи переходного типа действительными являются правила, относящиеся к электро-статической связи.

Prof. Dr. Árpád Kiss, Szeged, Rerrich Béla tér.

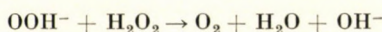
ÜBER DIE ZWISCHEN WASSERSTOFFPEROXYD UND HYPOHALOGENITEN IN ALKALISCHEM MEDIUM VERLAUFENDE REAKTION

L. ERDEY und J. INCZÉDY

(Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest)

Eingegangen am 13. September 1955

Durch die Untersuchung der alkalischen Zersetzung des Wasserstoffperoxyds gelangten wir zur Feststellung, dass in dem den Zerfall bestimmenden Vorgang das Peroxyd-Anion laut folgender Gleichung beteiligt ist :

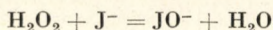
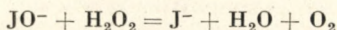


Das Konzentrationsprodukt des Peroxyd-Anions und des Wasserstoffperoxyd-Moleküls erreicht bei pH 12 ein Maximum, dementsprechend geht die Zersetzung bei diesem pH mit maximaler Geschwindigkeit vor sich [1, 2].

Da die Hypohalogenit-Ionen eine dem Peroxyd-Anion ähnliche Konfiguration besitzen, schien es interessant ihr Verhalten gegen das Wasserstoffperoxyd zu untersuchen. Es war zu erwarten, dass ihr Verhalten ebenfalls dem Peroxyd-Anion ähnlich sein wird. In erster Linie kam das Studium der Reaktionsgeschwindigkeit der Hypohalogenite mit Wasserstoffperoxyd bei verschiedenen pH-Werten besonders im alkalischen Gebiet in Betracht. In Kenntnis der betreffenden Dissoziationskonstanten konnte nämlich erwartet werden, dass durch eine Ersetzung des Peroxyd-Anions das Maximum der Sauerstoffbildung vom pH 12 verschoben werden kann.

Die Dissoziationskonstanten der Hypohalogenensäuren wurden der Literatur entnommen. Nach den Messungen SKRABALS und Mitarbeiter [3, 4, 5, 6] beträgt die Dissoziationskonstante der unterchlorigen Säure ungefähr $5 \cdot 10^{-8}$, die der unterjodigen $5 \cdot 10^{-13}$ und die der unterbromigen 10^{-10} . Die Dissoziationskonstante des Wasserstoffperoxyds beträgt nach JOYNER [7] und EVANS und URI [8] beinahe 10^{-12} .

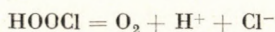
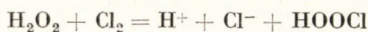
Die durch Jod-Jodid katalysierte Zersetzung des Wasserstoffperoxyds in saurer oder neutraler Lösung ist schon weitgehend untersucht worden. Besonders die ausführlichen kinetischen Studien ABELS [9, 10] sind auf diesem Gebiet wertvoll zu schätzen. Er nahm an, dass in der Zersetzung Hypojodite beteiligt sind. LIEBHAFSKY [11, 12] stellt auf Grund seiner mit Jod-Jodid durchgeführten katalytischen Versuche fest, dass während in saurer Lösung die undissoziierte unterjodige Säure an dem Vorgang teilnimmt, mit wachsendem pH immer mehr die Reaktionen



den Vorrang erringen. Die Konstanten der Geschwindigkeit beider Reaktionen betragen nach seinen Angaben 0,69 und $2 \cdot 10^{11}$. Die Versuche LIEBHAFSKYS erstrecken sich jedoch im allgemeinen nur auf das saure Gebiet. Eine kinetische Untersuchung des Problems von ABEL stellte fest, dass mit wachsendem pH ein stets komplizierterer Reaktionsmechanismus vorherrscht. Über in alkalischem Medium ausgeführte Versuche konnten keine Angaben in der Literatur gefunden werden. Hier sei noch bemerkt, dass in einer stärker alkalischen Lösung auch schon eine Umwandlung der Hypojodite zu Jodaten auftritt und dieser Vorgang bei pH 12 schon mit einer beträchtlichen Geschwindigkeit vor sich geht [13, 14].

Über die Reaktion Hypobromit-Wasserstoffperoxyd stehen nur spärliche Literaturangaben zur Verfügung, und selbst diese begnügen sich bloss mit der Erklärung der in saurer und neutraler Lösung beobachteten Erscheinungen [15, 16].

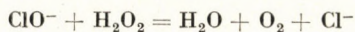
Die Reaktion Hypochlorit-Wasserstoffperoxyd wurde von KAUFMANN [17] untersucht; er nimmt eine Reaktionskette an, an der OH- und ClO-Radikale beteiligt sind. Die Kinetik der Reaktion wurde von CONNICK [18] eingehend, jedoch nur in saurer und schwach saurer Lösung untersucht. Das alkalische Gebiet hielt er für gänzlich ungangbar. Bei saurer Lösung nimmt er den von MAKOWER und BRAY [19] angenommenen Reaktionsmechanismus als wahrscheinlich an:



Auf diesem Grund kann die Zersetzungsgeschwindigkeit des Peroxyds bei einer Salzsäurekonzentration von 10^{-1} — 10^{-6} erklärt und laut Versuchsergebnisse mit folgender Gleichung ausgedrückt werden:

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{HOCl}] [\text{H}^+] [\text{Cl}^-]$$

In schwach saurer Lösung vermutet er den Verlauf folgender Reaktion:



Die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion zweiter Ordnung wird von ihm ebenfalls angegeben: $1,7 \cdot 10^5$ Lit. mol⁻¹ Min⁻¹ (25°, Ionenstärke = 0). Er stellt jedoch fest, dass bei einer Wasserstoffionenkonzentration zwischen 10^{-5} — 10^{-8} die Reaktionsgeschwindigkeit sich höher als berechnet stellt.

Experimenteller Teil

I. Untersuchung der Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Hypojodit

Die Versuchstechnik ist in einer unserer vorangehenden Mitteilungen beschrieben [2]. Eine 0,05m Hypojodit-Lösung wurde durch Lösen einer berechneten Menge Jod in einer berechneten Menge 0,2n Natriumhydroxydlösung bereitet. Die Lösung wurde sodann so lange mit überschüssiger Lauge versetzt, bis die gelbe Jodfarbe verschwand und nachher mit Wasser auf das gewünschte Volumen gefüllt. Die Lösung enthielt auch Jodid in 0,05m Konzentration. Die benötigte Wasserstoffperoxyd-Lösung wurde aus einem frisch destillierten stabilisatorfreien Präparat mit einfacher Verdünnung hergestellt. Die Boratpufferlösung enthielt 10 g krist. p. a. Borax und 1 g Borsäure in 500 ml Wasser. Bei allen Versuchen wurde das Wasser in einem Glasapparat zweimal destilliert. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde gasometrisch gemessen; hierzu diente ein Kolben, der mit einem Seitengefäß versehen und mit einer Gasbürette verbunden war. In den Kolben wurden die Wasserstoffperoxyd- und Boratlösungen, in das Seitengefäß die Hypojodit- und die benötigte Natriumhydroxydlösung eingewogen. Nach Zusammenstellung der Apparatur wurde der Kolben in einen Thermostat gesetzt, nach Ausgleich der Temperatur die Lösungen durch Kippen des Kolbens zusammengeschüttet, und das Volumen des entstandenen Sauerstoffgases von Zeit zu Zeit in der Gasbürette abgelesen.

Die Messungen wurden bei 40° mit dreierlei Hypojoditlösungen von verschiedener Konzentration im pH-Gebiet 7—12 durchgeführt. Der pH-Wert wurde bei den einzelnen Messungen durch die geeignete Änderung der zur Hypojoditlösung gesetzten Laugenmenge eingestellt. Die Messung des pH geschah nach Beendigung des gasometrischen Versuches mit Hilfe einer Glaselektrode bzw. von Farbenvergleichsindikatoren.

Die Zersetzung gleichwie bei welchem pH wurde stets durch eine Induktionsperiode eingeführt. Die Zersetzungsgeschwindigkeit nahm anfänglich zu, erreichte dann ein Maximum, sodann nahm sie wieder ab. Aus letzterer Periode wurde die Reaktionsordnung in bezug auf die Konzentration des Wasserstoffperoxyds ermittelt und durchwegs für 1 gefunden.

Die Ergebnisse der mit Hypojoditlösungen von verschiedenen Konzentrationen durchgeführten Versuche sind in Abb. 1 dargestellt, wo der reziproke Wert der mit der Zersetzungsgeschwindigkeit proportionalen 70%igen Zersetzungszeit als Funktion des pH gezeichnet wurde. Wie aus der Abbildung zu ersehen ist, wächst die Zersetzungsgeschwindigkeit bei demselben pH-Wert beinahe proportional der anfänglichen Hypojodit-Konzentration. Das Hypojodit spielt bei der Zersetzung die Rolle eines homogenen Katalysators, es bildet sich stets von neu und beeinflusst die Reaktionsordnung nicht. Die Geschwindigkeit wird vermutlich durch die langsamste Reaktion



bestimmt. Das entstandene Jodid reagiert mit dem Peroxyd, wodurch neulich Hypojodit entsteht. Um diese Annahme zu beweisen, wurde ein Versuch unternommen, bei dem statt Hypojodit-Jodid eine 0,025n Jodidlösung von einem der Hypojodit-Jodid-Lösung entsprechenden Gesamtwert benützt wurde. Die erhaltene Kurve zeigt genau denselben Verlauf, dieselbe Induktionsperiode wie die mit B bezeichnete Kurve und hat dieselben 70%igen Zersetzungszeiten.

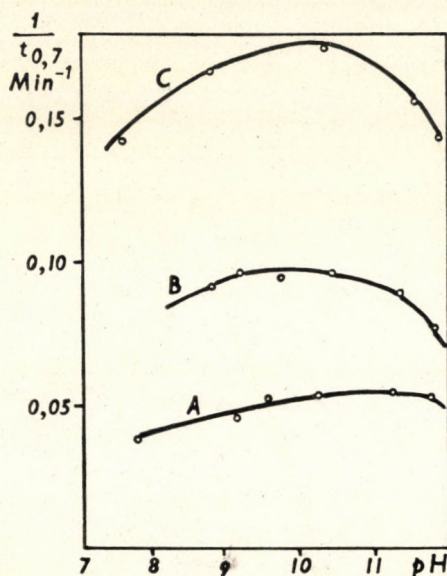


Abb. 1. Zusammenhang zwischen dem reziproken Wert der 70%igen Zersetzungszeit und pH bei 40°.

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,25 \text{ Mol. lit.}^{-1}$$

$$\text{A } [\text{HJO}]_0 = 0,0062$$

$$\text{B } [\text{HJO}]_0 = 0,0125$$

$$\text{C } [\text{HJO}]_0 = 0,025$$

$$[\text{J}^-] = 0,0062 \text{ Mol. lit.}^{-1}$$

$$[\text{J}^-] = 0,0125 \text{ Mol. lit.}^{-1}$$

$$[\text{J}^-] = 0,025 \text{ Mol. lit.}^{-1}$$

Die Abbildung beweist weiterhin, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei ungefähr pH 10,5 ein Maximum besitzt. Anfänglich wächst die Geschwindigkeit mit abnehmender Wasserstoffionenkonzentration. Diese Erscheinung unterstützt die Wahrscheinlichkeit einer Beteiligung der Hypojodit-Ionen an der Reaktion. Diese Geschwindigkeitserhöhung ist jedoch viel geringer als es bei wachsendem pH der Dissoziationszunahme der unterjodigen Säure entspräche. Auf den über pH 10 liegenden Teil der Kurve kommen wir später noch zurück.

Es wurde noch eine weitere Versuchsserie unternommen, um den immer auftretenden Einfluss der Wand aufzuklären [2]. Unter den gleichen Versuchsbedingungen wie bei der Serie B, ebenfalls bei pH 10 und 40° wurde die Reaktionsgeschwindigkeit in Anwesenheit von Glasflächen verschiedener Größe gemessen. Die Erhöhung der Glasflächen wurde mit eingesetzten Raschig-Ringen erreicht.

Tabelle I

Durch Jod katalysierte Zersetzung des Wasserstoffperoxyds bei pH 10 in Anwesenheit von Glasflächen verschiedener Größe.

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,25; [\text{J}_2] = 0,025 \text{ Mol. lit}^{-1}$$

Fläche cm ² /40 ml	Reaktionsordnung	t _{0,7} Min.	Anfangsperiode Min.
135	1,06	11,4	4,1
172	1,00	11,4	4,0
210	1,01	11,0	3,5
245	0,91	10,3	3,0

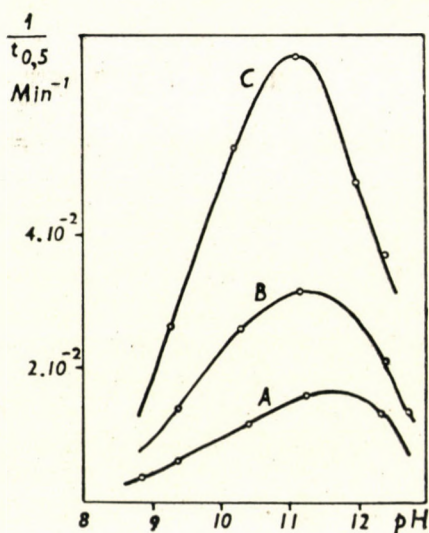


Abb. 2. Zusammenhang zwischen dem reziproken Wert der Halbwertszeit und pH bei 30°

A	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,20,$	$[\text{NaOBr}]_0 = 0,10,$	$[\text{Br}^-]_0 = 0,10 \text{ Mol. lit.}^{-1}$
B	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,20,$	$[\text{NaOBr}]_0 = 0,20,$	$[\text{Br}^-]_0 = 0,20 \text{ Mol. lit.}^{-1}$
C	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,40,$	$[\text{NaOBr}]_0 = 0,20,$	$[\text{Br}^-]_0 = 0,20 \text{ Mol. lit.}^{-1}$

Man fand, dass die zunehmenden Wandflächen nur einen sehr geringen Einfluss auf die Zersetzungsgeschwindigkeit ausüben. Die Abkürzung der 70%igen Zersetzungszeit erfolgt hauptsächlich infolge der Erniedrigung der Anfangsperiode (Tabelle I).

II. Untersuchung der Reaktion zwischen Hypobromit und Wasserstoffperoxyd

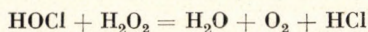
Zur Bereitung der Hypobromitlösung wurde eine berechnete Menge Brom in 1n Natriumhydroxydlösung gelöst, auf das gewünschte Volumen verdünnt und ihr Wirkungswert jodometrisch bestimmt. Die Messung der Reaktions-

geschwindigkeiten ging ähnlich wie bei der Hypojoditreaktion in Anwesenheit von Boratpufferlösung bei verschiedenen pH-Werten vor sich. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abb. 2 dargestellt. Die Reaktionsgeschwindigkeit weist bei pH 11,5 ein Maximum auf und ist der anfänglichen Wasserstoffperoxyd- und Hypobromitkonzentration proportional.

III. Untersuchung der Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Hypochlorit.

Die Hypochloritlösung wurde folgendermassen bereitet: 50 ml 0,2n Natriumhydroxydlösung wurden auf 120 ml verdünnt, die Lösung mit Chlorgas gesättigt, sodann mit weiteren 50 ml 0,2n Natriumhydroxydlösung versetzt und das Volumen in einem Messkolben auf 200 ml ergänzt. Die Lösung war ungefähr 0,1n, ihr pH lag zwischen 4,5—5, und enthielt natürlich auch Chlorid-Ionen.

In erster Linie wurde die Reaktion aus stöchiometrischen Gesichtspunkten laut Reaktion



untersucht. Die Konzentration der Hypochlorit-Wasserstoffperoxyd-Lösung wurde jodometrisch, das Volumen des entstehenden Sauerstoffgases gasometrisch bestimmt. Die Ergebnisse beweisen, dass die Reaktion sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung nach obiger Gleichung verläuft. Die Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit wurden nach beschriebener Art im pH-Gebiet 2—13 unter Anwendung von Boratpufferlösung durchgeführt. Man bestimmte die Zersetzungshalbwertezeiten aus den Daten der einzelnen Messungen auf Grund der obigen stöchiometrischen Gleichung. Die Ergebnisse zeigten gegenüber den gut reproduzierbaren Hypojoditmessungen eine gewisse Streuung. Aus diesem Grund sind in Abb. 3 die Mittelwerte der Resultate der parallel ausgeführten Versuche dargestellt. Die Messungen wurden bei 40° und bei 0° mit Wasserstoffperoxydlösungen von zweierlei Konzentrationen durchgeführt. In den in der Abbildung mit A bezeichneten Versuchen war das Hypochlorit-Peroxyd Molverhältnis 1 : 1, in den mit B bezeichneten 1 : 4. Wie es die Ergebnisse zeigen, läuft die Reaktion abweichend von der Hypojodit- und Hypobromitreaktion schnell und ohne eine Induktionsperiode ab. War das Wasserstoffperoxyd in überschüssiger Menge neben dem Hypochlorit anwesend, so wurde nach vollständiger Zersetzung des letzteren die Reaktionsgeschwindigkeit sehr niedrig; sie entsprach beinahe der Geschwindigkeit der Selbstzersetzung des Wasserstoffperoxyds. Das Hypochlorit wird nicht von neu gebildet. Die der Geschwindigkeit proportionalen Reciproken der Zersetzungshalbwertezeiten zeigen zwei Maxima, deren erstes bei pH 7, zweites bei pH 11 liegt. Eine gewisse pH-Verschiebung

erfolgt auch bei Anwendung eines Puffers, da die pH-Messung ebenfalls nach beendigtem Versuch durchgeführt wurde.

Das erste Zersetzungsmaximum erscheint etwa bei dem pH, wo auch die Selbstzerersetzung des Hypochlorits nach Befund von MARCUSE, der auch von KAUFMANN bestätigt wurde [20], maximal ist. Das zweite Zersetzungsmaximum liegt in der Nähe des Selbstzeretzungsmaximums des Wasserstoffperoxyds [1, 2], d. h. vor pH 12. Letzteres Maximum erscheint nur dann, wenn das Verhältnis Wasserstoffperoxyd-Hypochlorit mehr als 1 beträgt. Die Reak-

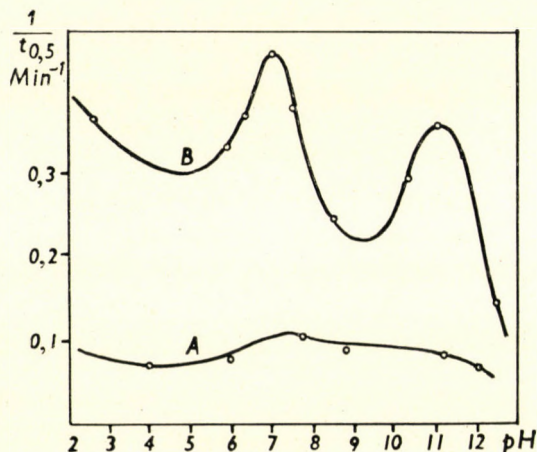


Abb. 3. Zusammenhang zwischen dem reziproken Wert der Halbwertszeit und pH bei 0°.

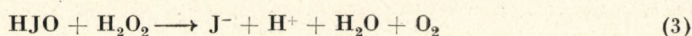
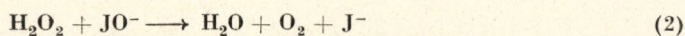
A $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,04$, $[\text{NaOCl}]_0 = 0,04$, $[\text{Cl}^-]_0 = 0,04$ Mol. lit.⁻¹
 B $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,16$, $[\text{NaOCl}]_0 = 0,04$, $[\text{Cl}^-]_0 = 0,04$ Mol. lit.⁻¹

tionsgeschwindigkeit unterscheidet sich aber in allen Fällen mit Größenordnungen von der Geschwindigkeit der alkalischen Selbstzerersetzung des Wasserstoffperoxyds.

Diskussion der Versuchsergebnisse

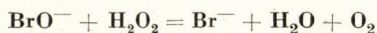
1. Auf Grund der kinetischen Untersuchungen der Reaktion Wasserstoffperoxyd-Hypoiodit wurde festgestellt, dass die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds eine homogene katalytische Reaktion erster Ordnung ist. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist sowohl der anfänglichen Hypoiodit- als auch der Jodidkonzentration proportional. Über pH 7 nimmt die Zersetzungsgeschwindigkeit bei sinkender Wasserstoffionenkonzentration zu, erreicht sodann ein Maximum und nimmt danach wieder ab. Die Ergebnisse unterstützen einen mit folgenden Gleichungen beschreibbaren Reaktionsmechanismus :





Die Geschwindigkeit wird in erster Linie durch Reaktion (4) bestimmt. In der Reaktion (4) bildet sich das Hypojodit stets neu. Da nach Dissoziationsgleichung (1) mit wachsendem pH die Geschwindigkeit der Reaktion (2) sich erhöhen müsste, kann angenommen werden, dass das Verflachen der Geschwindigkeitskurve infolge der simultanen zersetzungsbegünstigenden Wirkung durch Reaktionen (3) und (4) erfolgt [11, 12]. Die Geschwindigkeiterniedrigung über pH 10 tritt wegen der Abnahme der Wasserstoffperoxydkonzentration ein, wobei die Dissoziation $\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OOH}^- + \text{H}^+$ in Vordergrund tritt. Ausserdem verschwindet bei höheren pH-Werten das Hypojodit infolge Jodatbildung langsam. Die bei dem Beginn der Reaktion Hypojodit oder Jodid-Wasserstoffperoxyd auftretende Induktionsperiode weist dahin, dass sich auch eine intermediäre Komplexverbindung (oder Radikal?) an dem Reaktionsmechanismus beteiligen kann; das Entstehen des letzteren wird durch die Wand begünstigt. Bezüglich der in der Einleitung gestellten Frage kann daher festgestellt werden, dass die Geschwindigkeit der Reaktion Jodid-Wasserstoffperoxyd um Grössenordnungen höher ist als die der Reaktion $\text{OOH}^- + \text{H}_2\text{O}_2$. Selbst bei pH 12 spielt sich eher die Reaktion Jodid-Wasserstoffperoxyd als die von $\text{OOH}^- + \text{H}_2\text{O}_2$ ab, solange das Konzentrationsverhältnis Wasserstoffperoxyd-Jod sich höher als 20 : 1 stellt. (Vergleiche Kurve A der Abb. 1.)

2. In der Reaktion Hypobromit-Wasserstoffperoxyd wird die Geschwindigkeit durch die Reaktion



bestimmt. Das Zersetzungsmaximum tritt ungefähr bei einem pH-Wert ein, wo das Konzentrationsprodukt des Hypobromit-Ions und des Wasserstoffperoxyd-Molekels ebenfalls den maximalen Wert erreicht. Demgemäss verschiebt sich das Geschwindigkeitsmaximum bei wachsendem Verhältnis von Wasserstoffperoxyd-Hypobromit in Richtung nach pH 12. (Vergleiche Kurve A der Abb. 2.)

3. Die Untersuchung der Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Hypochlorit zeigte, dass diese Reaktion in den einzelnen pH-Gebieten mit verschiedenem Mechanismus verläuft. Zwischen pH 2—6 stimmen unsere Ergebnisse mit den kinetischen Befunden von CONNICK [18] überein. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Wasserstoffperoxyd-, unterchlorigen Säure- und Wasserstoffionen-Konzentration proportional. Der Mechanismus kann in diesem pH-Gebiet mit dem schon beschriebenen Schema charakterisiert werden. Das

Geschwindigkeitsmaximum bei pH 7 beweist, dass, die Dissoziationskonstante des Hypochlorits in Betracht genommen, die Reaktionsgeschwindigkeit dem Konzentrationsprodukt $[\text{HClO}] \cdot [\text{ClO}^-]$ und der Wasserstoffperoxyd-Konzentration proportional ist :

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k' [\text{HOCl}] [\text{ClO}^-] [\text{H}_2\text{O}_2]$$

In Abbildung 4 wurden die möglichen Molekül- und Ionenkonzentrationen des Systems bei verschiedenen pH-Werten in logarithmischem Mass gezeichnet.

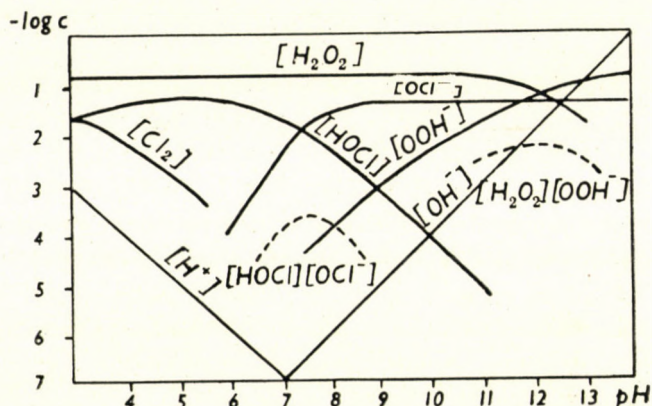


Abb. 4. Schema der Konzentrationen der in der Versuchsreihe III beteiligten Molekülen und Ionen

Die Gleichgewichtskonstante der Hydrolyse vom Chlor wurde den Daten JAKOWKINS entnommen [21]. Ein Vergleich von Abbildung 3 und 4 zeigt, dass die beiden Geschwindigkeitsmaxima mit den Maxima der Konzentrationsprodukte $[\text{HOCl}] \cdot [\text{ClO}^-]$ und $[\text{OOH}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]$ zusammenfallen.

KAUFMANN [20] studierte das Verhalten der Hypochloritlaugen gegen Textilfasern und fand, dass ihre Zerstörungswirkung am grössten ist, wenn das Verhältnis Natriumhydroxyd-Chlor 1,5 Mol : 1 Mol beträgt. Nach unseren Berechnungen beträgt in diesem Fall das pH, die Dissoziationskonstante der unterchlorigen Säure in Betracht genommen, unter mittelmässigen Konzentrationsverhältnissen 7,5. KAUFMANN vermutet das Zustandekommen einer aktiven Komplexverbindung der Zusammensetzung $[\text{HOCl}] \cdot [\text{ClO}^-]$, deren Konzentration bei diesem pH-Wert das Maximum erreicht. Unsere Versuche unterstützen die Auffassung KAUFMANN'S. In neutraler Lösung ist für die Geschwindigkeit nicht die Reaktion $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}_2$, sondern die sich zwischen dem Übergangskomplex $\text{HOCl} \cdot \text{ClO}^-$ und Wasserstoffperoxyd abspielende Reaktion massgebend.

Über pH 7 nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit von neuem ab, da das Konzentrationsprodukt $[\text{HOCl}] \cdot [\text{ClO}^-]$ niedriger wird. Bei pH 11 tritt wieder

ein Maximum auf, das mit kleiner Verschiebung dem alkalischen Zersetzungsmaximum des Wasserstoffperoxyds entspricht. Laut Daten der Abb. 3 und 4 ist die Reaktionsgeschwindigkeit dem Konzentrationsprodukt $[\text{OOH}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]$ und der Konzentration des Hypochlorit-Anions proportional. Dass hier nicht eine einfache alkalische Zersetzung des Wasserstoffperoxyds vorliegt, wird dadurch bewiesen, dass die bei pH 11–12 gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten in Anwesenheit von Hypochlorit um Grössenordnung höher als jene sind.

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k'' [\text{OOH}^-] [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{OCl}^-]$$

In Zusammenfassung der betreffs der Untersuchung der Reaktionen Hypohalogenite — Wasserstoffperoxyd ausgeführten Versuche kann festgestellt werden, dass während bei den Hypojoditen und Hypobromiten eine der Hauptreaktion der alkalischen Selbstzersetzung des Wasserstoffperoxyds analoge Reaktionsstufe die Geschwindigkeit bestimmt, bei Hypochloriten solche intermediäre Komplexverbindungen eine Rolle spielen, deren Zusammensetzung den Formeln $\text{HClO} \cdot \text{ClO}^-$ und $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{OOH}^-$ entspricht.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Kinetik der Reaktionen zwischen Hypohalogeniten und Wasserstoffperoxyd wird unter besonderer Beachtung des alkalischen Gebiets bei verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen untersucht, wobei folgendes festgestellt werden kann:

1. Die durch Hypojodite katalysierte Zersetzung des Wasserstoffperoxyds ist ein im homogenen Medium verlaufender Vorgang. Hypojodite oder Jodide katalysieren die Zersetzung eindeutig. Diese ist in bezug auf Wasserstoffperoxyd eine Reaktion erster Ordnung. Die Reaktionsgeschwindigkeit hat bei pH 10 ein Maximum.

2. Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Hypobromiten und Wasserstoffperoxyd wird durch den Vorgang $\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O}_2$ bestimmt. Demgemäss liegt das Geschwindigkeitsmaximum bei pH 10–11.

3. In dem komplizierten Mechanismus der Reaktion zwischen Hypochloriten und Wasserstoffperoxyd treten abhängig von der Wasserstoffionenkonzentration verschiedene geschwindigkeitsbestimmende Vorgänge in Vordergrund. An der Reaktion sind intermediäre Komplexe der Formeln $\text{HOCl} \cdot \text{OCl}^-$ und $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{OOH}^-$ beteiligt.

LITERATUR

1. L. ERDEY: Acta Chim. Hung. **3**, 95 (1953).
2. L. ERDEY, J. INCZÉDY: Acta Chim. Hung. **7**, 93 (1955).
3. A. SKRABAL, A. BERGER: Monatshefte **70**, 168 (1937).
4. A. SKRABAL, R. SKRABAL: Monatshefte **71**, 251 (1938).
5. A. SKRABAL: Z. f. Elektrochem. **48**, 314 (1942).
6. A. SKRABAL: Ber. **75B**, 1570 (1942).
7. A. JOYNER: Z. anorg. Chem. **77**, 103 (1912).
8. M. G. EVANS, N. URI: Trans. Faraday Soc. **45**, 224 (1949).
9. E. ABEL: Z. phys. Chem. **96**, 1 (1920).
10. E. ABEL: Monatshefte **41**, 405 (1920).
11. H. LIEBHAFSKY: J. Am. Chem. Soc. **54**, 1792 (1932).
12. H. LIEBHAFSKY: J. Am. Chem. Soc. **54**, 3499 (1932).
13. E. CARRIERE, JULLIER: Compt. rend. Acad. Sci. **193**, 1426 (1951).

14. TSCHAO HAO LI, C. WHITE : J. Am. Chem. Soc. **65**, 335 (1945).
15. J. A. CHRISTIANSEN : Z. phys. Chem. **117**, 453 (1925).
16. J. A. CHRISTIANSEN : Z. phys. Chem. **128**, 430 (1927).
17. H. KAUFMANN : Ber. **65 B**, 179 (1932).
18. R. E. CONNICK : J. Am. Chem. Soc. **69**, 1509 (1947).
19. B. MAKOWER, W. C. BRAY : J. Am. Chem. Soc. **55**, 4765 (1933).
20. H. KAUFMANN : Z. angew. Chem. **43**, 840 (1930).
21. A. A. JAKOWKIN : Z. phys. Chem. **29**, 655 (1899).

REACTION OF HYDROGEN PEROXIDE WITH HYPOHALOGENITES
IN ALKALINE MEDIA

L. Erdey and J. Inczédy

(Institute of General Chemistry, Technical University, Budapest)

Received September 13, 1955

Summary

The kinetics of the reaction of hydrogen peroxide and various hypohalogenites were investigated at different concentrations of hydrogen ions, with special regard to the alkaline domain.

The experimental results showed as follows :

1. The decomposition of hydrogen peroxide catalyzed by hypoiodite is a reaction progressing in a homogeneous medium. Hypoiodite or iodide catalyzes the decomposition of hydrogen peroxide in an unambiguous way ; this decomposition proved to be a process of first order, referring to hydrogen peroxide. The maximum rate of decomposition was observed at about pH 10.

2. In the reaction of hypobromite and hydrogen peroxide the reaction $\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O}_2$ determines the rate of the process. The maximum appears at about pH 10—11, accordingly.

3. In the intricate mechanism of the reaction between hypochlorite and hydrogen peroxide, different processes determine the rate of reaction, depending on the concentration of hydrogen ions. The intermediate complexes $\text{HOCl} \cdot \text{OCl}^-$ and $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{OOH}^-$ participate in the reaction.

РЕАКЦИЯ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА С ГИПОГАЛОГЕНИТАМИ
В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Л. Эрдеи и Я. Инцеди

(Кафедра общей химии Политехнического университета, г. Будапешт)

Поступило 13 сентября 1955 г.

Резюме

Авторы изучали кинетику реакции различных гипогалогенитов с перекисью водорода при различной концентрации водородных ионов, с особым вниманием на щелочной диапазон.

На основании проведенных опытов было установлено следующее :

1. Разложение перекиси водорода, катализованное гипоиодитом, является реакцией, происходящей в гомогенной среде. Гипоиодит или иодит однозначно катализирует разложение перекиси водорода. Разложение является процессом первого порядка с точки зрения перекиси водорода. Скорость разложения достигает максимума при pH 10.

2. В реакции гипобромита и перекиси водорода процессом, определяющим скорость реакции, является реакция $\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O}_2$. Соответственно этому максимум скорости наблюдается около pH 10—11.

3. В сложном механизме реакции гипохлорита с перекисью водорода — в зависимости от концентрации водородных ионов — меняется процесс, определяющий скорость реакции. В этой реакции участвуют переходные комплексы $\text{HOCl} \cdot \text{OCl}^-$ и $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{OOH}^-$.

Prof. Dr. László ERDEY }
János INCZÉDY } Budapest, XI., Gellért tér 4.

BESTIMMUNG DES CAPSAICINGEHALTES

P. SPANYÁR, E. KEVEI und M. KISZEL

(Forschungsinstitut für Konserven-, Fleisch- und Kälteindustrie, Budapest)

Eingegangen am 13. September 1955*

Gegen die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der für die Bestimmung des Capsaicingehaltes ausgearbeiteten Methoden wurden mit Recht Einwände erhoben. Der Mehrzahl der gebräuchlichen Methoden liegt die Reaktion von FODOR [2, 3] zu Grunde, nach welcher das Capsaicin mit Vanadin(III)chlorid bzw. mit Ammoniummetavanadat eine blaue Färbung gibt. Ausserdem wird auch die Reaktion des Capsaicins mit Ammoniummolybdat bzw. mit Phosphormolybdänsäure angewendet, bei der ebenfalls eine blaue Färbung entsteht [5, 6]. Die Intensität der von den beiden Reaktionen verursachten Färbung ist recht unsicher. Im ersten Falle muss man mit der ständigen Veränderung der Farbintensität und mit dem verhältnismässig schnellen Verschwinden der Farbe rechnen, im zweiten Falle ist die Reaktion nicht genug empfindlich und die Entwicklung der beständigen Farbe zieht sich in die Länge. Der Fehler wird auch dadurch vergrössert, dass keine von den beiden Reaktionen spezifisch ist und die Intensität der Färbungen auch von den verschiedenen Begleitstoffen (z. B. Ascorbinsäure) beeinflusst wird.

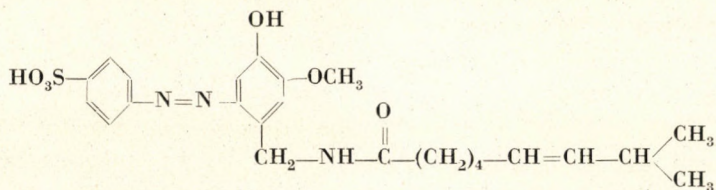
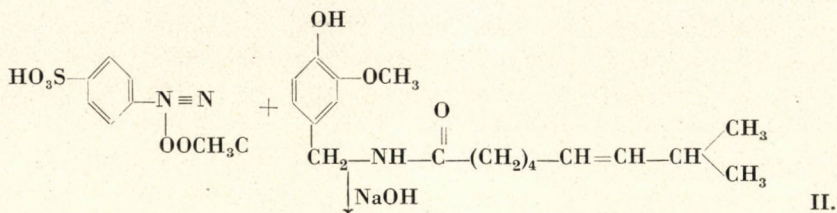
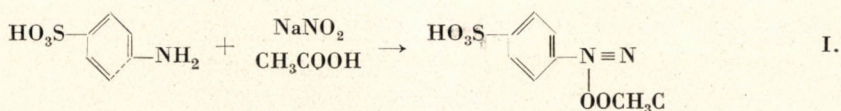
Eine andere Schwierigkeit der Bestimmung zeigt sich bei der Isolierung des Capsaicins aus dem zu untersuchenden Stoffe. Die bei den empfohlenen Verfahren vorkommenden Verluste kann man auch nicht ausser acht lassen, es ist nämlich bei der Entfernung der angewendeten Lösungsmittel eine in geringerem oder grösserem Masse auftretende Zersetzung des Capsaicins nicht zu vermeiden.

Unter Berücksichtigung der oben erwähnten Tatsachen haben wir zur quantitativen Bestimmung des Capsaicins eine neue Methode ausgearbeitet. Diese Methode ergibt mit wenigstens $\pm 10\%$ Genauigkeit zuverlässige und reproduzierbare Resultate in festen Erzeugnissen, die zum mindesten 5 mg/100 g Capsaicin und höchstens 20% Feuchtigkeit enthalten; also in erster Reihe beim Gewürzpaprika. Ebenfalls gute Resultate kann man im Falle von Erzeugnissen mit grösserem Capsaicingehalt (doch mit kleinerem Wassergehalt, z. B. beim *Oleoresina Capsici*) erhalten.

* Vorgelegt von Z. Csűrös am 23. März 1956.

Bei der Untersuchung extrahieren wir das Capsaicin mit Äther aus dem zu untersuchenden Stoffe, der erst mit wenig Alkohol angefeuchtet wurde. Nach dem Abdampfen des Äthers wird der Rückstand mit 57%igem Alkohol aufgenommen und aus diesem die Farbstoffe in Benzin überführt. Nach der Trennung der Benzinschicht wird der Alkohol aus dem alkalisch gemachten alkoholischen Teil verdunstet und der Rückstand mit Äther aufgenommen. Die eigentliche Messung wird aus dem alkoholischen Extrakt des Rückstandes der ätherischen Lösung durchgeführt.

Zur quantitativen Bestimmung des Capsaicins mussten wir eine ganz neue Reaktion suchen, die empfindlicher und spezifischer ist, als die bisherigen. Aus dem Gesichtspunkte der Spezifität waren jene störenden Stoffe besonders zu beachten, die in den capsaicinenthaltenden Präparaten vorkommen können. Da die Diazoverbindungen mit den verschiedenen Phenolderivaten sich leicht verknüpfen und die auf diese Weise im alkalischen Medium entstandene Färbung der verschiedenen Phenolderivate im allgemeinen spezifisch ist, haben wir die Menge des Capsaicins auf diese Art zu bestimmen versucht. Nach einer mit verschiedenen diazotierten aromatischen Aminverbindungen durchgeführten Versuchsreihe wurde festgestellt, dass für unsere Zwecke die zwischen der Diazobenzolsulfonsäure und dem Capsaicin sich abspielende folgende Reaktion die geeignetste ist :



Die Intensität der weichselroten Farbe der entstandenen Azoverbindung ist mit der Menge des Capsaicins proportional und mit Photometer messbar.

Die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Messergebnisse hängt aber in grossem Masse von den zahlreichen Faktoren der Isolierung und Messung ab.

Unsere Versuche haben gezeigt, dass zur *Isolierung* des Capsaicins aus dem zu untersuchenden Stoffe der *Äthyläther* der geeignetste ist. Die Entfernung desselben geschieht nämlich am leichtesten, kann bei verhältnismässig niedriger Temperatur stattfinden und seine eventuell zurückbleibenden Spuren stören die Messung am wenigsten. Um entscheiden zu können, wievielmahlige Ätherextraktion nötig sei um den Capsaicin Gehalt des zu untersuchenden Stoffes vollkommen zu extrahieren, haben wir eine Versuchsreihe in der Weise ausgeführt, dass je 4 g Rosenpaprika zuerst einmal, dann zweimal und letztens dreimal mit je 30 ml

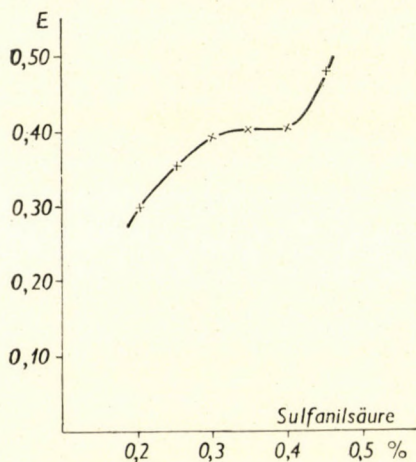


Abb. 1. Wirkung der Sulfanilsäure-Konzentration. 200 γ Capsaicin, 4,0% Essigsäure

Äther geschüttelt und im weiteren ganz gleichförmig bearbeitet wurden. In allen drei Fällen wurden parallele Messungen durchgeführt. Aus den Ergebnissen ging hervor, dass einmaliges Extrahieren noch nicht ausreicht, mit zweimaligem Extrahieren aber der Capsaicin Gehalt des Paprikamahlsproduktes in seiner ganzen Menge ausziehbar ist. Eine dreimalige Extraktion mit Äther gibt wieder einen falschen Wert, weil das Abdestillieren des Äthers aus dem vergrösserten Volumen des ätherischen Extraktes eine längere Zeit beansprucht und dieser Umstand zur partiellen Zersetzung des Capsaicins führt.

Die Art der Entfernung des Äthers beeinflusst gleichfalls das Ergebnis der Messung. Zu diesem Zwecke haben wir von den ätherischen Extrakten mit bekanntem Capsaicin Gehalt in Parallelversuchen den einen vorsichtig bei 45—50°, den anderen schneller bei 90° zur Trockne eingedampft. Aus den Messungen ergab sich, dass im ersten Falle von 500 γ Capsaicin Gehalt des Extraktes 492 γ zurückgewonnen wurden, während im zweiten Falle nur 316 γ bestimmbar waren. Die schnelle Ätherentfernung bei hoher Temperatur führt also zu einem Capsaicinverlust.

Die Verknüpfung der Diazobenzolsulfonsäure und des Capsaicins vollzieht sich im sauren Medium, am zweckmässigsten in einer essigsauren Lösung, aber

die Entwicklung der zur Messung brauchbaren roten Farbe erfolgt erst dann, wenn das Reaktionsgemisch alkalisch gemacht worden ist. Nach unseren Beobachtungen hängt der Farbton und die Farbintensität des Azofarbstoffes in grossem Masse von der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches ab. Eben deshalb haben wir in Modellversuchen die Wirkung der Faktoren auf die Entwicklung der Farbe untersucht.

Die Einwirkung der Sulfanilsäure-Konzentration stellt Abb. 1 dar.

Nach Abb. 1 ist eine beständige und am genauesten reproduzierbare Farbe mit einer 0,35%igen Sulfanilsäurelösung zu erreichen. Die Farbintensität ist

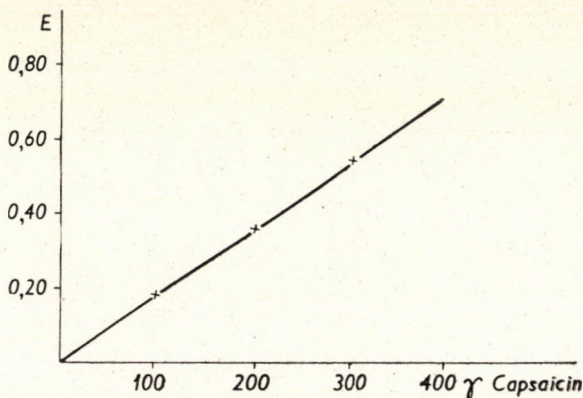


Abb. 2. Eichkurve. Schichtdicke der Küvette: 2 cm; Filter S 53

nämlich zwischen 0,3 und 0,4% beinahe beständig. Über diese Konzentration nimmt sie zwar wieder zu, aber die originelle weichelrote Farbe schlägt in einen gelben Ton um.

Es wurde auch die Tatsache festgestellt, dass die Entwicklung der Farbe am entsprechendsten ist, wenn die Nitritkonzentration mit der Sulfanilsäurekonzentration übereinstimmt.

Danach wurde bei 0,35%iger Sulfanilsäure- bzw. Nitritkonzentration die geeignetste Essigsäurekonzentration ausgesucht.

Aus den Versuchen stellte es sich heraus, dass die Farbintensität mit der Erhöhung der Essigsäurekonzentration in geringem Masse zunimmt. Trotzdem ist eine Essigsäurelösung über eine Konzentration von 4,0% nicht brauchbar, denn in diesem Falle stört bei der Entwicklung der Farbe schon die Laugenmenge, die zum Alkalischemachen des Reaktionsgemisches nötig ist; es entsteht eine gelbliche Färbung. Nach unseren Untersuchungen verstärkt nämlich die zum Alkalischemachen verwendete Menge der 0,1n Natronlauge die Intensität der entwickelten Farbe nur bis zu einer gewissen Grenze (4 ml), über diese führt sie schon zum Verbleichen der Farbe. Weniger als 3 ml Lauge genügt dagegen nicht, weil sich in diesem Falle die Färbung überhaupt nicht entwickelt.

Zu den photometrischen Messungen wurde auch die *Eichkurve* aufgestellt, die bei den folgenden Messungen in jedem Falle anwendbar ist. Die Capsaicinstammlösung, die zur Zeichnung der Eichkurve gebraucht wurde, stellten wir aus viermal umkristallisierten, weissen, seidenartig glänzenden Capsaicinkristallen (Schmelzpunkt $64,2^{\circ}$ C) her. Die Kristalle wurden im 57%igen Alkohol gelöst. Die Konzentration der Stammlösung war $100 \gamma/\text{ml}$. Aus dem Gesichtspunkt der Farbintensität ist die *Reihenfolge* der Anwendung der gebrauchten Reagenzien auch nicht gleichgültig (diese wird bei der Beschreibung des Untersuchungsverfahrens mitgeteilt). Wird in dem angewendeten 57%igen Alkohol 1% *Natriumchlorid* gelöst, so wird die entwickelte Farbe tiefer und schöner.

Unter diesen Verhältnissen haben wir die Eichkurve des Capsaicins zwischen den Grenzen von 50γ bis 400γ (in einer Küvette mit 2 cm Schichtdicke gemessen) aufgestellt (Abb. 2).

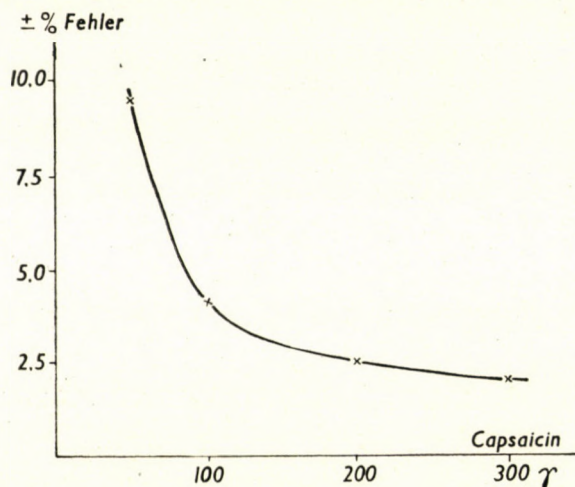


Abb. 3. Fehler der Bestimmungsmethode von der Menge des zu bestimmenden Capsaicins abhängig

Die Eichkurve bildet eine gerade Linie, die durch den Nullpunkt geht. Unter 50γ ergibt die Messung kein gutes Ergebnis, weil die rote Farbe bei so kleinen Mengen schon einen gelblichen Farbton hat. Hingegen ist die Färbung bei einer Capsaicinmenge über 400γ so intensiv, dass die Messung deswegen nicht zuverlässig ist. Die Fehlergrenze der Messung hängt von der Menge des zu messenden Capsaicins ab, und schwankt — laut Abb. 3 — zwischen $\pm 2,5$ und 10%.

Die Entwicklung der Farbe erfolgt bereits in wenigen Minuten und hält über 24 Stunden an.

Die ausführliche Arbeitsvorschrift der Methode geben wir im folgenden an :

1. Erforderliche Reagenzien

Äthyläther (pur., peroxydfrei)

Um einen peroxydfreien Äther zu erhalten, wird der angewendete Äther mit einer 2%igen Eisen(II)sulfatlösung geschüttelt. Die Eisen(II)sulfatlösung wird zweitäglich frisch bereitet.

57%iger Alkohol

1% Kochsalz enthaltender 57%iger Alkohol

- 96%iger Alkohol
- Extraktionsbenzin (Siedepunkt 80—100°)
- 0,1n Natriumhydroxyd
- 0,35%ige Sulfanilsäurelösung (0,35 g Sulfanilsäure in 100 ml 4,0%iger Essigsäure gelöst; längere Zeit hindurch haltbar)
- 0,35%ige Natriumnitritlösung (0,35 g Natriumnitrit in 100 ml destilliertem Wasser gelöst; täglich frisch zu bereiten)

2. Durchführung der Bestimmung

In einem 50 ml Schüttelzylinder mit eingeschlifffenem Stopfen werden 4 g Gewürzpaprika eingewogen, nachher mit ungefähr 3 ml 57%igem Alkohol angefeuchtet und zweimal mit je 30 ml Äther geschüttelt. Das Schütteln mit Äther dauert in beiden Fällen 10 Minuten lang, nachher — nach einem Absetzen von einigen Minuten — wird die Ätherschicht (die von den Paprikafarbstoffen lebhaft rot gefärbt ist) durch ein aschefreies Filterpapier filtriert. Das Filterpapier wird mit wenig Äther nachgewaschen. Die Ätherextrakte vereinigt man in einem 100 ml Fraktionierkolben. Aus dem Kolben wird der Äther in einem Wasserbade bei 45—50° so lange abdestilliert, bis nur noch der von den Paprikafarbstoffen rotgefärbte ölige Teil zurückbleibt. Dieser Extrakt enthält auch das Capsaicin. Der Rückstand wird viermal nacheinander mit je 5 ml 57%igem Alkohol in einen Scheidetrichter gewaschen. Den an der Wand des Kolbens anhaftenden Farbstoff nimmt man mit 30 ml Extraktionsbenzin auf und bringt ihn ebenfalls in den Scheidetrichter. Das Alkohol-Benzingemisch wird 5 Minuten lang geschüttelt, danach 1—2 g festes Natriumchlorid zugesetzt. Nach 10 Minuten langem Stehen trennt sich das Gemisch scharf in zwei Schichten. Die untere alkoholische, capsaicinenthaltende Schicht filtriert man durch ein aschefreies Filterpapier in eine Porzellanschale. Die Benzinschicht wird noch einmal mit 10 ml 57%igem Alkohol ausgeschüttelt und nach der Trennung die untere Schicht in dieselbe Porzellanschale filtriert.

Die vereinigte, gelblich gefärbte alkoholische Lösung wird nach Zugabe von 5 ml 0,1n Natronlauge auf einem Wasserbade von 85—90° vom Alkohol befreit, und nach Abkühlen wieder in einen Scheidetrichter gebracht. Man wäscht die Porzellanschale mit einigen ml destilliertem Wasser nach und schüttelt die auf diese Weise erhaltene alkalische Capsaicinlösung mit 30 ml Äther aus, wodurch das Capsaicin aus der alkalischen Wasserschicht in die Ätherschicht übergeführt wird. Nach der Trennung der beiden Schichten wird der untere wässrige Teil abgelassen und der obere ätherische Teil durch wasserfreies Natriumsulfat in eine Porzellanschale filtriert. Die alkalische Wasserschicht wird nochmals mit 20 ml Äther ausgeschüttelt und der auf diese Weise erhaltene ätherische Teil in dieselbe Porzellanschale filtriert. Die vereinigte, mehr oder weniger gelblich gefärbte ätherische Lösung wird in einer *Porzellanschale* — sehr vorsichtig — auf einem Wasserbade von 45—50° *beinahe* zur Trockne eingedampft und der Rückstand dreimal mit je 5 ml 57%igem, kochsalzenthaltendem

Alkohol aufgenommen und in ein mit Teilung und eingeschlifftem Stopfen versehenes Reagensglas gebracht.

Die gewöhnlich leicht trübe capsaicinhaltige Lösung wird vor der Messung durch ein hartes Filterpapier kristallklar filtriert. Aus dieser Stammlösung verwendet man, dem zu erwartenden Capsaicin Gehalt gemäss, 1—7 ml.

Um die Farbenreaktion zustande zu bringen, giesst man die Reagenzien in folgender Reihe und Menge zusammen: 0,5 ml Sulfanilsäurelösung, 0,5 ml Natriumnitritlösung, 57%iger, Kochsalzhaltiger Alkohol um die zu untersuchende Lösung auf 7 ml zu ergänzen, 1—7 ml der zu untersuchenden Lösung. Das Reaktionsgemisch schüttelt man gründlich durch und setzt 4 ml 0,1*n* Natronlauge und 8 ml 96%igen Alkohol zu. Die Lösung wird nochmals durchgeschüttelt und nach 5—10 Minuten in einem Pulfrich Photometer gemessen. Als Vergleichslösung dient eine Lösung, die alle Reagenzien mit Ausnahme der Nitritlösung in entsprechender Menge enthält. Die Nitritlösung wird mit destilliertem Wasser ersetzt.

Der Capsaicin Gehalt wird aus dem gemessenen Extinktionswert nach folgender Formel berechnet:

$$K = 3 \frac{k}{g \cdot c \cdot m}$$

wo K = Capsaicin Gehalt des untersuchten Stoffes (mg/100 g),
 k = Capsaicin Gehalt des untersuchten Extraktes (γ) entnommen aus der Eichkurve, dem gemessenen Extinktionswert entsprechend,
 g = die zur Bestimmung eingewogene Menge des untersuchten Stoffes (g),
 c = Menge des untersuchten Extraktes (ml),
 m = Schichtdicke der angewendeten Küvette (cm).

Mit der ausgearbeiteten Methode wurde der Capsaicin Gehalt von Paprikamahlprodukten von verschiedener Qualität und von Capsaicin-Präparaten bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt. Aus den Ergebnissen der wiederholten Untersuchungen derselben Erzeugnisse ist auch die Fehlergrenze der Methode bestimmbar. Wie bereits erwähnt, ist sie immer geringer als $\pm 10\%$.

In der Tabelle sind auch die mit der Ammoniummetavanadat- bzw. Phosphormolybdänsäure-Reaktion erhaltenen Werte angegeben. Die erstgenannte Reaktion wurde nach den nicht veröffentlichten Vorschriften von GÁL [4] ausgeführt, wobei die Änderung von BENEDEK [1] angewendet wurde, nach welcher die Intensität der entstandenen Farbe statt eine Vergleichslösung zu gebrauchen, photometrisch messbar ist. Im zweiten Falle haben wir die Vorschriften von HIPPENMEIER [5] berücksichtigt. Zur Extraktion und Isolierung des Capsaicins haben wir in beiden Fällen das von den betreffenden Verfassern empfohlene Verfahren angewendet.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die beiden bisher gekannten und empfohlenen Reaktionen zur genauen quantitativen Bestimmung des Capsaicins im Grunde genommen nicht brauchbar sind.

Tabelle I
Capsaicingehalt in Erzeugnissen

Erzeugnis	Capsaicingehalt mg/100 g		
	Sulfanilsäure (1)	Ammoniummetavanadat (2)	Phosphormolybdänsäure (3)
Methode			
1. Delikatessen-Paprika	0	2,5	—
	0	3,1	—
2. Edelsüßer Paprika	8,0	5,0	—
	8,0	5,6	—
3. Halbsüßer Paprika	18,0	9,4	—
	18,0	8,7	—
	18,7	18,7	—
4. Szegeder scharfer Paprika	18,7	21,7	—
	18,7	—	—
	18,7	—	—
	18,7	—	—
5. Szegeder halbsüßer Paprika	20,2	13,7	—
	21,0	9,4	—
	21,0	—	—
	21,6	—	—
	21,6	—	—
6. Szegeder Rosenpaprika I.	20,0	—	—
	20,0	—	—
	20,5	—	—
	20,5	—	—
	21,7	—	—
	21,7	—	—
7. Szegeder Rosepaprika II.	22,3	13,6	54,0
	22,5	16,9	68,0
	22,6	—	—
	22,8	—	—
	23,1	—	—
	23,2	—	—
8. Mahlprodukt der Paprikawandplazenten	211,0	150,0	567,5
	225,0	150,0	567,5
	225,0	—	—
	225,0	—	—
9. Oleoresin Capsicum B.	2240,0	—	1650,0
	2340,0	—	1600,0
10. Oleoresin Capsicum K.	1120,0	—	812,0
	1200,0	—	786,0
	—	—	773,0

(1) Nach unseren Vorschriften

(2) Nach den Vorschriften von BENEDEK und GÁL

(3) Nach den Vorschriften von HIPPENMEIER

Die Methode von BENEDEK und GÁL ergibt im allgemeinen kleinere Werte, als die wirklichen, und sie weist auch dann Capsaicin nach, wenn es in Wirklichkeit nicht vorhanden ist. Nach unseren Untersuchungen geht ein Teil des Capsaicins schon während des bei dieser Methode empfohlenen Extraktionsverfahrens in Verlust. Die Reaktion selbst ergibt keine beständige Farbintensität, wodurch das genaue Ablesen des Extinktionswertes erschwert wird und man erhielt schlecht reproduzierbare Resultate. Spezifisch ist die Reaktion auch nicht. Es ist besonders charakteristisch, dass der Capsaicinwert durch den Ascorbinsäuregehalt des zu untersuchenden Stoffes in grossem Masse beeinflusst wird. Das ergibt sich wohl aus der Tabelle III. Dies ist ein besonders grosser Fehler der Methode, da der Ascorbinsäuregehalt des Gewürzpaprika äusserst schwankend ist.

Die Phosphormolybdänsäure-Reaktion — nach der Vorschrift von HIPPENMEIER angewendet — ist nicht empfindlich genug, deshalb ist sie zur Bestimmung des verhältnismässig geringen Capsaicingehaltes der Gewürzpaprika-Erzeugnisse von vornherein ungeeignet. Zwar konnte man bei der Untersuchung der Erzeugnisse von höherem Capsaicingehalt mit ihrem Gebrauch zur Wirklichkeit näher stehende Werte erhalten, doch ist diese Reaktion zur Bestimmung des Capsaicingehaltes deswegen ungeeignet, weil die »molybdänblaue« Farbe — unter ähnlichen Umständen — auf die Wirkung zahlreicher schwachreduzierender Stoffe erscheint. Diese Tatsache verursacht, dass in den Gewürzpaprika-Erzeugnissen viel grössere Werte als die wirklichen erscheinen. Bei dem Verfahren von HIPPENMEIER haben wir den Einfluss der Ascorbinsäure nicht untersucht, obwohl diese Reaktion sich auch mit Ascorbinsäure abspielt. Das bei der Capsaicinbestimmung vorgeschriebene alkalische Vorkochen schliesst aber die Anwesenheit der Ascorbinsäure im weiteren völlig aus.

Um zu beweisen, dass sowohl das Verfahren von BENEDEK und GÁL, als auch das von HIPPENMEIER bei den gemahlenden Paprikaerzeugnissen von der Wirklichkeit abweichende Ergebnisse gibt, und nur das von uns empfohlene Verfahren der Wirklichkeit entsprechende Werte liefert, haben wir Untersuchungen mit bekanntem Capsaicingehalt ausgeführt. Für diesen Zweck wurde ein solches Paprikaerzeugnis gewählt, das überhaupt kein Capsaicin enthielt. (Das Fehlen des Capsaicins wurde auch mit organoleptischer Untersuchung bewiesen.) Zu diesem Erzeugnis wurde das Capsaicin in bekannter Menge zugesetzt. Den Capsaicingehalt der auf diese Weise vorbereiteten Paprikaerzeugnisse haben wir mit allen drei Methoden bestimmt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle II angegeben.

Wie aus Tabelle II ersichtlich, stimmen unsere Resultate mit der in Tabelle I zusammengefassten Beobachtung überein. Es ist also klar, dass der Wirklichkeit entsprechende Capsaicinwerte nur mit dem von uns empfohlenen neuen Verfahren erhalten werden können. Die beiden bisher angewendeten Methoden bestimmen nämlich auch einige störende Stoffe als Capsaicin. Die Menge der

Tabelle II

Gemessener Capsaicingehalt einer Probe von Delikatessen-Paprika
nach der Zugabe bekannter Capsaicinmenge

Der Paprika enthielt ursprünglich kein Capsaicin

	Sulfanilsäure Methode		Ammoniummetavanadat Methode		Phosphormolybdänsäure Methode	
	gefunden	nach der Subtraktion der störenden Stoffe* berechneter	gefunden	nach der Subtraktion der störenden Stoffe* berechneter	gefunden	nach der Subtraktion der störenden Stoffe* berechneter
		Capsaicingehalt mg/100 g				
Ohne Zugabe von Capsaicin	0,0	—	11,0	—	88,0	—
			13,0		92,0	
Nach Zugabe von 20 mg Capsaicin pro 100 g	20,0	20,0	32,5	20,5	92,0	2,0
		19,5	19,5	27,5	15,0	100,0
Nach Zugabe von 50 mg Capsaicin pro 100 g	48,5	48,5	44,0	32,0	135,0	45,0
		49,5	49,5	37,0	25,0	145,0
Nach Zugabe von 150 mg Capsaicin pro 100 g	148,0	148,0	142,0	130,0	219,0	129,0
		150,0	150,0	128,0	116,0	245,0

* Als störenden Stoff betrachten wir den scheinbaren Capsaicingehalt, der mit den einzelnen Methoden in der capsaicinfreien Probe gefunden wurde.

mitbestimmten störenden Stoffe ist bei der Ammoniummetavanadat-Methode kleiner. Teils dieser Umstand, teils aber der grosse Capsaicinverlust, der bei dieser Bestimmungsmethode erfolgt, verursacht, dass die gemessenen Werte gewöhnlich niedriger sind, als die wirklichen. Bei der Phosphormolybdänsäure-Methode ist die Wirkung der störenden Stoffe bei der Untersuchung von Gewürz-paprika sehr stark, anscheinend wird aber während der Bestimmung kein erwähnenswerter Capsaicinverlust beobachtet. Demzufolge gibt diese Methode bei dem Gewürz-paprika im allgemeinen wesentlich höhere Werte, als die wirklichen. Wäre die Menge der störenden Stoffe bekannt und berechenbar, so könnte man mit dieser Methode bei einer höheren Konzentration als 50 mg/100 g richtige Ergebnisse erhalten. Zur Untersuchung jener Stoffe, die das Capsaicin in niedrigerer Konzentration erhalten, ist aber diese Methode — wegen ihrer verhältnismässig hohen Unempfindlichkeit — sogar mit dieser Voraussetzung nicht anwendbar. Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass unsere Methode nur das Capsaicin bestimmt, und eben deshalb der Wirklichkeit entsprechende Resultate gibt.

Um zu entscheiden, ob unsere Untersuchungsmethode spezifisch für das Capsaicin sei, wurden noch folgende Untersuchungen durchgeführt: Zu einer Paprikaprobe mit bekanntem Capsaicin Gehalt wurde eine abgewogene Capsaicinmenge zugesetzt. Der berechnete Capsaicin Gehalt der Probe war 35,7 mg/100 g. In drei Parallelversuchen wurde in der Probe 35,2, 35,0 und 35,5 mg/100 g Capsaicin gefunden. Aus diesen Ergebnissen stellt sich heraus, dass das Capsaicin durch unsere Methode vollkommen und ohne jeden Verlust extrahierbar und in seiner ganzen Menge bestimmbar ist.

Der Einfluss des Ascorbinsäuregehaltes des zu untersuchenden Stoffes wurde in der Weise untersucht, dass zu dem Paprikaprodukt mit bekanntem Capsaicin Gehalt Ascorbinsäure in verschiedener Menge zugesetzt und sodann der Capsaicin Gehalt bestimmt wurde. Aus Tabelle III ist ersichtlich, dass die Menge der Ascorbinsäure die Capsaicinbestimmung überhaupt nicht beeinflusst.

Tabelle III

Einfluss des Ascorbinsäuregehaltes bei der Capsaicinbestimmung

	Gefundener Capsaicin- gehalt mg/100 g	
	Sulfanilsäure	Ammonium- metavanadat
	Methode	
Rosenpaprika	22,3	13,3
	23,2	16,9
Nach Zugabe von 200 mg Ascorbinsäure pro 100 g	22,8	53,7
	23,1	56,2
Nach Zugabe von 400 mg Ascorbinsäure pro 100 g	22,5	95,0
	22,6	95,0

Schliesslich wurde auch das Verhalten einiger Stoffe, die zwar in den Capsaicinerzeugnissen bzw. in gemahlenem Paprika gewöhnlich nicht vorhanden sind, doch wegen ihrer Strukturähnlichkeit unter Umständen ähnliche Reaktion, wie das Capsaicin, geben können und deshalb sie die spezifische Eigenart der Reaktion stören könnten, gegen die Diazobenzolsulfonsäure-Reaktion untersucht. Zu diesem Zwecke wurden die alkoholischen Lösungen von Phenol, Thymol, Hydrochinon, Tannin und Vanillin in bekannter Konzentration (200 γ /ml) und in bekannter Menge mit einer Diazobenzolsulfonsäure-Lösung versetzt, und im übrigen auf ähnliche Weise, wie bei der Capsaicinbestimmung verfahren, um die Möglichkeit der Bildung einer Färbung zu beobachten. Von den untersuchten Stoffen gaben das Vanillin, Tannin und Hydrochinon über-

haupt keine Färbung. Das Phenol gab eine deutlich gelbe, das Thymol eine deutlich orangegelbe Färbung, welche Farben aber von der mit dem Capsaicin erhältlichen weichselroten Farbe gänzlich abweichend sind. Resorzin wurde unter die zu untersuchenden Stoffe nicht aufgenommen, da dieses — wie bekannt — auch allein mit der Lauge eine kräftige braune Färbung gibt.

Auf Grund unserer Untersuchungen können wir feststellen, dass das Capsaicin und die Diazobenzolsulfonsäure sich unter den beschriebenen Verhältnissen miteinander verknüpfen. Die auf diese Weise entstandene Verbindung gibt im alkalisch-alkoholischen Medium eine spezifische und äusserst empfindliche Färbung, die mit der Menge des reagierenden Capsaicins proportional ist. Auf Grund dieser Reaktion, ferner mit Hilfe des empfohlenen Extraktionsverfahrens ist der Capsaicin Gehalt verschiedener Stoffe zuverlässig und mit entsprechender Genauigkeit bestimmbar.

In der Durchführung unserer Untersuchungen war uns Frau M. SIMÉK behilflich, wofür wir ihr aufrichtig danken. Ebenfalls danken wir dem Kollegen I. GÁL, der uns seine eigene Methode zur Verfügung gestellt und deren Durchführung persönlich vorgestellt hat.

ZUSAMMENFASSUNG

Die zur Bestimmung des Capsaicin Gehaltes gebräuchlichen Methoden sind aus dem Gesichtspunkte der Genauigkeit und Zuverlässigkeit nicht befriedigend. Aus diesem Grund wurde zu diesem Zwecke ein neues Untersuchungsverfahren ausgearbeitet. Der neuen Methode liegt jene Beobachtung zu Grunde, dass sich die Diazobenzolsulfonsäure und das Capsaicin miteinander verknüpfen, und im alkalisch-alkoholischen Medium unter genau vorgeschriebenen Bedingungen eine spezifische Färbung geben. Die Farbintensität ist mit der Menge des in der Reaktion teilnehmenden Capsaicins proportional.

Es wurde mit zahlreichen Kontrollversuchen bewiesen, dass die neue Methode in Erzeugnissen mit zum mindesten 5 mg/100 g Capsaicin Gehalt (wenn die Feuchtigkeit 20% nicht übertrifft) zuverlässige und mit wenigstens $\pm 10\%$ Genauigkeit reproduzierbare Resultate liefert.

LITERATUR

1. L. BENEDEK: *Élelmezési Ipar* **7**, 123 (1953).
2. K. FODOR: *Kísérletügyi Közlemények* **25**, 212 (1922).
3. K. FODOR: *Z. Unters. Lebensmittel* **61**, 94 (1931).
4. I. GÁL: Eine einfache Methode zur Bestimmung des Wirkstoffes im Paprika (Manuskript) 1952.
5. F. HIPPENMEIER: Zur Gehaltbestimmung von capsaicinhaltigen Arzneidrogen und Arzneidrogen-Präparaten. — Promotionsarbeit. Zürich 1949.
6. H. NORTH: *Anal. Chem.* **21**, 934 (1949).

DETERMINATION OF CAPSAICIN CONTENT

P. Spanyol, E. Kevei and M. Kiszal

(Institute of Research in Canning, Meat Packing and Refrigeration, Budapest)

Received September 13, 1955

Summary

The methods used so far for the determination of capsaicin content do not give results of satisfactory accuracy and reliability. In order to approach this problem the authors developed a new method, the principle of which is based on the observation that, under strictly prescribed

conditions in alkaline-ethanolic medium, diazo-sulphanilic acid and capsaicin undergo a specific colour reaction. The intensity of the colour is proportional to the amount of capsaicin partaking in the reaction.

Several controlling measurements were carried out to determine the reproducibility of the new method which gives results of an accuracy of $\pm 10\%$, provided the capsaicin content is not below 5 mg/100 g, and moisture content not above 20%.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАПСАИЦИНА

П. Шпаньяр, Е. Эвеи и М. Кисель

(Исследовательский институт консервной, мясной и холодильной промышленности, г. Будапешт)

Поступило 13. сентября 1955 г.

Резюме

Методы, применявшиеся до сих пор для определения содержания капсаицина, являются недостаточно точными и мало воспроизводимыми. Ввиду этого возникла необходимость разработать новый метод.

Основой метода служил факт, что диазотированная сульфаниловая кислота и капсаицин взаимно связываются, и в щелочно-спиртовой среде, при точно определенных условиях, образуется специфичная окраска, интенсивность которой зависит от количества капсаицина в растворе.

Многочисленные контрольные опыты подтвердили, что новый способ дает верные и воспроизводимые результаты с точностью $\pm 10\%$ -ов, если в исследуемом материале содержание капсаицина не меньше 5 мг/100 г (и влажность не выше 20%-ов).

Pál SPANYÁR, Budapest, II., Herman Ottó út 15.

DER ERNÄHRUNGSWERT DER UNGARISCHEN KARTOFFELN

K. LINDNER, S. JASCHIK, I. KORPÁCZY, R. POLNER und P. VÁRDI

(Staatliches Institut für Ernährungs- und Verpflegungswissenschaft, Budapest)

Eingegangen am 14. September 1955*

Die von verschiedenen Autoren mit unterschiedlichen Methoden festgestellten »biologischen« Werte bedeuten auch in bezug auf die Kartoffel verschiedene, ja manchmal auch widersprechende Resultate. So fanden HAUSSER und MARIK den biologischen Wert der Kartoffeleiweisse erheblich höher als den des Eies und Rindfleisches, nämlich 82 [10, 22]; als sehr gut bezeichnen diesen Wert SÓS und DABIS, die das Kartoffeleiweiss ein vollkommenes Protein nennen. Nach der Methode von OSER [25] berechnet, fanden sie den E. A. A.- (essential amino acid) Index 98,3; THOMAS selbst stellte den biologischen Wert mit 82 [35], WAGNER [37] den THOMASSCHEN biologischen Wert mit 71, FEKETE, KORPÁCZY und VÁRDI die N-Ausnutzung der gekochten Kartoffel als 80%ig fest [6], während MITCHELL den biologischen Wert mit 72 und endlich ALBANESE den physiologischen Nutzwert der Kartoffel nach dem des Eies, der Milch, des Fleisches und Caseins mit 60 ermittelten. Die verschiedenartigen biologischen Wertangaben führten uns zu der Überzeugung, dass bei der Kartoffel die richtige Bewertung durch Vergleich der Werte verschiedener Untersuchungsmethoden mit einem bekannten Eiweisswert vorgenommen werden kann.

Bezüglich der Eiweissfraktionen in der Kartoffel besteht noch keine einheitliche Auffassung. Soviel ist jedoch sicher, dass das früher für einheitlich gehaltene Kartoffeleiweiss, das globulinartige Tuberin, kein einheitliches Protein darstellt, sondern — wie GROOT und Mitarbeiter [8] feststellten — zumindest aus Globulin und Albumin besteht. Nach den papierelektrophoretischen Untersuchungen von SCHWARZE [28] setzt es sich sogar aus mindestens 5, sich in ihren physikalischen Eigenschaften voneinander unterscheidenden Fraktionen zusammen.

Neben dem Eiweiss erscheint auch die Rolle der anderen stickstoffhaltigen Substanzen als sehr wichtig, da der Eiweissstickstoff in der Kartoffel höchstens 50% des Gesamtstickstoffs ausmacht [4], jedoch seine Wirkung, wenn es bei Wachstumsuntersuchungen mit dem Eiweiss zusammen verfüttert wird, die Wirkung des reinen Kartoffeleiweisses erreicht [29]. Demgegenüber sind aber

* Vorgelegt von Z. Csűrös am 23. März 1956.

auch die Angaben von Interesse, aus denen hervorgeht, dass das Wachstum durch die nichteiweissartigen Stickstoffsubstanzen der Kartoffel an und für sich nicht gefördert wird [9]. Das Kartoffeleiweiss wird zwar nicht von den nichteiweissartigen Stickstoffsubstanzen getrennt verbraucht, doch dürfte zur Beurteilung des Nährwertes auch die Klärung dieser Frage von Wichtigkeit sein. Auch der Gedanke an eine Verwertung des bei der Kartoffelstärkefabrikation entstehenden, heute noch unausgenutzten Waschwassers rückt diese Frage in den Vordergrund.

Unter den nichteiweissartigen Stickstoffsubstanzen müssen vom ernährungsphysiologischen Gesichtspunkt die freien Aminosäuren hervorgehoben werden, deren Stickstoffmenge die Hälfte der Eiweissstickstoffmenge erreicht [4]. Während PAYNE und Mitarbeiter [26] nur 12 Aminosäuren festzustellen vermochten, konnten DENT, STEPKA und STEWARD 19 Aminosäuren und ausserdem noch mehrere Amine nachweisen [5].

Aber nicht nur die Frage der freien Aminosäuren, sondern auch die Kenntnis der Aminosäuren des Kartoffelproteins selbst kann nicht als abgeschlossen bzw. geklärt angesehen werden. Darauf weist die Aufforderung von PROKOSEW [27], wonach »es die Fortschritte der Aminosäurechemie und der Bestimmungsmethoden im Laufe der letzten 30 Jahre erforderlich machen, dass wir die Aminosäure-Zusammensetzung des Kartoffelproteins erneut nachprüfen«.

Die Veredelung der ungarischen Kartoffel erwies sich als Folge des zweiten Weltkrieges als dringende Notwendigkeit. Gleichzeitig ergab sich dadurch die Möglichkeit, an den wichtigeren älteren, bewährten und neuen Speisekartoffelarten ernährungsphysiologische Untersuchungen vorzunehmen. Dies erwies sich auch deshalb als nötig, weil zwar die neuesten Untersuchungen von PROKOSEW und MATTISON [27], sowie SLACK [29] durch Fixierung von Arten ausgeführt wurden, artvergleichende Untersuchungen über die Aminosäure-Zusammensetzung des Proteins jedoch nicht vorlagen.

Es war nicht unsere Absicht, die Untersuchung der stickstoffhaltigen Substanzen isoliert vorzunehmen, so dass wir neben der Untersuchung der anderen chemischen und physikalischen Angaben, ferner des Geschmacks und der küchentechnischen Eigenschaften auch auf die Untersuchung des vom Gesichtspunkt der Volksernährung sehr wichtigen Vitamin C-Gehalts in den verschiedenen Entwicklungs- und Lagerungsstadien der Kartoffelsorten Wert legten. Unsere Untersuchungen wurden demnach auf Grund obiger Überlegungen in chemischer und biologischer Richtung auf breiter Basis in Angriff genommen.

Bei der Auswahl des *Untersuchungsmaterials* und später in der Versorgung mit artgleichem Material leistete uns die Versuchswirtschaft in Kiszvárdá grosse Hilfe.

Auch die im Laufe der Veredelung auftretenden tiefgreifenden Veränderungen wollten wir in gewisser Weise klären, insbesondere im Zusammenhang

mit dem Eiweiss, weshalb wir zur Untersuchung auch Muster der wilden Kartoffeln *Solanum parodii*, *S. borgherii* und *S. subtilius* herangezogen haben.

Untersuchungsmethoden

a) Chemische und physikalische Methoden

Die sechs Sorten wurden viermal untersucht, d. h. zuerst als neue Kartoffeln im Juli 1953, im Herbst (Ende Oktober) beim Roden, sodann im Zustand der im Herbst gerodeten, im Sommer gesteckten Kartoffel und schliesslich nach mehrmonatiger Lagerung in Mieten im April 1954.

In allen vier Stadien wurden die folgenden Werte festgestellt: *Durchschnittsgewicht*, *Trockensubstanz* (durch Trocknung bei 105° bis zum Konstantgewicht), *Asche* (durch Veraschung im Ofen bei 500°), *Alkalität der Asche* (dieser Wert wird durch die auf 1 g Asche verbrauchte ml N-Lauge ausgedrückt) [12], *pH* (mit elektrischem pH-Messer), *Säuregrad* (Säuregrad = für 100 g Kartoffel verbrauchte Normal-Lauge in ml).

Der Gehalt an *Vitamin C* wurde nach der Methode von TILLMANS bestimmt, und die gewonnenen Resultate nach dem Verfahren von SPANYÁR [30] nachgeprüft.

Der *Gesamtstickstoff* der ganzen Kartoffel (mit Schale) wurde nach KJELDAHL festgestellt. Den *nichteiweissartigen Stickstoff* bestimmten wir folgendermassen: 5 g vollständiges Kartoffelgeriebseil (zum Reiben wurde eine Glasreibe benutzt) wurden mit Glaspulver im Mörser fein zerrieben, sodann mit 10 ml 10%iger Trichloressigsäurelösung eine Zeitlang weiter gerieben und nach einstündigem Stehen mit wenig 5%iger Trichloressigsäurelösung in ein Zentrifugenrohr gewaschen. Nach Zentrifugieren wurde der reine Saft in einen Kjeldahl-Kolben filtriert. Der Rückstand wurde mit 5%iger Trichloressigsäurelösung zweimal gewaschen und zentrifugiert. Die filtrierten Waschflüssigkeiten vereinigten wir mit der ersteren. In den vereinigten Flüssigkeiten bestimmten wir den Stickstoff nach KJELDAHL. Durch Subtrahieren des so gewonnenen Wertes vom Gesamtstickstoff erhielten wir den *reinen Eiweissstickstoff-Wert*.

In den im Frühjahr gesteckten, im Herbst gerodeten Kartoffelsorten stellten wir auch den *Stickstoff der freien Aminosäuren* durch Formol-Titrierung fest. Ebenso bestimmten wir die *Trockensubstanz*, den *Gesamtstickstoff* und *Eiweissstickstoff* des Kartoffelsaftes. Den Kartoffelsaft gewannen wir in der Weise, dass wir das Kartoffelgeriebseil in grossen Zentrifugenröhren zentrifugierten und die überstehende Flüssigkeit durch Papier filtrierten. Aus 10 g filtriertem Kartoffelsaft stellten wir die Trockensubstanz und ebenfalls aus 10 g den Gesamtstickstoff fest. Aus zweimal 10 g Saft wurde mit 10 ml 10%iger Trichloressigsäurelösung das Eiweiss abgeschieden und nach zweimaligem Waschen mit 5%iger Trichloressigsäurelösung und Zentrifugieren in einem Teil der Eiweissstickstoff bestimmt und das Protein des zweiten Teils hydrolysiert. Die *Hydrolyse des reinen Proteins* wurde nach der Methode von SZÁRA [34] in einem aus Jenaer Glas hergestellten zugeschmolzenen Rohr vorgenommen. Das Glasrohr wurde 24 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach der Abkühlung wurde der Inhalt in eine Schale filtriert und im Vakuum abgedampft. Der Rückstand wurde zweimal in wenig destilliertes Wasser aufgenommen und zur Trockne eingedampft. Der salzsäurefreie Trockenrückstand wurde nunmehr in 3 ml destilliertem Wasser gelöst. Aus 1 ml dieser Lösung bestimmten wir den Stickstoff mit Mikro-Kjeldahl, während die verbliebenen 2 ml erneut zur Trockne eingedampft wurden. Dieser Trockenrückstand wurde in so viel 10%igem Isopropanol gelöst, dass der Stickstoffgehalt der Lösung 1% war.

Die beschriebenen Stickstoffbestimmungen ermöglichten schon eine ungefähre Klassifizierung der stickstoffhaltigen Verbindungen der Kartoffel. Der reine Eiweiss- und der reine Aminosäurestickstoff konnten festgestellt werden. Wird die Summe dieser beiden vom Gesamtstickstoff abgezogen, so ergibt sich der Wert des Reststickstoffs, dessen Hauptmasse aus zwei Amidin, Asparagin bzw. Glutamin besteht. Der übrige Stickstoff entfällt auf in geringerer Menge vorkommende Amide und Purine.

Auch das in der Kartoffel anwesende und mit Trichloressigsäure fällbare Protein ist nicht einheitlich, sondern besteht aus mehreren Fraktionen. Die Feststellung von SCHWARZE, dass aus dem Kartoffeleiweiss elektrophoretisch 5 Fraktionen getrennt werden können, vermochten auch wir bei unseren Elektrophorese-Versuchen zu reproduzieren, wenngleich die fünfte Fraktion bei der Elektrophorese des Saftes der ungarischen Kartoffelsorten nur sehr verwaschen erschien. Im Übrigen gelang es uns, durch fraktionierte Auslösung, Aussalzung und Dialyse die 5 *Eiweissfraktionen* aus den Kartoffeln nach folgendem Verfahren herzustellen:

Die Kartoffel wurde durch Zugabe von 1 Gewichts% pulverisiertem Natriumwasserstoffsulfid in der angegebenen Weise zerrieben und der Saft abzentrifugiert. Der Rückstand wurde viermal mit 2%iger Kochsalzlösung im Porzellanmörser zerrieben und das Gemisch abzentrifugiert. In den vereinigten Flüssigkeiten wurde Ammoniumsulfat-Substanz bis zur halben Sättigung gelöst und so das Tuberin ausgesalzt. Das Tuberin wurde durch Zentrifugieren von der Albuminlösung getrennt und unter einer Toluolschutzschicht in einem Zellophansäckchen in fließendem Wasser eine Woche lang und sodann gegen mehrfach gewechseltes destilliertes Wasser zwei Tage lang dialysiert, schliesslich im Wasserbad eingedickt und im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die vom Tuberin abzentrifugierte Ammoniumsulfat-Albuminlösung wurde auf ähnliche Weise und ebenso lange im Zellophansäckchen durch Dialyse gereinigt, dann eingedampft, das Albumin getrocknet und gemessen.

Nach Auslösung des Tuberins und Albumins wurde der Rückstand viermal mit 10%iger Kochsalzlösung wie schon angegeben ausgelöst und zentrifugiert, wonach wir durch Vereinigung und Dialyse der gewonnenen Flüssigkeiten die schwerlösliche Globulinfraction erhielten.

Hiernach extrahierten wir den Kartoffelrückstand viermal mit 70 vol%igem Alkohol und gelangten durch Dialyse der Lösung zu der prolaminartigen Eiweissfraktion.

Wird der Kartoffelrückstand viermal mit in 60 vol. %igem Alkohol gelöster 0,2%iger Natriumhydroxydlösung extrahiert, so gewinnen wir durch Dialyse der Lösung die Glutelin-Fraktion.

Die in verschiedenen Eiweisslösungsmitteln unlöslichen Gerüstproteine sind im Rückstand in sehr geringer Menge anwesend.

Die Trennung der freien Aminosäuren wurde nach der Methode von JOSLYN und STEPKA [14] vorgenommen.

Zur Bestimmung der Aminosäuren wandten wir die *papierchromatographische Methode* an. Die einzelnen Methoden suchten wir so zu modifizieren, dass sie wirklichkeitstreuere Werte ergeben.

Sowohl aus dem Hydrolysat als auch aus der Lösung der freien Aminosäuren stellten wir zu Orientierungszwecken auf Schleicher & Schüll-Papier Nr. 2043/b 42×42 cm zuerst ein zweidimensionales Chromatogramm nach der Methode von LEVY und CHUNG [18] her. Mit Ausnahme des Tryptophans, das bei der sauren Hydrolyse zugrunde ging, waren die anderen Aminosäuren sehr gut feststellbar. Für dieses Chromatogramm übertrugen wir gewöhnlich 400 Mikrogramm ursprünglichem Eiweiss entsprechendes Hydrolysat auf das Papier. Auf einem anderen Papier stellten wir auch aus ebensoviel Caseinhydrolysat ein zweidimensionales Chromatogramm her. Bei Betrachtung der beiden Chromatogramme konnte schon ungefähr festgestellt werden, welche Aminosäure im Verhältnis zum Casein im Kartoffelhydrolysat in grösserer oder geringerer Menge vorhanden war.

Die zweidimensionalen Chromatogramme weisen jedoch den allgemeinen Nachteil auf, dass man auf ihnen eine Vergleichssubstanz nicht mit der zu untersuchenden Substanz gemeinsam wandern lassen kann. Wir stellten daher eindimensionale, abwärtswandernde Chromatogramme nach MCFARREN [20] her, auf denen wir neben den Kartoffelhydrolysaten auch das Caseinhydrolysat oder die von uns bereitete Aminosäurelösung von bekannter Zusammensetzung auf dem gleichen Papier parallel entwickeln konnten. Diese Chromatogramme waren auch zur quantitativen Auswertung geeignet.

Obwohl die Chromatographie zur quantitativen Bestimmung der Aminosäuren schon von zahlreichen Autoren angewandt worden war, bedurfte es doch eines ausgiebigen Studiums zur Ausarbeitung eines chromatographischen Verfahrens, das zu annehmbaren Resultaten führte. Hierbei stellten wir folgendes fest:

1. Einzelne Aminosäuren verlieren im Laufe der Chromatographie, während des Wanderns, mehr oder weniger von ihrer Quantität. Dieser Verlust kann bei einzelnen Aminosäuren sogar beträchtlich sein.
2. Die Verluste werden geringer und sind in einzelnen Fällen kaum messbar, wenn mehrere Aminosäuren gemeinsam wandern.
3. Das Chromatogramm lässt sich nur dann zur quantitativen Auswertung benutzen, wenn auf dem gleichen Papier, d. h. neben dem in Frage stehenden

Hydrolysat auch ein Eiweißhydrolysat von bekannter Zusammensetzung wandert, das in seiner Zusammensetzung der untersuchten Substanz nahesteht.

FISCHER und DÖRFEL [7] stellten ungefähr dasselbe fest.

Als Grundlage der *quantitativen Aminosäurebestimmung* dienen — mit Ausnahme von Cystin, Tryptophan und Histidin — die mit den beschriebenen Hydrolysaten hergestellten gepufferten Papierchromatogramme nach McFARREN. Die Cystinbestimmung wurde nach Öffnung des zugeschmolzenen Hydrolysat-Röhrchens polarographisch nach BRDIČKA [3] vorgenommen. Bei dieser Bestimmung benutzten wir zu Vergleichszwecken ausser der Aminosäure-Stammlösung auch reines Caseinhydrolysat. Zur Feststellung der auf dem Papierchromatogramm

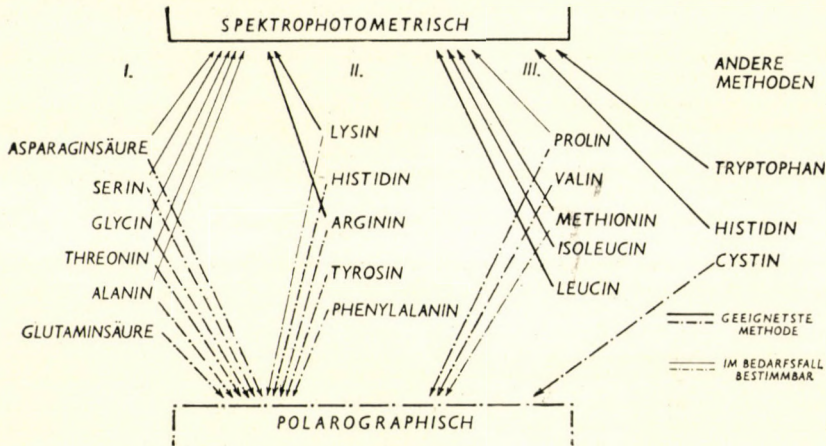


Abb. 1

getrennten Aminosäuren benutzten wir die systematische Bestimmungsmethode von LINDNER [19], wobei wir teils das für Kupferaminosäure-Komplexe geeignete polarographische Verfahren von MARTIN und MITTELMANN [23], teils das für das Kupfersalz der Aminosäure-Ninhydrin-Verbindung angewandte spektrophotometrische Verfahren von BODE und Mitarbeitern [2] zur Anwendung brachten.

Die unter der analytischen Quarzlampe mit weichem Graphitstift bezeichneten Aminosäureflecke wurden im folgenden Arbeitsgang quantitativ bestimmt (Abb. 1).

Tryptophan-Bestimmung. Hierfür wurde farbloser Kartoffelsaft verwendet. Die kolorimetrische Methode von SPIES und CHAMBERS [32] ist sehr vorteilhaft und erfordert auch nicht die Hydrolyse des Proteins. Unsere Modifikation bestand darin, dass wir das Paradimethylaminobenzaldehyd-Reagens in 2*N* Schwefelsäure-Lösung benutzten, da wir feststellen konnten, dass die Lösung sehr stabil ist.

Neben den Bestimmungen aus den Chromatogrammen bestimmten wir, teils um den Fehler des bei der Hydrolyse entstehenden Aminosäureverlustes zu beseitigen, teils als Kontrolle des chromatographischen Verfahrens, einzelne Aminosäuren auch nach besonderen chemischen Verfahren. Den Gehalt an freiem *Methionin* bestimmten wir mit der kolorimetrischen Methode, den gebundenen *Methionin*-Gehalt mit der jodometrischen Methode nach SULLIVAN—Mc-CARTHY [33] bzw. ALBANESE und Mitarbeitern [1] unter Berücksichtigung der Modifikation von KOPÁČZY [15].

Der Gehalt an *Histidin* wurde auch aus 0,5 ml farblosem Saft bestimmt. Aus der mit Trichloressigsäure gefällten und zentrifugierten Lösung bestimmten wir das freie *Histidin*, aus dem Hydrolysat des Proteinteils das gebundene *Histidin*; die Summe der beiden Werte ergibt das gesamte *Histidin*. Das *Histidin* wurde zur Bestimmung nach der Methode von LANG [17] in Form des Quecksilbersalzes gefällt und der *Histidingehalt* des in Natriumcyanid-Lösung gelösten Quecksilbersalzes nach MACPHERSON [21] kolorimetrisch bestimmt.

Arginin lässt sich aus den Chromatogrammen sehr gut bestimmen. Auf Ersuchen von Pflanzenveredlungs-Fachleuten arbeiteten wir jedoch eine Modifikation der SAKAGUCHI-Reaktion

aus, nach der der *Arginingehalt* der Kartoffelknolle *an Ort und Stelle* schätzungsweise und im Laboratorium genau bestimmt werden kann [16].

b) Biologische Methoden

Die *Wachstumsuntersuchungen* wurden mit Ella-Kartoffeln begonnen, die mit der Schale gekocht und dann geschält wurden, so dass wir nicht isoliertes Kartoffeleiweiss, sondern sämtliche stickstoffhaltigen Substanzen der Kartoffel angaben.

Auf diese Weise konnte auch die Rolle der nicht eiweissartigen Stickstoffsubstanzen der Kartoffel grösstenteils erhellt werden, da wir die Aminosäure-Zusammensetzung des Proteins, die der des Caseins nahesteht, kannten. Der Gesamtstickstoffgehalt der Ella-Kartoffel betrug 0,35%. Dieser Wert wurde völlig als rohes Eiweiss berechnet, obwohl nur etwa 50% echtes Eiweiss anwesend waren.

Die Kontroll-Tiergruppe verbrauchte ebensoviel N, aber dies nur in Form von Caseineiweiss, d. h. ihr Eiweissverbrauch machte fast das Doppelte der Versuchsgruppe aus.

Diät

Experimentelle Gruppe	Kontrollgruppe
90 g Kartoffeln	2,9 g Casein
4 g Öl	9 g (Rohr-) Zucker
2 g Salzgemisch	9 g Stärke
2 g Vitamingemisch	4 g Öl
2 g Fasern	2 g Vitamingemisch
3 g getrocknete Hefe	2 g Salzgemisch
2,5 mg Tokopherol, wöchentlich 2 Tropfen Lebertran	2 g Fasern
	3 g getrocknete Hefe
	2,5 mg Tokopherol, wöchentlich 2 Tropfen Lebertran

Die *Bestimmung der roten Blutkörperchen* erfolgte nach der Methode von HEGEDÜS [11], die Hämoglobin-Bestimmung nach der Methode von Frau Dr. M. HORÁNYI, die demnächst mitgeteilt wird und im wesentlichen darin besteht, dass mit 1%iger NH_4OH -Lösung Methämoglobin gebildet wird. Die Farbe wird mit dem Pulfrichschem Stufenphotometer festgestellt.

Zur *Retikulozyten-Bestimmung* wurde die Methode von JENEY [13] benutzt.

Die Blutentnahme erfolgte aus der Schwanzvene der Tiere.

Bei der Untersuchung der *Verdaulichkeit und der biologischen Werte* wiederholten wir zunächst die früheren Untersuchungen unseres Instituts mit der gekochten Ella-Kartoffel [5] und stellten dann den Wert des Presssaftes der Ella-Kartoffel fest.

Die Untersuchungen wurden an 10 ausgewachsenen männlichen, aus der Zucht unseres Institutes stammenden weissen Ratten vorgenommen. Die Tiere wurden einzeln im Stoffwechselfähig gehalten und erhielten nach vorangehender zweiwöchiger Gewöhnung 6 Tage lang täglich fünfmal durch die Magensonde 3 ml stickstofffreie Nahrung. Harn und Stuhl der Tiere wurden während der letzten 3 Tage gesammelt. Hiernach gaben wir durch die Sonde die Kartoffelsaft enthaltende Nahrung mit 0,255% N-Gehalt und gingen in der oben beschriebenen Weise vor. Die Zusammensetzung der flüssigen Nahrungen geht aus folgender Tabelle hervor.

Auf den Tabellen I/a, I/b, II/a und II/b sind die Untersuchungsergebnisse der sechs, zu verschiedenen Zeiten geernteten Kartoffelsorten angegeben. Tabelle III/a enthält die analytischen Angaben von drei wilden Kartoffelsorten. Zu Zweck-

ken eines Vergleichs zeigt Tabelle III/b die analytischen Durchschnittswerte der in den einzelnen Perioden gerodeten Kartoffelsorten.

N-frei		Kartoffelhaltig	
Zucker	30,00 g	Zucker	30,00 g
Vitamingemisch*...	0,30 g	Vitamingemisch*..	0,30 g
Sóssches Salzge- misch [31]	1,20 g	NaCl	0,17 g
Öl	7,30 g	CaCl ₂	0,17 g
Wasser	15,00 g	Öl	7,30 g
		Kartoffelsaft	15,00 g

* Zusammensetzung des Vitamingemisches :

B ₁	0,5 mg
B ₂	1,0 mg
B ₆	0,5 mg
PP	2,0 mg
Ca-Pantothenat	5,0 mg
PAB	1,0 mg
Zucker	100,0 g

Der N-Gehalt im Harn und Stuhl wurde gesondert nach KJELDAHL bestimmt.

Die Einzelheiten unserer zur *Untersuchung der Auffüllung der Eiweissdepots* ausgearbeiteten Methode wurden von VÁRDI mitgeteilt [36].

Die Durchschnittswerte der Trockensubstanz unserer Speisekartoffeln weisen in den verschiedenen Ernteperioden nur geringe Abweichungen auf.

Das gleiche gilt auch für den Aschengehalt der Kartoffeln. Hier muss jedoch hervorgehoben werden, dass die Asche der Kartoffeln alkalisch ist; dementsprechend beeinflusst sie bei der Verdauung der Kartoffel im Organismus auch diesen alkalisch. Die durchschnittliche Alkalität der Kartoffeln variiert zwischen 5,94 und 7,30 ml. Durch die Kartoffeln wird also die im allgemeinen säuernde Wirkung der Getreidearten gut kompensiert.

Ein hervorragender Faktor des Nährwertes der Kartoffeln ist ihr Vitamin C-Gehalt.

Aus Abb. 2 ist zu entnehmen, dass der Vitamin C-Gehalt der Frühkartoffeln am höchsten ist, während die Herbstkartoffeln etwa die Hälfte dieses Wertes aufweisen. Während der Lagerung sinkt der Vitamin C-Gehalt weiterhin, beträgt aber auch noch im Mai durchschnittlich 7,0 mg%. Nach statistischen Angaben macht der Kartoffelverbrauch in Ungarn je Kopf jährlich 1 q aus. Wenn wir einen Vitamin C-Durchschnittswert von nur 8,0 mg% annehmen, so gelangt die Bevölkerung pro Kopf und Tag zu je 20 mg Vitamin C. Die Kartoffel ist

Tabelle I/a

*Analytische Angaben über
Pflanzung im Frühjahr. Ernte im Juli (Frühkart.)*

	Gülbaba	Ella	Gold- apfel	502	278	249	Durch- schnitt
Durchschnittsgewicht in g	46	38	101	35	113	44	63
pH	5,85	5,85	6,20	5,90	6,10	6,00	5,98
Säuregrad n/Lauge ml	8,15	6,88	5,70	8,50	5,44	5,25	6,65
Vitamin C mg%	24,1	27,0	33,0	27,8	32,0	23,8	28,0
Trockensubstanz %	21,56	23,80	22,31	22,26	23,89	19,76	22,25
Asche %	0,96	1,08	0,90	0,93	0,94	0,88	0,95
Alkalität von 100 g } Kartoffel n/Säure ml }	7,61	8,05	5,40	7,72	8,05	7,42	7,30
Gesamtstickstoff %	0,340	0,347	0,262	0,392	0,280	0,241	0,312
Protein-Stickstoff %	0,102	0,109	0,105	0,112	0,140	0,073	0,106
Nichtprotein-Stickstoff %	0,238	0,238	0,157	0,280	0,140	0,168	0,216
Aminosäure-Stickstoff %							
Trockensubstanz des Saftes	6,84	7,40	6,61	7,37	6,46	6,45	6,86
Gesamtstickstoff des Saftes	0,360	0,380	0,240	0,410	0,295	0,255	0,323
Protein-Stickstoff des Saftes	0,135	0,180	0,110	0,165	0,168	0,125	0,137
Nichtprotein-Stickstoff des Saftes	0,225	0,200	0,130	0,245	0,127	0,130	0,186
Stärke % (berechnet)	15,60	18,10	16,50	16,50	18,10	14,00	16,4

demnach offensichtlich eine unserer wichtigsten Vitamin C-Quellen. Auffallend ist, dass die im Sommer gepflanzten, im Herbst geernteten Kartoffeln einen

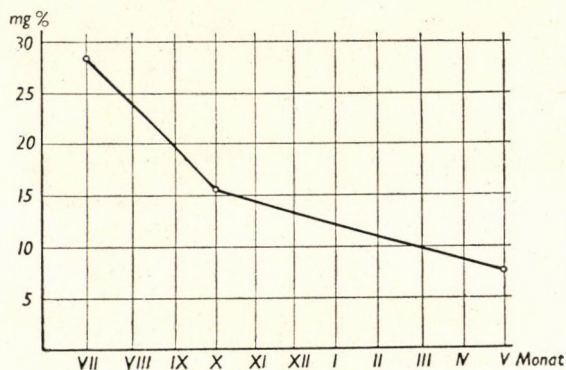


Abb. 2

verhältnismässig niedrigen Vitamin C-Gehalt — durchschnittlich 11,2 mg% — aufweisen. Der Vitamin C-Gehalt der wilden Kartoffeln ist sehr niedrig.

Tabelle I/b

sechs Kartoffelsorten

Pflanzung im Frühjahr. Ernte im Oktober (Herbstkart.)

	Gülbaba	Ella	Gold- apfel	502	278	249	Durch- schnitt
Durchschnittsgewicht in g	99	99	116	106	110	103	106
pH	5,94	5,97	6,08	6,03	6,09	5,98	6,01
Säuregrad n/Lauge ml	10,6	8,48	7,04	8,90	8,36	7,80	8,52
Vitamin C mg%	14,0	16,4	20,1	13,6	19,6	16,6	16,7
Trockensubstanz %	21,29	23,88	25,23	22,37	25,54	22,64	23,50
Asche %	0,955	1,050	1,160	0,910	1,010	1,030	1,020
Alkalität von 100 g } Kartoffel n/Säure ml }	5,77	7,16	8,23	6,04	8,29	6,59	7,00
Gesamtstickstoff %	0,377	0,359	0,285	0,372	0,395	0,313	0,350
Protein-Stickstoff %	0,140	0,169	0,135	0,148	0,217	0,167	0,162
Nichtprotein-Stickstoff %	0,237	0,190	0,150	0,224	0,178	0,146	0,188
Aminosäure-Stickstoff %	0,110	0,116	0,095	0,137	0,094	0,067	0,103
Trockensubstanz des Saftes	4,67	5,02	4,69	4,96	6,14	4,89	5,06
Gesamtstickstoff des Saftes	0,430	0,420	0,330	0,420	0,520	0,340	0,410
Protein-Stickstoff des Saftes	0,120	0,153	0,161	0,148	0,219	0,150	0,158
Nichtprotein-Stickstoff des Saftes	0,310	0,267	0,169	0,272	0,301	0,190	0,252
Stärke % (berechnet)	15,5	18,0	19,7	16,5	19,8	16,8	17,7

Nur ein Teil des in der Kartoffel bestimmbaren N besteht aus Eiweissstickstoff. Die übrigen Teile entfallen auf freie Aminosäuren, Asparagin, Gluta-

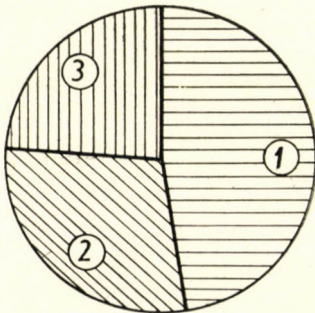


Abb. 3

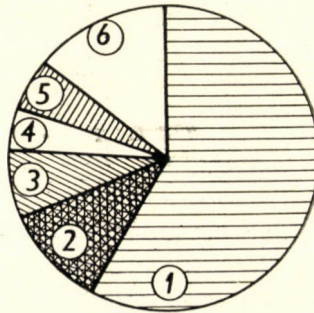


Abb. 4.

min und andere, in geringerem Umfang vorkommende Amide und Purine. Abb. 3 zeigt die prozentuale Aufteilung der N-Verbindungen in der Herbstkartoffel (Abb. 3).

Tabelle II/a

*Analytische Angaben über
Pflanzung im Sommer. Ernte Ende Oktober.*

	Gülbaba	Ella	Gold- apfel	502	278	249	Durch- schnitt
Durchschnittsgewicht in g	66	59	97	60	69	73	70
pH	5,76	5,73	5,92	6,06	6,02	6,18	5,94
Säuregrad n/Lauge ml	6,49	5,89	5,90	9,20	8,80	9,60	7,64
Vitamin C mg%	6,9	15,4	8,2	10,8	15,4	10,8	11,2
Trockensubstanz %	18,55	20,15	22,47	21,41	24,14	20,73	21,40
Asche %	1,01	1,10	0,80	0,74	1,15	0,91	0,95
Alkalität von 100 g } Kartoffel n/Säure ml }	6,59	7,71	6,49	2,92	7,59	5,03	6,05
Gesamtstickstoff %	0,471	0,417	0,465	0,350	0,400	0,410	0,416
Protein-Stickstoff %	0,180	0,193	0,199	0,154	0,224	0,181	0,188
Nichtprotein-Stickstoff %	0,291	0,224	0,266	0,196	0,176	0,229	0,228
Trockensubstanz des Saftes	5,43	5,88	5,83	5,74	5,63	6,06	5,76
Gesamtstickstoff des Saftes	0,498	0,456	0,540	0,390	0,473	0,448	0,467
Protein-Stickstoff des Saftes	0,157	0,207	0,218	0,160	0,229	0,210	0,196
Nichtprotein-Stickstoff des Saftes	0,341	0,249	0,322	0,230	0,244	0,238	0,251
Stärke % (berechnet)	12,8	14,4	16,7	15,7	18,1	15,0	15,40

Auf Abb. 4 ist die prozentuale Menge der Komponenten des Kartoffeleiweisses dargestellt. Hiernach enthält das Kartoffeleiweiss in grösster Menge Tuberin (leicht lösliches Globulin). Quantitativ folgt hiernach ein schwerer lösliches Globulin, sodann Albumin. In geringerer Menge kommen Prolamin und Glutelin vor.

Der Stickstoff der freien Aminosäuren der Kartoffel stellt einen beträchtlichen Teil ihres Gesamtstickstoffs dar und macht die Hälfte des Eiweisssticktoffs aus. Die freien Aminosäuren sind vom Gesichtspunkt der Ernährung sehr wichtig, da sie am Aufbau der Proteine des menschlichen Organismus teilnehmen. Ihre Menge ist variabel. Im Laufe unserer Arbeiten konnten wir mit zweidimensionalen Papierchromatogrammen nachweisen, dass unter den freien Aminosäuren sämtliche essentiellen sowie auch die übrigen Aminosäuren, aus denen sich das Kartoffeleiweiss aufbaut, anwesend sind. Neben den Flecken dieser Aminosäuren erscheinen auf dem zweidimensionalen Chromatogramm auch noch Asparagin- und Glutaminflecke sowie weitere 4—5 Flecke, die von unbekanntem Verbindungen stammen. Die Identifizierung der letzteren hätte jedoch sehr viel Zeit in Anspruch genommen und wäre über den Rahmen unserer Arbeit hinausgegangen.

Tabelle II/b

sechs Kartoffelsorten

Pflanzung im Frühjahr. Ernte im Herbst. Nach 6 monatiger Lagerung in Mieten

	Gülbaba	Ella	Gold- apfel	502	278	249	Durch- schnitt
Durchschnittsgewicht in g	126	76	91	91	93	79	92
pH	6,04	6,08	6,00	6,22	6,08	6,06	6,08
Säuregrad n/Lauge ml	3,30	4,00	3,50	3,15	3,50	2,95	3,40
Vitamin C mg%	5,7	6,4	7,2	7,2	7,4	8,0	6,9
Trockensubstanz %	20,46	24,48	23,75	26,08	24,56	22,32	23,60
Asche %	0,950	0,950	0,900	0,783	1,170	0,900	0,942
Alkalität von 100 g } Kartoffel n/Säure ml }	6,30	6,20	6,2	4,2	7,33	5,44	5,94
Gesamtstickstoff %	0,320	0,330	0,290	0,300	0,280	0,250	0,295
Protein-Stickstoff %	0,135	0,160	0,140	0,137	0,130	0,120	0,137
Nichtprotein-Stickstoff %	0,185	0,170	0,135	0,163	0,150	0,130	0,158
Trockensubstanz des Saftes	5,91	6,80	6,28	5,36	5,34	5,19	5,81
Gesamtstickstoff des Saftes	0,40	0,430	0,420	0,418	0,320	0,299	0,381
Protein-Stickstoff des Saftes	0,132	0,170	0,165	0,146	0,164	0,142	0,153
Nichtprotein-Stickstoff des Saftes	0,268	0,260	0,255	0,272	0,156	0,157	0,228
Stärke % (berechnet)	14,7	18,6	18,0	20,3	18,7	16,5	17,8

Tabelle III/a

Analytische Angaben von 3 wilden Kartoffelsorten (Juni 1954)

	Solanum Parodii	Solanum Borgherii	Solanum Subtilius	Durchschnitt
Durchschnittsgewicht g	3,0	3,6	6,5	4,36
pH	5,3	5,3	5,4	5,44
Säuregrad n/Lauge ml	10,34	9,32	11,54	10,4
Vitamin C mg%	4,5	4,0	5,0	4,5
Trockensubstanz	33,66	35,63	31,66	33,65
Asche	1,460	1,467	1,502	1,478
Alkalität von 100 g Kartoffeln n/Säure ml	8,79	8,95	9,46	9,06
Gesamtstickstoff %	0,330	0,364	0,414	0,369
Trockensubstanz des Saftes	10,27	9,65	9,86	9,26
Gesamtstickstoff des Saftes	0,525	0,576	0,591	0,564
Protein-Stickstoff des Saftes	0,320	0,415	0,377	0,370
Nichtprotein-Stickstoff des Saftes	0,205	0,161	0,214	0,194

Tabelle III/b
Vergleich der Durchschnittsergebnisse

	Im Juli geernt. Frühkart.	Im Okt. geernt. Kart.	Im Sommer gepflanzte Kart.	6 Monate gelagerte Kart.	Wilde Kart.
Durchschnittsgewicht g	63	106	70	92	4,4
pH	5,98	6,01	5,94	6,08	5,33
Säuregrad	6,65	8,52	7,64	3,40	10,4
Vitamin C	28,0	16,7	11,20	6,9	4,5
Trockensubstanz	22,25	23,50	21,40	23,60	33,65
Asche	0,95	1,020	0,95	0,942	1,478
Alkalität der Kartoffel	7,30	7,00	6,05	5,94	9,06
Gesamtstickstoff	0,312	0,350	0,416	0,295	0,369
Protein-Stickstoff	0,106	0,162	0,188	0,137	—
Nichtprotein-Stickstoff	0,216	0,188	0,228	0,158	—
Trockensubstanz des Saftes	6,86	5,06	5,76	5,81	9,26
Gesamtstickstoff des Saftes	0,323	0,410	0,469	0,381	0,564
Protein-Stickstoff des Saftes	0,137	0,158	0,196	0,153	0,370
Nichtprotein-Stickstoff des Saftes...	0,186	0,252	0,251	0,228	0,194
Stärke (berechnet)	16,4	17,7	15,40	17,8	—

In der Kartoffel konnten also folgende freie Aminosäuren und Amide festgestellt werden :

Cystin	Alanin	Prolin
Asparaginsäure	Glutamin	Valin
Glutaminsäure	alpha-Aminobuttersäure	Iso-Leucin
Serin	Histidin	Leucin
Glycin	Lysin	Phenylalanin
Asparagin	Arginin	Tryptophan
Threonin	Methionin	Tyrosin

Quantitativ stellten wir die einzelnen freien Aminosäuren nur mit annähernder Genauigkeit fest. Während interessanterweise Leucin im Kartoffeleiweiss in doppelt so grosser Menge anwesend ist wie Isoleucin, ist im freien Zustand Isoleucin in grösserer Menge anwesend als Leucin.

Unserer Absicht entsprechend, den Ernährungswert der Kartoffeln festzustellen, hydrolysierten wir das aus dem Kartoffelsaft mit Trichloressigsäure fällbare gesamte Eiweiss, d. h. sämtliche Fraktionen gemeinsam und bestimmten auch auf diese Weise ihre Aminosäurezusammensetzung. Auf Tabelle IV bringen wir die prozentuale Aminosäurezusammensetzung der aus der Ella-Kartoffel getrennten Proteine. Diese Angaben stellen die Mittelwerte mehrmals wiederholter Analysen dar. Zum Vergleich teilen wir die Zusammensetzung der reinen Casein-Aminosäuren sowie die auf die Menge der einzelnen Aminosäuren bezüg-

Tabelle IV

Aminosäuren-Zusammensetzung des Proteins der Ella-Kartoffel

Aminosäuren-% im Protein	Im Kartof- feleiweiss der Ella	Chem. Meth. von Kiesel u. Belo- zerszky 1934	Chem. Meth. von Slack 1948	Chem. Meth. von Groot u. Linden 1949	Biol. Meth. von Hirsch u. Mitarb. 1952	Im Casein
Alanin	5,4					3,0
Arginin	5,7	6,5	6,0		5,0	4,1
Asparaginsäure .	12,5					7,2
Cystin	1,2		2,1			0,4
Glutaminsäure .	9,9					22,4
Glycin	5,4					2,7
Histidin	2,5	2,1	2,2		1,5	3,0
Isoleucin	6,1		} 17,5		4,3	6,1
Leucin	10,6					4,8
Lysin	10,0		7,7	8,3	5,5	8,2
Methionin	2,2		2,3		1,5	3,0
Phenylalanin . .	4,8		6,6		4,7	5,5
Prolin	7,8	4,0				11,6
Serin	6,1					5,9
Threonin	6,7		5,9		3,9	4,5
Tryptophan	1,7		1,6		0,1	1,7
Tyrosin	5,4	3,6				6,1
Valin	5,7		6,1		5,8	7,1

lichen, in der Literatur anzutreffenden Angaben mit. Aus den Angaben der Bestimmung geht hervor, dass das Kartoffeleiweiss ein Protein von guter Zusammensetzung ist und reichlich Lysin enthält.

Tabelle V

Aminosäure-Zusammensetzung des Proteins von sechs Kartoffelsorten in % des Gesamtproteins

Aminosäuren-% im Protein	Asparagin- säure	Glutamin- säure	Serin	Glycin	Threonin	Alanin	Cystin	Lysin	Arginin	Prolin	Valin	Methionin	Isoleucin	Leucin	Tryptophan	Tyrosin
Ella	12,5	9,9	6,1	5,4	6,7	5,4	1,2	10,0	5,7	7,8	5,7	2,2	6,1	10,6	1,7	5,4
Gülbaba	12,0	10,2	6,2	6,1	6,6	5,0	1,2	11,4	5,3	7,4	5,8	2,1	5,7	10,0	1,8	5,3
Goldapfel . . .	12,6	10,4	5,8	5,7	6,5	4,2	1,1	10,2	5,5	7,5	4,7	2,1	5,8	10,0	1,9	5,8
502	13,0	10,4	6,2	6,2	5,8	4,8	1,2	10,1	5,8	8,0	5,3	1,8	5,7	10,2	2,1	6,7
249	12,7	10,6	6,4	4,6	7,2	4,3	1,5	8,7	5,1	6,8	6,1	2,0	5,4	9,2	1,8	5,4
278	12,4	10,3	4,8	5,0	6,2	4,0	1,3	9,9	5,2	6,8	6,0	1,5	4,4	9,2	1,8	5,5

Tabelle V enthält die Aminosäure-Zusammensetzung der Proteine der sechs Kartoffelsorten. Trotz geringer Abweichungen kann festgestellt werden, dass die einzelnen Kartoffelsorten einander in bezug auf die Aminosäure-Zusammensetzung ihrer Eiweisse sehr nahestehen. Selbst die drei wilden Kartoffelsorten zeigten die gleiche Aminosäure-Zusammensetzung wie die Ella-Kartoffel. In der Ernährung spielen also wahrscheinlich die zwischen den einzelnen Sorten vorhandenen geringen Differenzen in der Zusammensetzung des Kartoffeleiweisses und der freien Aminosäuren keine wesentliche Rolle. Den Eiweissnährwert einer Kartoffelsorte zeigt demnach ihr Gesamtstickstoffgehalt an. Deshalb konnten wir uns auch bei den biologischen Untersuchungen auf eine Sorte — Ella — beschränken.

Zur Bestimmung des Genusswertes der Kartoffelsorten bereiteten wir von jeder einzelnen Sorte vier verschiedene Speisen, mit denen wir Geschmacksuntersuchungen vornahmen. Die in der Schale gekochten, ohne Schale gekochten, in der Schale gebratenen und in Fett gebratenen geschälten Kartoffeln (Rohscheiben) wurden von dem gleichen Komitee probiert. Die Resultate dieser Kostprobe sind auf Tabelle VI zusammengefasst.

Auf Grund des Geschmacks und der Substanz wurden für die verschiedenen Kartoffelspeisen von den sechs Sorten die folgenden am geeignetsten befunden :

In der Schale gekochte Kartoffeln : Goldapfel, 502, Gülbaba.

Ohne Schale gekocht : Gülbaba, 502, Ella.

Mit der Schale gebraten : Gülbaba, 502, Goldapfel.

In Fett gebraten : Gülbaba, Goldapfel, Ella.

Kartoffelpüree : Goldapfel, Ella, 502.

Wie schon erwähnt, benutzten wir in Hinblick auf die sehr geringen Unterschiede in der Aminosäure-Zusammensetzung der Kartoffeleiweisse für die biologische Untersuchung nur eine Kartoffelsorte, die am meisten verbreitete Ella-Kartoffel.

Bei den vorangegangenen Gewichtszunahme-Untersuchungen hatte es sich herausgestellt, dass die abgestellten Ratten bei der experimentellen Diät an Gewicht nicht zunahmen, sich in herabgesetztem Zustand befanden, ihr Fell glanzlos und die Haare zusammengeballt waren. Dies war darauf zurückzuführen, dass die Tiere von den gekochten Kartoffeln nur sehr wenig verzehrt hatten. Die Appetitlosigkeit der Tiere konnte auch durch verschiedenartige Zubereitung nicht behoben werden. Deshalb gaben wir den Tieren bei den neuen Versuchen nach der Abstillung zwei Wochen lang Grundfutter und begannen sie erst hiernach mit gekochten Ella-Kartoffeln zu füttern, die sie dann auch 4—5 Wochen hindurch fortlaufend verzehrten. Zu diesem Zeitpunkt trat bei einem Teil der Tiere Appetitlosigkeit ein, die so behoben wurde, dass wir sämtlichen Gruppen zwei Tage lang Grundfutter gaben. Nach dem Diätwechsel wurde die experimentelle Kartoffeldiät auch von den appetitlosen Tieren gern genommen, die dann auch an Gewicht zunahmen.

Tabelle VI

Kartoffelsorte	Ungeschält gekocht			Geschält gekocht		Mit der Schale gebraten		Rohscheiben
	Farbe	Substanz	Geruch, Geschmack	Substanz	Geruch, Geschmack	Substanz	Geruch, Geschmack	
Ella	grünlich-gelb	schwach mehlig	schwacher Erdgeruch und -geschmack	mehlig, nicht zerkochend	schwacher Erdgeruch u. -geschmack	schwach mehlig	guter Geschmack u. Geruch	nicht kompakt schmeckend
Gülbaba	gelblich-weiss	seifig	schwach aromatisch	seifig	aromatisch	gut, konsistent	sehr gut, aromatisch	sehr gut, aromatisch
Goldapfel	hellgelb	konsistent, mehlig	gutes Aroma	mehlig, zerkochend	aromatisch	gleichmässig konsistent	aromatisch, guter Geschmack	aromatisch, guter Geschmack
502	grünlich-grau	mehlig	aromatisch	mehlig, etwas zerkochend	bezeichnender guter Kartoffelgeschmack	schwach mehlig	kompakt, angenehm schmeckend	schmeckt gut
278	gelblich-weiss	mehlig	von leicht herbem Geschmack	mehlig, ungleichmässig zerkochend	roher, herber Geruch und Geschmack	gleichmässig kompakt	schmeckt etwas leer	leerer Geschmack, aber schöne Bernsteinfarbe
249	schwach rosig-weiss	schwach seifig	Kartoffelgeschmack ohne besonderem Charakter	schwach mehlig	schmeckt leer	etwas seifig	schmeckt etwas leer	leerer Geschmack, ohne Eigenart

Das Wachstum der experimentellen Kartoffeldiät-Gruppe betrug $y = 1,0$; das Wachstum der Caseindiät-Kontrollgruppe $y = 1,1$. Die Wachstumskurven veranschaulichen Abb. 5a, b.

Es sei erwähnt, dass ALBANESE im Vergleich zu unserer Diät, die in Trockensubstanz 7,9% Eiweiss enthielt, eine Diät mit höherem, nämlich 10%igem

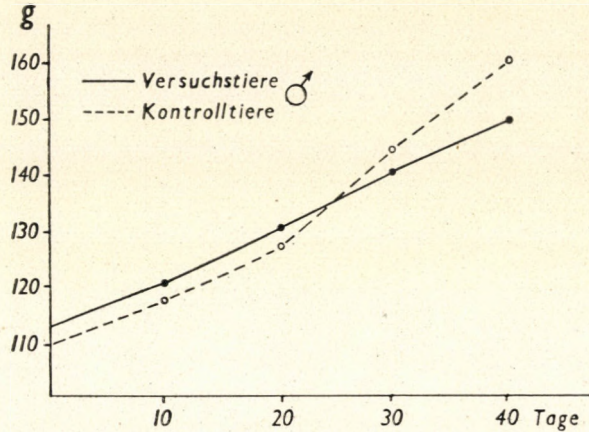


Abb. 5/a

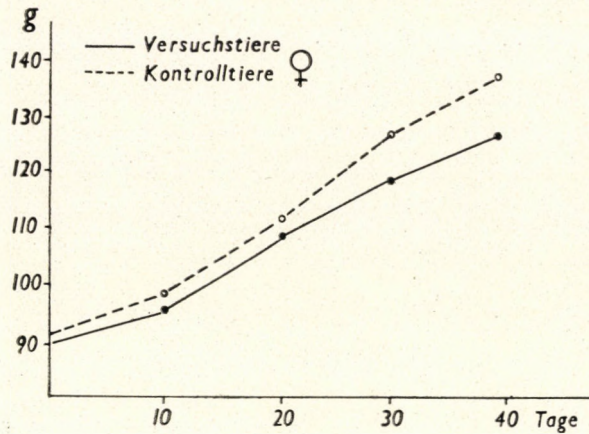


Abb. 5/b

Eiweissgehalt gab, wobei er den Wachstumswert der mit Kartoffeln gefütterten Gruppe mit $y = 2,0$, den der mit Caseineiweiss gefütterten Gruppe mit 2,2 feststellte.

Unsere Wachstumsuntersuchungen führten also zu dem Ergebnis, dass der Gesamtstickstoff der Ella-Kartoffel bei weissen Ratten nahezu die gleiche Gewichtszunahme zustande brachte wie die eine aus Casein stammende gleiche Stickstoffmenge enthaltende und auch in bezug auf andere Nährstoffe identische synthetische Diät.

Die biologische Bewertung durch Blutuntersuchungen erfolgte an den gleichen Tieren, die für den Wachstumsversuch verwendet worden waren (Tabelle VII).

Tabelle VII
Ergebnis der Blutuntersuchungen

Durchschnittswerte	Rote Blutk. (Millionen)		Hämoglobin %		Retikulozyten %	
	a. Beg.	a. Ende	a. Beg.	a. Ende	a. Beg.	a. Ende
	des Versuches					
Kartoffel-Gruppe (weiblich)	5,82	5,58	14,4	14,6	1,0	1,2
Casein-Gruppe (weiblich)	5,55	5,40	13,8	14,6	1,2	1,3
Kartoffel-Gruppe (männlich) . . .	5,80	5,14	15,1	14,6	0,9	0,9
Casein-Gruppe (männlich)	5,76	5,37	14,8	13,7	1,2	1,2

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass das Blutbild der Versuchstiere von dem der Kontrollgruppe nicht abweicht. Auch hier sei jedoch bemerkt, dass es sich nicht empfiehlt, die experimentelle (Kartoffel-)Diät länger als 7—8 Wochen zu geben, da Appetitlosigkeit auftritt und das Blutbild durch die unzureichende Nährstoffaufnahme beeinflusst wird.

Die Angaben über Verdaulichkeit und biologische Werte, die wir bei der Untersuchung des Saftes der Ella-Kartoffel unter Benutzung der Berechnungsmethode von MITCHELL [24] gewannen, sind auf Tabelle VIII angeführt.

Tabelle VIII

Nr. des Tieres*	Verdaulichkeit	Biologischer Wert
1	98,1	74,9
2	99,1	79,5
3	104,8	98,2
4	106,3	83,9
5	107,3	86,8
6	98,3	84,9
7	96,2	73,8
8	100,2	75,4
Durchschnitt :	101,3	82,2

* Zwei Tiere gingen im Laufe des Versuches ein.

Wenn wir bei der Untersuchung der Auffüllung der Eiweißdepots die in der erwähnten Arbeit mitgeteilten Angaben zugrunde legen, beträgt, sofern wir den bei Casein erhaltenen Wert mit 100 annehmen, der bei der Kartoffel

gewonnene Wert im Vergleich zu jenem Grundwert 84%, ist also dem mit der vorigen Methode gewonnenen Wert sehr ähnlich.

Die bei den Tierversuchen und chemischen Analysen errechneten biologischen Werte wurden auf die Casein-Werte bezogen berechnet und diese Resultate sowie die Verhältniszahlen auf Tabelle IX zusammengefasst.

Tabelle IX
Nährwert des Kartoffelproteins
(nach verschiedenen Methoden bestimmt)

Methoden	Kartoffel	Casein	Kartoffel
			Casein
Berechnung nach Mitchell und Block	68,4	79,0	0,87
Berechnung nach Oser	92,0	93,5	0,99
Wachstumsindex auf 7,9% (N × 6,25) Eiweiss ..	1,0	1,1	0,91
Restitutionsstickstoff	0,84	1,0	0,84
Biologischer Wert n. Thomas-Mitchell	61	68	0,90
Wirkliche Verdaulichkeit	98%	99%	0,99

Wie auch aus dieser Tabelle deutlich hervorgeht, kommen die N-haltigen Substanzen bzw. das Eiweiss der Kartoffel sowohl in der Wirkung wie in der Zusammensetzung den Caseinwerten nahe.

Die bisher erzielten Resultate — insbesondere der hohe Lysingehalt des Kartoffeleiweisses und der sehr günstige biologische Eiweisswert — lenken die weitere Forschung vor allem in Richtung einer Nährwerterhöhung des Lysinmängel aufweisenden Weizenmehls. Hierfür bieten sich zahlreiche Möglichkeiten, da durch entsprechende Verwertung der Kartoffel in der Diät, der an und für sich niedrige biologische Wert des Weizenproteins durch Verwendung von Kartoffel-Weizenteig bzw. von Brot, das aus mit gekochten Kartoffeln oder Kartoffelmehl (Flocken) gemischtem Weizenmehl hergestellt wird, wesentlich erhöht werden kann. Versuche in dieser Richtung sind im Zuge. Ferner sind weitere Untersuchungen zur Verwertung des bei der Kartoffelstärkefabrikation bisher fast völlig abgehenden, Stickstoffverbindungen enthaltenden Waschwassers erforderlich.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Bei der Untersuchung von 6 im Nyírség angebauten Kartoffelsorten wurde festgestellt, dass der Gesamtstickstoffgehalt zwischen 0,416 und 0,295% und der Eiweissstickstoffgehalt zwischen 0,188 und 0,106% variiert.

2. Die Menge der im Kartoffeleiweiss nachweisbaren 18 Aminosäuren wurde bestimmt. Die Zusammensetzung ist der der essentiellen Aminosäuren im Casein sehr ähnlich. Kartoffeleiweiss weist einen bedeutenden Lysingehalt auf.

3. Obwohl im Kartoffeleiweiss fünf verschiedene Fraktionen differenziert werden konnten, wurde die Aminosäure-Zusammensetzung der mit Trichloressigsäure fällbaren Proteine bei den sechs untersuchten Sorten als nahezu identisch festgestellt.

4. Verschiedene biologische Untersuchungen an weissen Ratten ergaben, dass die gesamten stickstoffhaltigen Substanzen der Kartoffelknolle (Eiweiss + freie Aminosäuren + Amide + andere N-haltige Stoffe) in physiologischer Hinsicht die Eiweisswirkung des die gleiche

N-Menge enthaltenden Caseins fast erreichen. Die freien Aminosäuren, wahrscheinlich aber auch die übrigen N-haltigen Substanzen nehmen also am Aufbau der Proteine des Tierkörpers teil.

5. Die Veredelung der Speisekartoffel sollte in Richtung einer Erhöhung des N-Gehaltes — vor allem des Eiweißgehaltes — der Kartoffelknolle gelenkt werden.

6. Der durchschnittliche Vitamin C-Gehalt der sechs Sorten betrug bei Frühkartoffeln 27 mg% und verminderte sich bei der Herbsterte auf 17 mg%. Die bis zum April in Mieten gelagerte Kartoffel enthält zwar nur noch 7,5 mg%, doch muss unter den gegebenen Verhältnissen im Winter die Kartoffel als unsere wichtigste Vitamin C-Quelle angesehen werden.

LITERATUR

1. A. A. ALBANESE, J. E. FRANKSTON, V. IRBY: *J. Biol. Chem.* **156**, 293 (1944).
2. F. BODE und Mitarb.: *Naturwiss.*, **39**, 524 (1952).
3. R. BRDIČKA: *Mikrochemie*, **15**, 167 (1934).
4. H. CHICK und E. B. SLACK: *Biochem. J.* **45**, 211 (1949).
5. C. E. DENT, J. STEPKA und F. C. STEWARD: *Nature*, **160**, 682 (1947).
6. L. FEKETE, I. KÖRPÁCY und P. VÁRDI: *Kísérletes Orvostudomány*, **5**, 366 (1953).
7. F. G. FISCHER und H. DÖRFEL: *Biochem. Zschr.* **324**, 544 (1953).
8. E. H. GROOT, L. W. JANSEN, A. KENTIE, H. K. OOSTERHUIS, H. J. I. TRAP: *Biochem. Biophys. Acta*, **1**, 410 (1947).
9. E. H. GROOT: *Voeding*, **4**, 3 (1942).
10. H. HÄUSSER: Über die biologische Wertigkeit des Nahrungseiweißes beim Menschen. Diss. (Jena) 1940.
11. A. HEGEDÜS: *Kísérletes Orvostudomány*, **2**, 62 (1950).
12. S. JASCHIK und Frau M. KRÁMER: *Élelmezési Ipar*, **7**, 309 (1953).
13. E. JENEY: *M. Orv. Arch.* **27**, 423 (1926).
14. M. A. JOSLYN und W. STEPKA: *Food Research*, **14**, 459 (1949).
15. I. KÖRPÁCY: *M. Kém. Folyóirat*, **60**, 241 (1954).
16. I. KÖRPÁCY: *Agrokémia és Talajtan*, **4**, 81 (1955).
17. K. LANG: *Zschr. physiol. Chem.* **222**, 3 (1933).
18. D. L. LEVY und D. CHUNG: *Anal. Chem.* **25**, 396 (1953).
19. K. LINDNER: *Dissertation (Budapest)* 1955.
20. E. F. MCFARREN: *Anal. Chem.* **23**, 168 (1951).
21. H. T. MACPHERSON: *Biochem. J.* **36**, 59 (1942).
22. H. MARIK: *Dissertation (Jena)* 1940.
23. A. J. P. MARTIN und R. MITTELMANN: *Biochem. J.* **43**, 353 (1948).
24. H. H. MITCHELL: *J. Biol. Chem.* **58**, 873 (1924).
25. B. L. OSER: *Verb. Deutsch. Landw. Unters. u. Forschungsanstalten. Methodenbuch Bd. IV*, 37—38. (Neumann-Verlag, Radebeul u. Berlin) 1953.
26. G. PAYNE, B. F. FULTON und R. F. HAY: *Science*, **114**, 204 (1951).
27. S. PROKOSEW: *Biochemie der Kartoffel (Wiss. Akad. der USSR.)* 1947.
28. P. SCHWARZE: *Naturwiss.* **40**, 21 (1953).
29. E. B. SLACK: *Nature*, **161**, 211 (1948).
30. P. SPANYÁR, Frau J. KISZEL und Frau E. DEMEL: *Magy. Kém. Folyóirat*, **59**, 143 (1953).
31. J. SÓS: *Kísérletes Orvostudomány*, **3**, 67 (1951).
32. J. SPIES und D. CHAMBERS: *Anal. Chem.* **20**, 30 (1948).
33. M. X. SULLIVAN und T. E. MCCARTHY: *J. Biol. Chem.* **133**, Proc. 100 (1940).
34. I. SZÁRA: *Kísérletes Orvostudomány*, **3**, 71 (1951).
35. K. THOMAS: *Arch. path. Physiol.* **1909**, 219.
36. P. VÁRDI: *Acta Physiol. Hung.* (erscheint demnächst).
37. R. WAGNER: *Z. exper. Med.* **33**, 250 (1923).

NUTRITION VALUES OF HUNGARIAN POTATOES

K. Lindner, S. Jaschik, I. Korpácy, R. Polner and P. Várdi

(Institute of Food and Nutrition Science, Budapest)

Received September 14, 1955

Summary

1. The investigation of six types of potatoes grown in the Nyírség region showed total nitrogen contents of 0,416—0,295%, including 0,188—0,106% protein-N.
2. The quantity of 18 aminoacids detectable in potato protein was determined. The com-

position approximates that of the essential aminoacids of casein. Potato protein proved to contain appreciable quantities of lysin.

3. Although five different fractions of potato protein were isolated, the composition of amino acids precipitable by trichloroacetic acid was nearly identical in all the six types tested.

4. Biological examinations conducted by different methods in white rats proved that the physiological effect of all the nitrogen-containing substances in potato tubers (proteins + free aminoacids + amides + other nitrogencontaining substances) approximate the protein-effect of casein containing identical quantities of nitrogen. Thus, free aminoacids and probably also other nitrogen-containing substances participate in the formation of proteins of the animal body.

5. Future selection of potatoes for human nutrition is to be directed towards varieties of higher protein content.

6. The mean content of ascorbic acid in the six types tested ranged 27 mg% in new potatoes, decreasing to 17 mg% (autumn potatoes at harvest). Potatoes stored during the winter months in prismstacks contained in April only 7,5 mg%. However, even in this condition, potatoes serve as the main source of ascorbic acid in the winter period.

ПИТАТЕЛЬНАЯ ЦЕННОСТЬ ВЕНГЕРСКОГО КАРТОФЕЛЯ

К. Линднер, Ш. Яшик, И. Корпацы, Р. Польнер и П. Варди

(Государственный Институт питания, г. Будапешт)

Поступило 14 сентября 1955 г.

Резюме

1. Анализируя шесть сортов картофеля, выращенных в Ньиршег, авторы установили, что содержание общего азота меняется в пределах от 0,416 до 0,295%. Содержание белкового азота колеблется между 0,188 и 0,106%.

2. Определено количество 18-ти аминокислот, обнаруженных в белке картофеля. Аминокислотный состав картофельного белка близок к составу эссенциальных аминокислот казеина. Содержание лизина в белке картофеля очень значительное.

3. Несмотря на то, что авторам удалось разделить пять различных фракций картофельного белка, аминокислотный состав белков, осаждаемых трихлоруксусной кислотой, у шести анализированных ими сортов картофеля был почти одинаковым.

4. Различными биологическими опытами, проведенными на белых крысах, установлено, что общие азотистые вещества (белок + свободные аминокислоты + амиды + + прочие азотосодержащие вещества) клубня картофеля с физиологической точки зрения почти достигают белковой эффект казеина, содержащего аналогичное количество азота. Следовательно, свободные аминокислоты, но вероятно, что и остальные азотосодержащие вещества клубня картофеля, участвуют в построении белковых веществ животного организма.

5. Селекция продовольственного картофеля должна продолжаться в направлении повышения содержания азота, в первую очередь в направлении повышения содержания белка.

6. Содержание витамина С в молодом картофеле шести исследуемых авторами сортов составляет 27 мг%, что к моменту осенней уборки снижается до 17 мг%. Хотя картофель, хранившийся до месяца апреля в призмах, содержит уже только 7,5 мг%-ов витамина С, в данных условиях в зимний период основным источником витамина С все-таки должен считаться картофель.

Károly LINDNER

Sándor JASCHIK

István KORPÁCZY

Rudolf POLNER

Pál VÁRDI

Budapest, IX., Gyáli út 3/a.

ÜBER EINE INDIREKTE POLAROGRAPHISCHE CALCIUMBESTIMMUNG

L. ERDEY und A. KARSAI

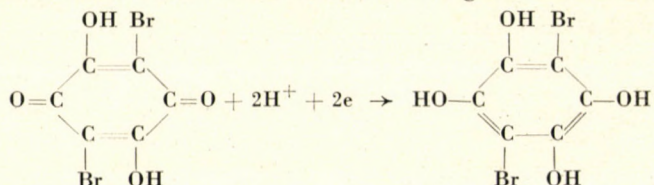
(Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 28. September 1955

Die direkte polarographische Bestimmung des Calciums kann infolge seines sehr negativen Halbstenpotentials nur in tetramethylammoniumhaltigen Grundlösungen erfolgen, wobei jedoch Metalle, die ein positiveres Halbstenpotential besitzen, bei der Ermittlung des Polarogramms störend wirken. Ist die Menge dieser Metalle höher als die des Calciums, so gelingt die Aufnahme nur nach Kompensation der Diffusionsströme oder durch ein Derivationsverfahren.

Infolge dieser Schwierigkeiten lässt sich die Bestimmung eher auf indirekte Weise, nämlich durch eine besser als das Calcium reduzierbare Verbindung ausführen. Zu diesem Zwecke kommen Verbindungen in Betracht, die einerseits mit Calcium einen schwerlöslichen Niederschlag bilden, andererseits, um ihren Überschuss leicht bestimmen zu können, eine gut definierte, nicht allzu negative polarographische Stufe liefern. In diesem Falle kann der Calciumgehalt aus der Erniedrigung der polarographischen Stufenhöhe berechnet werden.

Eine auf diese Weise ausgeführte polarographische Calciumbestimmung wurde durch COHN und KOLTHOFF [1] veröffentlicht, die Picrolonsäure, weiterhin BREYER und MC. PHILLIPS [2], die Chloranilsäure zur Fällung benutzten. Ein Nachteil beider Verfahren ergibt sich jedoch daraus, dass die Abscheidung des Niederschlages sehr langsam vor sich geht, weshalb die Bestimmung viel Zeit in Anspruch nimmt. Auf der Suche nach einem geeigneteren Reagens kam der Gedanke, die von ERDEY und JANKOVITS [3] zur kolorimetrischen Calciumbestimmung mit Erfolg angewandte Bromanilsäure zum polarographischen Verfahren heranzuziehen. Die Bromanilsäure (3,6-Dibrom-2,5-dioxy-chinon) ist in sehr geringem Masse wasserlöslich. Bei 15,5° lösen sich 0,145 Teile in 100 Teile Wasser. Ihre Herstellung ist im erwähnten Artikel von ERDEY und JANKOVITS [3] beschrieben. In Acetatpufferlösung liefert Bromanilsäure eine gut definierte Stufe. Die Reduktion verläuft nach folgender Gleichung:



Experimenteller Teil

Bereitung der Lösungen

1. *Bromanilsäurelösung*: 1,0 g Bromanilsäure wurde in ungefähr 900 ml destilliertem Wasser unter Erwärmung auf dem Wasserbade bei 40–50° gelöst. Nach 12stündigem Stehen wurde die Lösung in einen 1000 ml Messkolben filtriert und aufgefüllt.

2. *1 m Essigsäurelösung*: 63,0 g 96%ige Essigsäure wurden mit 500 ml Wasser vermischt und in einem Messkolben auf 1 Liter ergänzt.

3. *1 m Natriumacetatlösung*: 40,0 g p. a. Natriumhydroxyd wurden in ungefähr 500 ml dest. Wasser gelöst, unter Umrühren mit 63,0 g 96%iger Essigsäure versetzt und danach das Volumen auf 1 Liter ergänzt.

4. *Acetatpufferlösung*: 500 ml obiger Essigsäure- und 500 ml obiger Natriumacetatlösung wurden miteinander vermischt.

5. *Bromanilsäurehaltige Acetatpufferlösung*: in 1 Liter der nach 4. bereiteten Acetatpufferlösung wurde bei 40–50° 1,0 g Bromanilsäure gelöst. Nach 12stündigem Stehen wurde die Lösung filtriert.

6. *Calciumstammösung*: Zu den Versuchen wurde eine 10^{-2} Mol/Liter Calciumstammösung benützt. 1,0008 g p. a. Calciumcarbonat wurden in 0,1 n Salzsäure gelöst, auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft, mit Wasser aufgenommen und auf 1 Liter aufgefüllt. Der Faktor der Lösung wurde nach Fällung mit Oxalat permanganometrisch bestimmt. 1 ml Stammösung enthielt 0,0004 g Calcium. Durch Verdünnung dieser Lösung aufs Doppelte wurde eine Lösung von 0,0002 g Calcium/ml erhalten.

7. *2 m Ammoniumchloridlösung*: 107,0 g Ammoniumchlorid wurden in 1 Liter Wasser gelöst.

Untersuchung der kathodischen Reduktion der Bromanilsäure

Die Bromanilsäure gibt in einer Pufferlösung von pH 4,5 eine gut messbare kathodische Stufe. Die Stufenhöhe war den Konzentrationen proportional. Das Polarogramm wies bei diesem pH kein Maximum auf. Wurde jedoch bei der Messung als Leitelektrolyt 1 m Essigsäure benützt, so erhielt man ein Maximum, das nur mit viel Gelatine unterdrückt werden konnte. Dieser Umstand bedeutete jedoch eine Schwierigkeit bei der Aufnahme, weil bei der durch Stickstoff erfolgenden Austreibung* des Sauerstoffes die Lösung infolge der Blasenbildung stark aufschäumte. Dieses Maximum verschwand jedoch durch den Zusatz sehr geringer Mengen von Ammoniumchlorid und sogar durch die Anwesenheit von Natriumacetat. Es konnte festgestellt werden, dass das Auftreten eines Maximums sowohl vom pH als auch von der Konzentration unabhängig ist.

Das Halbstufenpotential der Bromanilsäure beträgt gegenüber einer gesättigten Kalomelektrode gemessen bei 20° –0,21 Volt. Die Stärke des Diffusionsstromes einer Bromanilsäurelösung von 0,54 mg/ml Konzentration wurde in 1 m Essigsäure für 10,44 μ A gefunden. Die Tropfzeit betrug 2,2 Sec, die Höhe der Quecksilbersäule 460 mm.

In erster Linie wurde die niedrigste Konzentration bestimmt, bei welcher noch gut messbare Stufen erhaltbar waren und gefunden, dass in einer 10^{-5} Mol/Liter Bromanilsäurelösung der Diffusionsstrom noch ohne durch den Kapazitätsstrom gestört zu werden auswertbar war.

Bromanilsäure bildet mit Calcium unlösbares Calciumbromanilat. Die Ausscheidung des Niederschlages geht aber sehr langsam vor sich, besonders

wenn die Bromanilsäure direkt in der Pufferlösung gelöst und danach die calciumhaltige Lösung zugesetzt wird.

Die Versuche erfolgten anfänglich folgendermassen: In einen 50 ml Messkolben wurden 20 ml Bromanilsäure enthaltende Acetatpufferlösung gegeben und mit 0—4 ml der zu bestimmenden 0,02 m Calciumchloridlösung versetzt. Nach 12stündigem Stehen wurde der Kolben aufgefüllt, vermischt und ein Teil des Inhaltes polarographiert. Um den gelösten Sauerstoff zu vertreiben wurde

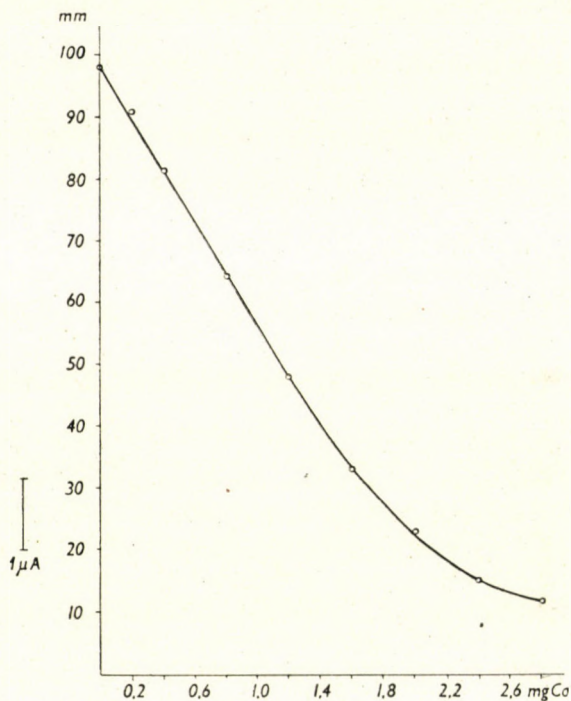


Abb. 1.

3 Minuten hindurch Stickstoff durch die Lösung geleitet. Die Messung wurde ebenfalls in Stickstoffatmosphäre unternommen.

Es wurde gefunden, dass wenn die Calciumkonzentration niedriger als $2 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter war, überhaupt kein Niederschlag entstand, folglich die Bromanilsäurestufe an ihrer Höhe nichts verlor. Die Kalibrationskurve zeigte, dass auf dem oberen Abschnitt der Kurve die Stufenhöhe proportional der zugesetzten Calciummenge abnimmt; in der Nähe des Äquivalenten wurde jedoch keine derartige Proportionalität beobachtet. Die Kalibrationskurven zeigten infolge der von der Calcium- und Bromanilsäurekonzentration abhängigen Löslichkeit des Calciumbromanilats einen stets flacher werdenden Verlauf. Die Kalibrationskurven konnten in dem Gebiet, wo die Bromanilsäure eine geringere Stromstärke als $2,5 \mu A$ lieferte, nicht benützt werden.

Diese Kalibrationskurve ist in Abb. 1 dargestellt, woraus ersichtlich ist, dass bei einer hohen Calciumkonzentration infolge der wachsenden Löslichkeit des Calciumbromanilats die Kurve verflacht und die Abszisse ausserhalb des Äquivalentpunkts schneidet.

Es wurde auch beobachtet, dass die Niederschlagsausscheidung in einer wässrigen Bromanilsäurelösung schneller vor sich geht als wenn die Bromanilsäure in dem Leitelektrolyt gelöst wurde. Die Ausscheidung endete im ersteren Fall in 10 Minuten. Nach erfolgter Ausscheidung wurde eine kleine Menge Leitelektrolyt von Ammoniumchloridgehalt zur Lösung gefügt und ebenfalls unter Luftausschluss polarographiert.

Bei derart kurzen Ausscheidungszeitdauern schien es zweckmässiger die Vermischung der Lösungen gleich im Polarographgefäss zu unternehmen. Die erfassbare Menge des Calciums wird durch die Wasserlöslichkeit der Bromanilsäure und des Calciumbromanilatniederschlags bestimmt. Am zweckmässigsten erschien die Anwendung einer 0,1%igen Bromanilsäuregrundlösung. Die Calciumkonzentration der zu untersuchenden Lösung kann sich zwischen $6,3 \cdot 10^{-4}$ und $2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l bewegen.

Die Messung erfolgt folgendermassen: 5 ml 0,1%ige Bromanilsäurelösung werden in ein NOVAKSchen Gefässe gegeben, mit 0,5–4 ml der zu bestimmenden Calciumlösung, deren Konzentration sich zwischen $6,3 \cdot 10^{-4}$ und $2 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter bewegt, versetzt und für 10 Minuten beiseite gestellt. Es wird empfohlen, einen Vorversuch zur Bestimmung des notwendigen Volumens anzustellen. Entfärbt sich die Lösung nicht vollständig und ist eine Niederschlagsbildung beobachtbar, so ist die Einwaage gut gewählt. Nach Ablauf der 10 Minuten werden zur Mischung 5 ml einer solchen 1 m Essigsäurelösung gefügt, deren 50 ml vorangehend mit 3 ml 2 m Ammoniumchloridlösung vermischt wurden. Nun wird 5 Minuten hindurch Stickstoffgas durch die Lösung geleitet und danach ebenfalls in der gleichen Gasatmosphäre das Polarogramm ermittelt. Ähnlicher Weise wird das Polarogramm der reinen Bromanilsäurelösung, jedoch ohne Zusatz von Calcium, aufgenommen. Aus der Differenz der Stufenhöhe beider Aufnahmen wird mit Hilfe der Kalibrationskurve, die Volumenkorrektion in Betracht genommen, der Calciumgehalt der Lösung berechnet.

In Tabelle I sind die zur Aufzeichnung der Kalibrationskurve dienenden Messungsergebnisse dargestellt. Die benützte Bromanilsäurelösung war 0,1%ig, die Konzentration der Calciumlösung betrug $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter. Die Ergebnisse wurden bei 20°, 460 mm Quecksilbersäulenhöhe und 2,2 Sec Tropfszeit ermittelt.

Um die günstigsten Umstände der Niederschlagsbildung auszuwählen, wurden dieselben Messungen auch in Acetatpufferlösung durchgeführt. Die in Essigsäure erhaltenen Ergebnisse waren jedoch genauer.

Die Temperatur, die Konstanten der Kapillare, die Reinheit der Bromanilsäure beeinflussen alle die Stufenhöhe. Wenn auch eine Bromanilsäurelösung genügend beständig ist, wird in Betracht auf diese sich ändernden Faktoren

Tabelle I

Einwaage: 5,00 ml 0,1%ige Bromanilsäurelg 5,00 ml 1 m Essigsäure bzw. Acetatpufferlg	End- volumen	Stufenhöhe im Falle von 1 m Essigsäure mm	Volumen- korrektur	Stufenhöhe im Falle von 1 m Acetatpuffer- lösung mm	Volumen- korrektur	Stufenhöhe- erniedrigung mm		0,1 mg Ca entsprechen mm		Ca-Konzentra- tion fürs End- volumen berechnet Mol/lit	Fehler in- Essigsäure %
						Essig- säure	Acetat- puffer	Essig- säure	Acetat- puffer		
0,0 ml Ca Lösung (0,0 mg Ca)	10,00	88,0	88,0	87,5	87,5	—	—	—	—	—	—
0,50 ml Ca Lösung (0,1 mg Ca)	10,50	74,4	78,1	74,4	78,1	9,9	9,4	9,90	9,40	$2,7 \cdot 10^{-4}$	-14
1,00 ml Ca Lösung (0,2 mg Ca)	11,00	59,0	64,9	59,0	64,9	23,1	22,6	11,55	11,30	$45 \cdot 10^{-4}$	+0,5
2,00 ml Ca Lösung (0,4 mg Ca)	12,00	35,0	42,0	35,0	42,0	46,0	45,5	11,5	11,38	$8,3 \cdot 10^{-4}$	—
3,00 ml Ca Lösung (0,6 mg Ca)	13,00	14,5	18,7	17,0	22,1	69,3	65,4	11,55	10,90	$1,2 \cdot 10^{-3}$	+0,5
4,00 ml Ca Lösung (0,8 mg Ca)	14,00	6,0	8,4	7,5	10,5	79,6	77,0	9,95	9,65	$1,4 \cdot 10^{-3}$	-10
Durchschnitt								11,50 11,38			
(in Betracht gezogen bis 0,4 mg Ca)											

doch geraten, in jedem Fall vorerst mit der Bromanilsäure einen Blindversuch auszuführen und durch Zufügung von 1 ml Calciumstammlösung die Stufenhöheerniedrigung zu bestimmen. Aus diesen Daten kann gemäss dem bisher Ausgeführten der Calciumgehalt der zu bestimmenden Lösung berechnet werden. Die Fehler der Messungen betragen

bei	0,01	mg/ml Ca	—	14%
	0,018	«	±	2%
	0,046	«	±	2%

Mit höheren Konzentrationen nimmt der Fehler zu (Tab. I).

Die angegebenen Calciumkonzentrationen beziehen sich auf das eingewogene Gesamtvolumen.

Der Einfluss folgender fremden Ionen wurde untersucht: Barium, Strontium, Silber, Aluminium, Magnesium, Zink, Eisen(III), Kupfer, Blei, Cadmium, Nickel und Chrom(III).

Diese Ionen können in vier Gruppen geteilt werden:

1. Ionen, die mit Bromanilsäure einer Farbenänderung unterliegen, jedoch keinen Niederschlag bilden, wie Eisen(III), Aluminium und Chrom(III). Die Farbenänderung beeinflusst die polarographische Calciumbestimmung im Gegensatz zur kolorimetrischen nicht. In Anwesenheit dieser Ionen ist die polarographische Bestimmung der gleichartigen kolorimetrischen durchaus vorzuziehen.

2. Hierher gehören Ionen, die zwar mit wässriger Bromanilsäurelösung einen Niederschlag bilden, der jedoch in Essigsäure löslich ist, wie z. B. Strontium. Diese Ionen stören die Aufnahme ebenfalls nicht.

3. In diese Gruppe zählen die Ionen, die sich ganz dem Calcium gleich verhalten, wie Barium, Kupfer, Nickel und Cadmium.

4. Hierher gehören die Ionen, deren Verhalten von ihrer Konzentration abhängig ist. Sind sie in einer Konzentration unter $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter anwesend, so benehmen sie sich wie das Calcium. Ist jedoch ihre Konzentration z. B. doppelt so hoch, so scheidet mehr Bromanilsäure aus als stöchiometrisch. Solche Ionen sind das Blei und das Zink, die folglich die Bestimmung stören.

Nach Auswertung des Diffusionsstroms der fremden Ionen ergab es sich, dass Strontium, Aluminium, Magnesium, Eisen(III) und Chrom(III) nicht stören, wenn ihre Konzentration im Versuchsgefäss nicht höher als $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter ist.

Praktische Anwendung des Verfahrens

Zur Untersuchung der praktischen Anwendbarkeit des Verfahrens wurden Calciumbestimmungen in Trinkwasser unternommen. Zu 5 ml Bromanilsäurelösung wurden 3 ml Trinkwasser und nach 10 Minuten Stehen 5 ml ammoniumchloridhaltige Essigsäurelösung zugefügt. Die Ergebnisse der polarogra-

phischen Bestimmung sind in Tabelle II dargestellt. Der Calciumgehalt desselben Wassers wurde mit Komplexon III für 0,0530 g/l gefunden.

Tabelle II

Stufenhöhe der anfänglichen Bromanilsäure mm	Stufenhöhe nach Zusatz von 1,00 ml (0,0002 mg) Ca-Isg mm	Stufenhöhe die Volumen- korrektur in Betracht genommen mm	Stufenhöhe nach Zusatz von 3,00 ml Wasser mm	Stufenhöhe die Volumenkorrek- tion in Betracht gezogen mm	3,00 ml Wasser enthält g Ca	1000 ml Wasser enthält g Ca
71,0	44,2	48,62	41,2	53,56	0,000156	0,0520
69,5	42,7	46,96	39,5	51,35	0,000161	0,0537

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird ein polarographisches Verfahren zur Bestimmung geringer Calciummengen entwickelt. Die Bestimmung erfolgt indirekter Weise durch Bromanilsäure. Es können Calciummengen zwischen $6,3 \cdot 10^{-4}$ und $2 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter bestimmt werden. Silber, Eisen(III), Aluminium, Chrom(III) und Magnesium stören nicht, wenn ihre Konzentration unter 10^{-3} Mol/Liter liegt. Der Fehler der Bestimmung beträgt bei einer Konzentration von 10^{-3} - 10^{-2} Mol/Liter $\pm 2\%$, bei geringeren Calciummengen nimmt er infolge der Löslichkeit des Calciumbromanilats zu.

LITERATUR

1. COHN G., KOLTHOFF I. M.: J. Biol. Chem. **147**, 705 (1943).
2. BREYER B., MC. PHILLIPS J.: The Analyst **78**, 666 (1953).
3. L. ERDEY u. L. JANKOVITS: Acta Chim. Hung. **4**, 245 (1954).

INDIRECT POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF CALCIUM

L. Erdey and A. Karsai

(Institute of General Chemistry, Technical University, Budapest)

Received September 28, 1955

Summary

A method evolved for the determination of minute quantities of calcium by polarography, applying an indirect process with the use of bromanilic acid. The method proved suited for the determination of calcium ions in the concentration range $6,3 \cdot 10^{-4}$ - $2 \cdot 10^{-2}$ moles/liter. Ag^+ , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} and Mg^{2+} in concentrations not exceeding 10^{-3} moles/liter not interfere. The error of the method amounts to $\pm 2\%$ at concentrations 10^{-3} - 10^{-2} moles/liter. However, at concentrations below these values, the error increased, due to the solubility of calcium bromanilate.

КОСВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ ПРИ ПОМОЩИ ПОЛЯРОГРАФА

Л. Эрдеи и А. Каршай

(Кафедра общей химии Политехнического университета, г. Будапешт)

Поступило 28 сентября 1955 г.

Резюме

Авторами разработан метод для полярографического определения небольших количеств кальция. Определение проводится броманиловой кислотой косвенным путем. Метод пригоден для определения Ca^{++} концентрации от $6,3 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ моль/лит. Ионы Ag^+ , Fe^{+++} , Al^{+++} , Cr^{+++} Mg^{++} не мешают, если их концентрация не превышает 10^{-3} моль/лит. Погрешность определения при концентрации 10^{-3} — 10^{-2} моль/лит. равна $\pm 2\%$, но при меньшей концентрации — вследствие растворимости броманилата кальция — погрешность увеличивается.

Prof. Dr. László ERDEY
Antal KARSAI

} Budapest, XI., Gellért tér 4.

PEPTIDSYNTHESE DURCH AMINOLYSE VON AKTIVEN ESTERN, IV*

M. BODÁNSZKY, M. SZELKE, E. TÖMÖRKÉNY und E. WEISZ

(Forschungsinstitut für die Pharmazeutische Industrie, Budapest)

Eingegangen am 28. September 1955**

Schon früher berichteten wir [1, 2] darüber, dass die Nitrophenylester von geschützten Aminosäuren in der Aminolysereaktion reaktionsfähig sind und daher gut zur Peptidsynthese angewendet werden können. Zur selben Zeit erschienen die Mitteilungen von SCHWYZER und Mitarbeitern [4] und etwas später von FARRINGTON, KENNER und TURNER [5], die auch die Aminolyse von aktiven Estern als eine Methode der Peptidsynthese beschreiben. Auf Grund eines möglichen Reaktionsmechanismus [6] kann die von SHEEHAN [7] vorgeschlagene Dicyclohexylcarbodiimid-Methode auch zu dieser Gruppe gerechnet werden. — Zusammenfassend können wir behaupten, dass sich zu den in der Herstellung der Peptidbindung ein halbes Jahrhundert lang dominierenden Azid- und Säurechlorid-Methoden vor fünf Jahren die Gemischten-Anhydrid-Methoden [8] und neuerdings die Verfahren mit aktiven Estern [9] anschlossen.

Es schien wünschenswert zu untersuchen, ob die Nitrophenylester ausser mit Aminosäuren und deren Ester auch mit Aminosäure-Amiden zu reagieren im Stande seien und ob als Reaktionspartner auch Peptidester angewandt werden können.

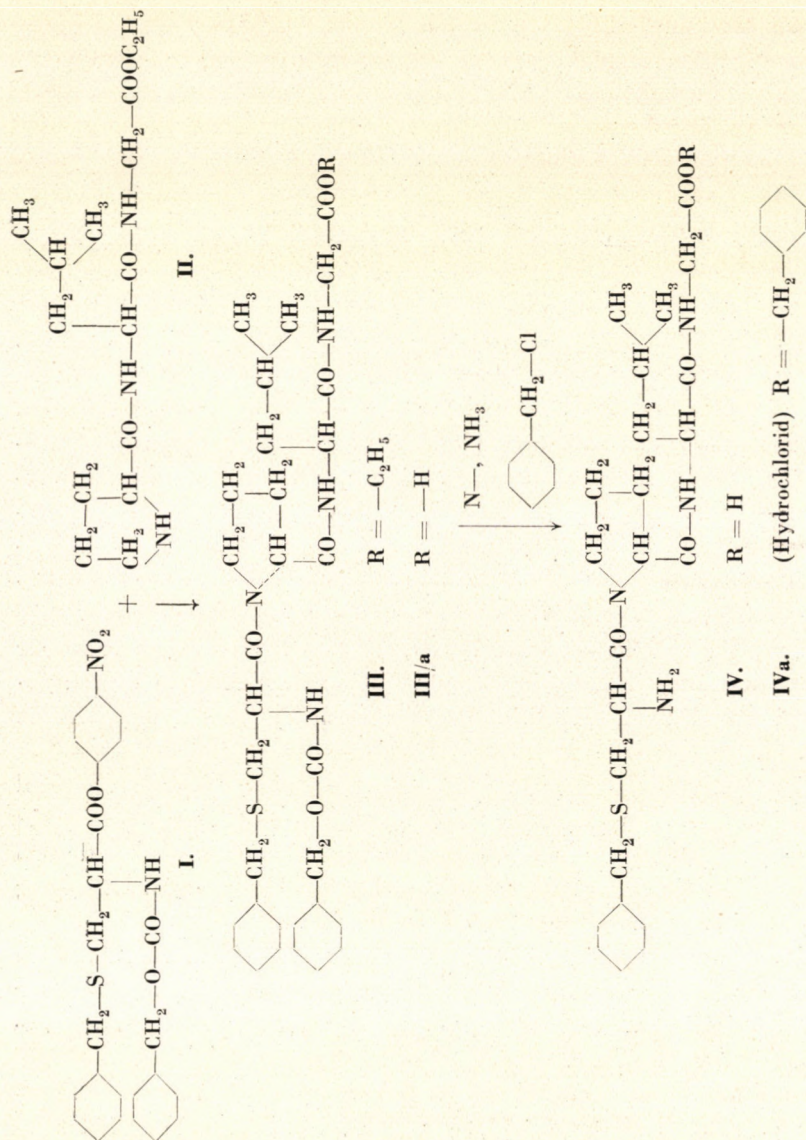
Der praktische Wert des ersten Problems besteht darin, dass zum Beispiel die Peptidkette des Oxytocins [10] und beider Vasopressine [11] in Glycinamid endet und dass die Glutaminsäure und die Asparaginsäure auch als Amide am Aufbau der Hormone teilnehmen. Es erübrigt sich der Frage der Anknüpfung enthaltende Peptidester eine weitere Erklärung zu geben.

Unsere Versuche gaben auf beide Fragen eine positive Antwort. Mit Hilfe der Nitrophenylester konnte das Phthalyl-D-leucylglycinamid mit vorzüglicher Ausbeute gewonnen werden und auch die Synthese des Phthalylglycyl-L-asparagins bewies sich als durchführbar.

Um das Anknüpfen an die Peptide zu untersuchen, liessen wir den p-Nitrophenylester des geschützten Cysteins [1, 2] mit L-Prolyl-L-leucylglycinäthyl-

* Die drei früheren Mitteilungen siehe im Literaturverzeichnis [1, 2, 3]. Über die hier beschriebene Arbeit wurde am III. Internationalen Kongress für Biochemie in Bruxelles, am 3. August 1955 berichtet.

** Vorgelegt von G. FODOR am 29. Juni 1956.



ester [12] in Tetrahydrofuran reagieren. Wegen der hier beobachteten Schwierigkeiten wurde die schon früher als Modell angewandte [1, 2] Reaktion zwischen dem p-Nitrophenylester des Phthalylglycins und dem Glycinäthylester von neuem untersucht und es konnte festgestellt werden, dass das Phthalylglycylglycinäthylester in Äthylacetat mit vorzüglicher Ausbeute hergestellt werden kann. Deswegen wurde die Reaktion des S-Benzyl-N-carbobenzyloxy-L-cystein-p-nitrophenylesters (I) mit dem L-Prolyl-L-leucylglycin-äthylester (II) auch in Äthylacetat-Lösung durchgeführt. Das bei Zimmertemperatur hergestellte Produkt war ein Öl (III), das auch nach chromatographischer Reinigung nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. Wenn aber die Ester Gruppe verseift (IIIa), die Carbobenzyl-oxy-Gruppe entfernt und das so gewonnene Tetrapeptid (IV) mit Benzylalkohol verestert wurde, konnte ein kristallinisches S-Benzyl-L-cysteinil-L-prolyl-L-leucylglycinbenzylester-hydrochlorid (IVa) erhalten werden.

Das Produkt wurde ausser der Analyse auch dadurch identifiziert, dass es mit einem, auf einem in der Literatur beschriebenen [12] Wege verfertigten Stoff verglichen wurde.

Hier spreche ich Dr. LENKE SZABÓ für die Mikroanalysen meinen Dank aus.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Phthalylglycylglycinamid

a) Zu einer Lösung von 1,63 g (0,005 mol) Phthalylglycin-p-nitrophenylester [2] in 10 ml Dimethylformamid wurden 0,7 ml (0,005 mol) Triäthylamin und 0,55 g (0,005 mol) Glycinamid-hydrochlorid zugefügt. Das Gemisch wurde 50 Minuten am Wasserbad erwärmt, wobei eine immer stärker werdende Gelbfärbung auftritt. Nach dem Abkühlen und Zugabe von 30 ml Wasser schieden sich Kristalle aus, die mit Wasser gewaschen und getrocknet 0,95 g eines bei 235° unter Zersetzung schmelzenden Stoffes gaben. Ausbeute 75%. 0,15 g wurden aus 45 ml Äthylalkohol kristallisiert: 0,12 g eines bei 250—52° sich zersetzenden Stoffes. Kristallisiert man 0,20 g aus 100 ml heissem Wasser, so entstehen 0,12 g, Zersetzungspunkt 252—53°. Bei Wiederholen des Versuches wurden sich bei 248—50° zersetzende Kristalle mit 80%iger Ausbeute erhalten.

$C_{12}H_{11}O_4N_3$ (261,2). Ber.: N 16,09. Gef.: N 16,40; 16,27.

b) Eine Lösung von 1,7 g Phthalylglycylchlorid (Schmp. 80—81°) in 12 ml Dioxan wurde tropfenweise zu der Lösung von 0,84 g Glycinamid-hydrochlorid und 1,28 g $NaHCO_3$ in 20 ml Wasser bei 0° während 30 Minuten zugefügt. Es wurde noch 30 Minuten gerührt, der Niederschlag filtriert, sodann mit wenig Wasser, und nachher mit wenig Methanol gewaschen. 1,4 g geschütztes Dipeptidamid (72%). Schmp. 247—50°, unter Zersetzung.

Phthalylglycyl-L-asparagin

1,63 g (0,005 mol) Phthalylglycin-p-nitrophenylester wurden in einem heissen Gemisch von 15 ml Dioxan und 5 ml Wasser gelöst, 0,80 g L-Asparaginmonohydrat, sodann in 5 Minuten, portionenweise insgesamt 0,70 ml Triäthylamin hinzugefügt. Inzwischen löste sich alles auf. Nach Zugabe von 10 ml Wasser wurde das Reaktionsgemisch noch 5 Minuten am Wasserbade gehalten. Nach Abkühlen und Zugabe von 8 ml n HCl und 60 ml Wasser schieden sich Kristalle aus, die filtriert, dreimal mit 10—10 ml Wasser gewaschen, getrocknet wurden, wobei man 1,02 g (63,5%) eines bei 206—08° schmelzenden Stoffes erhielt. Nach Umkristallisieren aus 100 ml Wasser, schmolz das geschützte Dipeptidamid (0,55 g) bei 210°.

$C_{14}H_{13}O_6N_3$ (319,3). Ber.: N 13,16. Gef.: N 13,02; 13,10.

Phthalyl-D-leucylglycinamid

a) 1,53 g (0,004 mol) Phthalyl-D-leucin-p-nitrophenylester wurden in 10 ml Dimethylformamid gelöst und 0,45 g (0,004 mol) Glycinamid-hydrochlorid, sodann 0,56 ml (0,004 mol) Triäthylamin hinzugefügt. Nach 15 Minuten Kochen auf dem Wasserbade löste sich das ganze Gemisch auf. Nach weiterem 15 Minuten langem Erwärmen wurden 70 ml Wasser hinzugegeben. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden filtriert, sodann mit 60 ml Wasser, 30 ml 1%iger NaHCO_3 -Lösung, und nachher mit 50 ml Wasser gewaschen. Geschütztes Dipeptidamid 1,10 g, 87% des Theoretischen, Schmp. 183° . Aus der Mutterlauge schied sich noch 0,08 g Kristalle aus (Schmp. 186°) womit sich die Ausbeute auf 92,5% erhob. Schmp. nach Umkristallisieren aus Wasser 188° .

$\text{C}_{16} \text{H}_{19} \text{O}_4 \text{N}_3$ (317,3). Ber.: N 13,24. Gef.: N 13,34; 13,24. $[\alpha]_D = +20^\circ$ (c: 1, Methanol)

b) 2,61 g (0,01 mol) Phthalyl-D-leucin wurden in 50 ml trockenem Äther mit 2,45 g Phosphorpentachlorid geschüttelt. In einer halben Stunde löste sich alles auf. Nach der Entfernung des Lösungsmittels und des gebildeten Phosphoroxychlorids im Vakuum, wurde der Rückstand in 25 ml Dioxan gelöst. Diese Lösung wurde unter Eiskühlung zu einer Lösung von 1,65 g (0,015 mol) Glycinamid-hydrochlorid und 4,2 g (0,05 mol) NaHCO_3 in 50 ml Wasser gegeben. Nach einer halben Stunde, während dem das Gemisch öfters umgeschüttelt wurde, konnten Kristallblättchen filtriert werden, die man mit 40 ml 2%iger NaHCO_3 Lösung, sodann mit 50 ml Wasser wusch. Nach Trocknen wurden 2,23 g (70%) eines bei 179° schmelzenden Stoffes gewonnen. $[\alpha]_D = +22,5^\circ$ (C: 1, Methanol). Nach Umkristallisieren aus Wasser erhob sich der Schmelzpunkt auf $182-86^\circ$, $[\alpha]_D = +24^\circ$ (c: 1, Methanol). Gef.: N 13,88; 12,92.

Phthalylglycylglycin-äthylester

1,63 g (0,005 mol) Phthalylglycylglycin-p-nitrophenylester wurden in 10 ml Äthylacetat gelöst und 0,80 g Glycin-äthylester-hydrochlorid und 0,80 ml Triäthylamin hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich, wurde gelb und erstarrte alsbald von den ausgeschiedenen Kristallen. Am nächsten Tage wurde filtriert, mit 5 ml Äthylacetat, dann mit vielem Wasser gewaschen. Der Stoff wog 1,39 g (95,5%), Schmp. $192-93^\circ$. Nachdem das Äthylacetat entfernt wurde, konnten aus dem Filtrat durch Kristallisieren aus Alkohol noch 0,03 g (2%) eines bei $194-95^\circ$ schmelzenden Stoffes erhalten werden. Aus den Mutterlauge kristallisierte noch p-Nitrophenol, Schmp. $112-13^\circ$.

S-Benzyl-L-cysteinyl-L-prolyl-L-leucylglycin-benzylesterhydrochlorid

3,4 g Carbobenzyloxy-L-prolyl-L-leucylglycin-äthylester (0,0076 mol) wurden in 60 ml wasserfreiem Äthylalkohol, bei ungefähr 40° gelöst, 0,4 g 10% Pd enthaltender Palladium-Kohle-Katalysator und 0,6 ml konzentrierte Salzsäure zugegeben und die Lösung mit Wasserstoffgas so lange durchströmt, bis sich kein Kohlendioxid mehr bildete. Der Katalysator wurde abfiltriert, mit 20 ml Äthylalkohol gewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wog 2,9 g, wurde in 20 ml Chloroform aufgenommen, 150 ml trockener Äther hinzugefügt und das ausgeschiedene Hydrochlorid in drei Portionen mit insgesamt 100 ml Äther gewaschen. Nach Auflösen in 40 ml Äthylacetat wurden 1,28 ml Triäthylamin hinzugefügt, wobei sich das salzsaure Salz des Letzteren ausschied. Die Ausscheidung wurde filtriert (0,85 g), mit Äthylacetat gewaschen, sodann die vereinigten Filtrate im Vakuum zur trockene eingedampft. Der von den schützenden Gruppen auf diese Weise befreite Tripeptidester wog 2,5 g. Die berechnete Menge ist 2,38 g, so stammt der Überfluss wahrscheinlich von dem in der Lösung gebliebenen Triäthylaminhydrochlorid.

Der so gewonnenen L-Prolyl-L-leucylglycin-äthylester wurde in 15 ml Äthylacetat gelöst und 3,03 g (0,0065 mol) S-Benzyl-N-carbobenzyloxy-L-cystein-p-nitrophenylester zugefügt. Die homogene Lösung wurde alsbald orangegelb. Auf nassem Merck Universal Indikatorpapier zeigte sie sich neutral. Die Lösung stand zwei Tage bei Zimmertemperatur, sodann wurde sie mit 20 ml 0,05 n HCl gewaschen. Die Salzsäure hatte den titrimetrischen Bestimmungen gemäß 0,0002 mol basisches Material entfernt. Bei dem Alkalisieren konnte das Ausscheiden von wenigen Kristallen beobachtet werden. Die Äthylacetat-Schicht wurde dann in mehreren Portionen mit insgesamt 100 ml Wasser, 50 ml 1%iger NaHCO_3 Lösung, 100 ml Wasser, 350 ml 0,1%iger Ammoniak-Lösung, 50 ml 0,1 n HCl und 50 ml Wasser gewaschen, wobei mit Äthylacetat immer auf das Anfangsvolum ergänzt wurde. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum, blieb ein gelber Syrup übrig, der 4,28 g wog. (Berechnet für 0,0065 mol wären 4,15 g.) 0,80 g wurden durch Brockmannsches Aluminiumoxyd (Aktivitätsstufe I., mit Säure gewaschen) chromatographisch gereinigt, doch konnte kein kristallinischer Stoff erhalten werden. 3,20 g des obigen Sirup (0,005 mol) wurden in 40 ml Methanol gelöst; nach Zugabe von 2,8 ml 2n NaOH wurde das Reaktionsgemisch eine Stunde bei Zimmertempe-

ratur stehengelassen, sodann mit 0,5 g aktiver Kohle filtriert, mit Salzsäure angesäuert, und mit etwa 150 ml Wasser versetzt. Das ausgeschiedene Öl erstarrte bei 0° C teilweise. Es wurde dekantiert und das Öl in 60 ml 1%iger NaHCO₃-Lösung gelöst, mit 0,3 g Kohle filtriert und mit Salzsäure angesäuert. Das ausgeschiedene Öl erstarrte wieder nur bei 0° C. Es wurde filtriert, mit eiskaltem Wasser gewaschen, 3,0 g bei Zimmertemperatur erweichendes geschütztes Tetrapeptid wurden gewonnen. — 2,9 g dieses Stoffes wurden in 350 ml flüssigem Ammoniak gelöst und der hellgelben Lösung portionenweise Natrium zugegeben, bis die auftretende blaue Färbung nicht mehr verschwand. 0,60 g Natrium wurden verbraucht, 0,8 ml, dann nach 15 Minuten weitere 0,2 ml Benzylchlorid wurden zu der farblos gewordenen Lösung gegeben. Inzwischen schied sich ein weißer Niederschlag ab. Nach einer halben Stunde, nach Zugabe von 1 g Ammoniumchlorid, verschwand der Niederschlag, die Lösung wurde farblos, wasserhell. Nach Verdunsten des Ammoniaks wurde der Rückstand in 25 ml Wasser gelöst, die Lösung mit Äther zweimal extrahiert, sodann das pH mit Salzsäure auf 4,6 gestellt. Es schied sich ein Öl ab, das in sec. Butylalkohol aufgenommen wurde; die wässrige Phase wurde in mehreren Portionen ebenfalls mit sec. Butylalkohol gewaschen. Es wurden insgesamt 120 ml Lösungsmittel gebraucht. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum, wurde der Rückstand in 5 ml Chloroform gelöst und mit 100 ml trockenem Äther versetzt. Der entstandene weiße Niederschlag wurde filtriert, mit 60 ml Äther gewaschen, über Paraffin und Phosphorpenoxyd getrocknet. Ausbeute 2,35 g Tetrapeptid gewonnen.

Der so erhaltene Stoff wurde in 40 ml Benzylalkohol aufgenommen, und dreiviertel Stunden trockenes Salzsäuregas in die Lösung eingeführt; sodann wurden 20 ml Benzol zu dem Gemisch gegeben und eine halbe Stunde bei 80° und 25 mm destilliert. Das Einleiten des Salzsäuregases und das Destillieren mit Benzol wurde wiederholt, sodann dreiviertel Teil des Benzylalkohols bei 5 mm und bei einer Badetemperatur von 95° entfernt. Der Rückstand wurde mit 200 ml Hexan versetzt, worauf sich ein Öl abschied, das jedoch während der Nacht kristallinisch erstarrte. Nach Abtrennen und Waschen mit Aceton ergaben sich 1,05 g schneeweiße Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 190° (nebst wenig Verfärbung). Aus der Mutterlauge konnten nach Eindampfen und Zugabe von Aceton noch 0,25 g Material gewonnen werden. Gesamtausbeute 43%. Umkristallisieren aus Äthylalkohol erhöhte den Schmelzpunkt auf 192°. Mit einem auf bekanntem Wege hergestellten Tetrapeptid-benzylester-hydrochlorid vermischt konnte keine Schmelzpunktdepression beobachtet werden. $[\alpha]_D = -76^\circ$ (c: 0,75, Äthylalkohol)

C₃₀H₄₁O₅N₄S Cl (605,2) Ber.: N 9,26, S 5,30, Cl 5,86, C 59,5, H 6,83.

Gef.: N 9,29; 9,35, S 5,17, Cl 6,01, C 59,49; 59,65, H 6,73; 6,78.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Phthalylglycin-p-nitrophenylester gibt mit dem Glycinamid das erwartete geschützte Dipeptidamid. In ähnlicher Weise konnte auch das Phthalyl-D-leucylglycin-amid hergestellt werden. Die Nitrophenyl-ester Methode bewährte sich auch bei der Synthese des Phthalylglycyl-L-asparagin und kann bei dem Anknüpfen an eine Peptidester angewandt werden. Einen Beweis dafür liefert die Synthese von S-Benzyl-N-carbobenzyloxy-L-cysteinyl-L-leucylglycin-benzylester-hydrochlorid durch die Reaktion des geschützten Cystein-p-nitrophenylesters mit dem entsprechenden Tripeptid-äthylester.

LITERATUR

1. M. BODÁNSZKY: *Nature* **175**, 685 (1955).
 2. M. BODÁNSZKY: *Acta Chim. Hung.* **10**, 335 (1957).
 3. M. BODÁNSZKY, M. SZELKE, E. TÖMÖRKÉNY, E. WEISZ: *Chemistry and Industry* **1955**, 1517.
 4. R. SCHWYZER und Mitarb.: *Helv. Chim. Act.* **38**, 69, 80, 83 (1955).
 5. J. A. FARRINGTON, G. W. KENNER, J. M. TURNER: *Chemistry and Industry* **1953**, 601.
 6. H. G. KHORANA: *Chemistry and Industry* **1955**, 1087.
 7. J. C. SHEEHAN, S. P. HESS: *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 1067 (1955).
 8. J. L. BAILEY: *Nature* **164**, 889 (1949).
- HEILBRON: *J. Chem. Soc.* **1949**, 2099, 2323; **1950**, 646, 651.
 TH. WIELAND und Mitarbeiter: *Ann.* **569**, 117, 122 (1950); **572**, 190 (1951).
 G. W. KENNER, R. J. STEDTMAN: *J. Chem. Soc.* **1952**, 2063.

- H. CHANTRENNE : *Nature* **164**, 576 (1949); *Biochim. Biophys. Acta* **4**, 484 (1950).
 J. C. SHEEHAN, V. S. FRANK : *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1313 (1950).
 G. W. ANDERSON und Mitarbeiter : *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 5304, 5307, 5309 (1952).
 J. R. VAUGHAN : *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 1889 (1951).
 M. W. CRONYN, J. JIU : *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 4726 (1952).
 J. C. SHEEHAN, D. A. JOHNSON : *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 4727 (1952).
 F. WEYGAND, H. LEISIN : *Chem. Ber.* **87**, 248 (1954).
 J. R. VAUGHAN JR., R. OSATO : *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 3547 (1951); **74**, 676 (1952).
 R. A. BOISSONAS : *Helv. Chim. Acta* **34**, 847 (1951).
 9. TH. WIELAND und Mitarbeiter : *Ann.* **573**, 99 (1951); **576**, 104 (1952); **582**, 218 (1953).
 R. SCHWYZER : *Helv. Chim. Acta* **37**, 647 (1954).
 10. V. DU VIGNEAUD : *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 4879 (1953).
 11. V. DU VIGNEAUD : *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 4751 (1954).
 12. CH. RESSLER, V. DU VIGNEAUD : *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 3107 (1954).

SYNTHESIS OF PEPTIDES BY AMINOLYSIS OF ACTIVE ESTERS, IV

M. Bodánszky, M. Szelke, E. Tömörkény and E. Weisz

(*Research Institute of the Pharmaceutical Industry, Budapest*)

Received September 28, 1955

Summary

The reaction of phthalylglycine-p-nitrophenyl-ester with glycine-amide gives the expected dipeptide-amide. Phthalyl-D-leucylglycine-amide is prepared in a similar way. Phthalylglycyl-L-asparagine could be synthesised by the nitrophenylester method successfully applied when connected to a peptidester as well. This is proved by a synthesis of S-benzyl-N-carbobenzyloxy-L-cysteinyl-L-leucylglycine hydrochloride carried out by the reaction of the protected cystein-p-nitrophenylester and the corresponding tripeptide ethylester.

СИНТЕЗЫ ПЕПТИДОВ ПУТЕМ АМИНОЛИЗА АКТИВНЫХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

М. Бодански, М. Сельке, Э. Тёмёркень и Э. Вейс

(*Фармацевтический исследовательский институт, г. Будапешт*)

Поступило 28 сентября 1955 г.

Резюме

Эфир фталилглицина к п-нитрофенола с глицинамидом образует ожидаемый защищенный дипептидамид. Аналогичным путем можно получить также и фталил-D-лейцилглициламид. Метод с применением нитрофенолового эфира оправдал себя и при получении фталилглицил-L-аспарагина и применим также в случае реакции присоединения к пептидному эфиру. Это подтверждается получением гидрохлорида бензильного эфира S-бензил-N-карбобензилокси-L-цистеинил-L-лейцилглицина при взаимодействии защищенного эфира цистеин-п-нитрофенола с этиловым эфиром соответствующего трипептида.

Miklós BODÁNSZKY, Budapest, XIII., Hegedüs Gy. u. 31/a.

MASSANALYTISCHE BESTIMMUNG VON EISEN(III)- IONEN MITTELS TRIPOLYPHOSPHORSÄURE

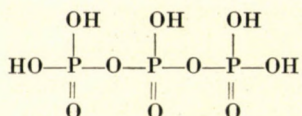
L. JANKOVITS

(Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest)

Eingegangen am 6. Oktober 1955*

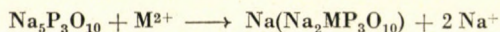
In einer vorangehenden Mitteilung [1] wurde über unsere Versuchsergebnisse berichtet, nach welchen sich die Polyphosphorsäure zur Durchführung komplexometrischer Titrationsen als geeignet bewährte. Zur Komplexbildung eignen sich sämtliche Polyphosphorsäuren, in denen sich die Phosphoratome kettenartig reihen und die benachbarten Phosphoratome sich durch Sauerstoffatome verketten.

Die verschiedenen Polyphosphorsäuren bilden mit den einzelnen Kationen Komplexe von verschiedener Stabilität. Aus dem Gesichtspunkt der analytischen Verwertbarkeit der komplexbildenden Eigenschaften fanden wir die Tripolyphosphorsäure als die geeignetste. Die Tripolyphosphorsäure mit der Formel:



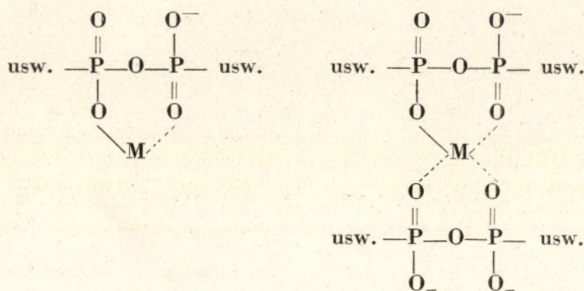
gehört zur Gruppe der kondensierten Phosphate.

Bei der Komplexbildung zwischen einem Kation (M^{2+}) und der Polyphosphorsäure baut sich das Kation in das Polyphosphat-Anion ein. Es spielt sich eigentlich ein Ionenaustausch ab:



Die entstandene Komplexverbindung ist »chelat«-artig. In die Polyphosphatkette linearer Anordnung schaltet sich das Kation durch die Bildung eines Sechsrings ein. Von der Qualität des Kations abhängig bilden sich ein oder zwei Sechsringe:

* Vorgelegt von L. ERDEY am 15. Juni 1956.



Die überaus starke Komplexbildungsfähigkeit der Tripolyphosphorsäure lässt sich durch das Entstehen von Chelatringen leicht erklären.

VAN WAZER und CAMPANELLA [2] reihen die Kationen hinsichtlich der Stabilität ihrer mit kondensierten Phosphaten gebildeten Komplexe in drei Gruppen ein. Ihrer Meinung nach bildet sich der stärkste Komplex mit Eisen(III)-Ionen, der schwächste dagegen mit Alkali-Ionen. Quaternäres Ammonium bildet überhaupt keinen Komplex. Die Erdalkalimetalle bilden Komplexe von mittelmässiger Stabilität. Es gelang uns den mit Tripolyphosphorsäure gebildeten Erdalkalimetallkomplex zur massanalytischen Bestimmung des Magnesium-Ions anzuwenden. Über diese Bestimmungsmöglichkeit wurde in einer vorangehenden Mitteilung ausführlich berichtet [1].

In vorliegender Arbeit befassen wir uns mit der massanalytischen Bestimmung der Eisen(III)-Ionen, die mit Tripolyphosphorsäure den stärksten Komplex bilden. Die komplexometrische Bestimmung der Eisen(III)-Ionen konnte bisher nur mit Hilfe von Äthylendiamintetraessigsäure durchgeführt werden. Zu dieser Bestimmung wandten ERDEY und RÁDY [3] Variaminblau, SCHWARZENBACH und WILLI [4] Tyron, LYDERSON [5] Rhodanid, FLASCHKA [6] Sulfosalicylsäure, CHENG, BRAY und KURZ [7] Salicylsäure als Indikator an. Der negative Logarithmus der Dissoziationskonstante des entstandenen Eisen(III)-Komplexes beträgt 15,87 [4]. Anorganische komplexbildende Stoffe wurden bis jetzt zur massanalytischen Bestimmung der Eisen(III)-Ionen nicht benützt. Die Dissoziationskonstanten der zwischen verschiedenen Kationen und kondensierten Phosphaten zustande gekommenen Komplexe wurden von WAZER festgestellt, wobei er die höchste Stabilitätskonstante bei den Eisen(III)-Ionen fand [2]. Diese Stabilitätskonstante — obwohl sie ziemlich niedriger ist als die des mit Äthylendiamintetraessigsäure gebildeten Komplexes — wies darauf hin, dass die Tripolyphosphorsäure das am stärksten komplexbildende Eigenschaften besitzende kondensierte Phosphat, zur komplexometrischen Bestimmung der Eisen(III)-Ionen mit gutem Erfolg angewandt werden kann. Zur Endpunktsanzeige wurde Variaminblau-Indikator herangezogen, da sich derselbe bei der ascorbinometrischen Bestimmung der Eisen(III)-Ionen mit sehr gutem Erfolg anwenden liess [8].

Experimenteller Teil

Tripolyphosphorsaures Natrium ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$): 51 g Natriumhexametaphosphat (NaPO_3)₆ und 133 g Natriumpyrophosphat ($\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$) wurden fein verpulvert und gründlich vermischt. Das Gemisch wurde in einer Platinschale im elektrischen Ofen bei 800—900° geschmolzen und eine halbe Stunde in geschmolzenem Zustand bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde die Substanz durch Öffnen und Ausschaltung des Ofens bis zum Erstarren abgekühlt. Die Temperatur sank inzwischen bis etwa 400°. Die erstarrte Masse wurde sodann durch entsprechende Einschaltung und Verschlussung des Ofens auf 600° erhitzt und eine Stunde lang bei dieser Temperatur gelassen. Der Ofen wurde sodann wieder ausgeschaltet und die Schmelze im offenen Ofen bis zur Zimmertemperatur langsam abgekühlt. Nach Festwerden zerfiel das $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ in ein feines, schneeweisses Pulver. Das zur Herstellung nötige Natriumhexametaphosphat, sowie das Natriumpyrophosphat wurden nach den Vorschriften von BAUER [9] bereitet.

Aus dem tripolyphosphorsauren Natrium wurden durch genaue Einwaage 0,01 und 0,02 m wässrige Lösungen bereitet, indem man 36,7900 g $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ in 10 bzw. 5 l destilliertem Wasser auflöste.

Eisen (III)-Lösung: Eine berechnete Menge des Eisen(III)chlorids analytischer Reinheit wurde in destilliertem Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Wasserstoffperoxyd oxydiert und im Messkolben mit destilliertem Wasser verdünnt. Die Konzentration der bereiteten Lösung betrug 0,1 Mol/Liter und ihr pH-Wert ungefähr 1. Der Eisen(III)-Ionengehalt der Lösung wurde nach zwei verschiedenen Methoden überprüft u. zw. in Anwesenheit von Variaminblau als Indikator ascorbinometrisch und nach Mohr jodometrisch.

Aus der so hergestellten 0,1 molaren Stammlösung wurden — unter Zugabe von einigen Millilitern konz. Salzsäure — mit entsprechender Verdünnung 0,01 und 0,02 m Eisen(III)-Lösungen bereitet. Bei der wiederholten Bestimmung des Eisen(III)-Ionengehaltes wurde der Faktor der 0,01 molaren Lösung für 1,034, der der 0,02 molaren Lösung für 1,027 befunden.

Variaminblau-Indikator: Das 4-Amino-4'-methoxy-diphenylamin (Variaminblau) wurde in »fester Verdünnung« angewandt. Das Variaminblau wurde in einem Verhältnis von 1 : 500 mit feinverpulvertem Kaliumsulfat p. a. vermischt. Aus diesem Gemisch wurden zu je einer Titration etwa 0,20—0,30 g benützt.

Pufferlösung: Als Pufferlösung wurde eine »Citrat-Salzsäure«-Lösung verwendet. Zur Bereitung der Citratlösung wurden 21,008 g Citronensäure in destilliertem Wasser gelöst. Nach Zugabe von 200 ml 1n Natriumhydroxydlösung wurde die Lösung genau auf 1000 ml verdünnt. Als Salzsäurelösung diente eine 0,1n HCl-Lösung. Die verschiedenen pH-Werte wurden durch ein in dem entsprechenden Verhältnis vorgenommenes Vermischen der zwei Lösungen hergestellt [10].

Zur Ausarbeitung eines komplexometrischen Verfahrens musste vor allem der geeignete pH-Bereich ausgewählt werden.

Titration einer 0,01m Eisen(III)-Ionenlösung mit 0,01m $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ bei verschiedenen pH-Werten

Aliquote Teile von je 10 ml unserer Eisen(III)-Stammlösung wurden in Titrierkolben von je 250 ml pipettiert und mit je 60 ml destilliertem Wasser verdünnt. Die einzelnen Lösungen wurden sodann mit 10 ml Citratpuffer entsprechenden pH-Wertes und einer Messerspitze (etwa 0,3 g) Variaminblau-Indikator versetzt. Die derart vorbereiteten Lösungen wurden aus einer 25 ml Bürette mit 0,01 m Polyphosphorsäure-Masslösung solange titriert, bis die violettrote Farbe des Variaminblaus ins farblose umschlug.

Die bezüglichen Ergebnisse wurden in Tabelle I zusammengestellt. Das Ablesen der Hundertstelmliliter wurde vernachlässigt, da es sich um eine komplexometrische Titration handelte, wo der Äquivalentpunkt mit einer Genauigkeit von innerhalb 2—3 Tropfen bestimmt werden kann.

Tabelle I

Einwaage		Zugesetzte		pH	Verbrauch an 0,01 m Na ₂ P ₂ O ₇ lsg. ml	Gefunden Fe ³⁺ + mg	Fehler %	Farbenänderung im Äquivalentpunkt
Fe ³⁺ ± lsg. ml	Fe ³⁺ + mg	»Citrat«-lsg. ml	»HCl«- lsg. ml					
10,0	0,577	3,0	7,0	2	10,3	0,575	-0,3	gut wahrnehmbar
		3,6	6,4	2,5	10,5	0,575	-0,3	« «
		4,0	6,0	3	10,2	0,569	-1,4	« «
		4,6	5,4	3,5	10,2	0,569	-1,4	« «
		5,6	4,4	4	2,8	0,156	-72,0	sehr schwach
		7,0	3,0	4,5	—	—	—	nicht wahrnehmbar

Nach unseren Beobachtungen ist die ursprüngliche Farbe der auf pH-Werten 2 und 2,5 eingestellten Lösungen rötlich. Die Lösungen färben sich auf Zugabe von Polyphosphorsäure blauviolett. Im Äquivalentpunkt entfärbt sich die Lösung; der Umschlag kann gut wahrgenommen werden. Die Farbe der auf pH 3 gepufferten Lösung ist im Anfang rötlich blau; diese Farbe ändert sich auf Zugabe von Polyphosphorsäure auf blauviolett. Im Äquivalentpunkt entfärbt sich die Lösung. Dieser Übergang lässt sich ebenfalls gut wahrnehmen. Dieselbe Erscheinung wurde auch bei der auf 3,5 pH-Wert gepufferten Lösung beobachtet. Lösungen vom pH-Wert 4 besitzen eine indigoblaue Farbe, die sich beim Anfang der Titration auf blassgrün verändert. Da im Äquivalentpunkt sich diese blassgrüne Farbe blos abschwächt, kann der Endpunkt kaum festgestellt werden. Auf pH 4,5 gepufferte Lösungen weisen eine grüne Farbe auf, die während der ganzen Titration ständig verbleibt.

Unseren Beobachtungen gemäss eignet sich zur Titration eine auf pH 2,5 eingestellte Lösung am besten. In solchen Lösungen zeigt sich die im Endpunkt erfolgende Farbenänderung des Indikators am auffallendsten. Unsere diesbezüglichen Beobachtungen stimmen mit den Versuchsergebnissen der in der Literatur angeführten Verfasser [3, 4, 5, 6, 7] gut überein, die alle die Wahl eines pH-Bereichs zwischen 2—3 zur Durchführung der Eisenionenbestimmung mittels Äthylendiamintetraessigsäure empfehlen.

Es wurde beobachtet, dass sich der Variaminblau-Indikator in Citratpuffer verhältnismässig langsam löst. Um das Auflösen des zugesetzten festen Indikators zu fördern, muss die mit Citrat gepufferte, zu bestimmende Lösung ungefähr 1 Minute lang geschüttelt werden, wodurch sich die Zeitdauer der Titration etwas verlängert. Es wurden demzufolge Versuche durchgeführt um die geringste Citratmenge festzustellen, die zur Ausführung der Titration noch ausreicht.

Je 10 ml 0,01 m Eisen(III)stammlösung wurden in Titrierkolben von je 250 ml pipettiert und mit 90 ml destilliertem Wasser versetzt. Der pH-Wert sämtlicher Lösungen wurde mit

Citratpuffer auf 2,5 eingestellt. Die einzelnen Lösungen wurden aber mit verschiedener Citratpuffermenge versetzt. Der Citratpuffer vom pH-Wert 2,5 wurde in der Weise bereitet, dass die »Citrat«-Lösung mit 0,1n »Salzsäure«-Lösung in einem Verhältnis von 36 : 64 vermischt wurde [10]. Vor dem Beginn der Titration wurde den Lösungen je eine Messerspitze (0,3 g) Variaminblau-Indikator zugefügt und die Auflösungsgeschwindigkeit des Farbstoffes beobachtet.

Die mit dem Indikator gefärbten Lösungen wurden mit 0,01m $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ -Lösung solange titriert, bis sich die ursprünglich violette Farbe entfärbte. Die Versuchsergebnisse sind aus Tabelle II zu entnehmen.

Tabelle II

Einwaage		Zugefügte Citratpufferlösung vom pH-Wert 0,5 ml	Verbrauch an 0,01 m $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ml	Gefunden Fe^{3+} mg	Fehler %
Fe^{3+} -lsg ml	Fe^{3+} mg				
10,0	0,577	0,5	10,3	0,573	—0,3
		1,0	10,3	0,575	—0,3
		2,0	10,2	0,569	—1,4
		3,0	10,2	0,569	—1,4

Nach unseren Beobachtungen löste sich beim Gebrauch von 0,5 ml Pufferlösung der zugesetzte Variaminblau-Indikator in einigen Sekunden auf, die Lösung färbte sich violett und der Farbumschlag war im Äquivalenzpunkt gut wahrzunehmen. Bei dem Gebrauch von 1 ml Pufferlösung dauerte die Auflösung des Farbstoffes ungefähr 10 bis 15 Sekunden, die Farbe der Lösung war dieselbe wie im vorigen Falle und der Äquivalenzpunkt konnte ebenfalls gut wahrgenommen werden.

Bei Anwendung von 2 ml Pufferlösung löste sich der Farbstoff schon langsamer, zu seiner vollkommenen Auflösung musste die Lösung ungefähr 45 Sekunden geschüttelt werden. Der Äquivalenzpunkt der Titration konnte auch hier gut beobachtet werden. In den Versuchen, wo 3 ml Pufferlösung gebraucht wurden, löste sich das Variaminblau erst nach einem 1—2 minütigen Schütteln, die Farbe und der Äquivalenzpunkt konnten jedoch auch in diesen Titrationen noch gut verfolgt werden.

Unseren Ergebnissen gemäss lässt sich die Eisen(III)-Titration sowohl bei dem Gebrauch einer 0,5 ml als auch bei einer 10 ml Pufferlösung mit gleicher Genauigkeit durchführen (Tab. I). Da bei sämtlichen Methoden erforderlich ist, dass das Verfahren rasch durchführbar sei, bewährte sich eine 1 ml Citratpufferlösung vom pH-Wert 2,5 als die geeignetste. In den weiteren Versuchen wurde daher stets diese Puffermenge angewandt.

Nach Klärung der Versuchsumstände wurden bekannte Mengen an 0,01 m und 0,02 m Eisen(III)-Lösungen mit Polyphosphorsäure titriert.

Der Faktor unserer 0,01 m Eisen(III)-Lösung betrug 1,034. 1 ml dieser Lösung enthielt 0,577 mg Eisen(III)-Ionen. Der Faktor der 0,02 m Eisen(III)-Lösung betrug 1,027. Ein ml dieser Lösung enthielt 1,1470 mg Eisen(III)-Ionen. Die Polyphosphorsäure wurde mit genauer Einwaage bereitet.

Arbeitsvorschrift: Aus unserer schwach sauren Eisen(III)-Stammlösung wurde in einen 250 ml Titrierkolben eine Menge pipettiert, die einem Masslösungsverbrauch von 5—50 ml entsprach. Die Lösung wurde mit destilliertem Wasser auf 90 ml verdünnt, mit 1 ml »Citratpufferlösung« vom pH-Wert 2,5 und einer

Messerspitze Variaminblau-Indikator versetzt und sodann mit Polyphosphorsäure-Masslösung solange titriert, bis der Farbumschlag von Violetttrot ins Farblose erfolgte. 1 ml 0,01 m $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ -Lösung entspricht 0,5585 mg Fe(III)-Ionen.

Wie aus obigen Ergebnissen ersichtlich, lässt sich die Eisen(III)-Bestimmung bei 0,01 molaren Lösungen ungefähr zwischen Fehlergrenzen von derselben Größenordnung wie bei 0,02 molaren Lösungen durchführen. Es empfiehlt sich nicht mit konzentrierteren Lösungen zu arbeiten, da die Zersetzung der Polyphosphorsäure in höheren Konzentrationen als 0,01—0,02 Mol/Liter beträchtlich zunimmt.

Tabelle III

Titration einer 0,01 m FeCl_3 -Lösung mit 0,01 m $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ -Lösung

Einwaage		Verbrauch an 0,01 m $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ -Lsg ml	Gefunden Fe^{3+} mg	Fehler %
FeCl_3 -Stamm- lösung ml	Fe^{3+} -Gehalt mg			
5,00	0,288	5,0	0,279	—3,1
10,00	0,577	10,2	8,569	—1,3
15,00	0,865	15,2	0,848	—1,3
20,00	1,154	21,5	1,144	—1,2
25,00	1,442	25,5	1,424	—1,1
50,00	2,884	51,5	2,851	—1,1

Tabelle IV

Titration einer 0,02 m FeCl_3 -Lösung mit 0,02 m $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ -Lösung

Einwaage		Verbrauch an 0,02 m $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ -Lsg. ml	Gefunden Fe^{3+} mg	Fehler %
FeCl_3 -Stamm- lösung ml	Fe^{3+} -Gehalt mg			
5,00	0,573	5,05	0,564	—1,5
10,00	1,147	10,1	1,128	—1,6
15,00	1,720	15,2	1,697	—1,3
20,00	2,294	20,2	2,256	—1,2
25,00	2,867	25,3	2,826	—1,4
50,00	5,734	50,7	5,663	—1,2

Konzentriertere Lösungen können auch deswegen nicht angewandt werden, weil die Tripolyphosphorsäure nur in 0,01—0,02 molaren Lösungen mit den Kationen Komplexe stöchiometrischer Zusammensetzung bildet. Auf diesen Umstand wurde bereits in unserer vorangehenden Mitteilung hingewiesen [1].

Die Titrations dürfen nicht viel zu rasch durchgeführt werden, da die Komplexbildung eine Zeitreaktion ist und die Masslösung gegen Ende der Titration nur tropfenweise der Lösung zugefügt werden muss. Die beobachteten Titrationsfehler sind etwas höher als diejenigen die von den mit Äthylendiamintetraessigsäure arbeitenden Verfassern in ihren Veröffentlichungen mitgeteilt wurden [3, 4, 5, 6, 7].

Die Fehler sind stets von negativem Charakter, was sich durch die geringfügige Zersetzung der Tripolyphosphorsäure erklären lässt.

Einfluss fremder Ionen

Die mit Tripolyphosphorsäure vorgenommene Eisen(III)-Bestimmung wird von sämtlichen Ionen gestört, die mit Tripolyphosphorsäure einen Komplex bilden. Die Zahl der hierher gehörenden Kationen ist bedeutend hoch. Die Tripolyphosphorsäure bildet mit den meisten Kationen Komplexe von ungefähr gleicher Stabilität, mit Ausnahme der Alkalimetalle, deren Komplexe derart schwach sind, dass sie keine Störung bewirken. Die störenden Ionen, deren Stabilitätskonstanten von VAN WAZER [2] berechnet wurden, sind in Tabelle V zusammengestellt. Diese Ionen sind vor der Bestimmung zu entfernen.

Tabelle V

Der negative Logarithmus der Stabilitätskonstanten

Mg	6
Ca	6
Sn	4,5
Ba	5,5
Cu(II)	5,5
Ag	5,0
Zn	6,0
Pb(II)	5,5
Mn(II)	5,5
Co	5,0
Ni	6,5

Titerabnahme der Masslösung

Im Laufe unserer früheren Versuche wurde beobachtet, dass die Tripolyphosphorsäure nach kürzerer oder längerer Zeit zu hydrolysieren anfängt, wobei ihr Titer abnimmt. In unserer vorangehenden Mitteilung befassten wir uns mit dieser Frage ausführlich und als Ergebnis wurde festgestellt, dass eine 0,01m Tripolyphosphorsäure-Masslösung 15 Tage hindurch ohne Titerstellung gebraucht

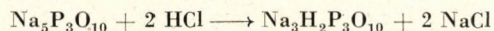
werden kann. Auch im Zusammenhang mit unserer vorliegenden Arbeit wurde untersucht, wie lange die 0,01m Tripolyphosphorsäure-Masslösung ohne Titerstellung zu der massanalytischen Bestimmung der Eisen(III)-Ionen verwendet werden kann.

10 ml der frisch bereiteten Eisen(III)-Stammlösung wurden in einem 250 ml Titrierkolben auf die schon ausführlich beschriebene Weise mit 0,01m Tripolyphosphorsäure-Masslösung titriert. Die Titration wurde nach Verlauf verschiedener Zeitabschnitte zehnmal wiederholt. Unsere diesbezüglichen Messergebnisse sind aus Tab. VI zu entnehmen.

Tabelle VI

Einwaage		Titriert nach x Tagen	Verbrauch an 0,01 m Na ₅ P ₃ O ₁₀ -lsg. mg	Gefunden Fe ³⁺ + mg	Fehler %
FeCl ₃ -Stamm- lsg. ml	Fe ³⁺ -Gehalt mg				
10	0,577	1	10,3	0,575	—0,3
		2	10,3	0,575	—0,3
		3	10,3	0,575	—0,3
		4	10,3	0,575	—0,3
		5	10,3	0,575	—0,3
		6	10,3	0,575	—0,3
		13	10,3	0,575	—0,3
		20	10,2	0,569	—1,4
		27	10,2	0,569	—1,4
		34	10,1	0,564	—2,2

Diese Ergebnisse stimmen mit unseren früheren Erfahrungen, wonach die 0,01m Tripolyphosphorsäure von dem Beginn ihrer Bereitung gerechnet 15—20 Tage zur massanalytischen Bestimmung der Eisen(III)-Ionen gebraucht werden kann, überein. Nach Verlauf dieser Zeit muss aber der Faktor der Lösung wieder bestimmt werden. Die Titerstellung kann auch durch Titration mit Salzsäurelösung bekannten Titers vorgenommen werden. Wenn nämlich in dem tripolyphosphorsauren Natrium die Natriumatome durch Wasserstoffatome allmählich substituiert werden, gelangt man durch verschiedene saure Salze zur freien Tripolyphosphorsäure. Bei der Substitution von 2 Natriumatomen durch Wasserstoffatome verändert sich das pH sprunghaft, was mit Methylorange oder Phenolphthalein als Indikator gut angezeigt wird.



Bei einer auf diese Weise durchgeführten Titerstellung misst 1 ml in Salzsäurelösung 185,95 mg Tripolyphosphorsäure.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass die Tripolyphosphorsäure-Lösung bei höheren Temperaturen stark hydrolysiert, weshalb sowohl die Titerstellung als auch die Titration der Eisen(III)-Ionen ausschliesslich bei Zimmertemperatur durchzuführen sind.

Der Verfasser dankt auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. L. ERDEY für die zur Förderung dieser Arbeit erteilten, sich auch auf die Einzelheiten erstreckenden wertvollen Ratschläge.

ZUSAMMENFASSUNG

Das tripolyphosphorsaure Natrium wurde zur massanalytischen Bestimmung der Eisen(III)-Ionen als geeignet gefunden.

Die Bereitung des im Laboratorium einfach herzustellenden Reagens wird beschrieben. Die massanalytische Bestimmung der Eisen(III)-Ionen kann unter Anwendung dieses Reagens in einigen Minuten durchgeführt werden. Zur Bestimmung wird der mit Tripolyphosphorsäure gebildete Komplex der Eisen(III)-Ionen angewendet. Das Reagens ist viel billiger als die zu den komplexometrischen Titrationsen bisher angewendete Äthylendiamintetraessigsäure.

LITERATUR

1. L. JANKOVITS: *Acta Chim. Hung.* **8**, 355 (1956).
2. J. R. VAN WAZER, D. A. CAMPANELLA: *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 655 (1950).
3. L. ERDEY, GY. RÁDY: *Zeitschrift f. anal. Chem.* **149**, 250 (1956).
4. G. SCHWARZENBACH, A. WILLI: *Helv. Chim. Acta* **34**, 528 (1954).
5. D. LYNDERSEN, G. GJEMS: *Z. anal. Chem.* **138**, 249 (1953).
6. H. FLASCHKA: *Mikrochemie* **39**, 38 (1952).
7. K. L. CHENG, R. H. BRAY, T. KURTZ: *Anal. Chem.* **25**, 347 (1953).
8. L. ERDEY, E. BODOR: *Z. anal. Chem.* **137**, 410 (1953).
9. G. BRAUER: *Handbuch der präp. anorg. Chemie.* (Stuttgart) 1951. III. Band, Seite 427.
10. J. PROSZT, T. ERDEY-GRUZ: *Fizikai Kémiai Praktikum* (Sopron) 1941. Seite 233.

VOLUMETRIC DETERMINATION OF IRON(III)IONS WITH THE USE OF TRIPOLYPHOSPHORIC ACID

(Department of General Chemistry, Technical University, Budapest)

Received October 6, 1955

L. Jankovits

Summary

The sodium salt of tripolyphosphoric acid proved suited for the volumetric determination of iron(III)ions. The reagent may be readily prepared in the laboratory by the procedure described. The volumetric measurement of iron(III)ions may be carried out in several minutes by the reagent, the tripolyphosphoric complex of iron(III)ions serving as a basis of the determination. The reagent recommended is appreciably cheaper than ethylenediamine tetraacetic acid applied so far in complexometric titrations.

ОБЪЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА(III)
ТРИПОЛИФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

Л. Янкович

(Кафедра общей химии Политехнического университета, г. Будапешт)

Поступило 6 октября 1955 г.

Резюме

Триполифосфорнокислый натрий оказался пригодным для объемного определения ионов железа(III). Реактив легко получить в лабораторных условиях. Авторы приводят метод получения данного реактива. Объемное определение ионов железа(III) при помощи данного реактива требует всего несколько минут. Для определения пользуются комплексом, образующимся при взаимодействии ионов железа(III) и триполифосфорной кислоты. Данный реактив является значительно дешевле, чем применявшаяся до сих пор для комплексометрического титрования этилен-диамин-тетрауксусная кислота.

László JANKOVITS, Budapest, XI., Gellért tér 4.

BESTIMMUNG DES PHOSPHORPENTOXYDGEHALTES IN BAUXITEN

L. ERDEY und V. FLEPS

(*Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest*)

Eingegangen am 5. November 1955

Die Bestimmung des Phosphorpentoxydgehaltes in Bauxiten wird zur Zeit in der Industrie nach folgenden Methoden durchgeführt :

1. In einem aliquoten Teil der nach dem Aufschluss erhaltenen Stammlösung wird das Eisen und Aluminium als Hydroxyd gefällt, der die gesamte Phosphatmenge enthaltende Niederschlag in Salpetersäure gelöst, wonach die Phosphationen mit Hilfe von Ammoniummolybdat getrennt werden. Der Phosphorgehalt des Niederschlages wird sodann ähnlich wie bei der Phosphorbestimmung im Stahl, durch Titration bestimmt [1].

2. Nach einer anderen Methode wird das Phosphat als Zirkoniumphosphat gefällt. Das in den Niederschlag gelangte Siliziumdioxid wird abgeraucht, der Rückstand aufgeschlossen und das Phosphat mit Hilfe von Ammoniummolybdat gefällt und gravimetrisch bestimmt [2]. Da die Durchführung der geschilderten Methoden ziemlich langwierig ist, setzte sich unser Institut das Ziel — einem durch die Ungarische Akademie der Wissenschaften erteilten Auftrage der Industrie zufolge — ein rasches kolorimetrisches Verfahren zu entwickeln.

Um die störende Wirkung der fremden Ionen zu vermeiden, wurde von Anfang an daran gedacht, den Phosphor bzw. seinen Komplex durch Extraktion von den übrigen Komponenten zu trennen und sodann den Phosphorpentoxydgehalt der reinen Phosphatlösung kolorimetrisch zu bestimmen. DENIGÉS [3] stellte schon im Jahre 1920 fest, dass der im Molybdatkomplex gebundene Phosphor durch Extraktion mit Äther sogar von überschüssigem Molybdat sich trennen lässt. Nach DENIGÉS haben noch weitere Verfasser verschiedene andere organische Lösungsmittel für die Extraktion des mit Molybdat komplex gebundenen Phosphors, Siliziums bzw. Arsens, ja sogar für die Trennung derselben voneinander vorgeschlagen [4, 5, 6, 7]. BEERENBLUM und CHAIN [4] bestimmten den Phosphor in biologischen Stoffen durch Extraktion mit Isobutylalkohol und eine darauf folgende Reduktion mit Zinn(II)chlorid. Andere Forscher verbinden die mit organischen Lösungsmitteln erfolgende Extraktion mit anderen kolorimetrischen Verfahren. Da im Laufe einer mit organischen Lösungsmitteln vorgenommenen Extraktion nur die komplexe Verbindung in die organische Phase übergeht, und die überschüssigen Molybdationen in der wässrigen Phase zurück-

bleiben, lag es auf der Hand zu vermuten, dass dieses Verfahren anderen Methoden gegenüber zahlreiche Vorteile haben könnte, sofern seiner Anwendung in dem gegebenen Fall kein anderes Hindernis im Wege steht.

Auf Grund obiger Überlegungen wurde versucht die Bestimmung des Phosphorpentoxydgehaltes in Bauxiten durch Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel zu verknüpfen. Diese Versuche waren von gutem Erfolg. Das Wesen unseres diesbezüglichen Verfahrens besteht im folgenden: Der Bauxit wird in einem Gemisch von Schwefelsäure + Königswasser aufgeschlossen, die Lösung bis zum Auftreten der SO_3 -Dämpfe eingedampft und nach Verdünnen mit Wasser die Kieselsäure abfiltriert. Ein aliquoter Teil der aus dem Filtrat bereiteten Stammlösung wird in einen Scheidetrichter pipettiert und mit entsprechender Menge von Ammoniummolybdatlösung und Isobutylalkohol versetzt. Der Scheidetrichter wird sodann 1—2 Minuten lang geschüttelt, wodurch der entstandene Phosphormolybdatkomplex in die alkoholische Phase übergeht. Nach Ablassen der wässrigen Phase und zweimaligem Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure wird die in dem Scheidetrichter zurückgebliebene alkoholische Schicht mit verdünnter Zinn(II)chloridlösung versetzt und nochmals gründlich durchgeschüttelt. Die Zinn(II)chlorid enthaltende Lösung wird sodann abgelassen, die alkoholische Schicht in einen 20 ml Messkolben gebracht und mit Alkohol bis zur Marke aufgefüllt. Die Extinktion der blaufarbigigen Lösung wird mit Hilfe eines Pulfrich-Photometers gemessen.

Zu den Versuchen wurden folgende Lösungen gebraucht:

1. *Kaliumdihydrogenphosphat-Stammlösung*: 2,193 g KH_2PO_4 p. a. wurden in einem Messkolben auf 100 ml gelöst. Die Lösung enthielt je 1 ml 1 mg Phosphor. Der Phosphorgehalt wurde auch gravimetrisch überprüft. Aus dieser Stammlösung wurden durch Verdünnen Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen von (100 γ P/ml, 10 γ P/ml, 4 γ P/ml, 2,5 γ P/ml und 1 γ P/ml) bereitet.

2. *5%ige Ammoniummolybdat-Lösung*: 5 g reines verpulvertes Ammoniummolybdat wurden in 100 ml Wasser gelöst.

3. *Zinn(II)chlorid-Lösung* a) 2 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden in 10 ml 1 + 1 Salzsäure unter Erwärmen gelöst. b) Verdünnte Zinn(II)chlorid-Lösung: 2 ml obiger Lösung wurden mit 98 ml 1 n Schwefelsäurelösung verdünnt.

4. *0,1 n Natriumsilikat-Lösung*: 3,003 g SiO_2 wurden mit wenig überschüssigem Natriumkarbonat aufgeschlossen und die Schmelze mit Wasser auf 1 Liter verdünnt.

5. *Eisen(III)-Stammlösung*: 12,05 g $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ wurden mit destilliertem Wasser auf 100 ml gelöst. Die Lösung wurde mit 10 ml 0,1n Schwefelsäurelösung angesäuert. Die Fe_2O_3 -Konzentration der Lösung betrug 20 mg/ml.

6. *Aluminium-Stammlösung*: 4,000 g reines Aluminium wurden in 50 ml konz. Salzsäure gelöst, die Lösung mit destilliertem Wasser auf 1 Liter aufgefüllt. Ihre Al_2O_3 -Konzentration betrug 7,5 mg/ml.

7. *10n und 1n Schwefelsäurelösung*.

8. *Isobutyl- und Äthylalkohol*.

Unsere Untersuchungen lassen sich in vier Gruppen teilen.

1. Die Ermittlung der Eichkurve mit Hilfe einer KH_2PO_4 -Stammlösung von bekanntem Phosphatgehalt

Aus der Stammlösung geeigneter Konzentration wurde soviel Lösung, möglichst 5 ml in den Scheidetrichter gebracht, dass der Phosphorgehalt der

Tabelle I

1	2/a	2/b	3/a	3/b	3/c
P γ ml	E_k		E_k		
0,1	0,087	0,078 ($\pm 15\%$)			0,090
	0,079				
	0,069				
	0,081				
	0,072				
0,2	0,129	0,137 ($\pm 15\%$)			0,145
	0,145				
	0,120				
	0,138				
	0,162				
0,25	0,129		0,172 0,190 0,212	0,191 ($\pm 10\%$)	
	0,170				
	0,191				
0,3	0,193	0,193 ($\pm 10\%$)			0,200
	0,191				
	0,191				
	0,209				
	0,227				
0,4	0,250	0,253 ($\pm 8\%$)			0,260
	0,262				
	0,272				
	0,329				
	0,305				
0,5	0,310	0,315 ($\pm 5\%$)	0,310 0,300 0,330	0,312 ($\pm 6\%$)	
	0,383				
	0,365				
0,6	0,350	0,367 ($\pm 4\%$)			0,370
	0,372				
	0,381				
	0,450				
	0,451				
0,75	0,461		0,450 0,451 0,461	0,454 ($\pm 1\%$)	
	0,470				
	0,476				
0,8	0,501	0,482 ($\pm 4\%$)			0,485
	0,564				
	0,600				
1,0	0,610	0,584 ($\pm 3\%$)			0,595
	0,610				
	0,610				
1,5	0,874				0,879
0,0 (Blindwert)	0,017	0,021	0,038 0,032 0,029	0,033	
	0,024				
	0,014				
	0,034				
	0,016				
	0,021				

nach den angeführten Operationen erhaltenen, in einem bis zur Marke aufgefüllten 20 ml Messkolben befindlichen blaufarbigem alkoholischen Phase der Reihe nach den in der ersten Rubrik der Tabelle I angegebenen Werten entsprechen. Die im Laufe des Photometrierens erhaltenen, auf 1 cm Küvettenlänge bezogenen Extinktionswerte (E_k) sind in der Rubrik 2/a der Tabelle I zusammengestellt, während die Mittelwerte der Messungen aus der Rubrik 2/b zu entnehmen sind. Den Messungen gemäss beträgt bei den einzelnen Messungen die

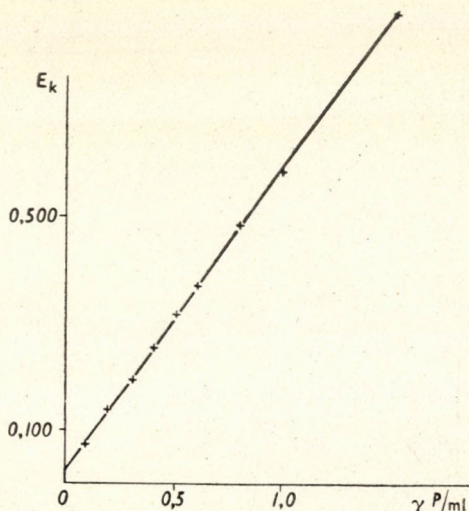


Abb. 1

Abweichung vom Mittelwerte im Falle niedriger Phosphorkonzentrationen $\pm 15\%$. Diese Abweichung nimmt mit wachsender Phosphorkonzentration ab; bei höheren Phosphorkonzentrationen beträgt sie nur mehr $\pm 3\%$.

2. Die störende Wirkung der Begleitonen

Lösungen von bekanntem Phosphor- bzw. Phosphorpentoxydgehalt wurde soviel Eisen(III)-, Aluminium- bzw. Natriumsilikat-Lösung zugesetzt, dass der Fe_2O_3 - und Al_2O_3 -Gehalt das 100- bis 400fache, der Siliciumdioxidgehalt dagegen das 20 bis 100fache des P_2O_5 -Gehaltes betrage. Die derart bereitete Lösung wurde sodann mit 15 ml 1 + 1 Schwefelsäure versetzt und auf Sandbad bis zum Erscheinen der SO_3 -Dämpfe eingedampft. Nach weiterem, 10 Minuten andauerndem Erhitzen wurde der Rückstand abgekühlt und anschliessend mit annähernd 100 ml Wasser langsam aufgeköcht. Nach vollkommener Klärung der Lösung wurde die Kieselsäure abfiltriert. Das Filtrat wurde in einen 250 ml Messkolben

gebracht und bis zur Marke aufgefüllt. Schliesslich wurden Portionen von 5—10 ml dieser Stammlösung zur kolorimetrischen Bestimmung des Phosphors benützt. Die gemessenen E_k -Werte sind aus der Rubrik 3/a, die Mittelwerte aus der Rubrik 3/b der Tabelle I zu entnehmen.

Die in der Rubrik 2/b bzw. 3/b angegebenen Werte wurden als Funktion der Phosphorkonzentration graphisch dargestellt (Abb. 1 und 2). Auf diese Weise wurden zwei voneinander unabhängige Eichkurven erhalten. Kuriositätshalber wurden an der der Rubrik 3/b entsprechenden Eichkurve (Abb. 2) zu verschiedenen Phosphorkonzentrationen gehörende, jedoch experimentell nicht

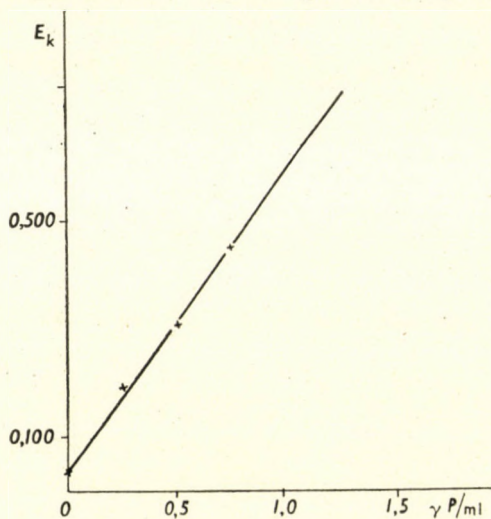


Abb. 2

gemessene Extinktionskoeffizienten abgelesen und dieselben in der Rubrik 3/c angegeben. In Betracht dessen, dass in Anwesenheit von Begleitonen selbst der Blindwert etwas höher ist, ist zu ersehen, dass diese Extinktionswerte mit den entsprechenden Werten der Rubrik 2/b gut übereinstimmen. Dies weist darauf hin, dass, falls nach obigen Vorschriften verfahren wird, Eisen, Aluminium und Siliciumdioxid in der im Bauxit vorkommenden Menge nicht stören.

Im weiteren wurde auch die störende Wirkung kleiner Mengen von Titan und Vanadin untersucht. Es ergab sich dabei, dass dieselben in der im Bauxit vorkommenden Menge auf die Bestimmung ebenfalls keine störende Wirkung ausüben.

3. Phosphorpentoxydbestimmung in drei verschiedenen Bauxitproben

Je Probe wurden 8 parallele Bestimmungen vorgenommen. Die Einwaagen und die gemessenen perzentuellen Werte des Phosphorpentoxydgehaltes sind aus Tabelle II zu entnehmen. Die Werte der einzelnen Messungen zeigen ungefähr ebenso grosse Abweichungen vom Mittelwert wie im Falle von reinen Phosphatlösungen.

Tabelle II

Einwaage Bauxit g	Gemessen		P ₂ O ₅	
	E _k	P _γ /ml	%	Mittelwert
0,3939	0,148	0,2	0,11	
0,4990	0,164	0,23	0,11	
0,5016	0,160	0,22	0,10	
0,5995	0,192	0,27	0,10	
0,2978	0,110	0,13	0,10	0,10
0,4001	0,130	0,17	0,10	
0,5000	0,152	0,21	0,10	
0,5988	0,173	0,25	0,10	
0,4000	0,109	0,13	0,07	
0,3964	0,113	0,14	0,08	
0,5008	0,129	0,17	0,08	
0,4964	0,139	0,19	0,09	
0,4998	0,155	0,21	0,10	0,08(5)
0,4985	0,140	0,19	0,09	
0,6005	0,150	0,20	0,08	
0,5972	0,155	0,21	0,08	
0,4001	0,218	0,34	0,39	
0,5023	0,262	0,42	0,39	
0,5017	0,262	0,42	0,39	
0,5002	0,266	0,42	0,38	
0,5005	0,256	0,41	0,38	0,38
0,5002	0,271	0,42	0,39	
0,5010	0,262	0,41	0,38	
0,6003	0,290	0,47	0,36	
0,6005	0,325	0,53	0,40	

4. Bestimmung des zum Bauxit in bekannter Menge zugesetzten Phosphors

Eingewogene Teile der nach Punkt 3 analysierten Bauxitproben wurden mit bekannten Mengen der Phosphorstammlösung versetzt und die Bestimmung, wie bereits oben beschrieben, durchgeführt. Die Ergebnisse wurden in Tabelle III zusammengestellt. Wie ersichtlich, wird durch das zugefügte Phosphat die Extinktion mit einer zulässigen Genauigkeit um einen, dem zugefügten Phosphat entsprechenden Wert erhöht. Demzufolge entspricht auch die Zunahme des perzentuellen P₂O₅-Gehaltes den theoretischen Werten.

Tabelle III

Bauxit		Zugegeben		Gefunden		P ₂ O ₅ %	
Einwaage, g	P ₂ O ₅ %	P, γ	P ₂ O ₅ %	E _k	P _γ /ml	theoretischer Wert	gefunden
0,4003	0,38	300	0,17	0,285	0,46	0,55	0,53
0,5002	0,38	300	0,14	0,332	0,54	0,52	0,50
0,6004	0,38	300	0,115	0,376	0,62	0,50	0,49
0,4001	0,38	500	0,29	0,356	0,59	0,67	0,68
0,5002	0,38	500	0,23	0,390	0,65	0,61	0,60
0,6007	0,38	500	0,19	0,425	0,71	0,57	0,57
0,4966	0,08	200	0,09	0,270	0,43	0,17	0,18
0,6006	0,08	200	0,08	0,270	0,43	0,16	0,15
0,4990	0,08	300	0,14	0,229	0,47	0,22	0,22
0,4991	0,08	300	0,14	0,304	0,48	0,22	0,22
0,4994	0,08	500	0,23	0,410	0,68	0,31	0,31
0,4997	0,08	500	0,23	0,409	0,67	0,31	0,31
0,3950	0,10	200	0,12	0,250	0,39	0,22	0,23
0,4986	0,10	200	0,09	0,280	0,44	0,19	0,20
0,4007	0,10	300	0,17	0,297	0,47	0,27	0,27
0,4970	0,10	300	0,14	0,291	0,45	0,24	0,21
0,5993	0,10	300	0,115	0,332	0,53	0,21	0,20
0,4008	0,10	500	0,29	0,390	0,63	0,39	0,36
0,5000	0,10	500	0,23	0,421	0,69	0,33	0,32
0,6001	0,10	500	0,19	0,450	0,74	0,29	0,28

Auf Grund obiger Ausführungen erlauben wir uns zu behaupten, dass sich unser Verfahren zur Bestimmung des Phosphorpentoxidgehaltes im Bauxit gut eignet. Die zu verfolgende Arbeitsweise wird im folgenden angeführt.

Annähernd 0,5 g Bauxit werden genau abgewogen und in einem mit Uhrglas bedecktem 300 ml Becherglas in 30 ml Königwasser und 30 ml 1 + 1 Schwefelsäure unter Erwärmen auf Sandbad gelöst. Nach Entweichen der Nitrosen wird das Uhrglas vom Becherglas entfernt und die Lösung bis zum Auftreten der SO₃-Dämpfe bzw. noch weitere 10 Minuten hindurch eingedampft bzw. erhitzt. Nach Abkühlen wird der Rückstand in 100 ml Wasser aufgenommen, wonach die Eisen- und Aluminiumsalze unter Erwärmen gelöst werden. Die unlösliche Kieselsäure wird abfiltriert und das Filtrat in einem 500 ml Messkolben bis zur Marke aufgefüllt. Aus der Stammlösung werden 5—10 ml in den Scheidetrichter pipettiert und mit 2,5 ml Ammoniummolybdatlösung und 10 ml Isobutylalkohol versetzt. Dieses Gemisch wird sodann 1—2 Minuten lang gründlich durchgeschüttelt. Nachdem die Phasen sich getrennt haben, wird die wässrige

Schicht abgelassen und die alkoholische Schicht mit 5 ml 1 n Schwefelsäure ungefähr eine halbe Minute unter Schütteln des Trichters gewaschen. Die Schwefelsäure wird sodann abgelassen und das Waschen mit neueren 5 ml 1 n Schwefelsäurelösung wiederholt. Nach Ablassen dieser zweiten Portion der Waschlösung werden 10—15 ml verdünnter Zinn(II)chloridlösung in den Scheidetrichter gebracht, sodann der Inhalt des Trichters ungefähr eine halbe Minute geschüttelt. Die alkoholische Schicht erhält dabei eine blaue Farbe. Die farblose wässrige Phase wird sodann abgelassen. Die blaufarbige Lösung wird in einen 20 ml Messkolben abgelassen, der Scheidetrichter mit Alkohol nachgewaschen und der Messkolben ebenfalls mit Alkohol bis zur Marke aufgefüllt. Diese Lösung wird schliesslich unter Anwendung des Filters S 72 photometriert. Zur Auswertung wurde die auf Grund der Rubrik 3/b der Tabelle I ermittelte Eichkurve herangezogen.

Es sei noch erwähnt, dass im Rahmen unserer Arbeit auch eine Bauxitprobe untersucht wurde, deren Phosphorpentoxydgehalt von Frau M. POZSGAI im Forschungsinstitut für Metallindustrie unter Anwendung der zitierten ungarischen Norm bereits analysiert wurde. Nach ihren Angaben betrug der prozentuelle P_2O_5 -Gehalt 0,25, während sich derselbe in unseren zwei Bestimmungen für 0,26 und 0,27% ergab. Die Auswertung der Ergebnisse lässt sich auch unter Anwendung der Eichkurve No 1 ausführen. Statt 20 ml Endvolumen kann auch bei 10 ml Endvolumen gearbeitet werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Das beschriebene Verfahren zur Bestimmung des Phosphorpentoxydhaltes in Bauxiten beruht auf der mit Isobutylalkohol vorgenommenen Extraktion des Phosphormolybdatkomplexes. Den Versuchsergebnissen gemäss lässt sich der Phosphorpentoxydgehalt der Bauxite in Grössenordnungen von einigen Zehntelprozenten mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$ rasch und bequem bestimmen.

LITERATUR

1. Ungarische Norm : MNOSZ 3295—52.
2. W. W. SCOTT : Standard Methods of Chemical Analysis I. V. Ed.
3. G. DENIGÉS : Compt. Rend. Acad. Sciences **171**, 802, 26/10 (1920).
4. I. BEERENBLUM, E. CHAIN : Biochem. J. **32**, 286 (1938).
5. N. A. FILIPPOVA, L. I. KUSNETSOVA : ЗАБ. ЛАБ. (Fabrikslabor) **16**, 536 (1950).
6. T. KOTO : Technol. Repts. Tohoku Univ. **15**, 70 (1950).
7. C. WADELIN, M. G. MELLON : Analyst **77**, 708 (1952).

DETERMINATION OF THE PHOSPHORUS PENTOXIDE CONTENT IN BAUXITES

*L. Erdey and V. Fleps**(Institute of General Chemistry, Technical University, Budapest)*

Received November 5, 1955

S u m m a r y

Extraction of the phosphormolybdate complex by isobutylalcohol is applied to the determination of the content of phosphorus pentoxide in bauxites. The experiments proved that this method is suited for a quick and convenient determination of phosphorus pentoxides amounting to some tenths of percent in bauxites, with an error of $\pm 5\%$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПЯТИОКИСИ ФОСФОРА В БОКСИТАХ

*Л. Эрдеи и В. Флепс**(Кафедра общей химии Политехнического университета, г. Будапешт)*

Поступило 5 ноября 1955 г.

Р е з ю м е

Для определения содержания пятиокиси фосфора в бокситах мы применяли метод растворения комплекса фосформолибдената изобутиловым спиртом. Согласно нашим опытам, содержание пятиокиси фосфора, составляющее нескольких десятых процента, при помощи данного метода определимо быстро и удобно с погрешностью $\pm 5\%$.

Prof. Dr. László ERDEY
Valter FLEPS

} Budapest, XI. Gellért tér 4.

A kiadásért felel: az Akadémia Kiadó igazgatója.

Műszaki felelős: Farkas Sándor

A kézirat nyomdába érkezett: 1956. IX. 12. — Terjedelem: 18 (A/5) ív, 62 ábra

40636 — Akadémiai Nyomda, Budapest, V., Gerlőczy utca 2. — Felelős vezető: Puskás Ferenc

I N D E X

ANORGANISCHE UND ANALYTISCHE CHEMIE, POLAROGRAPHIE, CHROMATOGRAPHIE INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY, POLAROGRAPHY, CHROMATOGRAPHY

GY. ALMÁSSY and M. VIGVÁRI: Separation of Uranium(VI) by Paper Chromatography	1
GY. ALMÁSSY and I. DEZSŐ: Microdetection and Colorimetric Microdetermination of Oxalate Ions by an Activated Reaction	7
E. PUNGOR und I. KONKOLY THEGE: Flammenphotometrische Untersuchungen von Magnesiumverbindungen	23
E. BENE und K. GÉCZY: Titrimethode zur quantitativen Bestimmung der Farbstoffe	49
L. ERDEY und K. VIGH: Permanganometrische Vanadinbestimmung in Ferrovandin nach Reduktion mit Natriumnitrit	73
L. ERDEY und J. INCZÉDY: Über die zwischen Wasserstoffperoxyd und Hypohalogeniten in alkalischem Medium verlaufende Reaktion	125
P. SPANYÁR, E. KEVEI und M. KISZEL: Bestimmung des Capsaicin-gehaltes	137
L. ERDEY und A. KARSAI: Über eine indirekte polarographische Calciumbestimmung ..	171
L. JANKOVITS: Massanalytische Bestimmung von Eisen(III)-Ionen mittels Tripolyphosphorsäure	185
L. ERDEY und V. FLEPS: Bestimmung des Phosphor-pentoxyd-gehaltes in Bauxiten ..	195

PHYSIKALISCHE CHEMIE — PHYSICAL CHEMISTRY

L. LÁNG und É. FALTA: Über eine wichtige Verwendung der ultravioletten Absorptionsspektroskopie	45
Á. I. KISS und B. R. MUTH: Über die ultravioletten Absorptionsspektren von Selen-naphthen, Selenindigo und 3-Oxy-selenonaphthen	57
R. PAUNCZ and I. WILHEIM: Theoretical Examination of Condensed Aromatic Compounds, II. Terylene, Quaternary and Teranthene	63
Á. KISS: Zur Lichtabsorption der kondensierten aromatischen Verbindungen, II. Die Lichtabsorption der linear kondensierten aromatischen Verbindungen	85
Á. KISS: Zur Lichtabsorption der kondensierten aromatischen Verbindungen, III. Die Lichtabsorption der angular kondensierten aromatischen Verbindungen	99
Á. KISS: Mechanismus der Lichtabsorption der Komplexe mit kovalenten Bindungen...	113

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY

E. VINKLER und F. KLIVÉNYI: Die Beweisführung der Identität der angeblichen »Sulfensäureanhydride« und Thiolsulfinsäureester	15
K. LINDNER, S. JASCHIK, I. KÖRPÁCZY, R. POLNER und P. VÁRDI: Der Ernährungswert der ungarischen Kartoffeln	151
M. BODÁNSZKY, M. SZELKE, E. TÖMÖRKÉNY und E. WEISZ: Peptidsynthese durch Amino-lyse von aktiven Estern, IV.	179

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ, ПОЛЯРОГРАФИЯ, ХРОМАТОГРАФИЯ

Дь. Альмаши и М. Вигвари: Отделение урана (VI) хроматографией на бумаге	1
Дь. Альмаши и И. Дежё: Микрометод обнаружения и колориметрическое микроопределение иона оксалата активированной реакцией	7
Э. Пунгор и И. Конкой-Теге: Исследование соединений магния пламенным фотометром	23
Э. Бене и К. Геци: Титрованный метод для количественного определения красителей	49
Л. Эрдеи и К. М. Виг: Определение ванадия в ванадиевом железе с помощью титрования перманганатом калия, после восстановления азотистокислым натрием	73
Л. Эрдеи и Я. Инцеци: Реакция перекиси водорода с гипогалогенидами в щелочной среде	125
П. Шпаньяр, Э. Кевеи и М. Кисель: Определение содержания капсаицина	137
Л. Эрдеи и А. Каршай: Косвенное определение кальция при помощи полярографа	171
Л. Янкович: Объемное определение ионов железа (III) триполифосфорной кислотой	185
Л. Эрдеи и В. Флеис: Определение содержания пятиокси фосфора в бокситах	195

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. Ланг и Э. Фальта: Об одном важном применении ультрафиолетовой адсорпционной спектроскопии	45
А. И. Киши и Б. Р. Мут: Об ультрафиолетовых адсорпционных спектрах селенонафтена, селенового индига и 3-оксиселенонафтена	57
Р. Паунц и И. Вильхейм: Теоретическое исследование конденсированных ароматических соединений. II. Терилен, кватерилен и терантен	63
А. Киши: О поглощении света конденсированными ароматическими соединениями. II. О поглощении света линейно конденсированными ароматическими соединениями	85
А. Киши: О поглощении света конденсированными ароматическими соединениями. III. О поглощении света ангулярно конденсированными ароматическими соединениями	99
А. Киши: Механизм поглощения света комплексами с ковалентной связью	113

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Э. Винклер и Ф. Кливени: Доказательство тождественности так называемых «ангидридов сульфеновой кислоты» и эфиров тиосульфеновой кислоты	15
К. Линднер, Ш. Яшик, И. Корпаци, Р. Польнер, и П. Варди: Питательная ценность венгерского картофеля	151
М. Бодански, М. Сельке, Э. Темёркен и Э. Вейс: Синтез пептидов путем амиолиза активных сложных эфиров	179

The Acta Chimica publish papers on chemistry in English, German, French and Russian.

The Acta Chimica appear in parts of varying size, making up one volume. Manuscripts should be addressed to

Acta Chimica
Budapest 62, Postafiók 440.

Correspondence with the editors should be sent to the same address.

The rate of subscription to the Acta Chimica is 110 forints a volume. Orders may be placed with „Kultura” Foreign Trade Company for Books and Newspapers (Budapest, VI., Magyar Ifjúság útja 21. Account No. 43-790-057-181) or with 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 qui seront réunis en un volume. On est prié d'envoyer les manuscrits destinés à la rédaction à l'adresse suivante :

Acta Chimica
Budapest 62, Postafiók 440.

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 «Kultura» (Budapest, VI., Magyar Ifjúság útja 21. 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, немецком, английском и французском языках.

«Acta Chimica» выходят отдельными выпусками разного объема. Несколько выпусков составляют один том.

Предназначенные для публикации рукописи следует направлять по адресу :

Acta Chimica
Budapest 62, Postafiók 440.

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 «Kultura» (Budapest, VI., Magyar Ifjúság útja 21. Текущий счет № 43-790-057-181) или его заграничные представительства и уполномоченные.

853

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

L. ERDEY, S. MÜLLER, G. SCHAY,

AC

R. BOGNÁR, GY. BRUCKNER, A. BUZÁGH, T. ERDEY-GRÚZ,
G. FODOR, Z. FÖLDI, M. FREUND, Á. GERECs, Á. KISS, J. PROSZT,
E. SCHULEK, Z. SZABÓ, L. VARGHA

REDIGIT

Z. CSÜRÖS

TOMUS 11.

FASCICULI 3—4



1957

ACTA CHIM. HUNG.

ACTA CHIMICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI
CSÚRÖS ZOLTÁN

TECHNIKAI SZERKESZTŐ
FINÁLY ISTVÁN
BUDAPEST, XI., MAGYARI I. 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. Több füzet alkot egy kötetet. A közlésre szánt kéziratok a technikai szerkesztő címére küldendőek.

Ugyanerre a címre küldendő minden szerkesztőségi levelezés.

Az Acta Chimica előfizetési ára kötetenként belföldre 80 Ft, külföldre 110 Ft. Megrendelhető belföld számára az „Akadémiai Kiadó”-nál (Budapest, V., Alkotmány utca 21. Bankszámla 05-915-111-44), külföld számára pedig a „Kultúra” Könyv- és Hírlap Külkereskedelmi Vállalatnál (Budapest, VI., Magyar Ifjúság útja 21. Bankszámla: 43-790-057-181), vagy külföldi képviselőiteinél 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 Umfangs. Mehrere Hefte bilden einen Band.

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

Acta Chimica
Budapest 62, Postafiók 440.

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 »Kultura« (Budapest, VI., Magyar Ifjúság útja 21. Bankkonto Nr: 43-790-057-181) oder bei seinen Auslandsvertretungen und Kommissionären.

ON THE KINETICS OF THE OXIDATION
OF HYDROCARBONS, III
EFFECT OF WATER AND IODINE ON THE OXIDATION
OF ETHANE

Z. G. SZABÓ and D. GÁL

(Institute for Inorganic and Analytical Chemistry, University of Szeged)

Received September 12, 1955

The action of water

The reasons for the application of water as a homogeneous catalyst have already been discussed [1]. According to the data of literature water affects, in general, in a positive manner the oxidation of hydrocarbons [2]. It decreases the induction period, especially in the case of ethane, as already shown by BONE and his school [3,4]. The value of the latter results is, however, reduced by the fact that above authors dried the reacting substances over phosphorus pentoxide which, naturally, could not lead to the full elimination of water traces involved.

The experiments were carried out with two mixtures of different composition. This seemed practical in view of the observation already discussed [5] that there exists an essential difference in the kinetics and presumably also in the mechanism of oxidation of mixtures containing 30% and of those containing more or less oxygen.

In mixtures of low oxygen content (below 30%) water does not affect the running-up time, nor the branching factor, *i. e.* the most important kinetic characteristics. However, it influences the degree of conversion in a negative sense, so as to decrease the pressure change in the course of the reaction. The curves of Fig. 1 represent the effect of water in this region.

In other words, in this region it is an inhibiting effect which prevails.*

The inhibition depending on the quantity of water introduced varied according to a maximum curve. This is shown by the upper curve of Fig. 2.

The nature of inhibition — *i. e.* the effect on the conversion cannot be as yet interpreted, it is mentioned here as a mere experimental fact.

With mixtures containing a greater amount of oxygen a definite positive catalytic effect of water takes place. This is well observable in Fig. 3.

* The word „inhibition” is not equal to that used in its general sense. It is commonly used to express the impediments in the rate, resp. time required for the course of the reaction. Therefore, it is to be emphasized that here the word strictly means the inhibition of the conversion — *i. e.* total pressure rise — while the above kinetic parameters, as the respective curves show, practically do not change.

The conversion does not change here anymore, instead, the running-up time decreases and the branching factor increases with the amount of water introduced. It should be noted, and this is not shown by the figures, that on

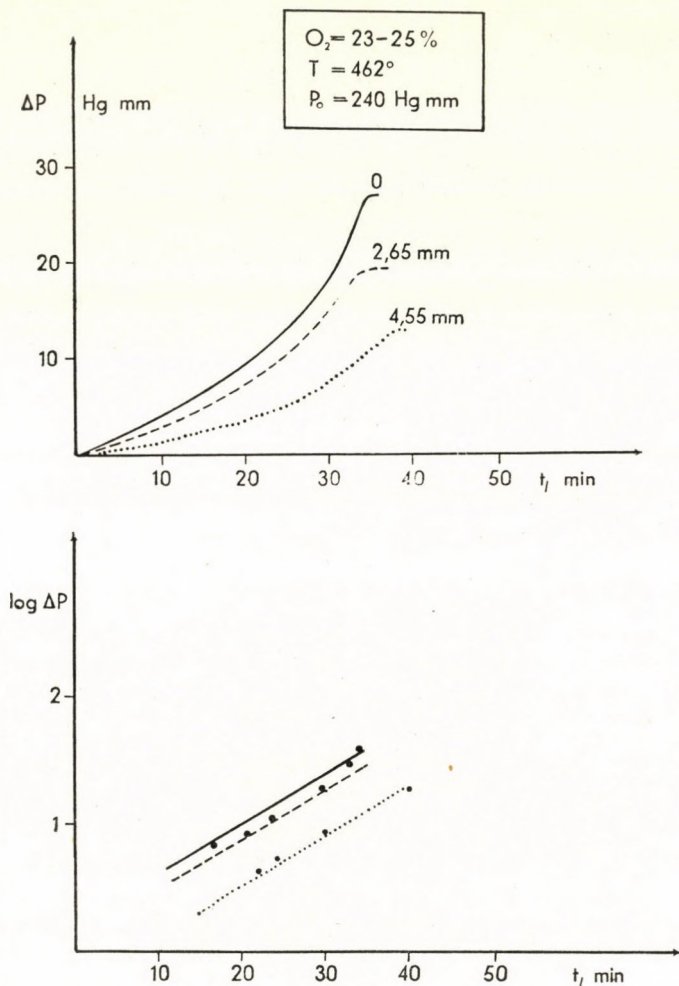


Fig. 1. Effect of water on the oxidation of ethane. $O_2\%$ = 23—25%. The numbers of the curves above denote the pressure (mm Hg) of water added

adding water the first time after the reaction with „dry” mixtures (i. e. in the very first „aqueous” experiment) the catalyst acted far more intensively than expected on the basis of the quantity of water added. These „first aqueous” reactions are not shown by the curves or taken into account in the calculations, for they are presumably a result of the covering of the walls, and the subsequent reactions show the usual course. On this basis, however, we might conclude that

the catalytic action of water is a volume effect and its effect on the walls takes place in the first reaction only. Namely, if it were not so, we should observe that the effect also depends on the number expressing that subsequent to the last "dry" reaction of oxidation how many "aqueous" reactions preceded the

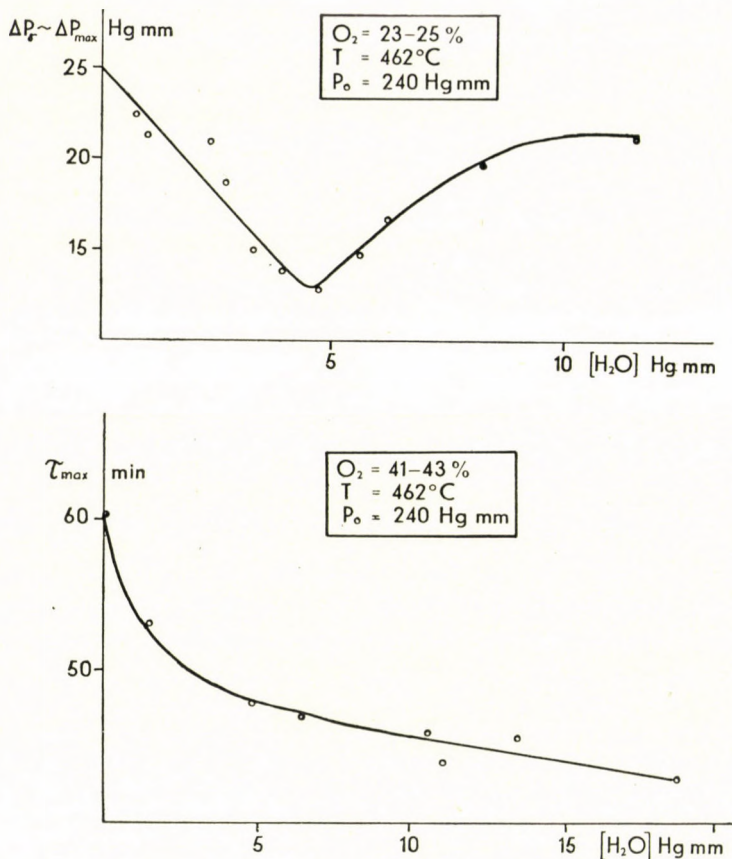


Fig. 2. Effect of water on the oxidation of ethane. The upper curve denotes the inhibition in a mixture containing "small amounts" of oxygen, while the lower curve shows the catalytic effect in the presence of "much" oxygen

"aqueous" mixture in question. No such dependence was, however, observed, though special care was taken to a random variation of the amount of water added. It is similarly of interest that, accordingly, the wetting of the walls takes place within one experiment.

Although a catalysis may be distinctly observed, the system becomes saturated very soon. Above 5 mm Hg the effect of water does not increase anymore. The values of the running-up time and of the branching factor are plotted against different amounts of water. (See also Fig. 2, curve below.)

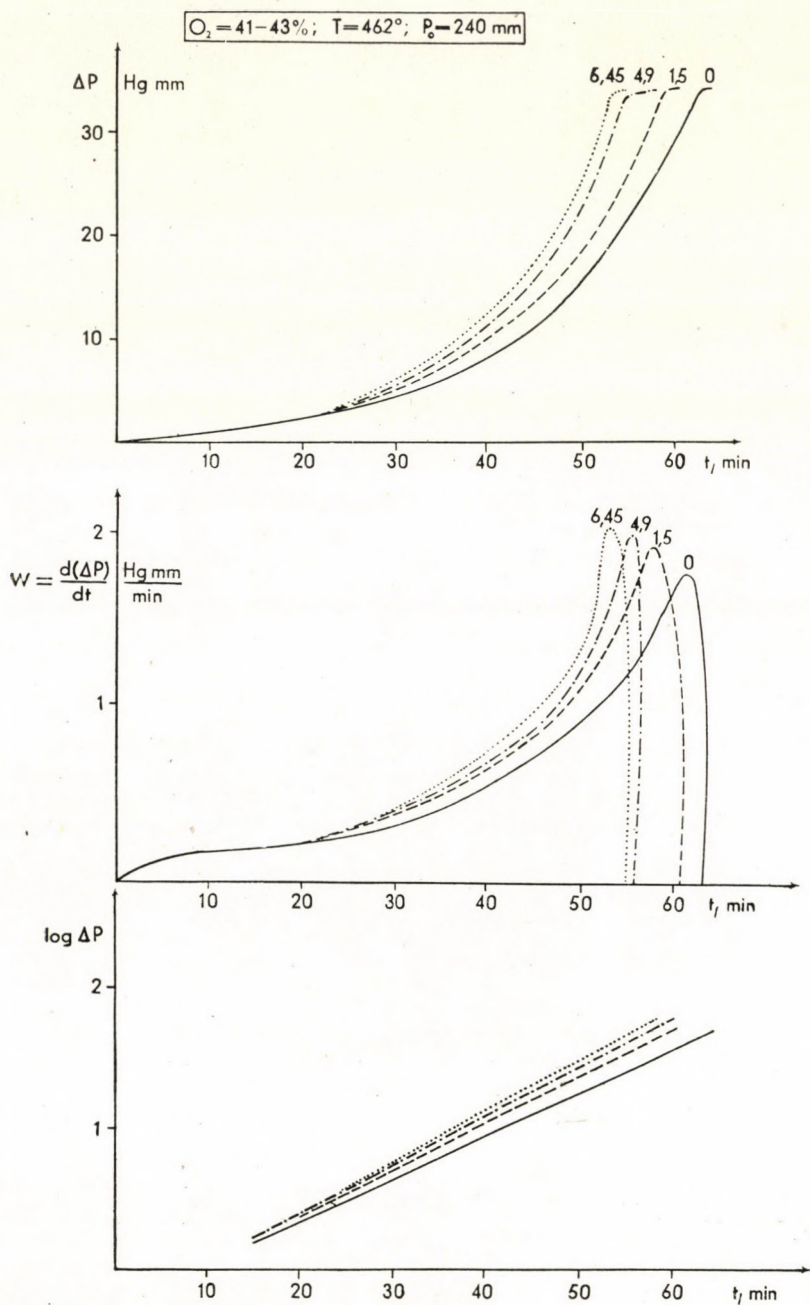


Fig. 3. Effect of water on the oxidation of ethane. $O_2\% = 41-43\%$. The numbers of the curves denote the quantity (in mm Hg) of water added

Table I*Correlation of φ and τ_{\max} with water content in the oxidation of ethane*

No.	H ₂ O introduced mm Hg	φ	τ_{\max}^{\min}
112	0	0,05	59,52
116	1,5	0,065	56
115	4,9	0,070	52
122	10,8	0,072	48
117	13,2	0,070	51
118	17,9	0,071	49

The effect is not very strong but it is distinct, especially in comparison with the results observed in mixtures containing small amounts of oxygen.

In the case of a catalytic action, it is of importance to examine the influence of the catalyst on the activation energy. Therefore, the reaction was studied at different temperatures whilst adding the same amounts of water. This quantity was 6,5—7 mm Hg, indicating a region where a slight fluctuation of the quantity of water does not anymore result in large deviations, and, where, consequently, the limiting concentration was far exceeded. The data obtained are presented in Fig. 4.

Table II*Correlation of φ with temperature in the oxidation of ethane catalyzed by water*

No.	T, °C	1/T · 10 ⁴	φ	log φ	E, cal.
129	462	13,607	0,097	$\overline{2,99}$	55 152
131	474	13,38	0,187	$\overline{1,27}$	
133	484	13,21	0,296	$\overline{1,47}$	

Table III*Correlation of τ with temperature in the oxidation of ethane catalyzed by water. Activation energy*

No.	T, °C	1/T · 10 ⁴	τ_{\max}^{\min}	log τ_{\max}	E _{eff.} , cal
129	462	13,60	35	1,54	56 338
131	474	13,38	19	1,28	
133	484	13,21	11,5	1,06	

The temperature coefficient of the branching factor and the running-up time was then determined with results shown in Tables II and III. (See also Figs. 11 and 12 of the previous communication [5].)

The most important conclusion drawn from the above tables is that the two different activation energies agree. (The difference is within the limits of experimental error.) This means that the catalytic action of water is not simply limited only to decreasing the values of the activation energy, an effect characteristic of catalyzed reactions, in general, but to equalizing them as well. This confirms our interpretation of the spatial action of water

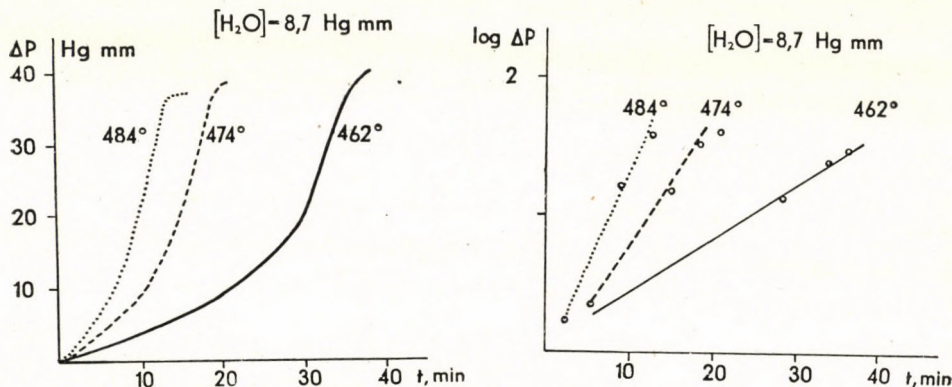


Fig. 4. Effect of temperature on the oxidation of ethane catalyzed by water

mentioned above. Namely, the most obvious mode of equalization, observable also here, is that the temperature coefficient of the branching factor should decrease more than the apparent activation energy.* The catalyzing effect thus presents itself in reactions leading to branching and breaking. In the great majority of cases the branching processes are spatial reactions as may be assumed, in general, on the basis of the literature available. This means that water mainly promotes spatial processes.

Of the effects of water, however, there is yet another more important conclusion to be drawn, as one of the most significant results of our investigations also referring to the oxidation mechanism of ethane. Namely, as it will be shown, water has no effect on the oxidation of ethylene, just as it has none in the mixtures of ethane containing small amounts of oxygen. Its effect on the conversion does not take place with ethylene either. This allowed to draw an important conclusion in that the two regions of ethane, depending

* The temperature coefficient of φ decreases by about 10 kcal, while the apparent activation energy by 4 kcal.

on the percentage of oxygen, differ from each other from the standpoint of mechanism as follows. The first step is the same in both regions,*



whereas there is a decisive difference noticeable in the second step. Namely, in the case of oxygen deficiency the second step is followed by the reaction



while in the presence of a greater amount of oxygen it is more likely that the ethylene radical colliding with oxygen will lead to the formation of peroxide. Consequently, in the case of small amounts of oxygen the oxidation of ethane is, in fact, an oxidation of ethylene which is preceded by dehydrogenation proceeding in two steps. Although for the formation of ethylene the following two equations could be yet assumed



and



respectively



the reaction (3) is not a real one at the temperature prevailing and requires an exceedingly high activation energy of 49 000 cal (6), whereas the assumption of reactions (4a) or (4b) could not explain why the presence of a small amount of oxygen promotes the formation of ethylene. The reaction (2) suggested by the authors is likewise proposed by SEMENOFF who points to the fact that the reaction of the ethyl radicals leads to the above disproportionation rather than to the recombination resulting in the formation of butane.

The idea that in the oxidation of saturated hydrocarbons, in the case of small amounts of oxygen, the process starts with dehydrogenation yielding unsaturated hydrocarbons, is not new. There are data available in the literature, inter alia, the papers of APPLEBY, AVERY, MEERBOTT and SARTOR [8] pointing to this fact in the case of butane. These authors, whilst varying the ratio of oxygen applied between 1 and 10%, followed the reaction analytically and showed that *a*) the admission of oxygen traces to oxygen-free substances, due to the role of oxygen played in splitting off the first hydrogen, suddenly increases the quantity of unsaturated compounds, and *b*) by increasing the oxygen content up to 10%, the quantity of the unsaturated compounds, first of all that of butane, considerably decreases with the rise

* The first step is, besides, directly confirmed by the effect of iodine too.

of oxygen. In other words, they themselves pointed to this „double” role of oxygen, however, they found the border separating the two regions at a lower content (10%). This is, however, readily understandable. In the case of hydrocarbons of a higher number of carbon atoms, the lower mobility of the radical remaining after the first dehydrogenation will compensate for the „lack of oxygen” and decrease the probability of radical disproportionation. From this it could be concluded that with propane standing between ethane and butane

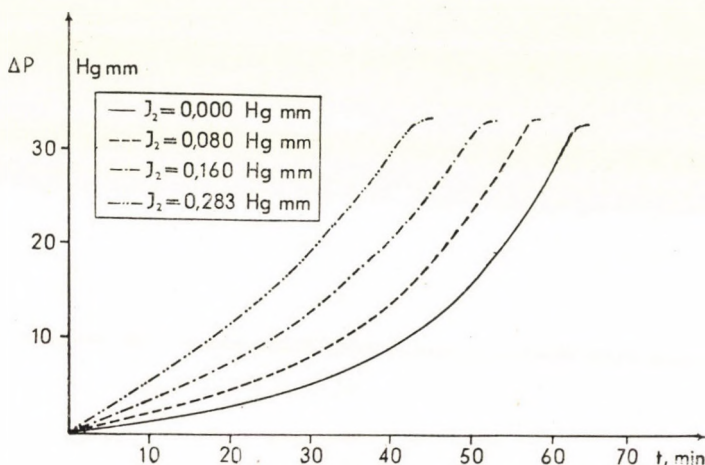


Fig. 5. Effect of iodine on the oxidation of ethane. The quantity of iodine added is given in mm Hg.

the border of the two regions should be somewhere between 10 and 30% O_2 . Naturally, this requires experimental evidence yet.

BADIN [9] makes an observation generalized for paraffines, similar to those mentioned above.

Our investigations are new in so far as we succeeded in proving the dehydrogenation kinetically and in drawing conclusions concerning the mechanism of the catalytic effect.

Effect of iodine

The effect of iodine and, generally, that of the halogens on the oxidation of hydrocarbons has already been studied by a great number of authors. The results of the experiments show that the decisive effect consists, primarily, in a positive catalysis [3, 10]. The view has been put forward that the above can be interpreted by the dehydrogenating effect of the halogen atom. Besides, a certain negative effect can be observed at the same time, resulting mainly in the increase of the ignition temperature [12].

The effect of iodine was examined, owing to experimental difficulties, only with mixtures of higher oxygen percentage. Iodine exerts a positive catalytic effect on this region of ethane oxidation. This is shown in the figures below (Figs. 5 and 6).

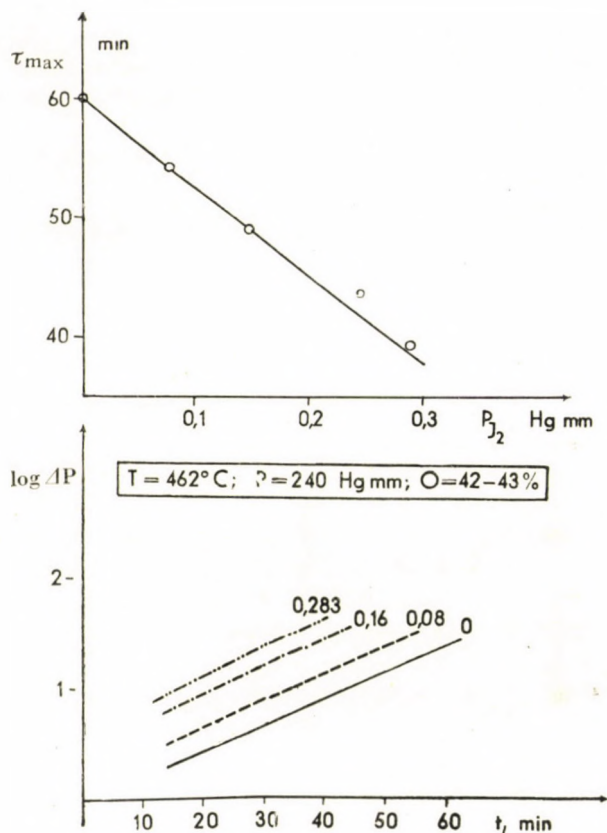


Fig. 6. Effect of iodine on the oxidation of ethane. Above: τ_{\max} plotted as a function of the quantity of iodine added; below: the relation $\log \Delta P - t$.

The effect, however, relates expressly to the running-up time (in fact, to the induction period). Since the branching factor does not change at the same time (Fig. 6) it can be stated that iodine takes part in the start reaction and promotes its progress.

This is evident from the curves. The straight lines of $\log \Delta P - t$ are practically parallel, it can be thus assumed that the value of φ does not vary with the concentration of iodine (or at most its variation is below the limits of observation at the accuracy level of our experiments). The variation of τ_{\max} is, however, quite considerable.

The quantitative description of this change was derived from the following consideration. The rate of a branching chain reaction may be written, in first approximation, as follows :

$$\frac{d \Delta p}{dt} = n_0 \nu + \varphi \Delta p \quad (5)$$

Let us assume that the catalyst may have an effect only on the start reaction, an assumption justifiable on the basis of the foregoing, then the equation will be as follows :

$$\frac{d \Delta p}{dt} = n_0 \nu (1 + c [I_2]) + \varphi \Delta p \quad (6)$$

Integrating between the limits $t = 0$ and $t = \tau_{\max}$

$$\tau_{\max} = \frac{1}{\varphi} \ln \left[1 + \frac{\Delta p_{\max} \varphi}{n_0 \nu} \cdot \frac{1}{(1 + c [I_2])} \right] \quad (7)$$

Since, however, $d/\varphi = \tau_{\max}$ (see Part X) for clearness' sake be it denoted here by $\tau_{0, \max}$, (i. e. the running-up time in the absence of a catalyst) the above equation may be rewritten, this time with Briggs' logarithm :

$$\frac{\tau_{\max} \cdot d}{2,303 \tau_{0, \max}} = \log \left[1 + B \cdot \frac{1}{(1 + c [I_2])} \right] \quad (8)$$

where now

$$B = \frac{\Delta p_{\max} \varphi}{n_0 \nu} = \text{konst} \quad (9)$$

(this is naturally allowed only if φ is really constant with varying $[I_2]$ which is just our case).

Neglecting 1 in the log. term of equation (8) beside the second term of the expression in brackets, the final form of the equation will be :

$$\tau_{\max} = \frac{2,303}{d} \cdot \tau_{0, \max} [\log B - \log (1 + c [I_2])] \quad (10)$$

Considering the roughness of approximation by neglecting 1 within the brackets, the above equation affords quite satisfactory values for the running-up time (Table IV).

The mean values of c (equ. 10) were 17,89, if iodine was expressed in mm Hg, and the running-up time in minutes.*

* $d = 3,4$, while $B = 55,15$

Table IV

Values of τ_{\max} found and calculated with the use of equ. (10),
in the oxidation of ethane catalyzed by iodine

No.	I ₂ introduced, mm Hg	τ_{\max} minutes		N	$n_0 \frac{\text{mm}}{\text{min}}$
		found	calcd.		
113	0,000	60	—	1,07	$4,28 \cdot 10^{-5}$
137	0,080	54	55,12	1,70	$8,56 \cdot 10^{-5}$
141	0,160	48	46,90	3,10	$12,84 \cdot 10^{-5}$
142	0,283	39	39,02	4,26	$19,64 \cdot 10^{-5}$

We have so far applied the well known equation

$$\Delta p = Ne^{\varphi t} \quad (11)$$

in the calculation of the branching factor (φ) (Parts II and III). On the basis of the same equation, however, the rate of formation of the active centres n_0 can similarly be calculated. Namely, it is known that the following relation holds [13, 14]:

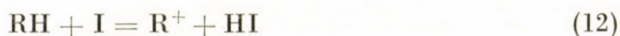
$$N = \frac{n_0}{\varphi^2 \Delta \tau},$$

where $\Delta \tau$ means the time elapsed between two elementary steps. This calculation cannot, however, be generally realized. If we accept that phases exist in the oxidation of hydrocarbons, the result obtained this way will not represent the actual rate of formation of active centres. According to the principle of the phase character (Part II) the rate of formation of the active centres is not constant as it assumes, at the beginning, rather high whilst in the second stage of the reaction extremely low values. Since, however, equ. (11) can only be applied to the second stage, the data obtained would represent this second value only.

The case is quite different, however, if we selectively promote, in a catalytic way, the formation of the active centres only, as is the case in the present experiments too. Then, even if the rate of formation of the active centres does not give any appreciable information on the reaction, its change, according to the catalyst concentration may afford insight into deeper relationships.

On the basis of the above considerations the formation rate of the active centres and its variation with the concentration was calculated in the oxidation of ethane catalyzed by iodine. At the same time, taking into account thermochemical data, the mechanism of the effect of iodine has been established and the same data calculated theoretically as well.

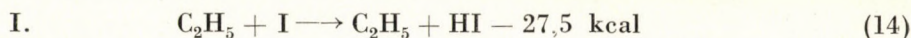
The second part of our task has been solved first by assuming that in our case the catalytic effect of iodine presents itself in the reaction



i. e. the start reactions of the oxidation of ethane are as follows :



The I—I bond is relatively weak, therefore, iodine presumably exerts its effect at the temperature of our experiments in a dissociated state, whilst the rate of the dissociation process is very high. This is followed by



The value 27,5 kcal is obtained by accepting the data of SMALL and UBBELOHDE [15] according to which the strength of the hydrocarbon bond in the ethane molecule amounts to some 97,5 kcal, while the energy of formation of HI 70 kcal, *i. e.* the above reaction is by 27,5 kcal endothermic.

On the other hand, the start reaction, in absence of iodine, takes up the form



Although SMALL and UBBELOHDE [15] give 46 kcal for the heat of formation of HO₂, the value of 60 kcal suggested by WALSH seems to be more probable.

On the basis of the above equations the rate constants will be

$$k_I = f_I \cdot [I] [C_2H_6]_I e^{-E/RT} \quad (16)$$

and

$$k_{II} = f_{II} [O_2] [C_2H_6]_{II} e^{-E_{II}/RT} \quad (17)$$

Since

$$\begin{aligned} [C_2H_6]_I &= [C_2H_6]_{II} \\ T &= 735^\circ \text{ K} \\ [O_2] &= 100 \text{ mm Hg} \end{aligned} \quad (18)$$

and presumably

$$f_I \sim f_{II}$$

the data unknown will be the two activation energies. SEMENOFF in his book [7] offers some proof for this. According to him for the relation between the activation energy and heat of an elementary endothermic reaction, in first approximation, the following equation holds :

$$E = 11,5 + 0,75 q \quad (19)$$

where q represents the heat of the reaction. Since this approximation seemed to be suitable for use in our calculations, we made avail of it, and after adequate reductions, we arrived at the formula :

$$\frac{k_I}{k_{II}} = \frac{[J]}{[O_2]} e^{9375/RT} \quad (20)$$

With the aid of equ. (20), using the rate of formation of the active centres determined experimentally in the absence of iodine, we computed the rate of formation of the active centres as a function of the concentration of iodine added, with results presented in Table IV as well as in Fig. 7, from which a most important conclusion may directly be drawn. The values theoretically calculated fall in a straight line (which is an obvious consequence of the mechanism assumed) while the experimental points show a growing deviation from the straight line with increasing amounts of iodine. Then, iodine, on increasing its amount

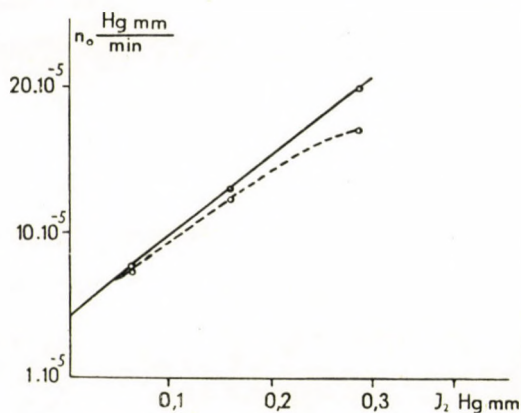


Fig. 7. Rate of formation of active centres in the presence of iodine as catalyst. The full line shows values calculated, while the dotted one those found

above a certain limit concentration, will presumably raise not only the rate of formation of active centres but the rate of the chain propagating or branching steps as well. In other words, the increasing amount of iodine presents itself not only in the value of $n_i \nu$ but in the branching factor as well. This statement is supported — besides the examination of the present curves — by the effect of iodine on the oxidation of ethylene (Part VI).

SUMMARY

- Two types of the action of water may be observed in the oxidation of ethane :
 - In mixtures containing less than 30% oxygen, water does not change the kinetic data but decreases the degree of conversion.
 - In mixtures containing more than 30% oxygen, water shows a weak but distinct catalytic effect.
- On comparing these data with those obtained with ethylene to be published in a later paper, conclusions were drawn on the stages of the mechanism of oxidation, particularly the start reactions. Accordingly, with small amounts of oxygen, the dehydrogenation proceeds to ethylene, while with greater amounts of oxygen the ethyl radicals propagate the reaction.
- With water-catalysis, the activation energies computed by different ways will be compensated allowing to draw conclusions on the nature of the effect. The decrease of the activation energy is of the order of 4—10 kcal.

4. Iodine catalyzes the oxidation of ethane, decreases the running-up time, the branching factor remaining at the same time unchanged.
5. From the foregoing it could be concluded that the effect of iodine is valid in the start reaction where it affords dehydrogenation. This is supported by :
 - a) the results of equations established for the catalysis which were in good accordance with the experimental data,
 - b) energetic considerations,
 - c) a close agreement between the calculated and found values of the rate of formation of the active centres.

LITERATURE

1. Z. G. SZABÓ, D. GÁL : A Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **7**, 379 (1956).
2. J. S. LEWIS : J. Chem. Soc. **1929**, 759.
3. W. A. BONE, D. A. HILL : Proc. Roy. Soc. A. **129**, 343 (1930).
4. W. A. BONE, A. HAFNER, H. F. RANCE : Proc. Roy. Soc. A. **143**, 16 (1933).
5. Z. G. SZABÓ, D. GÁL : A Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **7**, 387 (1956).
6. A. D. STEPUCHOVITCH, L. M. TIMONIN : Ж. физ. хим. (J. Phys. Chem.) **26**, 145 (1952).
7. N. N. SEMENOFF : On Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity (Moscow), 1954. (In Russian.)
8. W. G. APPLEBY, W. M. AVERY, W. K. MEERBOTT, A. F. SARTOR : J. Am. Chem. Soc. **75**, 1809 (1953).
9. E. J. BADIN : J. Am. Chem. Soc. **72**, 1550 (1950).
10. E. K. MAIZUS, N. M. EMANUEL : Dokl. Ak. Nauk. **87**, 241 (1952).
11. A. R. ÜBBELOHDE : Proc. Roy. Soc. A. **152**, 354 (1935).
12. R. G. W. NORRISH, S. G. FOORD : Proc. Roy. Soc. A. **157**, 503 (1936).
13. N. N. SEMENOFF : Chemical Kinetics and Chain Reactions. (Oxford) 1935.
14. Kinetics of Oxidation Chain Reactions (A Symposium). (Akadémiai Kiadó, Budapest) 1954. (In Hungarian.)
15. N. J. H. SMALL, A. R. ÜBBELOHDE : J. appl. Chem. **3**, 193 (1953).
16. A. D. WALSH : J. Chem. Soc. **1948**, 331.

 UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE KINETIK DER OXYDATION
 VON KOHLENWASSERSTOFFEN, III

Die Wirkung von Wasser und Jod auf die Oxydation von Äthan

Z. G. Szabó und D. Gál

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Szeged)

Eingegangen am 12. September 1955

Zusammenfassung

1. Zweierlei Wirkungen des Wassers auf die Oxydation von Äthan wurden beobachtet :
 - a) die kinetischen Angaben änderten sich zwar nicht in weniger als 30% Sauerstoff enthaltenden Mischungen, das Mass der Konversion wurde jedoch vermindert,
 - b) in sauerstoffreicheren Mischungen zeigte sich eine kleine aber ausgesprochene katalytische Wirkung.
2. Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit den bei der Äthylenoxidation erhaltenen und später zu veröffentlichenden Angaben ermöglicht, gewisse Folgerungen auf die einzelnen Stufen des Oxydationsmechanismus, insbesondere auf die Anfangsreaktionen zu schliessen. Diesen Folgerungen gemäss verläuft die Dehydrogenierung in Anwesenheit von »wenig« Sauerstoff bis auf Äthylen, während in Anwesenheit von »viel« Sauerstoff die Äthylgruppen die Reaktion weiterführen.
3. Im Falle einer Wasserkatalyse findet ein Ausgleich der verschiedenartig berechneten Aktivierungsenergien statt, wovon Folgerungen auf die Natur der Wirkung geschlossen werden können. Die Erniedrigung der Aktivierungsenergie ist von einer Grössenordnung von 4—10 kcal.

4. Jod katalysiert die Oxydation von Äthan und vermindert die Verlaufszeit. Der Zweigungsfaktor verbleibt aber unverändert.

5. Aus obigen Beobachtungen kann die Folgerung geschlossen werden, dass sich die Wirkung in der Anfangsreaktion zeigt, wo eine Dehydrogenierung stattfindet. Dies wird unterstützt

a) durch die gute Übereinstimmung der Ergebnisse der für die Katalyse aufgestellten Gleichung mit den Versuchangaben,

b) durch die Ergebnisse energetischer Gedankengänge,

c) durch die gute Übereinstimmung der berechneten mit den gefundenen Angaben der Bildungsgeschwindigkeit aktiver Zentren.

ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ. III.

Влияние воды и иода на окисление этана

З. Сабо и Д. Гал

(Кафедра неорганической и аналитической химии Университета г. Сегед)

Поступило 12 сентября 1955 г.

Резюме

1. Вода действует на окисление этана двояко:

a) в смесях, содержащих кислорода меньше 30%, вода не изменяет кинетических данных, но уменьшает степень конверсии.

b) В смесях, содержащих кислорода больше 30%, вода имеет низкое, но определенное каталитическое действие.

2. Путем сопоставления указанных фактов с данными, полученными в случае этилена (эти данные будут опубликованы позже), можно было сделать вывод относительно некоторых этапов механизма окисления, а именно относительно начальной реакции. Следовательно, в случае «малого» количества кислорода дегидрогенизация идет до этилена, а в случае «большого» количества кислорода реакция ведется с помощью этиловых радикалов.

3. В случае катализа воды, энергии активации, вычисленные разным путем, выравниваются. Из этого можно сделать выводы относительно характера действия. Уменьшение энергии активации составляет 4—10 ккал.

4. Окисление этана катализируется иодом. Иод уменьшает индукционный период, в то время как фактор разветвления не изменяется.

5. На основе вышесказанных может быть установлено, что влияние иода показывается в начальной реакции, в которой иод оказывает дегидрогенизационное действие. Это подтверждается:

a) результатом уравнения, составленного для катализа (уравнение хорошо согласуется с экспериментальными данными);

b) энергетическими соображениями;

в) хорошим согласием между вычисленными и измеренными величинами скорости образования активных центров.

Prof. Dr. Zoltán G. SZABÓ, Szeged, Beloiannisz tér 7.

Dr. Dezső GÁL, Budapest, II., Herman Ottó út 15.

ON THE KINETICS OF THE OXIDATION OF HYDROCARBONS, IV

EFFECT OF METHYLAMINE AND NITROGEN DIOXIDE ON THE OXIDATION OF ETHANE

Z. G. SZABÓ and D. GÁL

(Institute for Inorganic and Analytical Chemistry, University of Szeged)

Received September 12, 1955

The experimental technique, the results obtained in the non-catalytic oxidation of ethane and in connection with the catalytic action of water and iodine on this oxidation were described earlier [1]. Our results threw light on the oxidation of ethane from new points of view. The existence of two ranges in the oxidation of ethane depending on the composition is again emphasized.

The application of catalysts was required which alter the course of the reaction in a more pregnant way than afforded by the effect of water and iodine, which occur mainly in the primary stage of the reaction, especially in the start reaction. From this point of view methylamine and nitrogen dioxide seemed to be suitable.

Effect of methylamine

According to the data of literature amines, in general [2], including methylamine [4, 5], have an inhibiting action on the oxidation of hydrocarbons. This effect consists, first of all, in the lengthening of the induction period, in the inhibition of the cold flame, and further, according to UBBELOHDE [2] in the breakdown of the oxygen-rich chain carriers.

Methylamine is both theoretically and practically a significant catalyst. According to earlier studies, its effect proved to be the same as that of lead tetraethyl.* However, our experiments proved to be contradictory to those carried out by other authors. The elimination of this contradiction was only possible by an examination of the effect of nitrogen dioxide as well. The mechanism of the effect could not, however, be cleared up in either case. The decisive experiments have been conducted with the oxidation of ethylene. In this communication, we are confining ourselves to the qualitative interpretation of the data obtained with methylamine only, and leave the problem to be discussed in detail later on [6].

* It seemed, however, more suitable to use methylamine instead of lead tetraethyl because, with the use of the latter, the walls will be covered by metal oxides which impede the reproducibility of the experiments [5].

The effect of methylamine was examined, like that of water, with two mixtures of different composition. Its effect on the mixtures containing small amounts of oxygen is shown in Fig. 1, 2, 3.

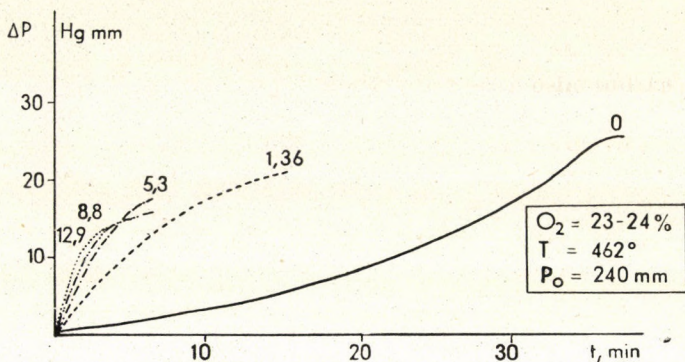


Fig. 1. Effect of methylamine on the oxidation of ethane. $O_2\% = 23-24\%$

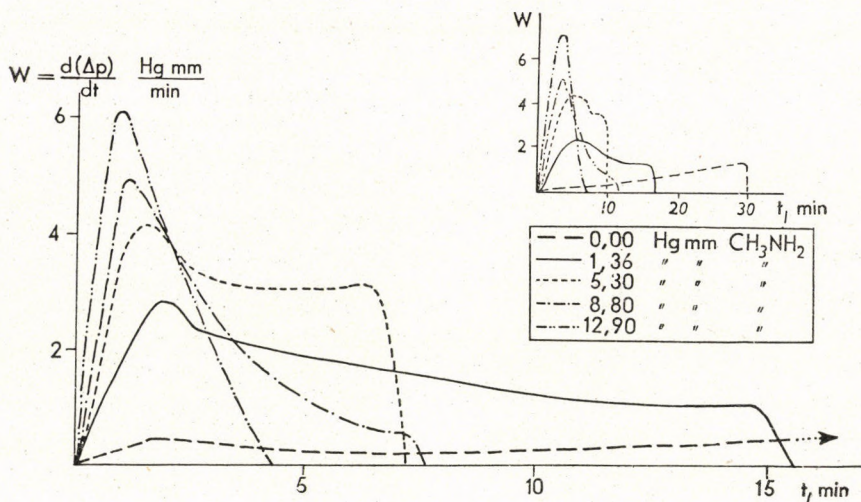


Fig. 2. The same as in Fig. 1, with the rate curves plotted. In the upper right corner of the graph the reduced scheme of the corresponding curves is plotted for comparison with the non-catalyzed curve

The effect on mixtures containing greater quantities of oxygen is presented in Fig. 4.

From the curves many important conclusions may be drawn. First of all the effect of methylamine is independent of the composition, at least, it is independent as to the quality of the effect; the difference is only quantitative. (Irrespective of the effect on the conversion, which appears with both mixtures in the same way as shown in the case of the effect of water.) Consequently,

the effect can be simultaneously discussed for both regions. The other result is that instead of inhibition a very strong catalysis may be observed. It is rather striking to meet with this result in this phase of the experiments, regarding the well-known antiknock property, and inhibiting role of methylamine. The catalysis proved to be so strong in this case that it altered not only the kinetic parameters (τ_{\max} , φ) but also the shape of the curves.

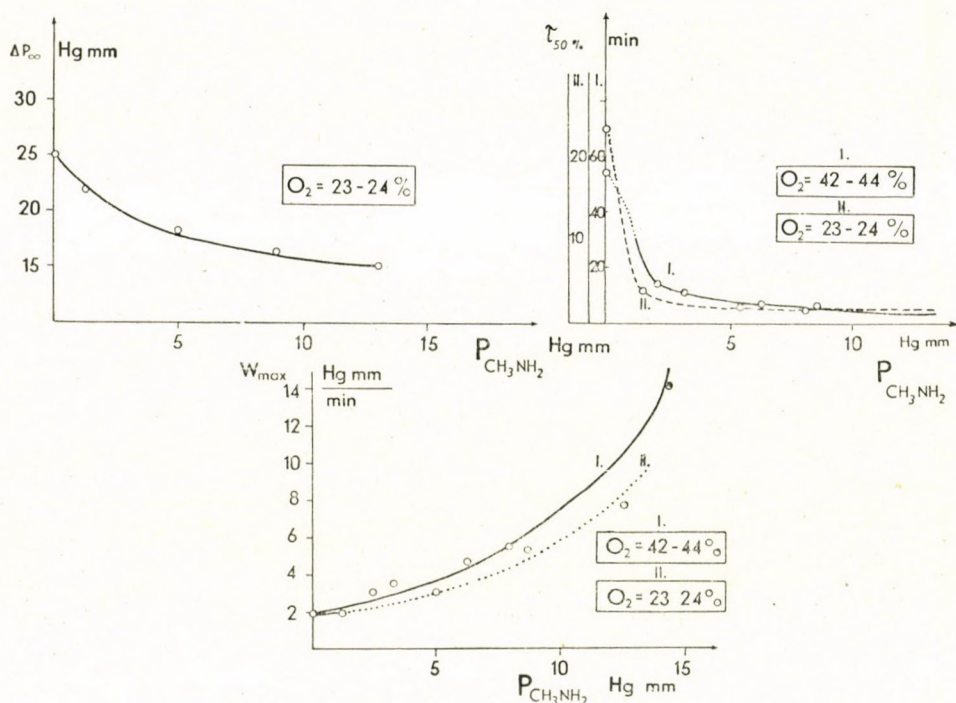


Fig. 3. The same as in Fig. 1. Above to the left: Change of the total pressure during the reaction as a function of $P_{\text{CH}_3\text{NH}_2}$. Above to the right: The time elapsed until 60% conversion as a function of methylamine. Below: The rate maximum as a function of methylamine

However, this interpretation cannot be fully accepted. This is supported by our rate curves, the examination of which shows that with a certain amount of methylamine two rate maxima appear. Although the second maximum is flattened out, it is still well observable. Between the two maxima there is a somewhat long stationary course. Hence we are of the opinion that it is not the formation of active centres or, at least, not only that which is promoted by methylamine but rather that the "side reaction" not taken into account so far is preferred. In the light of the results obtained in the catalyzed reaction, it cannot be, in fact, denoted as "side reaction" but as the first period of the reaction, as proposed also by SEMENOFF, the appearance of which here is rather

striking. Therefore, the equation of rate of the reaction must be likewise modified, as already proposed also by CHIRKOW and ENTELIS [5]. Consequently, the whole formal rate equation is:

$$\frac{d\Delta p}{dt} = n_0 \nu + kt + \varphi \Delta p \quad (1)$$

In the non-catalyzed reaction, if t is large and k small, the second term of the equation may be neglected. (This neglect may also take place at the

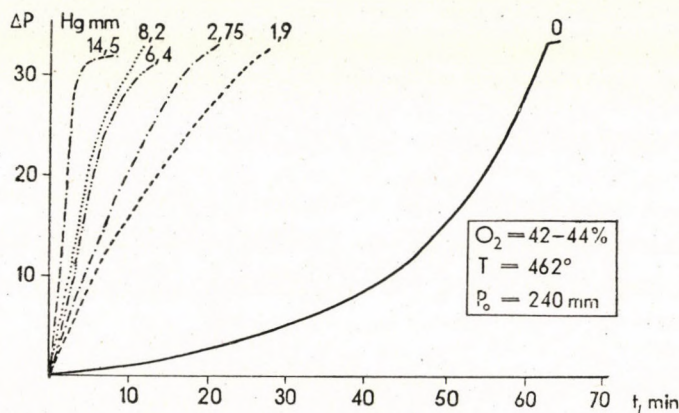


Fig. 4. Effect of methylamine on the oxidation of ethane. $O_2\% = 42-44\%$

beginning of the reaction, due to the small value of k , as in the case of iodine.) However, the catalyst affects in our view, just this value k , therefore, the whole equation must be considered. Regarding the equation as a homogeneous one, at the first step of the integration

$$\Delta p = Ce^{\varphi t} \quad (2)$$

By differentiating and substituting into the original equation

$$C' e^{\varphi t} + C \varphi e^{\varphi t} = n_0 \nu + kt + C \varphi e^{\varphi t} \quad (3)$$

therefrom

$$C' = (n_0 \nu + kt)e^{-\varphi t} \quad (4)$$

Integrating partially

$$C = -\frac{n_0 \nu + kt}{\varphi} e^{-\varphi t} + \frac{ke^{-\varphi t}}{\varphi} dt = \left\{ -\frac{n_0 \nu + kt}{\varphi} e^{-\varphi t} - \frac{ke^{-\varphi t}}{\varphi^2} \right\} + C_1 \quad (5)$$

Under initial conditions $t = 0$, $\Delta p = 0$

$$C_1 = \frac{n_0 \nu}{\varphi} + \frac{k}{\varphi^2} \quad (6)$$

Substituting the corresponding values

$$\Delta p = \left[\frac{n_0}{\varphi} + \frac{k}{\varphi^2} \right] (e^{\varphi t} - 1) - \frac{k}{\varphi} t \quad (7)$$

($e^{\varphi t} - 1$) developing and neglecting the terms of orders higher than t^2

$$\Delta p = \left[\frac{n_0}{\varphi} + \frac{k}{\varphi^2} \right] \left(\varphi t + \frac{\varphi^2 t^2}{2} \right) - \frac{k}{\varphi} t \quad (8)$$

After arranging and reducing

$$\Delta p = n_0 \nu t + \frac{1}{2} (n_0 \nu + k) t^2 \quad (9)$$

Taking into account that $n_0 \nu$ is a small value, unless an artificial initiation is applied, there are three cases to be distinguished

I. $n_0 \nu \gg k$

The reaction then shows from the beginning an exponential rise, and so our experimental arrangement does not allow to observe any "side processes" in the first period of the reaction.

II. $n_0 \nu$ and k are of the same order of magnitude

$$(n_0 \nu \sim k)$$

At the beginning of the reaction the term proportional to the square of time appears stronger, i. e. there is a side process observable as described in the oxidation of ethane by the authors of the present discussion, as well as by other authors.

III. $n_0 \nu \ll k$

In the first period of the reaction, here too, a sudden pressure rise appears, as described by equ. (9). Completion of the first period enables the second one

* In the case of iodine catalysis, through the same steps, we arrived at an equation of the same form with the difference, however, that point I holds there, and, consequently, the exponential rise dominates even with increased $n_0 \nu$, and, further, it is now τ_{\max} which is calculated, where the above effect does not appear any more.

to start. This leads to the second rate maximum. If, however, k represents in this period a value as high as to make the consumption of substance rather large, it is possible that the whole reaction is completed in this period. We have supposed that it is the value of k , which is equally sensitive to impurities and catalysts, i. e.

$$k = k_0(1 + a[C])$$

If $[C]$ means inhibitor (impurity) we arrive at a longer induction period than usual, although the formation of the active centres is not influenced. On the other hand, in the case of an efficient catalyst and with an adequately large C even the kinetic course of the process may be changed. The above assumption is consistent with the theory of the phase character of the oxidation, but as it should be stressed upon, the present interpretation is relying only upon qualitative considerations, therefore, it may be regarded as a conclusion of hypothetical nature and of a rather formal one, too.

The above phase character appears still more strikingly at certain concentrations of NO_2 . Although equ. (9) shows a convex course, this short convex section could not, owing mainly to the inadequacy of experimental technique, be observed, when the reaction started rapidly.

In the curve of running-up time—methylamine concentration (medium curve in Fig. 3), the continuous line running towards the low methylamine concentration was substituted by a dotted one. This is justified by the fact that methylamine, as it became later clear, is similarly a catalyst of "double" effect because in small amounts it exerts an inhibiting action. The question will be later discussed in detail in connection with the oxidation of ethylene. The effect of temperature on the reaction catalyzed by methylamine has been studied as well.

The two rate maxima appear also in Fig. 5, although the second one is rather small. Fig. 6 shows that the ARRHENIUS law is not obeyed in this case. This seems obvious when taking into account that methylamine affects, in addition to the above one, the branching factor too. Each of the terms of the branching factor (the values of the probabilities of breakings and branchings) are functions of the temperature. This temperature dependence is negligible at low temperatures, or with a small value of φ , while at higher values of φ it becomes more pronounced. This is the cause of the deviations from the ARRHENIUS law.

The thick-line curve in Fig. 6, however, proved to be suited, for the computation of an approximate activation energy. Naturally, the values thus obtained may be regarded only as a rough estimation of the order of magnitude. The result

$$E_{\text{eff.}} = 31,000 \text{ cal}$$

presents a value by far lower than the activation energy of the "pure" reaction, or that of one catalyzed by water.

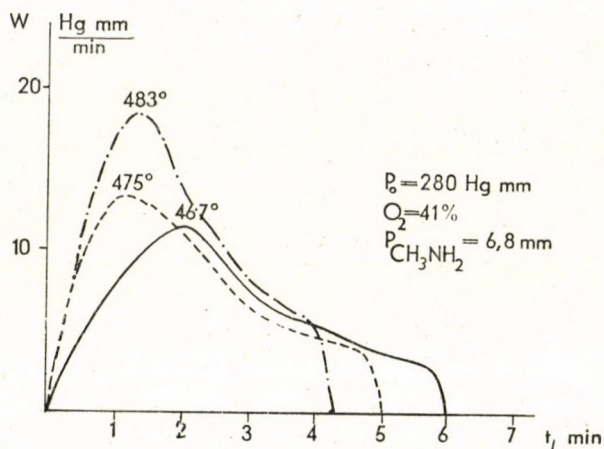


Fig. 5. Effect of temperature on the oxidation of ethane catalyzed by methylamine

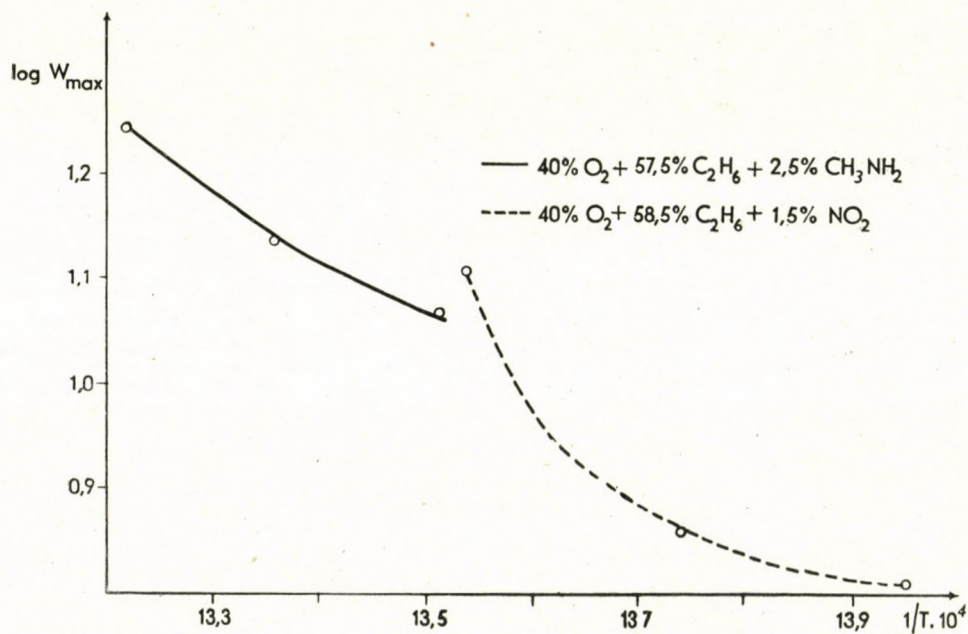


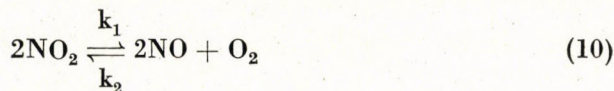
Fig. 6. Effect of temperature on the oxidation of ethane catalyzed by methylamine and nitrogen dioxide

Effect of nitrogen dioxide

Regarding the effect of nitrogen dioxide the data of literature are not so unequivocal as in the case of methylamine. From them the conclusion may be drawn that nitrogen dioxide has a "double" effect, namely, it may inhibit or promote the reaction, depending on the concentration or the course of the reaction [10—13]. The catalytic effect may be interpreted mainly by the dehydrogenation of hydrocarbons [2] while inhibition may be due to the action of the stable intermediates [14].

The effect of nitrogen dioxide was examined in mixtures containing both small and great amounts of oxygen. Based on the foregoing its concentration was varied within a wide range, starting from very low values.

It is known that nitrogen dioxide dissociates according to the equation :



According to the data of ZEISE [11] the equilibrium constants

$$Kk = p_1/k_2 \quad (11)$$

are presented as a function of temperature in Table I. The table shows that at the temperature of our experiments nitric oxide can be regarded, practically, as an effective catalyst. It may be added that it was nitrogen dioxide which was introduced the first into the reaction vessel, whereby sufficient time was left to reach the equilibrium state [10] contrary to the studies carried out by other authors who introduced a premixed mixture [11].

Table I

*Dissociation constant
of NO₂ as a function
of temperature*

T, °C	K _p
300	0,366
340	1,513
370	4,225
420	20,9
465	75,9

Thus, although in each case nitrogen dioxide was introduced into the system, it may nevertheless be assumed that it was nitric oxide which exerted

the actual effect. According to STAVELEY and HINSHELWOOD [17] nitric oxide acts in two directions on the decomposition of diethylether. This may be

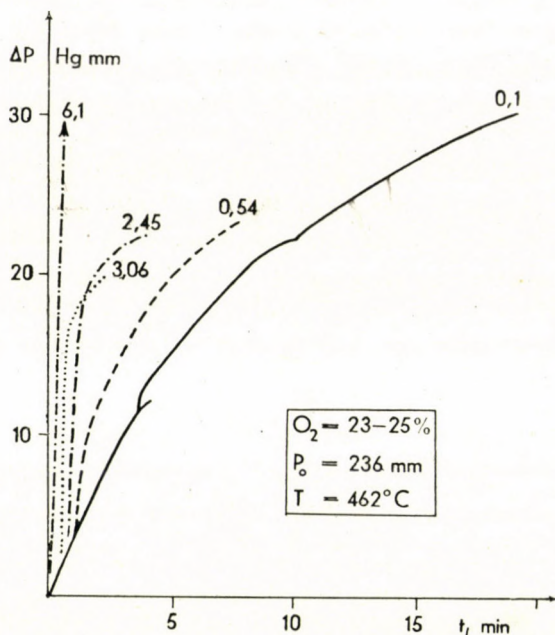


Fig. 7. Effect of nitric oxide on the oxidation of ethane. $O_2\% = 23-25\%$

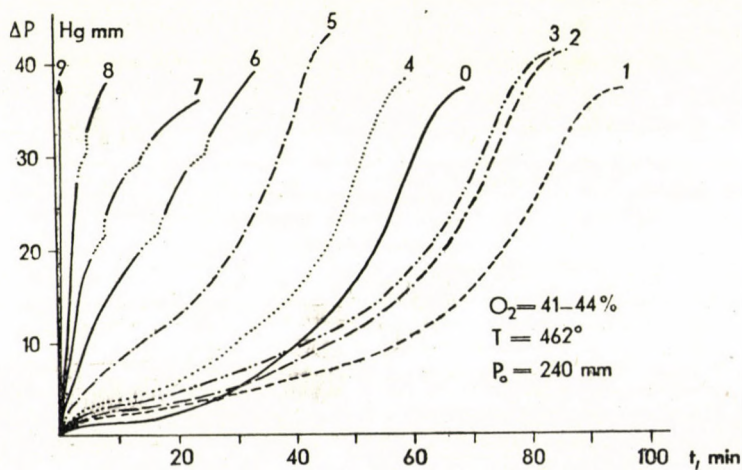


Fig. 8. Effect of nitric oxide on the oxidation of ethane. $O_2\% = 41-43\%$

interpreted by the presence of unpaired electrons. This effect may be caused by the following three circumstances: elimination of some catalyst present, its role played in the deactivation and chain breaking.

By way of introduction we point to the experimental experiences according to which nitrogen dioxide inhibits the oxidation of acetaldehyde [10, 18]. This will be important for the evaluation of our experiments.

The results are presented in Figs. 7, 8, 9.

The mode of action of nitrogen dioxide — as it may readily be seen — is the same in both regions. This is even more conspicuous when the rate

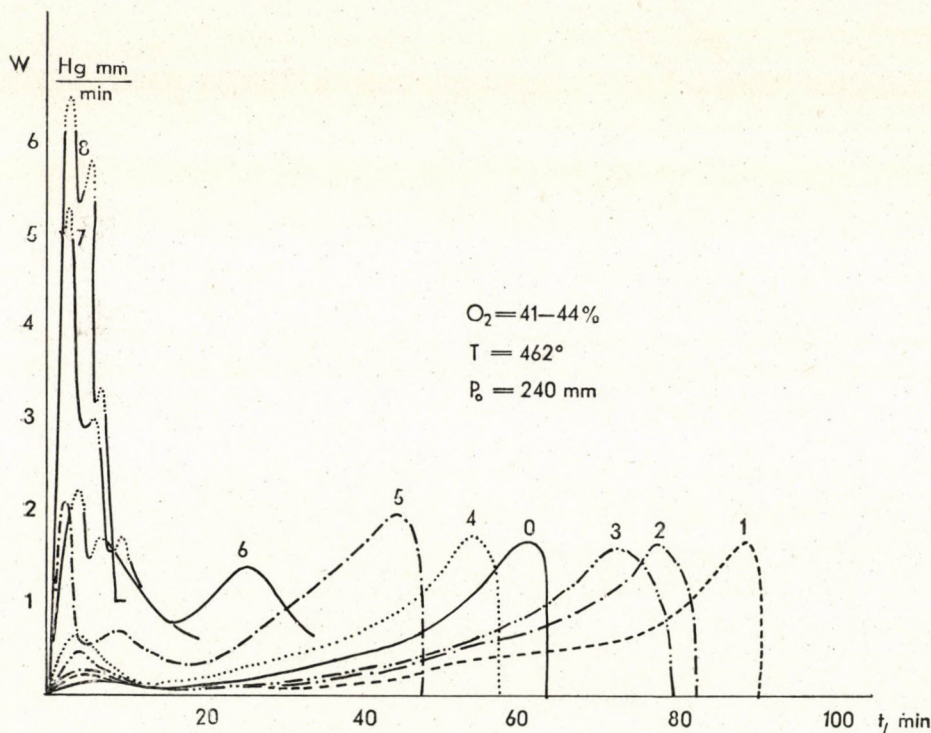


Fig. 9. The same, with velocity plotted

maxima are plotted against the quantities of nitrogen dioxide added. (The quantity of nitric oxide forming is obviously proportional to the latter.) Therefore, our further considerations will be confined only to one range (41—43% O_2) and the conclusions drawn from it hold, in general, for the oxidation of ethane.

A study of the curves allows to draw important conclusions concerning the following phenomena. First of all the fact that NO exerts at low concentrations an inhibiting while at high concentrations a catalytic effect, is fully supported in this case too. This is represented in Fig. 11 where the time elapsed until 50% conversion was plotted as a function of NO_2 added. The parts belonging to the range of low concentrations are drawn with dotted lines. These effects are caused by the fact that the pressures of NO_2 corresponding to the relating

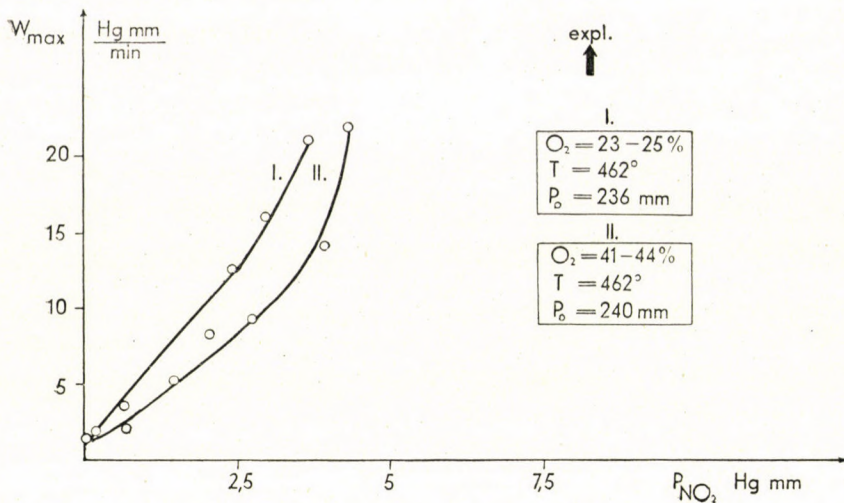


Fig. 10. Effect of nitric oxide on the rate maxima of the oxidation of ethane

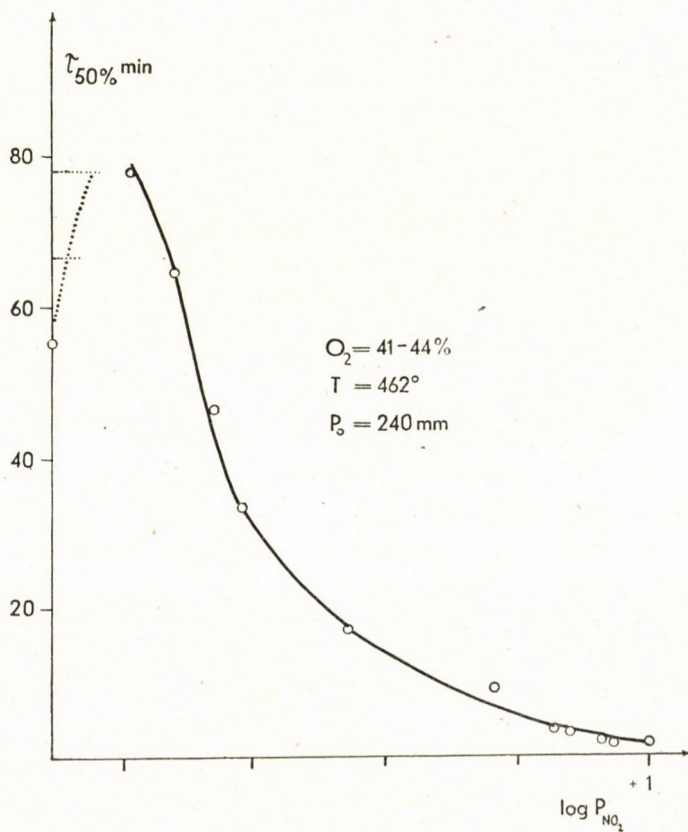


Fig. 11. Effect of nitric oxide on the time elapsed until 50% pressure change

points of the full line have been directly read in α -bromine-naphthaline millimeters (and converted into mm Hg) or let in by tension already known from different tables (e. g. [19]). Amounts smaller than the above ones were introduced with the aid of freezing mixtures, similarly by tension. From the data of the tables it was attempted, on the basis of tension formulae to extrapolate the exact quantity of NO added. The data of the literature cover, however, the range down to -90° C. The heat of evaporation varied appreciably even at these temperatures. The tension calculated from the heat of evaporation for about -80° C led at much lower temperatures to quite absurd values. Therefore, this part of the curve was plotted with a dotted line, denoting that the absolute quantity of NO_2 added is not known. Naturally, the ordinate values present, within the limits of experimental errors, accurate data. Since, however, it was the shape of the curve, which was first of all of importance, the above solution appeared to be satisfactory. For the sake of completeness the quantities of NO_2 corresponding to the curves of Figs. 8 and 9 are given in a separate table.

Table II
Quantity of NO_2 corresponding to the curves of Figs. 8 and 9

No.	Number of curves	Quantity of NO_2 introduced	φ
112	0	0	0,05
195	1	Tension corresponding to -180°	0,039
200	2	Tension corresponding to -95°	0,045
196	3	Tension corresponding to $-82^\circ \sim 0,0212$ mm Hg	0,047
198	4	0,0502 mm Hg	0,057
197	5	0,1137 mm Hg	0,060
181	6	0,54 mm Hg	
180	7	1,32 mm Hg	—
179	8	2,03 mm Hg	
176	9	4,5 mm Hg	

The calculated values of φ are, likewise, represented. These are, of course, computed only for the reactions, where the catalytic effect does not yet reach an extent sufficient to change also the shape of the kinetic curves. For these reactions the exponential course does not hold at all and, as the mechanism itself will undergo a radical change, there is no reason for measuring the efficiency

of the catalysis solely by the branching factor. Even with reactions where the value of φ may directly be computed and where this value indicates whether a catalysis or an inhibition takes place, one must be none the less take into account that the effect of NO is a very complex one and the change of the branching factor shows but a small fraction of it.

Let us now consider in detail the results obtained. As seen, in the case of a small amount of NO₂ an inhibition was observed. This inhibition, however,

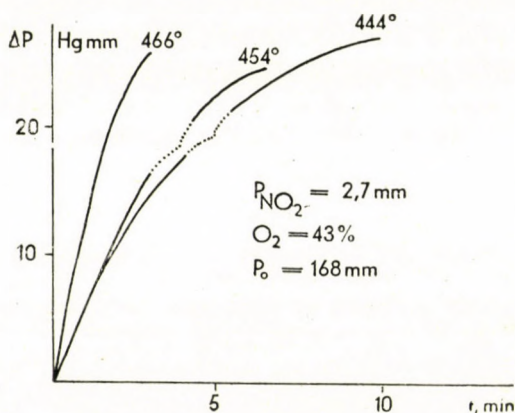


Fig. 12. Effect of temperature on the oxidation of ethane catalyzed by nitric oxide
NO₂ = 2,6 Hg mm

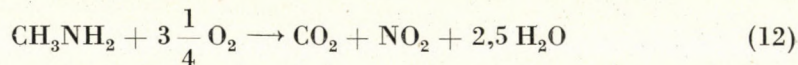
cannot be regarded from every point of view as a real inhibition. From the corresponding curves (Figs. 7, 8 and 10) it is seen that a real shift takes place in the main stage of the reaction towards higher conversions, without any change in the degree of conversion. This is, however, not the case with the process observable at the beginning of the reaction, where the inhibition curves rise over the curve of the pure reaction; in other words, in this stage, in addition to the inhibition of the main stage, also some catalysis simultaneously appears.

The inhibition exerted by NO is most likely accompanied by a stabilization of free radicals. On the other hand, taking into account the foregoing, the positive catalytic effect may be derived from two sources: the promotion of the formation of active centres, and the catalytic effect in the first stage of the process. Curve 5 in Fig. 8 and 9 speaks rather for the decisiveness of the latter effect where the rate curve showing the two maxima prevails to a dominating extent, which supports the results observed in the catalysis of methylamine.

However, on the basis of the above discussion alone, the chemical meaning of these two phases of the reaction cannot be satisfactorily interpreted. For this purpose, also the problem of the mechanism of the cold flames appearing

in the oxidation of hydrocarbons and the theory of the phase character of the oxidation processes should be considered as well. This question will be discussed later on [21].

On comparing the effect of methylamine and NO_2 , the kinetic curves show very similar courses in the catalytic range (in the case of methylamine only this range has been plotted). This phenomenon may be explained by the literature on the methylamine oxidation. The oxidation of methylamine was examined by CULLIS and WILLSKER [22] at 350°C . They found that the reaction proceeds according to the following overall reaction



Since in our experiments the order of introduction of the reactants was methylamine, oxygen, hydrocarbon, and, further, also the temperature was higher than that required for the slow oxidation of methylamine, there was, after the introduction of oxygen, time enough left for methylamine to complete the oxidation. Thus the effect of methylamine is, in essence, that of NO and water. Consequently, it can be stated that in the presence of a small amount of oxygen NO is the catalyst, the inhibition of the conversion may possibly be due to the influence of water, whereas in the case of a great amount of oxygen the effect of both NO and water may be responsible for the catalysis. The effect of water is, however, negligible, as already shown (see Part III). (CO_2 does not affect the reaction.)

A concluding proof of our above statement would be if methylamine, like NO_2 would show an inhibition range as well. The authors succeeded in adequately confirming these conclusions when dealing with the oxidation of ethylene [6]. But apart from it, it may at any rate be established that methylamine acts as a diluted NO catalyst. It is due to this fact that industrial investigations on methylamine show an inhibiting effect when employing it in concentrations falling into the inhibition range.

According to the foregoing, this quantity is, of course, much greater than that required with pure NO_2 . This is shown also by the data found with ethylene, which will be discussed in later communications.

The effect of temperature has been examined on the NO -catalyzed oxidation of ethane as well. The data are presented in Figs. 6 and 12.

In the case of NO catalysis, the *ARRHENIUS* law rules still less, as shown in Fig. 6, thus concerning the activation energy not even approximative calculations may be carried out. Now, the fact that the amount of NO added was 2,6 mm Hg, while that of methylamine 6,8 mm Hg (and the latter exerted its effect in a temperature range even much higher) offers further evidence to our above statement, *i. e.* that to achieve the same effect a much higher methylamine concentration is required.

SUMMARY

1. Methylamine, in concentrations applied by the authors, shows in contrast to data of literature, instead of an inhibiting, a catalytic effect.
2. The catalytic effect of methylamine is qualitatively the same in both ranges of oxidation of ethane.
3. The experiments proved that methylamine affects, in place of the formation of active centres, the side reaction observed at the beginning of the reaction (which though observed, was neglected by other authors).
4. To interpret the above effect a modification of the equation of rate was required. The term of the integrated final equation, being proportional to the square of time, is, in our hypothesis, most sensitive to impurities as well as to catalysts.
5. NO_2 as catalyst, as shown also by the data of other authors, acts practically in the form of NO .
6. NO may have both catalytic and inhibiting effects, depending on its quantity.
7. The NO -catalyzed oxidation does not permit the determination of the apparent activation energy by the usual methods.
8. On comparing the effect of methylamine and NO_2 it was concluded that methylamine acts like diluted NO . This will be proved when treating the oxidation of ethylene.

LITERATURE

1. Z. G. SZABÓ, D. GÁL: A Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **7**, 379, 387, 405 (1956).
2. A. R. UBBELOHDE: Proc. Roy. Soc. A. **152**, 354 (1935).
3. J. FRANK: Chem. Rev. **46**, 157 (1950).
4. A. A. DOBRINSKAYA, M. B. NYMAN, N. K. RUDNIEVSKY: Ж. физ. хим. (J. Phys. Chem.) **27**, 1784 (1953).
5. Kinetics of Oxidation Chain Reactions (A Symposium). (Akadémiai Kiadó, Budapest) 1954. (In Hungarian).
6. Z. G. SZABÓ, D. GÁL: A Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **7**, 447 (1956).
7. E. K. MAIZUS, N. M. EMANUEL: Dokl. Ak. Nauk. CCCP **83**, 717 (1952). (Commun. Acad. Sci. USSR.)
8. N. N. SEMENOFF: On Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity (Moscow), 1954. (In Russian.)
9. N. N. SEMENOFF: Chemical Kinetics and Chain Reactions (Oxford), 1935.
10. G. KANE: Proc. Roy. Soc. A. **171**, 251 (1939).
11. A. F. REVZIN, V. JA. ŠTERN: Докл. Акад. Наук СССР (Commun. Acad. Sci. USSR.) **92**, 123 (1953).
12. J. S. LEWIS: J. Chem. Soc. **1930**, 2241.
13. K. SPENCE, D. T. A. TOWNEND: Third Symp. Comb. Phen. **1949**, 404.
14. G. KANE, D. T. A. TOWNEND: Proc. Roy. Soc. **160**, 174 (1937).
15. V. A. POLTORAK, V. V. VOEVODSKY: Докл. Акад. Наук СССР (Commun. Acad. Sci. USSR.) **91**, 589 (1953).
16. W. A. BONE, A. HAFNER, H. F. RANCE: Proc. Roy. Soc. A. **143**, 16 (1933).
17. L. A. K. STAVELEY, C. N. HINSELWOOD: Proc. Roy. Soc. A. **154**, 335 (1936).
18. J. H. THOMAS: Trans. Far. Soc. **48**, 1142 (1952).
19. Cf. Справочник хим. (Госхимиздат, Москва) 1951.
20. Z. G. SZABÓ: Acta Chim. Hung. **3**, 139 (1953).
21. D. GÁL, Z. G. SZABÓ: In the press.
22. C. F. CULLIS, L. WILLSKER: Proc. Roy. Soc. **209**, 219 (1951).

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE KINETIK DER OXYDATION VON KOHLENWASSERSTOFFEN, IV

Die Wirkung von Methylamin und Stickstoffdioxyd auf die Oxydation von Äthan

Z. G. Szabó und D. Gál

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Szeged)

Eingegangen am 12. September 1955

Zusammenfassung

1. In Gegensatz zu den bezüglichlichen Literaturangaben zeigte das Methylamin unter den Konzentrationsverhältnissen, die auch bei den Verfassern gegeben waren, anstatt einer Inhibition eine katalytische Wirkung.

2. Die katalytische Wirkung des Methylamins war qualitativ dieselbe in beiden Zonen der Äthanoxydation.

3. Auf Grund der Versuchsangaben sind Verfasser der Meinung, dass die katalytische Wirkung des Methylamins sich nicht auf die Bildung aktiver Zentren, sondern auf den in der Anfangsperiode der Reaktion verlaufenden Nebenprozess richtet. Dieser Prozess wurde auch von anderen Forschern beobachtet, doch wurde er von ihnen vernachlässigt.

4. Es wurde eine Modifikation der Geschwindigkeitsgleichung benötigt, um die vorangehend beschriebene Wirkung zu interpretieren. Der Hypothese der Verfasser gemäss ist der Koeffizient des in der durch Integrieren erhaltenen Endgleichung eingesetzten und mit dem Quadrat der Zeit proportionalen Gliedes am meisten gegen Verunreinigungen und Katalysatoren empfindlich.

5. Stickstoffdioxyd, als Katalysator angewandt, wirkt — wie auch schon von anderen Forschern beobachtet — praktisch in Form von Stickstoffmonoxyd.

6. Stickstoffmonoxyd vermag — von seiner Menge abhängig — sowohl eine Inhibitor- als auch eine katalytische Wirkung auszuüben.

7. In einer durch Stickstoffmonoxyd katalysierten Oxydation kann die scheinbare Aktivierungsenergie mit der üblichen Methode nicht bestimmt werden.

8. Ein Vergleich der Wirkungen von Methylamin und Stickstoffdioxyd führt zu der Folgerung, dass Methylamin als ein verdünnter Stickstoffmonoxyd wirkt. Die Unterstützung dieser Folgerung wird bei der Oxydation des Äthylens behandelt.

ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ. IV.

Влияние метиламина и двуокиси азота на окисление этана

З. Сабо и Д. Гал

(Кафедра неорганической и аналитической химии Университета г. Сегед)

Поступило 12 сентября 1955 г.

Резюме

1. Метиламин в интервале концентрации, примененном авторами, — в противоположности литературным данным — показал не тормозное, а каталитическое действие.

2. Каталитические действия метиламина качественно равны в обеих областях окисления этана.

3. На основе опытов установлено, что метиламин каталитически действует не на образование активных центров, а на начальный побочный процесс реакции. (Это уже было раньше наблюдено, но игнорировано и другими авторами.)

4. Для истолкования указанного действия было необходимо ввести изменения в уравнении скорости. По предложению авторов, коэффициент, имеющийся в полученном путем интегрирования конечном уравнении и являющийся пропорциональным квадрату наиболее чувствителен относительно примесей и катализаторов.

5. Двуокись азота, внесенный в реакцию в качестве катализатора, действует как окись азота. Это подтверждено и другими авторами.

6. В зависимости от количества окиси азота может иметь место либо тормозное, либо каталитическое действие.

7. В процессе окисления, катализированной окисью азота, кажущаяся энергия активации не может быть определена с помощью обычного метода.

8. На основе сопоставления действий метиламина и двуокиси азота установлено, что метиламин действует, как разбавленный окись азота. Это будет доказано при истолковании окисления этилена.

Prof. Dr. Zoltán G. SZABÓ, Szeged, Beloiannisz tér 7.

Dr. Dezső GÁL, Budapest, II., Herman Ottó út 15.

ON THE KINETICS OF THE OXIDATION OF HYDROCARBONS, V.

THE NON-CATALYTIC OXIDATION OF ETHYLENE

Z. G. SZABÓ and D. GÁL

(*Institute for Inorganic and Analytical Chemistry, University of Szeged*)

Received September 12, 1955

The oxidation of ethylene has been first investigated by BONE and his school [1]. The reaction has been followed by static and flow methods and by an analysis of the single products as well. Among the products first hydrogen and CO₂ were found but when inhibiting explosion by a neutral gas also aldehyde could be detected. At their second series of experiment [2] the pressure change was likewise observed. The process was catalyzed by water, formaldehyde, acetaldehyde, nitric oxide whereas it was inhibited by a small amount (below 1%) of water. A short induction period could similarly be observed.

Table I

Values of the activation energy of the oxidation of ethylene found by different authors

T, °C	P ₀ , mm Hg	Catalyst	E	Author
400—550	—	—	26—53 000	[19]
280—290	100—150	NO ₂ in place of oxygen	17 000	[13]
440—400	600	—	42 000	[14]
440—400	600	Ag	27 000	
—	374—450	—	37—43 000	[3]
385—415	244	—	28—31 000	SZABÓ—GÁL

THOMPSON and HINSELWOOD [3] carried out experiments at 400—500° C. The order of reaction varied with the total pressure between 2,9—3,5. The apparent activation energy has been determined (see Table I). As to the mechanism of the process the hydroxylation theory of BONE [4] has been combined with the peroxide theory [5, 6]. SPENCE and TAYLOR [7] worked with the flow method. A strong catalytic effect of ozone has been shown. The increase in weight of P₂O₅ served as a measure of reaction. The experiments of STEACIE and PLEWES [8] were carried out under static conditions. They assumed the

formation of peroxide to be the primary step. The reaction set in at a high rate *without* an induction period. No effect of the surface on the process has been observed.

NORRISH [9] applied the hypothesis of atomic chains to the above experiments whereby the appearance of ethylene oxide, acetaldehyde and vinyl alcohol in the course of the reaction could be explained.

The experimental data have been discussed by SEMENOFF from formal kinetic point of view [10]. It was shown that the equation

$$w = Ae^{qt} \quad (1)$$

holds also for this reaction.

Among the recent investigators NORRISH and PATNAIK showed the catalytic effect of radiation. In a more recent paper NORRISH [12] completed the hypothesis of atomic chains with a statement that the initiation of the chain takes place by the formation of peroxide. COTRELL and GRAHAM oxidized ethylene with NO. The reaction had, under such experimental conditions, a low activation energy. It has been assumed that nitrogen dioxide forms a complex with the ethylene molecule and thus initiates the chain. Among the products ethylene oxide and formaldehyde have been found by TROCENKO and POLIAKOW [14]. (Table I presents also the activation energy found by these authors.)

BEE, HAAS and WISEMAN conducted experiments in order to increase the yield of ethylene oxide. For this purpose silver and its alloys proved to be the most suitable catalysts [15]. The studies of TWIGG [16] follow a similar way; he assumes two processes:



and



If the reaction proceeds according to (2) through the isomerization of ethylene, then also acetaldehyde will be formed.

Besides the paper mentioned, there are many others dealing mainly with the oxidation of olefines. The investigations of BATEMAN, GEE and BOLLAND are the most remarkable of them. However, they consider matters first of all from an industrial angle, as they deal mainly with olefines of a larger number of carbon atoms (e. g., octene, guttapercha, kinds of rubber etc.); thus it does not seem here necessary to enlarge on them.

The experimental equipment applied in the oxidation of ethylene as well as the purification of the reacting substances have been described earlier [17].

It has been expected that the oxidation of ethylene at a measurable rate takes place at temperatures and pressures lower than those required for the oxidation of ethane. This is supported by the double bond of the molecule,

which may essentially promote the setting in of the start reaction. Although it must be taken into account that the double bond may exert, besides its positive effect, as referred to the reaction, also a negative effect, due to its chain-breaking property, nevertheless, the reactivity curve is located at lower temperatures. Therefore, since it had not been possible to deal with parameters equal to those of ethane, although this would have been the most suitable for purposes of comparing catalytic effects, the pressures and temperatures applied in our experiments were so chosen that the order of magnitude of the length of the "reaction period" should approximate that observed in the majority of experiments carried out with ethane [18]. Namely, this appears to be favourable from different points of view. On the one hand, in the case of equal (or at least nearly equal) "reaction periods" it affords a comparison of lengths of induction periods, from which significant qualitative conclusions can be drawn on the mechanism of the start reaction; on the other, the fact that transformation ranges of similar "depth" are also compared, offers some basis for a comparison of catalytic effect. From these points of view the application of temperatures between 410 and 420° at a pressure of about 230—270 mm Hg seemed to be the most suited.

The pressure change — time curves show, generally, the usual S-shape. In our experiments, just like in those conducted by other authors, the reaction starts with a rather short induction period often not observable. This should be emphasized because the dehydrogenation step assumed in the oxidation of ethane and leading to ethylene is by a number of authors not accepted on the basis that the oxidation of ethylene should according to this step set in without any induction period or only with one negligible against that in the oxidation of ethane. This applies also to our case provided that the "reaction period" corresponds to that of the mixtures of ethane containing a small amount of oxygen. The above authors conducted experiments in a region, where the "main reaction period" of the oxidation of ethane was considerably longer a fact responsible for the induction periods observed.

The wall effect found with ethane, *i. e.* forming of walls [18] after introduction of reacting gases into the same vessel was in the present case not observed. Conferring this with the investigations of other authors it is to be concluded that the oxidation of ethylene is far less sensitive to the covering of the walls, than *e. g.* that of ethane.

The effect of the composition on the oxidation of ethylene

The effect of composition was investigated with an oxygen content of the mixture varying between 20 and 60%. This is shown in Figs. 1 and 2.

Curve 1 shows that while the increase of the percentage of oxygen and the decrease of that of ethylene exerts an inhibiting effect on the running-up time

and the branching factor, it acts at the same time as a catalyst on the degree of the conversion. It is very likely that the variation of the oxygen concentration is of decisive importance from the point of view of the conversion, while the rate and the kinetic parameters are influenced by the ratio of hydrocarbons.

The curves of Fig. 2 show that the dependence on the percentage is monotonous, *i. e.* in the case of ethylene the two regions observed with ethane do not

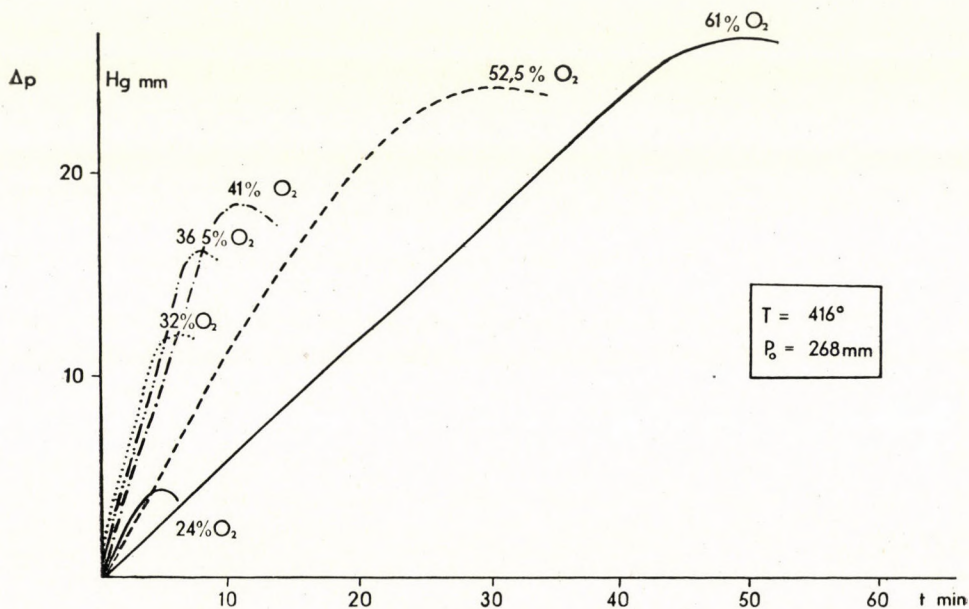


Fig. 1. Effect of composition on the oxidation of ethylene

appear; as a consequence of this, the investigations were carried out solely with one composition. Apparently, an oxygen content of 40–50% was the most suitable at which the rate of reaction as well as the pressure change could be readily observed.

Fig. 2 (curve at the right side) represents the rate maxima. These are, however, only conditional values. Namely, at velocities exceeding a certain value, the rate curve of the ethylene oxidation assumes for a longer or shorter time, as known, a constant value and then, in contrast to that of ethane, it begins to drop. This is the case in our experiments, too. Therefore, it is more exact to deal, instead of a rate maximum, with the highest rate attained in the reaction and found constant for a longer time. Of course, a running-up time as termed in its original sense could not be considered there. Instead, the time elapsed to a 50% conversion and a change of 10–15 mm Hg pressure, respectively, was introduced, according to the course of the reaction. These “modified running-up

times" are as regards their numerical values, not far from the running-up time originally introduced with ethane.

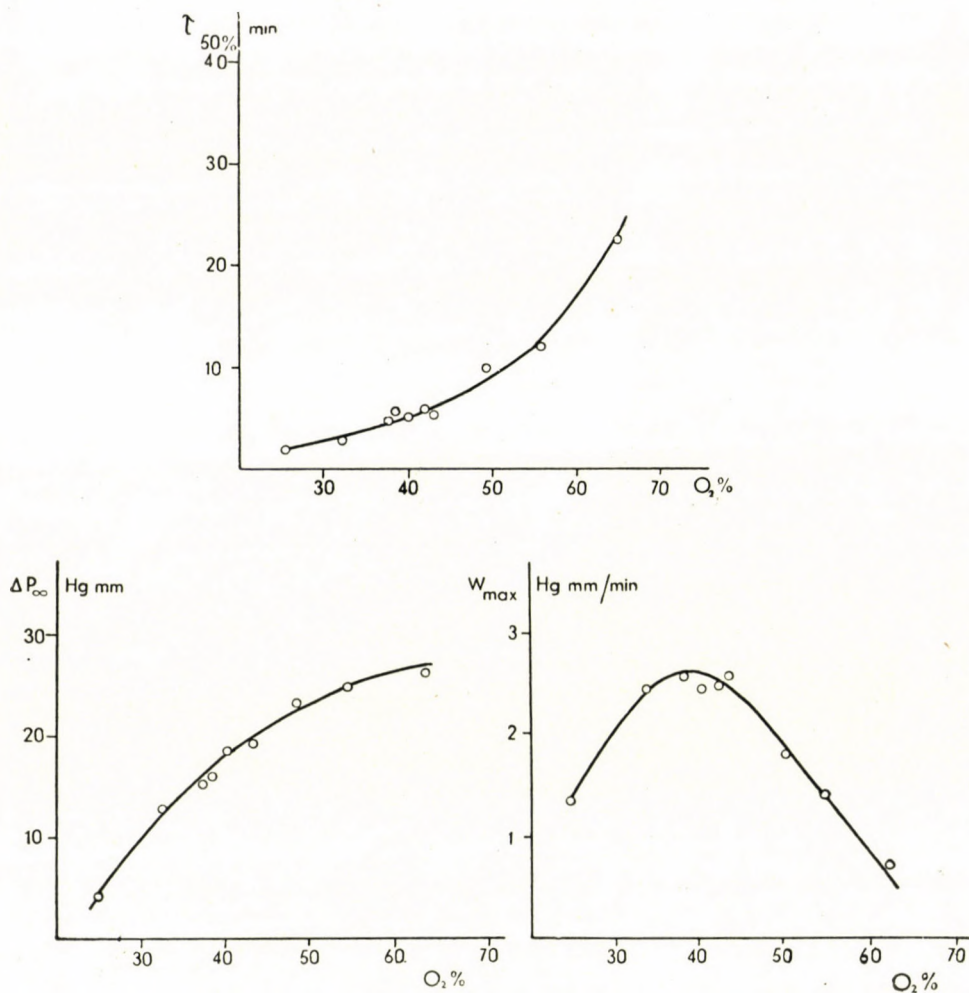


Fig. 2. Effect of composition on the oxidation of ethylene

Upper graph: Time elapsed to a 50% conversion

Below, left: Variation of the total pressure

Below, right: The rate maximum as a function of $O_2\%$

The effect of total pressure on the oxidation of ethylene

In these experiments, the total pressure was varied between 154 and 267 mm Hg. The corresponding pressure change-time curves are represented in Fig. 3.

The running-up times, the degree of conversion, as well as the branching factor are influenced by the total pressure. The effect on the degree of conversion is shown in Fig. 4, that on the running-up times (more exactly on the time elapsed to a change of 10 mm Hg) in Fig. 5. The latter effect may be represented by

$$\tau_{10} = kP_0^{-x} \quad (4)$$

where $x = 3,3$.

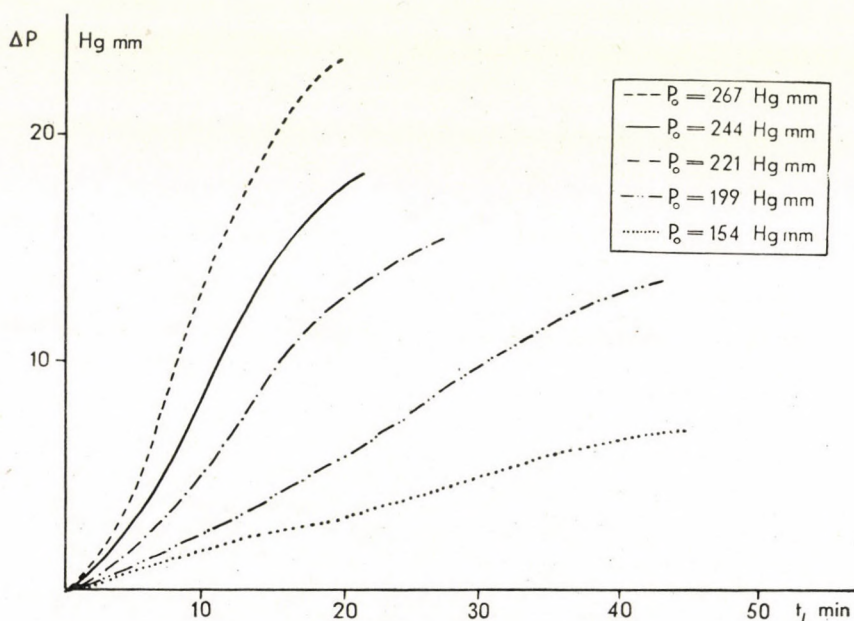


Fig. 3. Effect of the total pressure change on the oxidation of ethylene

The effect of the total pressure on the branching factor is illustrated in Figs. 6 and 7.

The relation can be described by

$$\varphi = kP_0^y \quad (5)$$

where $y = 3,7$.

These results gain of interest, particularly when compared with those obtained with ethane [18]. Namely, whilst the values of the dependence on pressure obtained for τ and φ were rather differing (the corresponding values were 1 and 2,4, further 1 and 4,9, resp.), in the present case the difference of the two exponents amounted to 0,4, which is, taking into account the experimental errors, rather slight. This too, includes evidence for our statement on dehydrogenation. Namely, this slight difference points to the fact that the processes proceed-

ing during the induction period affect the reaction only to a rather small extent, or at least, their sensitivity to pressure is rather small. (This is directly shown by the shape of the curves, too.) A similar conclusion may be drawn from the effect of temperature on the reaction.

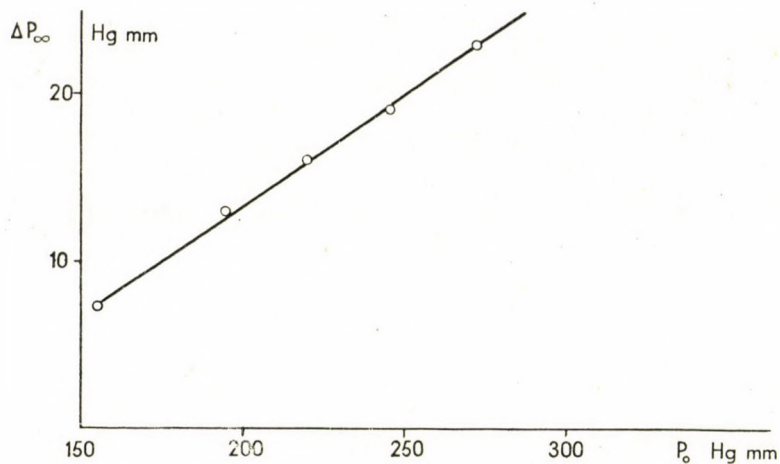


Fig. 4. Degree of conversion as a function of the total pressure in the oxidation of ethylene

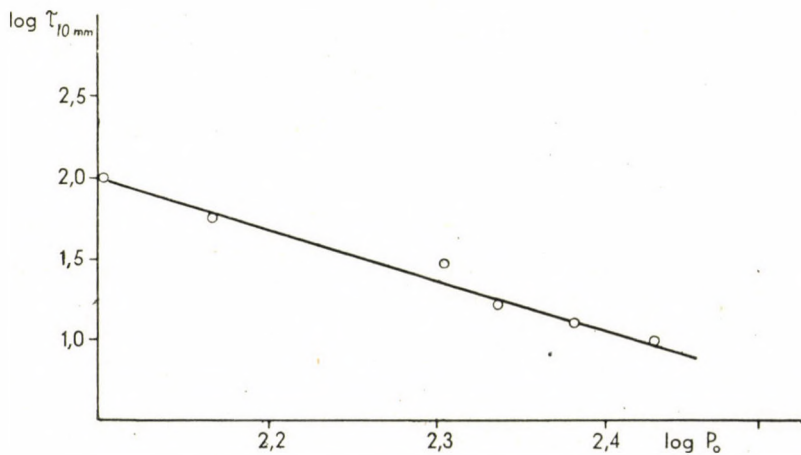


Fig. 5. $\tau_{10 \text{ mm}}$ Hg as a function of the total pressure

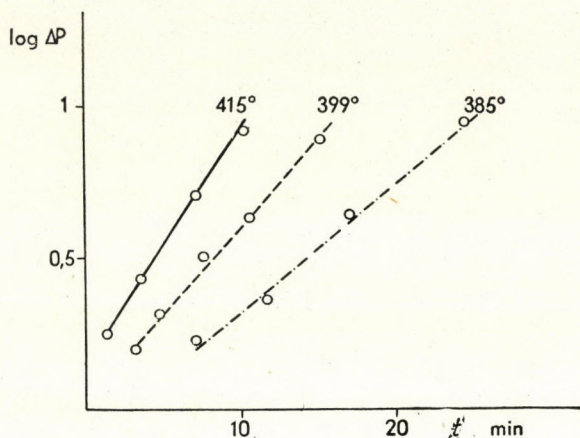


Fig. 6. Effect of total pressure on the logarithm of the pressure change in the oxidation of ethylene

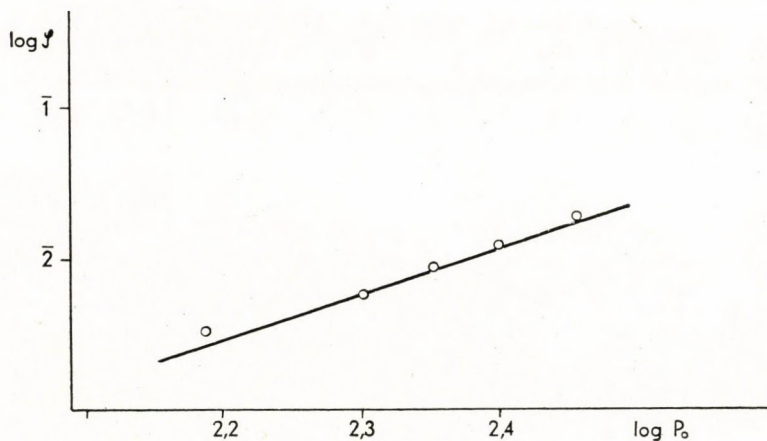


Fig. 7. Effect of the total pressure on the branching factor in the oxidation of ethylene

The effect of temperature on the oxidation of ethylene

The effect of temperature is shown in Figs. 8 and 9.

With the aid of Fig. 9 the values of φ were calculated and their variation with the temperature represented (Fig. 10).

The computations were carried out, in this case too, according to the equation

$$\varphi = Ce^{-E/RT} \quad (6)$$

and on the basis of the corresponding data the activation energy of the branching factor was found

$$E = 27\,918 \text{ cal.}$$

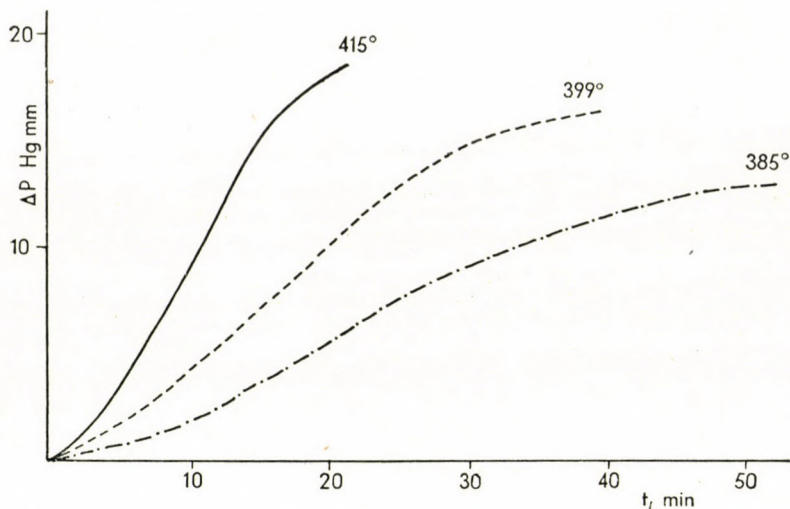


Fig. 8. Effect of temperature on the oxidation of ethylene

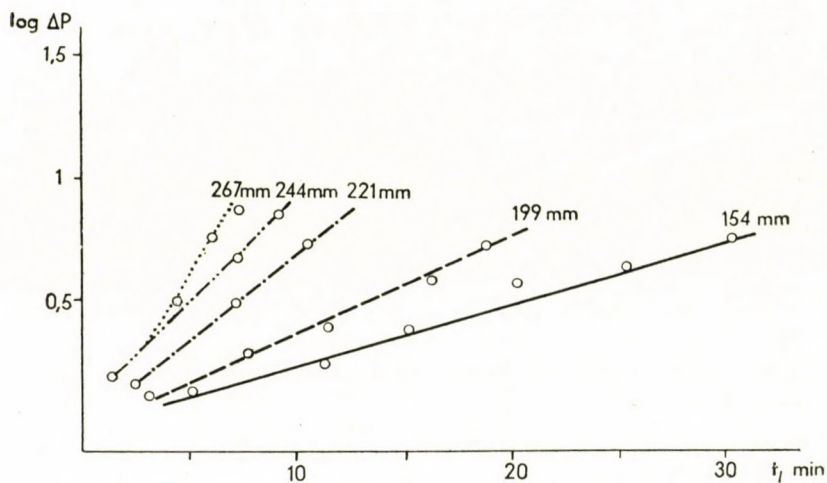


Fig. 9. Same as in Fig. 8 but plotting the logarithm of the pressure change

The apparent activation energy and other kinetic values

The value of apparent activation energy was computed on the basis of the dependence of $\tau_{10 \text{ mm Hg}}$ on temperature. In the course of the above period the reaction acquires, as shown by the curves, the highest possible rate and enters the constant velocity range. Since, however, it may be supposed that the highest possible rate values, which may be reached in the course of the reac-

tion, are similarly influenced by the branchings (and breakings), it can reasonably be assumed that this τ value, just as τ_{\max} in the case of ethane, represents in addition to the start- and chain-propagating reactions the branching and break-

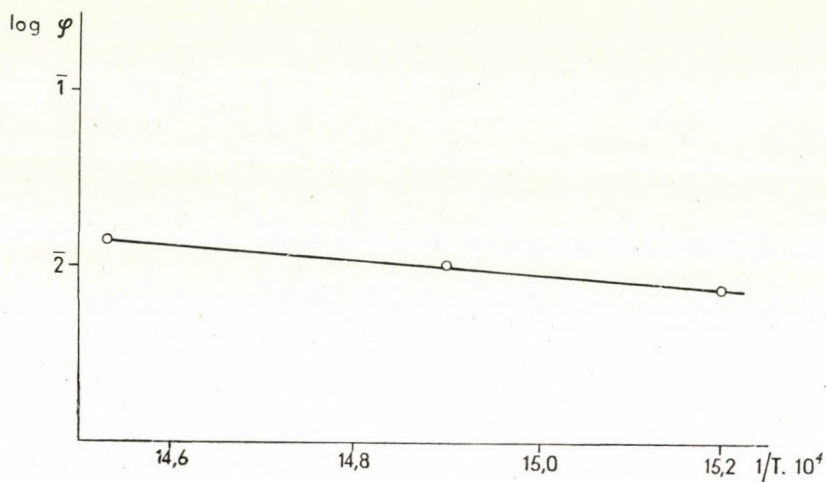


Fig. 10. Change of φ with temperature in the oxidation of ethylene

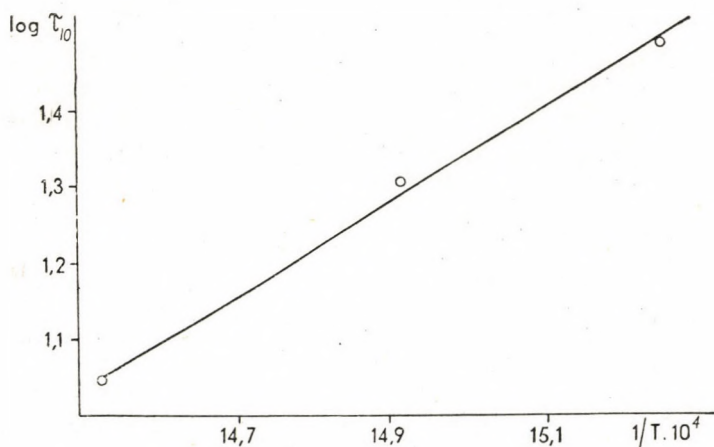


Fig. 11. Dependence of $\tau_{10 \text{ mm Hg}}$ on the temperature in the oxidation of ethylene

ing processes as well. Here, from the point of view of the conclusion on the chemism of the reaction, we ascribe to the τ_{10} values obtained in the case of ethylene the same significance as to τ_{\max} .

The dependence of τ_{10} on temperature is shown in Fig. 11. From the data of Fig. 11, the activation energy amounts to

$$\tau = C'e^{E/RT} \quad (7)$$

$$E_{eff} = 31\,204 \text{ kcal.}$$

It is worthwhile to compare our data with those of other authors (Table I). Based on the foregoing the full expression of τ and φ will be

$$\tau_{10 \text{ mm Hg}} = kP_0^{-3.3}e^{15760/T} \quad (8)$$

and

$$\varphi = k'P_0^{3.7}e^{-14100/T} \quad (9)$$

respectively.

SUMMARY

1. The oxidation of ethylene takes place at lower temperatures and pressures than that of ethane.
2. In the oxidation of ethylene the variation of the kinetic parameters with the composition is monotonous, thus in contrast to ethane no two different regions depending on the composition may be observed.
3. The "modified running-up time" as well as the branching factor are nearly equally influenced by the initial pressure.
4. The same can be observed with the effect of temperature. The difference between the values of the two activation energies is very small.

LITERATURE

1. W. A. BONE, R. V. WHEELER: *J. Chem. Soc.* **85**, 1637 (1904).
2. W. A. BONE, A. HAFNER, H. F. RANCE: *Proc. Roy. Soc. A.* **143**, 16 (1933).
3. H. THOMPSON, C. N. HINSHELWOOD: *Proc. Roy. Soc. A.* **125**, 277 (1929).
4. W. A. BONE: *Proc. Roy. Soc. A.* **137**, 243 (1932).
5. S. A. EGERTON, S. F. GATES: *Proc. Roy. Soc. A.* **116**, 576 (1927).
6. M. PRETTE: *Ann. Comb. Lique.* **3**, 669 (1936); **4**, 411 (1937); **7**, 699 (1932).
7. R. SPENCE, H. A. TAYLOR: *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 2399 (1930).
8. E. W. R. STEACIE, A. C. PLEWES: *Proc. Roy. Soc. A.* **146**, 72 (1934).
9. R. G. W. NORRISH: *Proc. Roy. Soc. A.* **150**, 36 (1935).
10. N. N. SEMENOFF: *Chemical Kinetics and Chain Reactions* (Oxford), 1935.
11. R. G. W. NORRISH, O. S. PATNAIK: *Nature* **163**, 883 (1949).
12. R. G. W. NORRISH: *Ann. Comb. Lique.* **4**, 288 (1949).
13. T. L. COTTRELL, T. E. GRAHAM: *J. Chem. Soc.* **1953**, 556.
14. M. A. TROTSENKO, M. V. POLIAKOV: *Докл. Акад. Наук СССР* (Commun. Acad. Sci. USSR.) **96**, 115 (1954).
15. MCBEE, HASS, WISEMAN: *Ind. Eng. Chem.* **37**, 432 (1945).
16. G. H. TWIGG: *Trans. Far. Soc.* **42**, 284 (1946).
17. Z. G. SZABÓ, D. GÁL: *A Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl.* **7**, 379 (1956).
18. Z. G. SZABÓ, D. GÁL: *A Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl.* **7**, 387 (1956).
19. R. G. W. NORRISH: *Disc. Farad. Soc.* **10**, 269 (1951).

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE KINETIK DER OXYDATION
VON KOHLENWASSERSTOFFEN, V

Die nichtkatalysierte Oxydation von Äthylen

Z. G. Szabó und D. Gál

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Szeged)

Eingegangen am 12. September 1955

Zusammenfassung

1. Die Oxydation von Äthylen verläuft bei niedrigeren Temperaturen und Drücken wie die von Äthan.
2. Die Änderung der kinetischen Parameter mit der Zusammensetzung ist bei der Oxydation von Äthylen kontinuierlich, so dass — in Gegensatz zu Äthan — keine verschiedenen Zonen auf Grund der Zusammensetzung beobachtet wurden.
3. Die Wirkung des Anfangsdruckes auf die »modifizierte Verlaufszeit«, sowie auf den Verzweigungsfaktor war beinahe die gleiche.
4. Dieselbe wurde auch bei der Temperaturwirkung beobachtet. Die Differenz zwischen beiden Aktivierungsenergien war sehr klein.

ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ. V.
Некаталитическое окисление этилена

З. Сабо и Д. Гал

(Кафедра неорганической и аналитической химии Университета г. Сегед)

Поступило 12 сентября 1955 г.

Резюме

1. Окисление этилена происходит при более низких температурах и давлениях, чем окисление этана.
2. Изменение кинетических параметров по составу реагирующих веществ при окислении этилена непрерывно, следовательно, в противоположность этану, в нем по составу нельзя обнаружить двух различных областей.
3. Начальное давление действует приблизительно одинаково и на «поправленное индукционное время» и на фактор разветвления.
4. То же самое наблюдается и для влияния температуры. Различие между двумя энергиями активации очень мало.

Prof. Dr. Zoltán G. SZABÓ, Szeged, Beloiannisz tér 7.
Dr. Dezső GÁL, Budapest, II., Herman Ottó út 15.

ON THE KINETICS OF THE OXIDATION
OF HYDROCARBONS, VI.
EFFECT OF HOMOGENEOUS CATALYSTS ON THE OXIDATION
OF ETHYLENE

Z. G. SZABÓ and D. GÁL

(Institute for Inorganic and Analytical Chemistry, University of Szeged)

Received September 12, 1955

The effect of catalysts allowing to draw conclusions on the mechanism of the oxidation of ethane has been investigated also with the oxidation of ethylene. The differences in the catalyzed reactions of the two hydrocarbons appear to be of special interest, as they are to be ascribed, first of all, to structural differences. Concerning data of literature we refer also to previous communications on this subject.

The effect of water on the oxidation of ethylene

As already mentioned in connection with the discussion of ethane, water exerts no effect at all on the oxidation of ethylene. 15 experiments have been conducted with different amounts of water and with two mixtures of different composition. A few data of these experiments are given by Table I.

Table I

*Data of the oxidation of ethylene in the presence
of different amounts of water*

P_0 : 265—268 mm Hg; O_2 : 47%; T: 416° C

No.	P_{H_2O}	τ_{10} mm Hg minutes	ΔP_{∞} mm Hg	φ
277	0	8,5	22,5	0,299
274	0,26	8,7	21,5	0,286
276	0,85	9,2	23,5	0,287
273	1,22	8,3	22,5	0,298
279	20,5	8,6	21,5	0,285

As seen from the Table, neither τ_{10} , nor the change of pressure, or the branching factor are affected by the quantity of water.

The effect of iodine on the oxidation of ethylene

The results of the experiments are presented in Fig. 1 and 2.

Most interesting conclusions may be drawn by a simple comparison of the above curves with those of Fig. 5 and 6 in Part III illustrating the effect of iodine on the oxidation of ethane. While, in the case of ethane, iodine first affects the start reaction and, presumably, promotes dehydrogenation — as

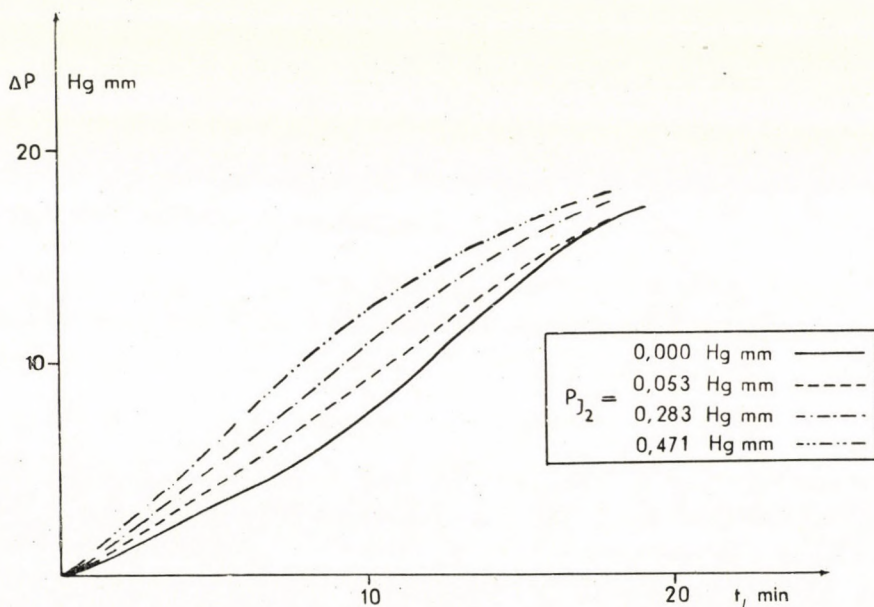


Fig. 1. Effect of iodine on the oxidation of ethylene

indicated by thermochemical data, and by the agreement of the running-up-times, both calculated and found — the correlation of the branching factor with the concentration of iodine can be readily observed. For this reason, for a quantitative calculation of this effect of iodine the equation was to be modified.* Our starting equation was again :

$$\frac{d \Delta p}{dt} = n_0 v + \varphi \Delta p \quad (1)$$

It is supposed that iodine acts only on φ but not on the formation of active centres. In this case

$$\frac{d \Delta p}{dt} = n_0 v + (\varphi + a [I_2]) \Delta p \quad (2)$$

* See e. g. (2).

Integrating between $t = 0$ and $t = \tau_{10 \text{ Hg mm}}$ and reducing the equation according to the latter :

$$\tau_{10} = \frac{1}{\varphi + a [J_2]} \ln \left[1 + \frac{1}{n_0 \nu} (\varphi + a [I_2]) 10 \right] \quad (3)$$

Now, if taking into account that

$$e/\varphi = \tau_{0,10 \text{ mm Hg}} \quad (4)$$

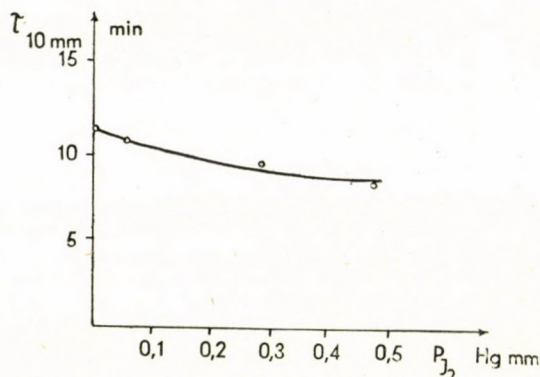


Fig. 2. Effect of iodine on $\tau_{10 \text{ mm Hg}}$ in the oxidation of ethylene

and

$$a/\varphi = b$$

then

$$\tau_0 = \frac{\tau_0/e}{1 + b [J_2]} \ln \left[1 + \frac{1}{n_0 \nu} (\varphi + a [I_2]) 10 \right] \quad (5)$$

The first term of the right side varies, however, to a greater extent with added iodine than does the second log term. Neglecting this latter we obtain in first approximation :

$$\tau_{10 \text{ Hg mm}} = \frac{\tau_{0,10 \text{ Hg mm}}}{1 + b [I_2]} \quad (6)$$

From the computation it follows that $b = 0,72$. The values found and calculated are summarized in Table II.

As may be seen, there is an excellent agreement. It is further obvious that iodine does not take part in the start reaction of the oxidation of ethylene. Namely, it is very likely that the start reaction does not begin with dehydrogenation but directly with an addition of oxygen, *i. e.* with a

direct formation of peroxide. In this reaction, however, iodine cannot play the role of a catalyst. It may be assumed that iodine entering reaction with free radicals inhibits their destruction.

Table II

Values of $\tau_{10 \text{ mm Hg}}$ found and calculated with the use of equ. (6) in the case of catalysis by iodine

No.	I ₂ introduced mm Hg	$\tau_{10 \text{ mm Hg}}$	
		found	calculated
281	0	11,3	—
309	0,053	10,9	10,88
307	0,283	9,4	9,38
308	0,471	8,4	8,4

The effect of methylamine on the oxidation of ethylene

Under our experimental conditions methylamine is oxidized to water, NO₂ and carbon dioxide, as already mentioned [1]. It seems to be evident that since neither water nor presumably CO₂ have any effect on the oxidation of ethylene, methylamine shows the same catalytic effect as NO₂ and NO, in other words, a catalyzing and, respectively, an inhibiting effect may be expected, depending on the amount of the catalyst introduced. The amount of methylamine applied has therefore been increased, proceeding from low concentrations upwards, with results shown in Fig. 3.

The value of $\tau_{10 \text{ mm Hg}}$ was similarly illustrated as a function of the amount of methylamine introduced. The double effect is clearly shown here. Dotting of the first part was here again necessary because of the unknown amount of methylamine.

The inhibition range lies (in contrast to the effect of NO) at relatively large quantities of CH₃NH₂, and the curves show rather interesting features. The reaction containing no methylamine *i. e.* "pure" oxidation sharply differs from the other curves by both its conversion and shape. This fact, presenting itself likewise at the effect of NO, may only be interpreted by assuming in the mechanism of the oxidation of ethylene two or more exactly at least two chains running parallel. Of these chains, in catalyst-free cases, the process followed by a larger pressure change predominates, whereas in the presence of methylamine it is the other one which prevails. If we accept the conclusions established with ethane, according to which NO promotes the formation of aldehyde, then the present catalyzed chain process ought to be that of the forma-

tion, isomerization and further reactions of ethylene oxide. In the discussion of the data of literature, when dealing with the communication of TWIGG [1, 3], we have already pointed to such a possibility. At any rate, the fact that the mode of action is the same with ethane and ethylene, shows that both processes

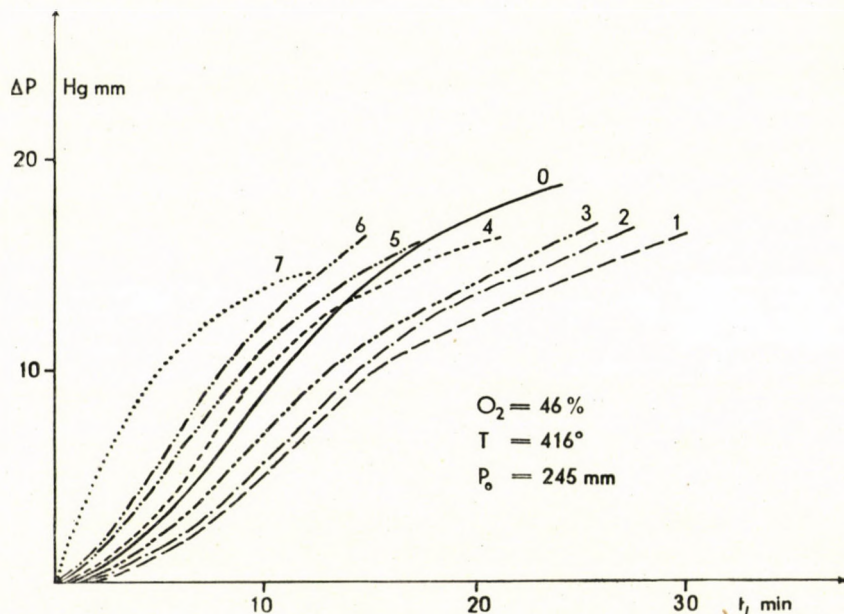


Fig. 3. Effect of methylamine on the oxidation of ethylene

The curves were plotted in the presence of the following amounts of methylamine (first the number of the curve then the amount of methylamine introduced in mm Hg are given):

1 : 0,06 mm Hg ; 2 : 0,15 mm Hg ; 3 : 0,29 mm Hg ; 4 : 0,47 mm Hg ; 5 : 1,58 mm Hg ; 6 : 4,58 mm Hg ; 7 : 14,5 mm Hg.

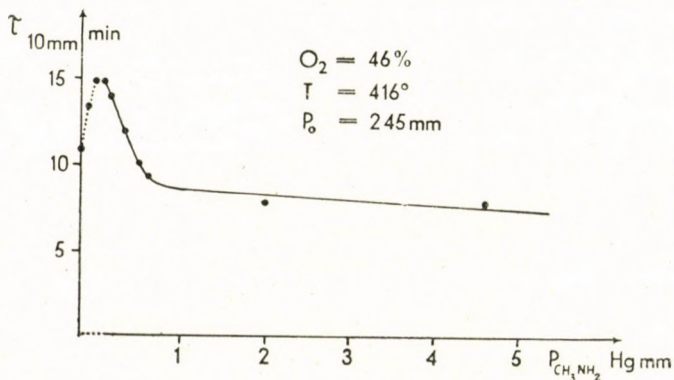


Fig. 4. Variation of τ_{10} Hg mm with the quantity of methylamine at the oxidation of ethylene
 $P_0 = 245$ mm Hg, $O_2 = 46\%$, $T = 416^\circ$ C

must include identical elementary reactions. The formation of acetaldehyde seems to be a reaction of this type.

Our results obtained in the oxidation of ethylene catalyzed by methylamine proved suited for calculations by the SZABÓ, HUHNS and BERGH [4] method of homogeneous chain catalysis and inhibition.

Although in the case of a NO catalysis several experimental points were available, the effect observed was strong and, due to the rapid reaction, thermal factors participated to such an extent that the limiting value of the catalysis [the exact definition of which is given by equ. (10)] cannot be reached. Namely the mixture explodes prior to this point. This limiting value being in the present calculations a data of essential importance, the case of methylamine catalysis was chosen.

The above theory examines the possibility of affecting chain reactions by homogeneous catalysis, making use of the results attained so far by the principle of the stabilization of free radicals [5] and the four-step mechanism. Starting from investigations on the possible elementary steps between the catalyst and the substrate and, naturally, taking into account the elementary processes of the non-catalyzed reaction, the influencing factor can be introduced. This can be represented by the equation

$$F(K) = v_{(K)}/v_{(0)} = \frac{1 + AK}{\sqrt{1 + 2D_1K + D_2K^2}} \quad (7)$$

where

$F(K)$ = influencing factor,

$v_{(K)}$ = the stationary rate of the catalyzed reaction,

$v_{(0)}$ = stationary rate of the non-catalyzed reaction,

K = catalyst (and, respectively, inhibitor) concentration,

A = combination of the rate constants of the chain propagating reactions. D_1 and D_2 refer to the breaking reactions by taking into account the breaking due to the interaction of the chains.

The right side of equ. (7) follows from the solution of the differential equations established on the basis of the reaction scheme. This is fully described in a paper of one of us (Z. G. SZABÓ, [4]).

In the present case the stationary rates are, naturally, not known. On the other hand, the ratio of the "running-up-times" and in the present case that of the values of $\tau_{10 \text{ mm Hg}}$, respectively, may be suitably chosen as a measure of the catalysis, or more exactly, as a measure of the influencing factor. This holds, especially, when taking into account that the above value is, in first approximation, proportional to w_{max} (and, respectively, $w_{10 \text{ mm Hg}}$). Accordingly, the influencing factor can be, in the present case, determined as follows :

$$F(K) = \tau_{(0)10 \text{ mm Hg}} / \tau_{(K)10 \text{ mm Hg}} \quad (8)$$

Equ. (7) describes the transition from catalysis into inhibition and *vice versa*. It would seem to be suitable, from this point of view, to describe the full catalytic curve. However, from chemical considerations it follows that

here this should be omitted. It has repeatedly been mentioned that the thesis of SEMENOFF [7] on the phase character of oxidation processes have been confirmed by the catalytic phenomena observed, and further, that on the examination of formal kinetic data it seems that NO and methylamine exert their catalytic and inhibiting effect according to different mechanisms. It is very likely that catalysis acts mainly in the initial stage, while inhibition in the second stage of the reaction. Naturally, it follows that the above equation should not be

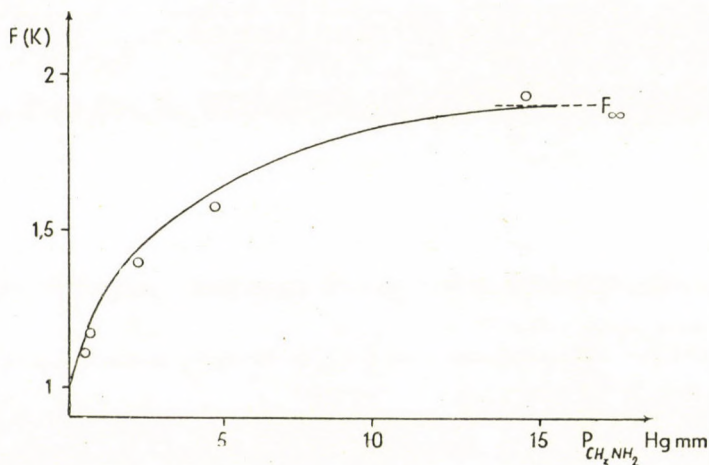


Fig. 5. Influencing factor in the effect of methylamine on the oxidation of ethylene. The continuous line represents the found, while the dotted line the calculated values

applied to describe both of the ranges simultaneously, not even if numerical values agreeing formally with the experiments would be obtained.

According to this consideration the function was only applied to describe the part varying monotonously. It appeared practical to use the catalytic range for this purpose owing to the higher accuracy of measurements in this range and because the amount of the catalyst added was known, whereby the computation on the basis of the tension data became unnecessary.

When applying the theory, the first step is to calculate constants A , D_1 , D_2 figuring in equ. (7) as follows:

I. With high catalyst concentration:

$$AK \gg 1$$

and

$$D_2 K^2 \gg 1 + 2 D_1 K \quad (9)$$

hence

$$F_{\infty} = \frac{A}{\sqrt{D_2}} \quad (10)$$

This equation gives at the same time the limiting value of the influencing factor, *i. e.* the value, which does not change any more with increasing amounts of the catalyst. It is obvious from Fig. 5 that its numerical determination was not difficult.

II. Let us differentiate the influencing factor according to the catalyst concentration :

$$\frac{\partial F}{\partial K} = (1 + 2D_1K + D_2K^2)^{-3/2} \left\{ (A - D_1) + (AD_1 - D_2)K \right\} \quad (11)$$

Considering the initial sections of the influencing curve where the catalyst concentrations are yet low :

$$K \sim 0 \quad (12)$$

Denoting the value of the influencing factor in this range by m_0 , we obtain

$$m_0 = A - D_1 \quad (13)$$

Expressing D_1 and D_2 obtained from equ. (10) and (13) and substituting into the original equ. (7) :

$$F(K) = \frac{1 + AK}{\sqrt{1 + 2(A - m_0)K + \frac{A}{F_\infty}K^2}} \quad (14)$$

Thus, for A we obtain a quadratic equation. With the value of A obtained from it we may compute at the same time the values of D_1 and D_2 . This way the values of the branching factor can be calculated and compared with the measured data, as shown in Fig. 5 and Table III.

Table III
Values of the influencing factor found and calculated

No.	τ_{10} mm Hg	Methylamine mm Hg	F(K)		
			found	calcd. by equ. (7)	
281	11	0	1	—	inhibition
293	13,5	Tension corresponding to -125°	0,815	—	
290	14,8	0,06	0,743	—	
291	14	0,15	0,785	—	
288	12	0,29	0,917	—	
287	9,9	0,47	1,11	1,13	catalysis
289	9,4	0,58	1,17	1,17	
284	7,9	2,20	1,39	1,44	
286	7,0	4,58	1,57	1,61	
285	5,7	14,5	1,93	1,88	

The part of the curve drawn with continuous line represents the values computed according to equ. (7), while the dotted part gives the experimental data. With the influencing factor known, the values of τ might similarly be calculated, yet the $F(K)$ values show the applicability of the theory in a still clearer way. The results show a very good agreement, the difference between the value found and calculated being in no case greater than 4%.

Chemically this agreement allows to conclude that the catalytic effect is attached to the stabilization of free radicals if the catalyst molecule preserves the substrate (radical) from breaking and exerts thereby its accelerating effect. The breaking is connected with the interaction of the stabilized radicals and by a reaction between stabilized and non-stabilized radicals.

The effect of NO_2 on the oxidation of ethylene

NO_2 and, respectively, NO has under the experimental conditions applied the same action as in the case of methylamine (Fig. 6). The curves in Fig. 6 correspond to the following amounts of NO_2 ; the first number refers to the curve in the figure, while the second to the amount of NO_2 . 1: a tension corresponding to -130°C ; 2: $-4,5^\circ \text{C}$, 3: 0,1 mm Hg, 4: 0,26 mm Hg, 5: 0,56 mm Hg, 6: 2,20 mm Hg, 7: 6,16 mm Hg. Below the effect is plotted against $\tau_{15 \text{ mm Hg}}$.

The dotted line part of the curve in Fig. 7 denotes the amount of NO_2 not exactly known. Consequently, we are here dealing also with a process converting from catalysis into inhibition. The curves of the catalysis and inhibition, respectively, differ here also qualitatively from those of the "pure" reaction, although the conversion seems to remain unaltered. This confirms the existence of parallel processes already outlined.

On the basis of these investigations it can be established that methylamine exerts in the oxidation of ethane or ethylene the same effect as NO . This is proved, on the one hand, by the same quality of their effect (transition from inhibition to catalysis depending on the amount of the catalyst) and by the quantitative agreements already indicated, on the other. (Eliciting the same effect requires more methylamine than NO .)

It remains yet to find the cause of the methylamine inhibition observed by a number of authors and, generally, in the practice, although the amount of methylamine applied in the experiments exceeded that characteristic of the inhibition range. However, in these experiments methylamine was simultaneously introduced with the hydrocarbon mixture and the two reactions (hydrocarbon oxidation and methylamine oxidation) ran parallel. As a result, methylamine is not completely oxidized prior to the beginning of the reaction (possibly hydrocarbons, too, inhibit the oxidation of methylamine), and the amount of

NO thus formed will be substantially smaller than that found in our experiments.* Consequently, a smaller amount of NO and the unchanged amount of methylamine will likewise cause inhibition.

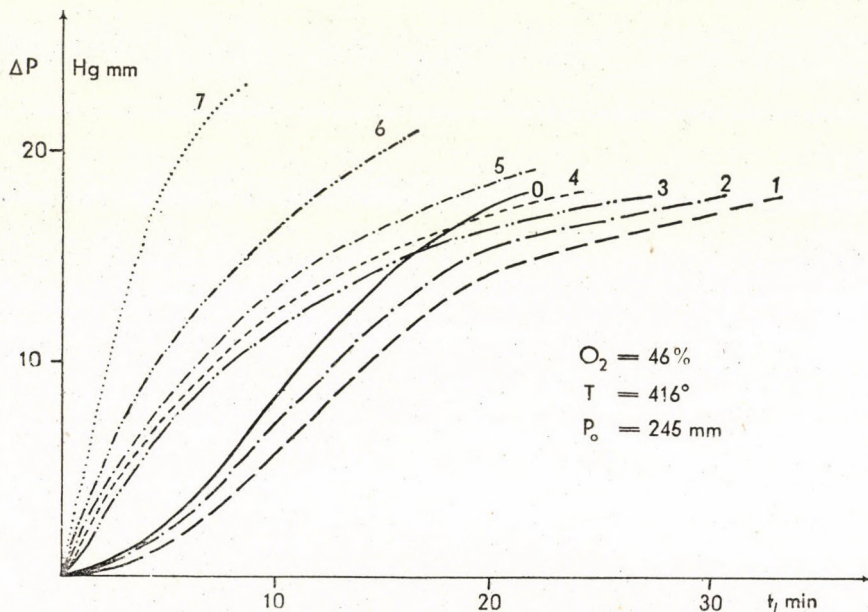


Fig. 6. Effect of nitric oxide on the oxidation of ethylene.
 $P_0 = 245$ mm Hg, $O_2 = 46\%$, $T = 416^\circ C$

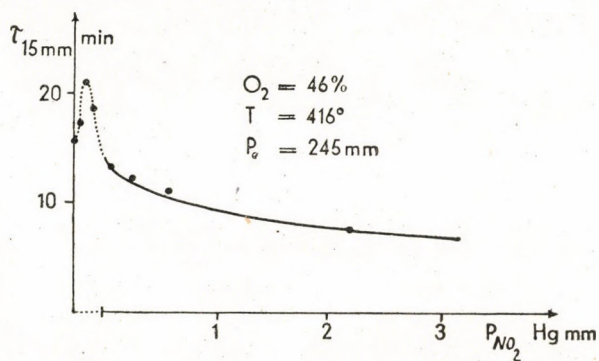


Fig. 7. Variation of $\tau_{15 \text{ mm Hg}}$ with the quantity of nitrogen dioxide at the oxidation of ethylene

* It must be remembered that in the course of such an ignition, instead of NO which is of strong reactivity, also N_2 forms.

SUMMARY

1. Water exerts no effect on the oxidation of ethylene. This is shown by the fact that
- the time elapsed to a pressure change of 10 mm Hg,
 - the pressure change taking place during reaction,
 - the branching factor
- are not affected when different amounts of water are added.
2. The oxidation of ethylene is catalyzed by iodine not at the initial stage of the reaction but only during the rapid course of the process.
3. Therefore, the equation considering the catalysis on the basis of experiments takes into account the effect of iodine by the modification of the branching factor.
4. Methylamine exerts a double effect in the oxidation of ethylene, small amounts inhibit while greater amounts catalyze the reaction. The degree of the conversion as well as the shape of the curves vary with this influence. In order to interpret this latter effect, two parallel chain processes have been assumed to occur in the oxidation of ethylene.
5. The theory of SZABÓ, HUHN and BERGH on the homogeneous chain catalyses lends itself to the quantitative calculation of the effect of methylamine observed.
6. NO exerts, just as with ethane, a double effect also in the case of ethylene: depending on the amount of the catalyst, inhibition may turn into catalysis. On comparing the effect of these two substances, it could be established that methylamine influences the process as diluted NO.
7. The essential difference between the methylamine effect described in the literature and found in the present experiments may be caused by the differences in experimental equipment.

LITERATURE

- Z. G. SZABÓ, D. GÁL: A Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **7**, 419 (1956).
- Kinetics of Oxidation Chain Reactions (A Symposion). (Akadémiai Kiadó, Budapest) 1954. (In Hungarian.)
- G. H. TWIGG: Trans. Farad. Soc. **42**, 284 (1946).
- Z. G. SZABÓ, P. HUHN, Á. BERGH: Magyar Kém. Foly. **61**, 137 (1955).
- Z. G. SZABÓ: Acta Chim. Hung. **3**, 139 (1953).
- Z. G. SZABÓ, P. HUHN, Á. BERGH: Magyar Kém. Foly. **58**, 370 (1952).
- N. N. SEMENOFF: On Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity (Moscow) 1954. (In Russian.)

 UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE KINETIK DER OXYDATION
 VON KOHLENWASSERSTOFFEN, VI

 Die Wirkung homogener Katalysatoren auf die Oxydation
 des Äthylens

Z. G. Szabó und D. Gál

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Szeged)

Eingegangen am 12. September 1955

Zusammenfassung

1. Wasser übt auf die Oxydation des Äthylens gar keine Wirkung aus. Diese Beobachtung wird dadurch unterstützt, dass
- die bis zu einer Druckänderung von 10 Hg mm verfllossene Zeit,
 - die während der Reaktion stattfindende Druckänderung, und
 - der Verzweigungsfaktor bei verschiedenen eingesetzten Wassermengen konstant blieben.
2. Jod wirkte in der Oxydation von Äthylen als ein Katalysator. Diese Wirkung zeigte sich aber nicht in der Anfangsperiode der Reaktion, sondern nur während dem rasch verlaufenden Prozess.

3. Die auf Grund der Versuchangaben entwickelte Gleichung berücksichtigt die Jodwirkung durch eine Modifikation des Verzweigungsfaktors. Die Gleichung steht in vollkommenem Einklang mit den Versuchsergebnissen.

4. Methylamin übt in der Oxydation von Äthylen eine Doppelwirkung aus: kleine Mengen inhibieren, während grössere Mengen katalysieren die Reaktion. Bei dieser Einwirkung ändert sich sowohl das Mass der Konversion, wie auch die Gestalt der Kurven. Letztere Erscheinung wird durch die Annahme erklärt, dass bei der Oxydation von Äthylen zwei parallele Kettenprozesse verlaufen.

5. Die von SZABÓ, HUHN und BERGH für die homogene Katalyse entwickelte Theorie ist zur quantitativen Berechnung der beobachteten Methylaminwirkung (in der katalytischen Zone) gut anwendbar.

6. Stickstoffmonoxyd vermag bei Äthylen (sowie es bei Äthan der Fall war) zweierlei Wirkungen auszuüben: Inhibition übergeht in Katalyse, von der Menge des Katalysators abhängig. Bei einem Vergleich der Wirkungen beider Substanzen wurde gefunden, dass Methylamin auf den Prozess wie ein verdünnter Stickstoffmonoxyd einwirkt.

7. Die zwischen der in der Literatur angeführten Methylaminwirkung und unseren Versuchsergebnissen bestehende wesentliche Differenz kann durch die Verschiedenheit der angewandten Versuchapparaturen erklärt werden.

ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ. VI.

Влияние гомогенных катализаторов на окисление этилена

З. Сабо и Д. Гал

(Кафедра неорганической и аналитической химии Университета г. Сегед)

Поступило 12 сентября 1955 г.

Резюме

1. Вода не действует на окисление этилена. Это доказывается постоянностью
 - a) времени, истекшего до изменения давления на 10 мм рт. ст.,
 - b) изменения давления, происходящего в течении реакции,
 - в) фактора разветвления
 при введении различных количеств воды.
2. При окислении этилена иод действует как катализатор, но это действие наблюдается не в начальной стадии реакции, а только во время быстрого процесса.
3. Поэтому в уравнении, полученном на основе опытов, действие иода учитывается в видеизменении фактора разветвления. Записанное уравнение хорошо согласуется с величинами, найденными опытным путем.
4. Метиламин имеет двойное действие в окислении этилена: в малом количестве тормозит, в большом количестве катализирует реакцию. Степень конверсии, а также и форма кривых изменяется при этом воздействии. Для объяснения последнего случая авторы предполагают, что при окислении этилена имеют место два параллельных цепных процесса.
5. Для количественного вычисления полученного действия метиламина (в области катализа) пригодна теория Сабо, Хун и Берга, относящаяся к гомогенному катализу.
6. При этилене окись азота действует двойко так же, как и в случае этана; в зависимости от количества катализатора торможение переходит в катализ. На основе сравнения действий этих двух веществ установлено, что метиламин влияет на процесс так, как разбавленная окись азота.
7. Причину существенного различия между действием метиламина, описанным в литературе, и результатами авторов можно свести к разнице в экспериментальной аппаратуре.

Prof. Dr. Zoltán G. SZABÓ, Szeged, Beloiannisz tér 7.

Dr. Dezső GÁL, Budapest, II., Herman Ottó út 15.

ON THE KINETICS OF THE OXIDATION
OF HYDROCARBONS, VII
OXIDATION OF ACETYLENE AND EFFECT OF HOMOGENEOUS
CATALYSTS ON THE OXIDATION

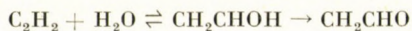
Z. G. SZABÓ and D. GÁL

(Institute for Inorganic and Analytical Chemistry, University of Szeged)

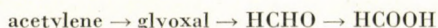
Received September 12, 1955

Data of literature on the kinetic study of the acetylene oxidation are rather scanty, moreover, no static investigations in which the reaction has been followed by the aid of the pressure change are, as far as we know, to be found in the literature.

The first studies were carried out by BONE and his co-workers [1, 2]. It was shown that carbon dioxide and formaldehyde form in the reaction presumably as a result of the decomposition of glyoxal. The explosion is accompanied by deposition of carbon. In the presence of water the mechanism changes and, as a result of the process, also acetaldehyde forms :



Oxygen retarded the process. The scheme of the reaction is according to KISTIAKOWSKY and LENHER [3]



and the first step requires triple collision. The process was examined by SPENCE and KISTIAKOWSKY [4] with a special apparatus of continuous flow. The activation energy is, in their opinion, 34,7 kcal. This value is, in our view, as compared with the results obtained from ethane and ethylene [5] an exceedingly high one. They also measured the pressure change by allowing the mixture to circulate whilst freezing out the products and then measuring the decrease of pressure. Thus, however, the effects exerted by the intermediates and end products on the reaction were simultaneously eliminated.

LENHER [6] has shown that the reaction is strongly catalyzed by nitrogen dioxide.

SEMENOFF [7] considering the experimental results, mentions the unexpected fact that the probability of explosion will increase with decreasing contact time.

SPENCE [8] takes the decrease of acetylene as a measure of the reaction. He supposes that acetylene takes part in the reaction in two different forms.

The mechanism of the reaction has been discussed in details by BODENSTEIN [9] who established the scheme on an analogy of the oxidation of acetaldehyde. The peroxide formed is supposed to react with an acetylene molecule to give glyoxal, while with oxygen it gives formic acid and carbon dioxide.

The experiments carried out by STEACIE and McDONALD [10] are similarly of importance. It has been shown that the reaction is inhibited by formaldehyde while glyoxal has no effect at all. Thus, the latter cannot be regarded as chain carrier.

The pressure change observed is 3—11% of the initial pressure (the reaction has been followed analytically). They, similarly assume two parallel chains in the mechanism.

Recently THOMAS [11] dealt with the oxidation of acetylene by reacting acetylene and nitrogen dioxide instead of oxygen. The activation energy amounted to 15 kcal.

It was extremely difficult to find the adequate values of pressure and temperature for the oxidation of acetylene. Namely, the course of the reaction was also largely dependent, beside the composition, pressure and temperature of the mixture, on the rate of introduction. It has been observed that an explosion follows upon a rapid introduction as early as at 330° C, while in the case of slow addition even at 400° a slow rate of oxidation occurs. In order to interpret this, let us mention the assumption of SAGULIN [12] who, in accordance with WHITE and PRICE, attributed the explosion to the adiabatic compression of the gas mixture at the collision on the walls. As a result of the compression a local warming up can occur, which leads to the rapid formation of active centres. Similar phenomena may, naturally, occur also in other cases, but then the effect of warming up is largely dependent upon the specific heat of the substances, on the activation energy of the start reaction and on other factors. By this also the contradictory experimental results, referred to by SEMENOFF, *i. e.* that the probability of explosion is inversely proportional to the contact time (it matters in flow experiments) may be explained. Namely, a rapid flow will be followed by a sudden rise of temperature, which has the same consequences as with a rapid addition in the static experiments.

The above facts had, from the point of view of the experiments, rather disagreeable consequences in that at the pressures and temperatures most suitable for purposes of observation the admission required at least 1—1,5 minutes. When the admission is faster, an explosion takes place. At the same time, the reaction sets in without an induction period at a very high velocity, in the moment of the admixture of the gases. In other words, in our experiments the beginning of the reaction could not be observed. Therefore, the pressure curves, as well as the catalytic investigations, may serve only for qualitative considerations, they are not suited for quantitative calculations; nevertheless, they proved from a chemical point of view rather practical.

It follows at the same time that of catalysts only the weak ones or inhibitors could be applied.

The pressure-time curves presumably show the usual S-shape, however, due to the absence of an initial stage in our experiments, it was but the rapid increasing branch which could be observed. The maximum of the rate curves appears in the initial range of conversion.

Therefore, in the pressure-time curves, where the zero point of the time axis is counted from the termination of the admission, the pressure curve has been extrapolated or rather the extrapolation indicated above the zero point. (Extrapolation could have been carried out until the actual zero point, the time of admission having been measured in each experiment. Since, however, the initial shape of the curves was not known — it is according to some of the authors accompanied by a pressure decrease — it would have met with substantial uncertainties.)

Wall effect in the oxidation of acetylene

It was attempted to cover the walls of the reaction vessel by a substance which by promoting the breakings may reduce the time required for admission. The following substances were tested:

KCl. The results show that *KCl* has, practically, no effect on the reaction whatever, neither on the explosion, nor on the slow one.

Na₃PO₄.^{*} Its effect was considerably more favourable.

Covering the walls, this substance reduced the time of admission to below 1 min. without any dangers of explosion. (It should be noted that with each explosion taking place the reaction vessel had to be thoroughly cleaned and, the cover of the walls renewed, since the carbon black deposited in a thick layer at each explosion, facilitated the transition of the next slow reaction into an explosion. This is in agreement with the experiments of LEWIS [13] in which the explosion of olefines has been promoted by carbon. Although a film of *Na₃PO₄* slightly decreased the anyhow slight pressure changes taking place in the course of reaction, it nevertheless proved suited, due to the above inhibiting effect, for use in further experiments.

Effect of composition and total pressure on the oxidation of acetylene

The effect of composition could not be examined. It was qualitatively observed that oxygen, especially in the case of a relative "deficiency of oxygen" inhibited the reaction. However, on substituting the 50% mixture with

^{*} *Na₃PO₄* has not been used, as far as we know, in similar reactions.

one of lower oxygen content, below 42—43% all of the mixtures exploded, even on slow admission. For this reason, the above experiments were conducted generally with mixtures of 60% oxygen content.

The effect of the initial pressures on the reaction has been examined with results shown in Fig. 1.

The pressure change taking place in the course of the reaction amounts, as shown in Fig. 1, to 3—5 mm Hg, *i. e.* 3% of the initial pressure, as pointed out also by other authors. The importance of the application of the α -bromine-

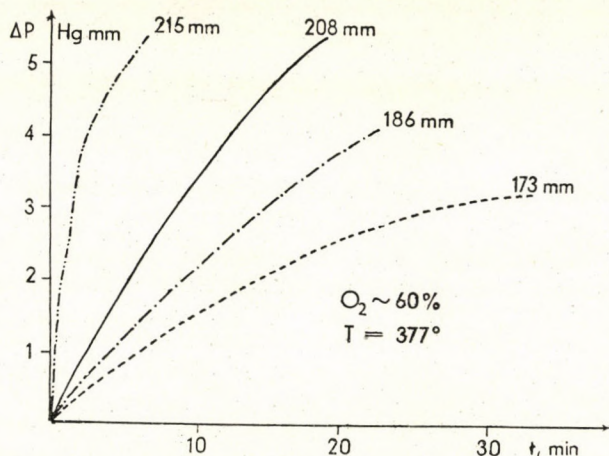


Fig. 1. Effect of total pressure on the oxidation of acetylene

naphthaline differential manometer particularly asserts itself in these experiments, because without the use of it the variations occurring at such low pressure changes could not have been detected [14].

The approximative pressure dependence of $\tau_{2.5 \text{ Hg mm}}$ has been computed. The exponent of the initial pressure in the equation is $x \sim 5$. The oxidation of acetylene is much more sensitive to pressure than any reaction of ethane and ethylene. However, the above value of 5 may be considered only as a rather rough approximation, because the determination of $\tau_{2.5 \text{ mm Hg}}$ is, as a consequence of the above facts, not precise enough.

Effect of water on the oxidation of acetylene

Water, in contrast to the catalysis observed with ethane and further to the fact observed with ethylene, that it has no effect on the reaction, definitely inhibits the oxidation of acetylene. The results are shown in Fig. 2. The effect of water on $\tau_{4 \text{ mm Hg}}$ is likewise illustrated (Fig. 3).

A comparison of this experimental fact with the observation of BONE and ANDREW [1] according to which the amount of acetaldehyde formed in

the reaction increases in the presence of water, makes the mechanism proposed by BODENSTEIN appear very probable. Namely, if it is assumed that water promotes the formation of acetaldehyde and yet results in inhibition, then

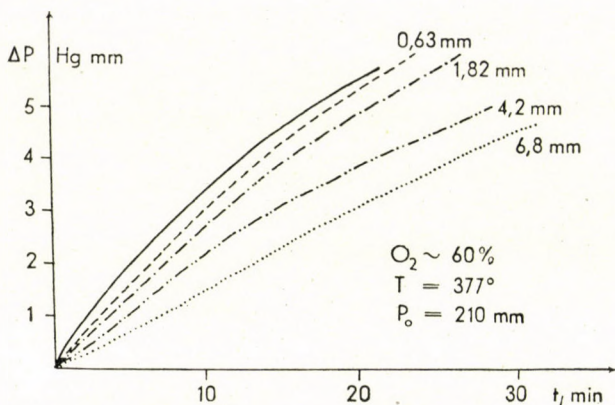


Fig. 2. Effect of water on the oxidation of acetylene

really two parallel processes must be supposed. Of these, water takes part in and encourages the chain leading to glyoxal which is, as already known, not a chain carrier, and thus represses the main chain, *i. e.* the formation of formal-

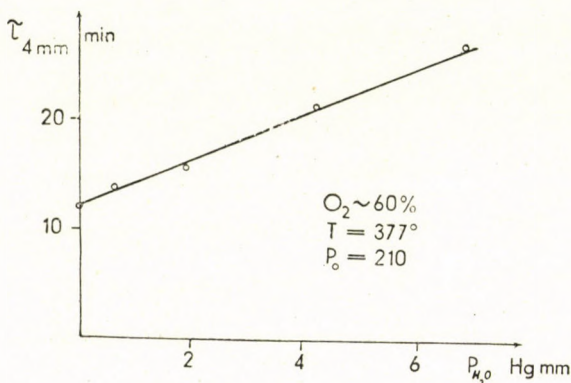


Fig. 3. Effect of water on τ_4 Hg mm, in the oxidation of acetylene

dehyde and carbon dioxide, along with the higher rate and pressure rise accompanying this formation. The question which reaction is responsible for the formation of acetaldehyde from glyoxal is to be settled by another series of experiments. The one step course of the reaction assumed by BONE and ANDREWS is less probable and it may be, in our view, only considered as an overall equation of the side chain.

Effect of NO_2 on the oxidation of acetylene

From the nature of the oxidation of acetylene observed by the authors of the present it follows that investigations have been limited to small amounts of NO_2 , which do not cause any strong catalytic effects yet. Consequently, the

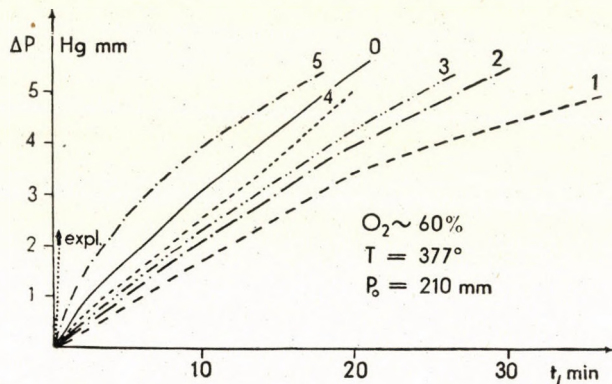


Fig. 4. Effect of NO_2 on the oxidation of acetylene

inhibition and initial catalytic range have been measured with results represented by Figs. 4 and 5.

The curves in Fig. 4 were plotted with the following amounts of NO_2 (the first number refers to the curve, the second to the amount of NO_2 added).

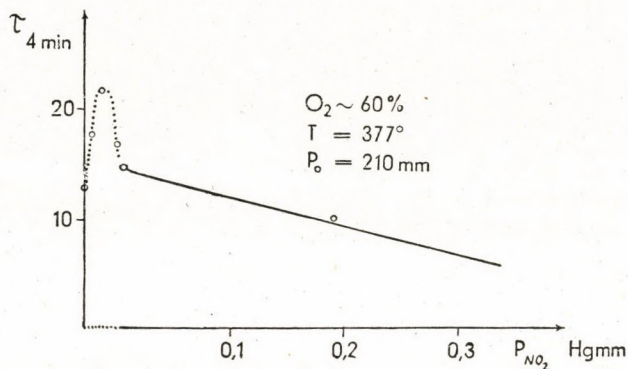


Fig. 5. Effect of NO_2 on τ_4 Hgmm, in the oxidation of acetylene

1: tension corresponding to -156°C , 2: to -180° , 3: to -127° , 4: to -92° and 5: to -69° .

It is thus apparent that NO_2 and NO , respectively, exert the same qualitative effect on the oxidation of acetylene as on that of ethylene and ethane. The effect of methylamine has not been examined.

The results obtained for the oxidation of acetylene are not detailed enough, referred to those of ethane and ethylene. However, in view of the fact that the oxidation of acetylene has, as far as we know, not been studied, at least not with any static methods based on pressure measurements, and especially, not in the presence of a catalyst of varying amount, the experiments carried out proved successful in this field too.

SUMMARY

1. The course of the oxidation of acetylene depends besides the composition, pressure and temperature, to a large extent also on the rate of introduction of the reaction mixture.
2. In order to decrease the probability of an explosion, the walls of the vessel have been covered by Na_2PO_4 .
3. The effect of total pressure on the reaction has been measured.
4. Water, contrary to the experiences made so far, has an inhibiting effect on the oxidation of acetylene.
5. The role of NO_2 and NO , respectively, is the same as played in the oxidation of ethane and ethylene alike.

LITERATURE

1. W. A. BONE, J. ANDREW : J. Chem. Soc. **87**, 1232 (1905).
2. W. A. BONE, L. E. OUTRIDGE : Proc. Roy. Soc. **A 157**, 234 (1936).
3. G. B. KISTIAKOWSKY, S. LENHER : J. Am. Chem. Soc. **52**, 3785 (1930).
4. R. SPENCE, G. B. KISTIAKOWSKY : J. Am. Chem. Soc. **52**, 4837 (1930).
5. Z. G. SZABÓ, D. GÁL : A Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **7**, 387, 435 (1956).
6. S. LENHER : J. Am. Chem. Soc. **53**, 2962 (1931).
7. N. N. SEMENOFF : Chemical Kinetics and Chain Reactions (Oxford) 1935.
8. R. SPENCE : J. Chem. Soc. **1932**, 686.
9. M. BODENSTEIN : Z. physik. Chem. **B 12**, 151 (1931).
10. E. W. R. STEACIE, R. D. McDONALD : J. Chem. Phys. **4**, 75 (1936).
11. J. H. THOMAS : Trans. Far. Soc. **48**, 1142 (1952).
12. A. B. SAGULIN : Z. physik. Chem. **B 1**, 275 (1928).
13. J. S. LEWIS : J. Chem. Soc. **1929**, 759.
14. Z. G. SZABÓ, D. GÁL : A Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **7**, 379 (1956).

ÜNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE KINETIK DER OXYDATION VON KOHLENWASSERSTOFFEN, VII

Die Oxydation von Acetylen und die Wirkung homogener
Katalysatoren auf dieselbe

Z. G. Szabó und D. Gál

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Szeged)

Eingegangen am 12. September 1955

Zusammenfassung

1. Der Verlauf des Oxydationsprozesses von Acetylen hängt — ausser der Zusammensetzung, Druck und Temperatur — in grossem Masse von der Geschwindigkeit der Mischung bei der Einleitung in das Reaktionsgefäss ab.
2. Die Wände des Reaktionsgefässes wurden mit einem Bezug aus Trinatriumphosphat versehen, um die Wahrscheinlichkeit einer Explosion zu vermindern.
3. Die Wirkung des Gesamtdruckes auf die Reaktion wurde gemessen.

4. In Gegensatz zu früher erhaltenen Ergebnissen zeigte das Wasser bei der Oxydation von Acetylen eine Inhibitorwirkung.

5. Die Rolle von Stickstoffdioxyd bzw. Stickstoffmonoxyd war dieselbe, wie sie bei der Oxydation von Äthan und Äthylen beobachtet wurde.

ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ. VII.
Окисление ацетилена и влияние гомогенных катализаторов
на окисление

З. Сабо и Д. Гал

(Кафедра неорганической и аналитической химии Университета г. Сегед)

Поступило 12 сентября 1955 г.

Резюме

1. Ход окисления ацетилена в большой мере зависит кроме состава, давления и температуры и от скорости впуска смеси в реакционный сосуд.

2. С целью уменьшения вероятности эксплозии стена реакционного сосуда была покрыта тринатрийфосфатом.

3. Измерено влияние общего давления на ход реакции.

4. В противоположность полученным до сих пор результатам, вода имеет при окислении ацетилена тормозное действие.

5. Действие окиси и двуокиси азота, соответствует действию, наблюдаемому в случае окисления этана и этилена.

Prof. Dr. Z. G. SZABÓ, Szeged, Beloiannisz tér 7.

Dr. Dezső GÁL, Budapest, II., Herman Ottó út 15.

ON THE APPROXIMATE CALCULATION OF CRITICAL PRESSURES OF LIQUIDS

P. MÓRITZ

(Department of Inorganic Chemistry of the Technical University, Budapest)

Received November 11, 1955*

There are several empirical equations available for calculating critical constants of liquids [1]. Among these there is a large number of equations allowing to calculate critical temperatures (T_c) and critical volumes (V_c), respectively, either from the structure-formula or from other physical quantities, *i. e.* without the use of any of the other critical constants, whilst critical pressures are generally calculated from critical temperatures and from critical volumes mostly according to the MEISSNER and REDDING's equation [2]

$$p_c = \frac{20,8 T_c}{V_c - 8}$$

but also to other equations [3–10].

It seems to be more advantageous to calculate critical pressures independently from any other critical constants because the value of the critical pressure calculated from the critical temperature and possibly from the critical volume is not correct due not only to the approximative validity of the employed equations but also to the error committed in the values of the critical temperature and critical volume — both calculated as a rule likewise with approximative methods. The equations lending themselves to the calculation of critical pressures and requiring but the structural formula of the compound are very restricted in number and valid mainly for normal paraffins.

According to MERCKEL [11] the logarithms of critical pressures of normal paraffins are in the following relation with the number n of carbon atoms contained by the molecule

$$\log p_c = -0,346 \cdot \log [(n+2)^2 - (n+2) + 1] + 2,0747 \quad (1)$$

The reciprocals of the critical pressures according to VARSHNI and SRIVASTAVA [12] and further the quantity

$$\nu = \frac{1000}{\log p_c - 0,55}$$

* Presented June 29, 1956 by Z. G. SZABÓ

according to VARSHNI [13] are linear functions of the number of carbon atoms, *i. e.*

$$\frac{1000}{p_c} = 8,39 n + 18,43$$

and, respectively,

$$\nu = 50,6 n + 783 \quad (2)$$

where pressures are measured in atmospheres. GRUNBERG states [7] that the quantity $(Mp_c)^3$ (where M is the molecular weight) in the case of normal paraffins is likewise a linear function of the number of carbon atoms and it may be calculated by the addition of atomic and structural increments. According to HERZOG [14] and respectively, MICHAEL and THODOS [15] critical pressures may be calculated also from the \bar{P} parachor

$$\log p_c = a - b \cdot \log \bar{P} \quad (3)$$

(HERZOG) where a and b are constants characteristic of each homologous series.

According to RIEDEL [16], the quantity

$$\varphi = 100 \sqrt{\frac{M}{p_c}} \quad (4)$$

may be likewise calculated from atomic and structural increments.

Recently it has been observed that critical pressures of subsequent members in each homologous series form a decreasing geometrical progression, *i. e.* the logarithms of critical pressures are linear functions of the number of carbon atoms and therefore they may be calculated from atomic, group- and bond-increments. Increments of the logarithms of critical pressures measured in atmospheres are summarized in Table I.

Table I

CH ₃ —	0,8236
—CH ₂ —	—0,0416
CH≡	—0,9057
C≡	—1,7395
C ₆ H ₅ —(phenyl-group)	· 0,7976
OH— (in alcohols)	0,9923
—O— (in ethers)	0,2040—0,0409 · n
—COOH	0,9508
—COO—(in esters)	0,1388—0,0368 · n
NH ₂ — (in aliphatic compounds) ...	1,0924—0,0568 · n
NH= (in aliphatic compounds) ...	0,1167—0,0258 · n
N≡ (in aliphatic compounds)	—0,8634

The value of some increments depends on the number n of carbon atoms contained by the molecule and diminishes with increasing n , which means, that attractive forces acting among the molecules change to a different extent with lengthening of chain of carbon atoms.

In order to compare the accuracy of the above mentioned method with that of others the observed critical pressures of the normal paraffins (using mainly STULL'S compilation [20], the critical pressures calculated according to MERCKEL [11], HERZOG [14], VARSHNI [13], GRUNBERG [7]* and RIEDEL [16], and the difference δ between the values observed and calculated are presented in Table II.

Table II

n	(p _c) observed	Equation (1) [11]		Equation (3) [14]		Equation (2) [13]		[7]		Equation (4) [16]		Calculated from in- crements of Table I	
		(p _c) calcul- ated	δ	(p _c) calcul- ated	δ	(p _c) calcul- ated	δ	(p _c) calcul- ated	δ	(p _c) calcul- ated	δ	(p _c) calcul- ated	δ
2	48,2	48,9	+0,7	51,7	+3,5	48,0	-0,2	63,0	+14,8	48,2	0,0	44,5	-3,7
3	42	41,4	-0,6	42,2	+0,2	41,7	-0,3	47,5	+5,5	42,4	+0,4	40,2	-1,8
4	36	36,2	+0,2	36,2	+0,2	36,7	+0,7	39,0	+3,0	37,2	+1,2	36,6	+0,6
5	33	32,3	-0,7	32,0	-1,0	32,8	-0,2	33,4	+0,4	32,9	-0,1	33,3	+0,3
6	29,6	29,3	-0,3	28,8	-0,8	29,6	0,0	29,6	0,0	29,5	-0,1	30,3	+0,7
7	26,9	26,9	0,0	26,3	-0,6	26,9	0,0	26,6	-0,3	26,6	-0,3	27,5	+0,6
8	24,7	24,9	+0,2	24,3	-0,4	24,7	0,0	24,2	-0,5	24,3	-0,4	25,0	+0,3
10	20,4 [17]	21,8	+1,4	21,2	+0,8	21,1	+0,7	20,8	+0,4	20,6	+0,2	20,6	+0,2
12	17,5	19,6	+2,1	19,0	+1,5	18,6	+1,1	18,4	+0,9	17,8	+0,3	17,0	-0,5
k		4		4		4		4		4		2	
μ		1,032		0,811		0,581		1,219		0,534		0,391	

The probable error calculated with

$$\mu = 0,6745 \sqrt{\frac{\sum \delta^2}{N - k}}^{**}$$

could be regarded as a measure of accuracy. In calculating the probable error for paraffins containing $4 \leq n \leq 12$ carbon atoms ($N = 7$) one could see that

* The increments CH_3 —: $3,40 \cdot 10^6$ and CH_2 =: $2,4 \cdot 10^6$ published by GRUNBERG do not give correct values for the critical pressure; the exponent for both increments must be equal 9.

** N is the number of data; k is the number of constants of the empirical formula.

the probable error obtained by the methods based on the additivity of logarithms of critical pressures for the compounds mentioned above is, as compared with that of the other methods, the least one.

The fact that this method of calculation can be applied for the first members of the paraffin series only with a greater error is in connection with the well-known fact that equations for predicting some physical properties of the members of homologous series are generally not valid for the first members of these series [18]. Critical pressures of normal paraffins with $n > 8$ may be calculated with greater accuracy from increments of the logarithms of the critical pressures; than with other methods, and, therefore, it may be expected that critical pressures of normal nonane, undecane and paraffins with more than 12 carbon atoms calculated by the method outlined above will satisfactorily agree with experience.***

There are only a few correlations suitable for use when calculating critical pressures for compounds not belonging to the normal paraffin series because of the lack of sufficient number of experimental data available. That is why the atom-, group- and bond-increments of these compounds are — since calculated but from a few data — less reliable and thus less suitable for use of extrapolation.

Table III presents the calculated, and mainly from STULL's above-mentioned compilation the observed critical pressure values of some compounds and further the difference δ of the latter two values.

Table I conveys information about critical pressures of compounds not belonging to any group employed for calculating the table of increments. Thus, e. g. the critical pressure of ammonia may be calculated from the increments of the groups NH_2- , $\text{NH}=\text{}$ and $-\text{N}=\text{}$. The values 1,0924, 0,1167 and $-0,8684$, members of the above-mentioned group-increments, and independent of the number of carbon atoms, form an approximate arithmetic progression, of which it is found that the increment referring to an $\text{N}-\text{H}$ bond amounts in the average to 0,9778. Adding the increment of the group NH_2 referring to the carbon-atom number $n = 0$, 1,0924 to the last, the value 2,0702 is obtained for the logarithm of the critical pressure of ammonia, from which the critical pressure of ammonia is 117,5 atm, while the respective experimental value is 111,5 atm [24].

Thanks are expressed to Professor J. PROSZT for his interest in this work.

SUMMARY

Critical pressures of liquids may be calculated on the basis of the additivity of logarithms of critical pressures. Atomic-, group- and bond-increments of the logarithms of critical pressures are presented in Table I.

*** Although equation (3) offers, according to VARSHNI correct values of critical pressures, of normal paraffins up to nonadecane, yet when comparing VARSHNI's method with that of other ones, the critical pressures of normal nonane, undecane and of the members with more than 12 carbon atoms, have not been considered since the critical pressure values of LANDOLT-BÖRNSTEIN Tables [23] as taken from WILSON and BAHLKE's paper [19] cited also by VARSHNI have been calculated by extrapolation and so they are of questionable accuracy.

Table III

	(p_c) observed	(p_c) calculated	δ
2—Methyl propane	37,0	36,74	-0,36
2—Methyl butane	32,8	33,38	+0,58
2—Methyl pentane	29,95 [21]	30,33	+0,38
3—Methyl pentane	30,83 [21]	30,33	-0,50
2—Methyl hexane	27,2 [21]	27,56	+0,36
3—Methyl hexane	28,1 [21]	27,56	-0,54
2,2—Dimethyl propane	33,0	35,9	+2,9
2,3—Dimethyl butane	31,0 [21]	30,41	-0,59
2,3—Dimethyl pentane	29,2 [21]	27,63	-1,57
2,2,3—Trimethyl butane	29,75 [21]	29,70	-0,05
2,2,4—Trimethyl pentane	25,50 [21]	26,99	+1,49
Toluene	41,6 [21]	41,80	+0,2
Ethylbenzene	38,1	37,98	-0,12
i—Butylbenzene	31,1	31,44	+0,34
Diphenyl	41,32 [21]	39,37	-1,95
Ethanol	63,1	59,47	-3,67
Propanol—1	49,9	54,04	+4,14
Propanol—2	53	54,18	+1,18
Butanol	48,4	49,10	+0,70
sec. Butanol	48	49,23	+1,23
Isobutanol	48	49,23	+1,23
Tert. butanol	49	52,91	+3,91
Acetic acid	57,2	59,48	+2,28
Propionic acid	53,0	54,05	+1,05
Butyric acid	52,0	49,12	-2,88
i—Butyric acid	40,0	44,74	+4,74
Methyl formate	59,1	56,75	-2,3
Ethyl formate	46,8	47,38	+0,6
Propyl formate	39,5	39,6	+0,1
Butyl formate	38,0	33,11	-1,08
Methyl acetate	46,3	47,38	+1,08
Ethyl acetate	37,9	39,56	+1,66
Propyl acetate	33,2	33,02	-0,18
Methyl propionate	39,3	39,56	+0,26
Ethyl propionate	33,2	33,02	-0,18
Methyl butyrate	34,2	33,02	-1,18
Methyl i—butyrate	33,9	33,11	-0,79
Dimethylether	52	58,80	+6,8
Methylethylether	43,4	48,63	+5,23
Diethylether	35,5	40,22	+4,72
Ethylpropylether	32,1	33,26	+1,16
Methylamine	73,6 [21]	72,31	-1,29
Ethylamine	55,54 [21]	57,65	+2,11
Propylamine	46,76 [21]	45,96	-0,8
Dimethylamine	52,4	51,56	-0,86
Diethylamine	36,2 [21]	37,80	+1,60
Dipropylamine	31,0 [21]	27,71	-3,29
Trimethylamine	41,0 [21]	40,50	-0,50
Triethylamine	30,0 [21]	30,38	+0,38

LITERATURE

1. J. R. PARTINGTON: An Advanced Treatise on Physical Chemistry I. London, 1949, p. 648—655.
2. H. P. MEISSNER, E. M. REDDING: Ind. Eng. Chem. **34**, 121, (1942).
3. Y. P. VARSHNI: Current Science, **22**, 140, (1953).
4. Y. P. VARSHNI: J. Chem. Phys. **21**, 1400, (1953); **22**, 150 (1954).
5. S. S. MITRA: J. Scient. and Ind. Research, **13 B**, 371, (1954).
6. Y. P. VARSHNI: Naturwiss. **41**, 12 (1954).
7. L. GRUNBERG: J. Chem. Phys. **22**, 157, (1954).
8. E. KORDES: Z. für Elektrochemie, **57**, 731, (1953).
9. M. KURATA, S. ISHIDA: J. Chem. Phys. **23**, 1126, (1955).
10. L. RIEDEL: Chemie-Ingenieur-Technik, **1955**, 475.
11. X. MERCKEL: Proc. K. Akad. Wetens, Amsterdam, **40**, 164, (1937).
12. Y. P. VARSHNI, S. N. SRIVASTAVA: Science and Culture (India) **19**, 308, (1953); C. A. **48**, 6763/c, (1954).
13. Y. P. VARSHNI: Z. für phys. Chem. **203**, 247, (1954).
14. R. HERZOG: Ind. Chem. Chem. **36**, 997, (1944).
15. G. V. MICHAEL, G. THODOS: Chem. Engr. Progress Symposium Ser. **49**, No. 7. p. 131—146, (1953); C. A. **48**, 3090/i. (1954).
16. L. RIEDEL: Z. für Elektrochemie, **53**, 222, (1949).
17. E. W. WASHBURN: International Critical Tables (New York), 1928, III. 248.
18. Y. P. VARSHNI: J. Ind. Chem. Soc. **28**, 535, (1951).
19. R. E. WILSON, W. H. BAHLKE: Ind. Eng. Chem. **16**, 115, (1924).
20. D. R. STULL: Ind. Eng. Chem. **39**, 517, (1947).
21. J. TIMMERMANS: Physico-chemical Constants of Pure Organic Compounds, (Elsevier, New York) 1950.
22. J. D'ANS — E. LAX: Taschenbuch für Chemiker u. Physiker, (Springer, Berlin) (1949).
23. LANDOLT—BÖRNSTEIN: Physikalisch-Chemische Tabellen, (Springer, Berlin) 1923—.
24. D. R. STULL: Ind. Eng. Chem. **39**, 540, (1947).

ÜBER DIE APPROXIMATIVE BERECHNUNG VOM KRITISCHEN DRUCK
DER FLÜSSIGKEITEN

P. Móritz

(Lehrstuhl für anorganische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 11. November 1955

Zusammenfassung

Der kritische Druck von Flüssigkeiten kann mit hinreichender Genauigkeit auf Grund der Additivität des Logarithmus des kritischen Druckes berechnet werden. Die Atom-, Gruppen- und Bindungsinckremente vom Logarithmus des kritischen Druckes sind in Tabelle I zusammengestellt.

ПРИБЛИЖЕННЫЙ МЕТОД
ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ КРИТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ

П. Моритц

(Кафедра неорганической химии Политехнического университета, г. Будапешт)

Поступило 11 ноября 1955 г.

Резюме

Критическое давление жидкостей с удовлетворительной точностью исчислимо на основании того, что логарифм критического давления аддитивно складывается из приведенных в таблице инкрементов атомов, групп и связей.

Péter MÓRITZ, Budapest, XI., Gellért tér 4.

SPEKTRALANALYTISCHE BESTIMMUNG DES MAGNESIUM-, ZINK-, VANADIN- UND CHROMGEHALTES VON REINALUMINIUM UNTER ANWENDUNG EINER DURCHBOHRTEN ELEKTRODE

L. ERDEY, E. GEGUS und E. KOCSIS

(Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest)

Eingegangen am 21. November 1955

In einer vorangehenden Veröffentlichung [1] wurde über ein neues spektralanalytisches Zerstäubungsverfahren berichtet, das eine durchbohrte Elektrode benützt. Vorliegende Mitteilung behandelt die Bestimmung der Bestandteile und Verunreinigungen des Aluminiums und seiner Legierungen mit Hilfe dieses neuen Lösungsverfahrens.

Die spektralanalytische Untersuchung des Aluminiums mit geeigneten und homogenen Proben und im Besitze von Standardelektroden ist heute schon ein genügend gut untersuchtes Gebiet mit ausreichender Literatur. Stehen jedoch von der zu prüfenden Substanz nur inhomogene Proben, Salze oder Späne zur Verfügung, oder fehlen geeignete Vergleichsmaterialien, so muss zur Bestimmung ein Lösungsverfahren gewählt werden. Aus der Reihe dieser Methoden wird im allgemeinsten das SCHEIBE—RIVASSche Verfahren [2, 3, 4] benützt, das neben vielen Vorteilen, von denen in erster Linie die Einfachheit der Ausführung erwähnt werden soll, auch viele Fehler besitzt, die die Entwicklung eines neuen, diese Fehler korrigierenden Verfahrens rechtfertigen. Bei der Anregung der auf die Elektroden gedampften Salze nach SCHEIBE—RIVAS kommt z. B. die Einwirkung der fremden Elemente stark zur Geltung. Diffusions- und Destillationserscheinungen spielen, auch noch im Falle einer Funkenanregung ebenfalls eine starke Rolle [5]. Weiterhin nimmt die Vorbereitung der Elektroden (die Reinigung durch Vorfunkens, die Präparation der Oberfläche durch Funken, der Lösungszusatz und das Eindampfen) viel Arbeit und Zeit in Anspruch. Aus diesem Gesichtspunkte ist einem Lösungsverfahren der Vorteil zu geben, bei dem während der Spektralaufnahme die Bildung eines sich stets erneuernden Flüssigkeitshäutchens an den Elektroden gesichert ist.* Diese Wirkung erreicht man durch Anwendung einer rotierenden Scheibe nach PIERUCCI und BARBANTI-SILVA [7], BLANK und SWENTITSKIJ [8] und anderen [9, 10] oder durch die »Fulgurator« benannte Kapillarelektrode von RUSANOW und GUSJATSKAJA [11], EFENDIEV und anderen [12, 13, 14]. Unser Zerstäubungsverfahren, das eine

* Ein dünnes Flüssigkeitshäutchen sichert laut der Beobachtungen von NEDLER und EFENDIEV [6] eine grössere Empfindlichkeit der Lösungsverfahren als wenn in einer dicken Schicht angeregt wird.

durchbohrte Elektrode benützt, bildet ebenfalls ein Flüssigkeitshäutchen auf den den Funken ausgesetzten Elektrodenoberflächen. Gegenüber den erwähnten Methoden hat es folgende Vorteile: die Technik der Ausführung ist einfacher und schneller, es liegt keine Gefahr des Dickwerdens oder der Verunreinigung der Nachflusslösung vor, da infolge dessen, dass zwischen den Elektroden und der Nachflusslösung keine direkte Verbindung besteht, auch keine Rücklösung auftreten kann.

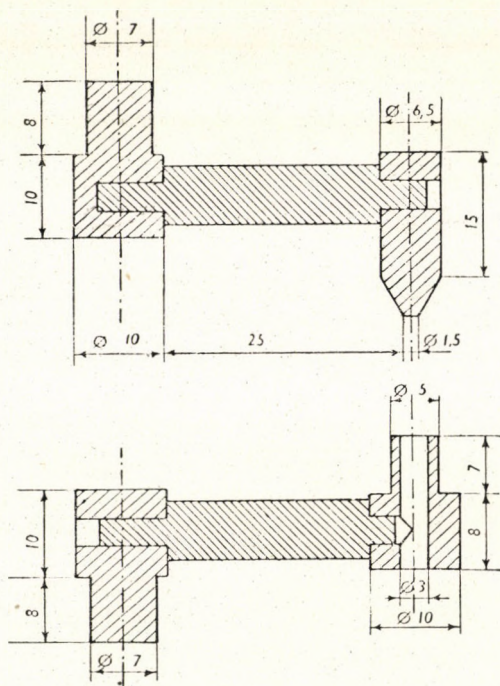


Abb. 1. Durchbohrte Elektrode und Gegenelektrode mit einem mit Zapfen versehenen Elektrodenhalter

Das Verfahren wurde zur Bestimmung der Legierungsbestandteile und Verunreinigungen des Aluminiums in der Erwartung herangezogen, dass es sich als schneller und von der Einwirkung fremder Elemente weniger beeinflusst erweist, als das SCHEIBE—RIVASSche Verfahren, weiterhin dass es leichter gehandhabt werden kann, und eine einfachere Technik in Anspruch nehmen wird als die anderen erwähnten Verfahren; es wurde daneben auch eine relativ hohe Empfindlichkeit und Genauigkeit erhofft.

Versuchsmässig wurde unser Verfahren mit dem SCHEIBE—RIVASSchen verglichen. Letzteres Verfahren wurde folgendes ausgeführt: Auf Graphitelektroden von 6 mm Durchmesser wurden Zapfen von 3,5 mm Durchmesser gedreht, die Elektrodenpaare wurden mit ihren flachen Enden gegeneinander gestellt

und durch Glühen mit einer 0,5 mm Bogenstrecke in einem Bogen von 15 A während 30 Sekunden gereinigt. Der Reinigungsgrad wurde durch Spektrenaufnahmen kontrolliert und für genügend gefunden. Die derart behandelten Elektroden wurden folglich 30 Sekunden hindurch vorgefunkt, danach wurden mit Hilfe einer Mikropipette 0,05 ml der Lösung auf die Elektroden gebracht und nach Eintrocknung derselben mit der Aufnahme begonnen. Die Exposition dauerte 2 Minuten. Nun wurden nochmals 0,05 ml Lösung auf die Elektroden gebracht und die Manipulation wiederholt. Die gesamte Expositionsdauer betrug also unter den Anregungsverhältnissen des Verfahrens mit

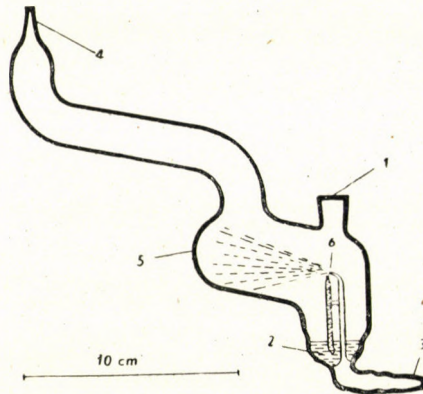


Abb. 2. Zerstäubungseinrichtung 1. Einfüllöffnung. 2. Gefäße für die Zerstäubungslösung. 3. Gasleitungsrohr. 4. Austrittsrohr, an die durchbohrte Elektrode angeschlossen. 5. Prallwand. 6. Zerstäuber

durchbohrter Elektrode 4 Minuten. Die mit dem SCHEIBE—RIVASSchen Verfahren erhaltenen Ergebnisse werden im folgenden parallel mit den Resultaten unseres Verfahrens angegeben.

Zur Ausarbeitung der Aluminiumanalyse konnten die in unserer vorangehenden Mitteilung [1] beschriebene durchbohrte Elektrode (Abb. 1) und Zerstäubungseinrichtung (Abb. 2) ohne jegliche Abänderung herangezogen werden. Die Elektroden bestanden aus spektralreinem Graphit. Es ist zu bemerken, dass die Elektroden in unserem Verfahren keine vorangehende Reinigung, wie z. B. bei der SCHEIBE—RIVASSchen Methode, benötigen, da die Abbrennung der Kohle infolge der Wirkung des Sprühs in viel geringerem Masse als dort erfolgt, weshalb die von Verunreinigungen stammenden Linien kaum im Spektrum erscheinen.

Mit Hilfe des Verfahrens wurde die Bestimmung der aus technischen Gesichtspunkten wichtigsten Komponenten des Aluminiums und dessen Legierungen versucht. Grössere Mengen von Magnesium können aus festen Proben, um ihre Verbrennung zu verhindern, nur mit mehrmals wiederholten, aus mehreren kurzen Expositionen zusammengesetzten Aufnahmen bestimmt werden [15].

Durch unser Verfahren erhält man dagegen bis 17,5% Magnesiumgehalt lineare, auswertbare Eichkurven. Zur Bestimmung der anderen Bestandteile musste aus Mangel an geeigneten Standardelektroden im allgemeinen ein Lösungsverfahren gewählt werden.* Die Notwendigkeit der Anwendung eines Lösungsverfahrens ergibt sich übrigens infolge einer Inhomogenität der Proben oder weil diese in Form von Spänen vorliegen, oder aber wegen ihrer bedeutenden Abweichung vom Standardtyp auch im Besitze von Standardelektroden häufig. Andere, hier nicht zur Besprechung kommende Bestandteile oder Verunreinigungen können mit dem durchbohrten Elektrodenverfahren natürlich ebenfalls ohne jegliche Schwierigkeit nach der im folgenden beschriebenen Methode bestimmt werden.

Bereitung der Standardlösungen

Zu den Versuchen wurden Aluminiumlösungen mit unterschiedlichem Magnesium-, Zink-, Vanadin- und Chromgehalt bereitet. Unter Berücksichtigung der zu erwartenden Empfindlichkeit sowie der in Reinaluminium praktisch am meisten vorkommenden Elementkonzentrationen, wurden Lösungsserien von folgenden Komponenten-Konzentrationen bereitet: 0,003; 0,01; 0,03; 0,1; 0,3 und 1,0%; im Falle von Magnesium ausserdem noch 0,17; 0,69; 1,72; 6,9 und 17,2%. Wegen der kleinen relativen Konzentrationen musste, damit die aus den einzelnen Elementen entstehende strahlende Dampfmenge zur Erreichung entsprechender Linienschwärzung genügend sei, eine betreffs absoluten Wertes hochkonzentrierte Aluminiumlösung benützt werden. Mit zu dichten Aluminiumlösungen ist jedoch die Manipulation

Tabelle I

Zusammensetzung der Versuchslösungsserien
(Die Procente beziehen sich auf Aluminium)

Lösungsnummer	Mg %	Zn %	V %	Cr %
1	0,0036	0,0036	0,0031	0,0030
2	0,0118	0,0107	0,0105	0,0100
3	0,0323	0,0357	0,0308	0,0303
4	0,105	0,107	0,105	0,100
5	0,310	0,357	0,308	0,303
6	1,03	1,07	1,05	1,00
7	0,17	—	—	—
8	0,69	—	—	—
9	1,72	—	—	—
10	6,90	—	—	—
11	17,2	—	—	—

* Die neuerlich von T. TÖRÖK und Mitarbeiter erzeugte Serie von Hüttenaluminiumstandardelektroden enthält auch diese Bestandteile.

nfolge der hohen Viskosität ziemlich schwer; in der Wärme trocknen sie oberflächlich leicht ein, weshalb sich eine Haut bildet, die in der Bohrung der Elektrode eine Verstopfung verursachen kann. Am zweckmässigsten schien die Verwendung von 3–4%igen Lösungen.* Die 4%ige Aluminiumlösung wurde durch Lösen von hochreinem 99,99%igem Aluminium** in Salzsäure hergestellt.

Der freie Salzsäuregehalt der Lösung betrug 4%. Zu dieser Lösung wurden mit einer Mikropipette die notwendigen Mengen von Zink-, Magnesium-, Vanadin- und Chromlösungen zugefügt. Der Ionengehalt letzterer Lösungen wurde auf chemischem Weg bestimmt. Die absolute Endkonzentration der einzelnen Lösungen betrug ungefähr 3,5%. Um eventuelle Fehler bei dem Lösungszusatz auszuschalten, wurden 3 parallele Lösungsserien bereitet. Die genauen Daten der einzelnen Glieder der Lösungsserien sind in Tab. I dargestellt.

Anreicherungsverfahren

Die Empfindlichkeit der einzelnen Bestimmungen kann durch Anreicherung erhöht werden. Im Falle des Magnesiums ist die Empfindlichkeit genügend hoch, dies betrifft auch, zumindest zu praktischen Zwecken, die Empfindlichkeit der direkten Chrombestimmung. Aus technischen Gründen war die Erhöhung der Empfindlichkeit bei der Vanadinbestimmung am notwendigsten.

Zur Anreicherung des Vanadins wurde das durch ERDEY, VICH und MÁZOR [17] modifizierte Verfahren von TSCHERNIKOW und DOBKINA [16] gewählt. Zu diesem Zwecke wurde die Lösungsserie mit Lösungen von 0,001 und 0,0003% Vanadinegehalt ergänzt. Die anfängliche Vanadin-Konzentration der zur Anreicherung benutzten Aluminiumlösungen war 0,01; 0,003; 0,001; 0,0003%. Die Anreicherung ging folgendermassen vor sich: 20 ml der Aluminiumlösung wurden in einen Scheidetrichter pipettiert und in Gegenwart von 2 Tropfen Tropeolin 00 Indicator so lange mit 30%iger Natriumacetatlösung versetzt, bis die Lösung orangengelb wurde, danach mit weiteren 2 ml der Natriumacetatlösung das pH der Lösung auf 3 eingestellt. Nun wurde die Lösung mit 15 ml Chloroform und 2 ml 2%iger Natriumdiäthylthiocarbamatlösung geschüttelt, danach neuere 2 ml der organischen Reagenslösung zugefügt, und eine weitere halbe Minute hindurch geschüttelt. Nach völliger Scheidung der Phasen wurde die chloroformige Schicht abgelassen und die wässrige Schicht noch zweimal der obigen Schüttelmanipulation unterworfen. Sodann wurde die nun 45 ml betragende chloroformige Lösung zur Zerstörung des Natriumdiäthylthiocarbamats mit 10 ml 1 + 1 HNO₃ und 4,5 ml 3%iger H₂O₂-Lösung versetzt und wiederum eine halbe Minute hindurch geschüttelt. Dies wurde ebenfalls noch zweimal wiederholt und dadurch das Vanadin in die wässrige Lösung zurückgeschüttelt; diese wurde dann am Wasserbade bis zum Trockne eingedampft, der Rest mit einigen Tropfen konz. Salzsäure und wenig bisdestilliertem Wasser aufgenommen, mit 1 ml 4%iger Aluminiumlösung versetzt und das Volumen endlich auf 3 ml ergänzt, da man zu den 3 parallelen Aufnahmen zumindest diese Menge benötigte. (Die reine Aluminiumlösung wurde, um den eventuellen Vanadinegehalt des Metalls zu entfernen, vorangehend auf dieselbe Weise einer Behandlung mit Natriumdiäthylthiocarbamat unterworfen.) Der Vanadinegehalt der auf diese Weise erhaltenen Lösung wurde in bezug auf Aluminium ungefähr auf das zwanzigfache des ursprünglichen Verhältnisses angereichert. Die Anreicherung kann, sofern es nötig, auch noch auf das vierzigfache gebracht werden, indem letztere nur halbsoviel Aluminiumlösung als zuvor zugesetzt wird. In diesem Falle wird natürlich die absolute Empfindlichkeit infolge der relativen Stärkung des Bandenspektrums in gewissem Masse geringer. Selbst eine derartig grosse Änderung der absoluten Konzentration der Lösungen (ungefähr fünffache Verdünnung) vermag die korrigierten ΔY -Werte nur unbedeutend zu beeinträchtigen, demzufolge der Vanadinegehalt der nach der Anreicherung erhaltenen Lösungen von geringerer absoluter Konzentration mit Hilfe der mit konzentrierten Lösungen erhaltenen Eichkurven bestimmbar ist. Die relativ geringe Empfindlichkeit der Zinkbestimmung ist zu technischen Zwecken im allgemeinen genügend. Eine Anreicherung des Zinkgehaltes in hochreinem Aluminium kann

* Die Benützung von 0,5–1%igen Lösungen wäre zwar betreffs Genauigkeit und Reproduzierbarkeit günstiger gewesen, unser Hauptziel war jedoch die grösstmögliche Erhöhung der Empfindlichkeit.

** Erzeugnis der Aluminiumhüttenwerke in Tatabánya.

man mit Dithizon durchführen. Auf die Reinheit der hiezu benützten Chemikalien ist besonders zu achten; die Gefahr der Einfuhr von Zinkverunreinigungen ist auch im Laufe des Verfahrens äusserst hoch, weshalb zur Anreicherung vorangehend ebenfalls mit Dithizon gereinigte Chemikalien anzuwenden sind.

Spektrenaufnahme

Die einzelnen Glieder der Lösungsserien wurden nach Zusatz der reinen Aluminiumlösung in der Reihe infolge der wachsenden Konzentrationen in den Zerstäuber gebracht; dieser Art können die Graphitelektroden fortlaufend während mehrerer Aufnahmen benützt werden und ist die Änderungsgefahr

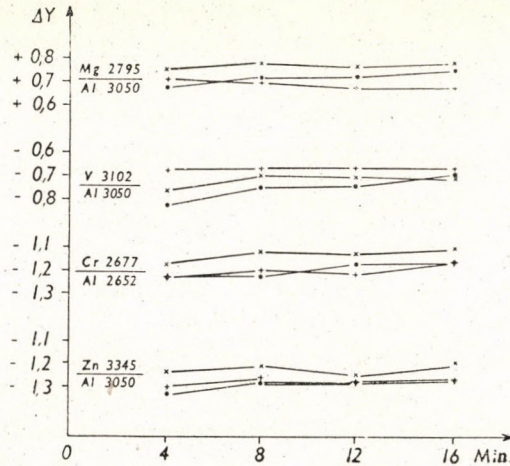


Abb. 3. Die durch das Zerstäubungsverfahren bei Anwendung einer durchbohrten Elektrode erhaltenen »Abfunkkurven« der einzelnen Elemente in Aluminiumgrundlösung

der relativen Konzentration der Lösungen am besten vermeidbar. Mit einem jeden Glied der Serien wurden stets 3—4 Aufnahmen, ohne Unterbrechung der Zerstäubung, gemacht, wobei notwendigenfalls nur der Elektrodenabstand reguliert wurde. Die Schwankungen der Funkenstrecke beeinflussen die Ergebnisse nicht in nennenswertem Masse. Der Funkenübergang ist im Falle einer 1—3 mm betragenden Funkenstrecke am günstigsten, weshalb ein Elektrodenabstand von 2 mm gewählt wurde. Vor Beginn der Aufnahme, doch schon während der Zerstäubung wurde die Gleichmässigkeit des Zerstäubungsdruckes und der Elektrodenvorgänge mit einem 60—90 Sekunden dauernden Vorfunkens gesichert. Vor Einfüllung der folgenden Lösung wurde der Zerstäuber zweimal mit destilliertem Wasser durchgespült, die Elektroden ebenfalls abgewaschen bzw. wenn nötig (nach 8—12 Aufnahmen) abgeschliffen. Vor einer jeden neuen Aufnahme wurde natürlich neuerdings vorgefunkelt. Um die notwendige Sprühmenge zu sichern, wurde ein Luftdruck von 0,6 atü gewählt. Die Gleichmässigkeit

keit der Zerstäubungsverhältnisse ist aus der »Abfunkkurve« der Abb. 3 beurteilbar. Die zu den einzelnen Elementen gehörenden 3—3 Kurven wurden auf Grund der aus den auf verschiedenen Platten kontinuierlich aufgenommenen Spektren der mit 3 bezeichneten (0,03%igen) Lösungen berechneten ΔY -Werten dargestellt.

Zur Auswahl der günstigsten Anregungsumstände führten wir Versuche mit Funkenanregung von verschiedener Energie, weiterhin mit Abreissbogenanregung von verschiedenen Bogenperioden und Abkühlungszeitdauern aus. Die gleichmässigsten Entladungsumstände, das günstigste Verhältnis von Linienschwärzung—Untergrundschwärzung konnten mit einer Funkenentladung von mittelmässiger Energie erhalten werden, die mit den folgenden elektrischen Daten charakterisiert werden kann: $C = 6000 \text{ pF}$, $L = 0,8 \text{ mH}$, Spitzenspannung 20 kV , $I = 2,5 \text{ Amp}$ im Primärstromkreis des Transformators.

Zur Abbildung wurde die sich in unserer Praxis am meisten bewährte sehr lichtstarke virtuelle Abbildungsweise, die auch eine besonders gleichmässige Spaltbelichtung zu sichern vermag, mit einer Quarzlinse von 75 mm Fokaldistanz und 35 mm Durchmesser benützt. Der Abstand zwischen der Quarzlinse und dem Spalt betrug 300 mm , zwischen der Lichtquelle und der Linse 65 mm .

Die Spaltbreite war im allgemeinen $0,020 \text{ mm}$. Die Empfindlichkeit der Zink- und Vanadinbestimmung konnte mit der Wahl einer Spaltbreite von $0,010 \text{ mm}$ gewissermassen erhöht werden.

Die Spektren wurden mit 1 mm Spalthöhe ohne Anwendung eines Stufenfilters aufgenommen. Die Kassette wurde je 2 Millimeter weitergefördert. Zur Ermittlung der Schwärzungskurven und der Untergrundschwärzungs-Korrektion wurde mit den konzentriertesten Lösungen je Platte ein Spektrum mit 8-Stufenfilter ebenfalls aufgenommen.

Die Expositionsdauer wurde derart gewählt, dass die Bestimmung der vier Komponenten gemeinsam auf Grund einer Aufnahme mit der möglichst grössten Empfindlichkeit erfolgen kann. Dieser Gesichtspunkt empfahl eine Expositionsdauer von 4 Minuten . Wurde die Spaltbreite bei Zink- und Vanadinbestimmungen auf $0,01 \text{ mm}$ gemindert, so betrug die Expositionsdauer 6 Minuten . Im Falle eines höheren Magnesiumgehaltes ($0,2$ — $17,5\%$) wurde eine besondere Aufnahme mit einer Expositionsdauer von 1 Minute gemacht.

Zu der Untersuchung wurden folgende Geräte benützt:

Spektrograph: mit Quarzoptik von mittlerer Dispersion, Typ ISP—22.

Anregung: Gesteuerte Wechselstromfunken- und Bogenanregung, System FEUSSNER-PFEILSTICKER, Typ TÖRÖK—MELCZER.

Linienphotometer: Zeiss Schnellphotometer II.

Platte: Agfa spektral blau extrahart ($9 \times 24 \text{ cm}$).

Entwicklung: Kodak D 19 bei 18° , 4 Minuten , schaukelnd.

Trocknung: Bei Zimmertemperatur in Luftstrom.

Auswertung

Die geeigneten Analysenlinien wurden auf Grund eigener Erfahrungen sowie der Literaturangaben [18, 19, 20, 15] gewählt. Der Zusammenhang zwischen den durch Photometrieren der Analysenlinien festgestellten Schwärzungsdifferenzen und dem Logarithmus der Konzentration konnte nur im Falle des Magnesiums direkt zur Auswertung herangezogen werden. Zur Bestimmung der anderen Elemente musste, wie aus den Kurven der folgenden Abbildungen ersichtlich, eine Untergrundstrahlungs-Korrektur, zweckmässig durch Vermittlung einer KAISERSCHEN P -Transformation benützt werden [21]. In dem durch die gewählten Analysenlinien bestimmten Wellenlängegebiet (2600—3350 Å) konnten die Schwärzungskurven mit Hilfe der Transformation bis Grössenordnung $S = 0,1$ ziemlich gut geradegerichtet werden. Nach erfolgter einfacher P -Transformation wurde also die Untergrundstrahlungs-Korrektur laut HONER-JÄGER—SOHM und KAISER [21] folgendermassen durchgeführt :

$$\Delta Y_{\text{kor.}} = Y_{Me} - Y_{Al} = (P_{Me+a} - P_{Al}) \cdot \frac{1}{\gamma} - D$$

wo $Y = \log I$, γ die Steilheit der transformierten Schwärzungskurve, D den zu $(P_{Me+a} - P_a) \cdot \frac{1}{\gamma}$ gehörenden *Gauss*-schen Subtraktionslogarithmus bedeutet.

Von den Indizen in Klammern bedeuten Me den auf das zu untersuchende Metall, Al auf das Grundmetall und a auf die Untergrundstrahlung bezogenen Wert. Eine Untergrundstrahlungs-Korrektur der Aluminiumlinie war in keinem Fall nötig.

Im Laufe der Auswertung wurde die Genauigkeit der einzelnen Bestimmungen untersucht. Mit Hilfe der auf Grund der Lösungen 2, 4, 6 (im Falle von Magnesium 1, 3, 5, 8, 10) ermittelten Eichkurven wurden die Messungsdaten der anderen Lösungen bestimmt. Es wurden die durch Mittelung der drei parallelen Aufnahmen erhaltene Streuung der einzelnen Messungsdaten, d. h. die Abweichung vom Mittelwerte auf Grund von 9 Messungsserien, in Form des mittleren Fehlers (Δ_k),* weiterhin die Abweichung des Mittelwertes vom Sollwerte** in relativen Prozenten (Δ_{k-v}) bestimmt.

Die Ergebnisse sind in Tabellen dargestellt, die zur Vergleichung auch die Genauigkeitswerte der nach SCHEIBE—RIVAS durchgeführten entsprechenden Bestimmungen enthalten.

* $\Delta_k = \pm \frac{100}{M} \sqrt{\frac{\sum \delta_i^2}{n-1}}$ %, wo δ_i die Abweichung der einzelnen Messungen vom Mittelwert der Konzentration, n die Zahl der Messungen, M den berechneten Mittelwert bedeuten.

** Für Sollwert wurde die berechnete Konzentration der Lösungsserien genommen, die aus Stammlösungen — deren Gehalt auf chemischem Wege bestimmt wurde — durch Verdünnung bereitet wurden.

Die Empfindlichkeit der Bestimmung, d. h. die Grenzen der Nachweisbarkeit und Messbarkeit wurde nach den Vorstellungen von KAISER [22] festgestellt. Als Grenze der Messbarkeit (c_m) galt die Konzentration, bei der die Bestimmung noch mit 10%igem relativem Fehler durchführbar war. Die Grenze der Nachweisbarkeit (c_k) bedeutete hingegen jene Konzentration, bei der die Linienschwärzung noch deutlich von den Schwankungen der Untergrundschwärzung unterscheidbar war. Die mit Hilfe der KAISERSchen Methode berechneten Ergebnisse wurden mit dem Ablauf der Eichkurven und den Genauigkeitsberechnungen

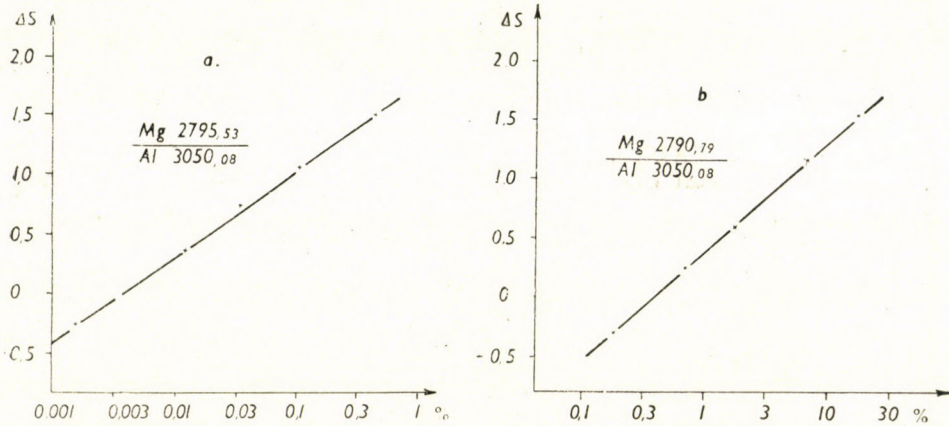


Abb. 4. Magnesiumbestimmung a) 0,001 bis 0,2%; b) 0,1 bis 17,5%

verglichen und eine zufriedenstellende Übereinstimmung dieser Werte festgestellt. Die einzelnen Daten werden bei den betreffenden Bestimmungen in Tabellen angegeben.

Magnesiumbestimmung

Die intensivste Linie des Funkenspektrums des Magnesiums, die Linie 2795,53 II, liefert unter den gegebenen Aufnahmeverhältnissen auch noch bei einer Konzentration von 0,001% auf die lineare Strecke der Schwärzungskurve fallende Schwärzungswerte. In der Umgebung der Linie ist unter den gegebenen Verhältnissen die Untergrundstrahlung unbedeutend. Die Magnesiumbestimmung kann demzufolge mit Hilfe der mit der Aluminiumlinie 3050,08 I gebildeten ΔS -Werte direkt ausgeführt werden. Da im allgemeinen unter 0,001% Magnesiumgehalt kein Aluminium hergestellt wird, ist die Empfindlichkeit der Bestimmung vollkommen ausreichend.*

* Der Magnesiumgehalt des zu den Versuchen benützten hochreinen Aluminiums wurde, durch periodischen Zusatz [23] bestimmt, für 0,001% gefunden. Der Magnesiumgehalt der Stammlösung ergab sich für 0,0015%.

Über 0,2% Magnesiumgehalt fällt jedoch die Schwärzung dieser Linie unter den gegebenen Anregungsverhältnissen schon auf die überexponierte Strecke der Schwärzungskurve (Abb. 4a bzw. Daten betreffs Lösung 6 in Tab II). In dieser Konzentration (von 0,2% bis 17,5% Magnesiumgehalt) wird die Bestimmung mit Hilfe der Magnesiumlinie 2790,79 II durchgeführt (Abb. 4b und Tab. II).

Tabelle II

Die Genauigkeit der Magnesiumbestimmung

Lösungsnummer	Sollwert %	Mit durchbohrter Elektrode			Nach SCHEIBE—RIVAS		
		Gefunden in Mittelwert %	Δ_k %	Δ_{k-v} %	Gefunden in Mittelwert %	Δ_k %	Δ_{k-v} %
0	0,0015	0,00156	$\pm 7,8$	+ 4,0	0,0016	$\pm 9,6$	+ 6,7
2	0,0118	0,0121	$\pm 4,4$	+ 2,5	0,0112	$\pm 5,6$	- 5,1
4	0,105	0,104	$\pm 3,2$	- 1,0	0,108	$\pm 4,3$	+ 3,4
6	1,03	0,59	$\pm 8,1$	- 42,7	0,62	$\pm 9,3$	- 40,0
7	0,17	0,173	$\pm 2,5$	+ 1,8	0,18	$\pm 6,4$	+ 5,9
9	1,72	1,69	$\pm 2,6$	- 1,7	1,74	$\pm 3,2$	+ 1,2
11	17,2	17,6	$\pm 3,3$	+ 2,5	17,4	$\pm 4,8$	+ 1,2

Tabelle III

Empfindlichkeit der mit dem Verfahren mit durchbohrten Elektroden durchgeführten Magnesiumbestimmungen

Analysenlinienpaar	Konzentrationsgebiet	c_m	c_k
	%	%	%
Mg 2795,53 — Al 3050,08	0,001— 0,2	0,0002*	0,00003
Mg 2790,79 — Al 3050,08	0,1 — 17,5	—	—

Die Ergebnisse der mit dem SCHEIBE—RIVASSchen Verfahren angestellten Magnesiumbestimmungen zeigen eine etwas stärkere Streuung als die obigen. Daten über die Genauigkeit und Empfindlichkeit der Magnesiumbestimmung sind in Tab. II und III ersichtlich, wo auch die Ergebnisse der Bestimmungen nach der SCHEIBE—RIVASSchen Methode enthalten sind.

* Die Streuung der Lösung 0 (Blindlösung) betrug in den einzelnen Spektrenaufnahmeserien im Falle von 0,0015% infolge der verschiedenen Magnesiumverunreinigungen des Graphits, Wassers und der Säure hie und da auch $\pm 20\%$. Zur Erreichung einer realen Messbarkeitsgrenze muss auf die Beseitigung dieser Fehlerquellen sorgsamst geachtet werden.

Zinkbestimmung

Die am meisten bekannte und verwendete Analyselinie des Zinks ist das erste intensivste Glied des Triplets 3345,02, 3345,57, 3345,93.* In der Umgebung der Linie befindet sich ein Luftbandensystem, das die Photometrierung der Linien- und Untergrundschwärzung erschwert, die Ungewissheit der Bestimmung erhöht, ihre Empfindlichkeit dagegen erniedrigt. Die Schwierigkeit ergibt sich daraus, dass die Linie von der unmittelbar benachbarten Bande nicht befriedigend gesondert und die schwankende Untergrundschwärzung im allge-

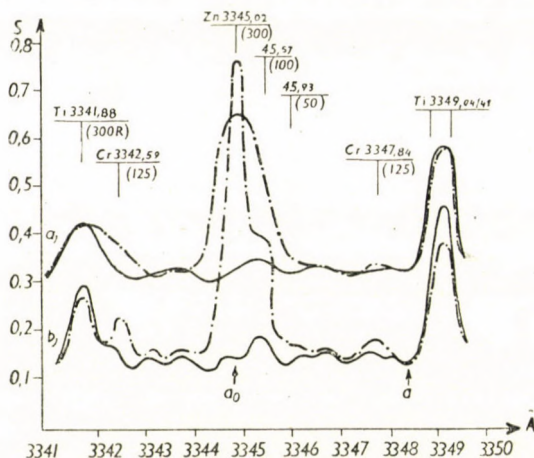


Abb. 5. Umgebung der Zinklinie 3345,0: a) 0,020 mm, b) 0,010 mm Spaltbreite; — Lösung 0, - - - Lösung 5.

meinen nicht genau und eindeutig bestimmt werden kann. Um diese Fehler zu beseitigen wurde zuerst eine geeignete Stelle zur Messung der Untergrundschwärzung gesucht. Unsere Beobachtungen zeigten, dass neben der Titanlinie 3349** bei Wellenlänge 3348,5 Å der Wert der Untergrundschwärzung innerhalb der beschriebenen Konzentrationsänderungen der einzelnen Komponenten durch keine Erscheinung irgendeiner Spektrumlinie gestört wird und diese Stelle (a) eindeutig festgestellt werden kann (Abb. 5). Wurden die Aufnahmen mit 0,020 mm Spaltbreite bereitet (Abb. 5a), so konnte auf Stelle a_0 , also bei der Wellenlänge der Zinklinie, die Untergrundschwärzung nur schlecht gemessen werden; zur Korrektur der Untergrundschwärzung wurde deshalb die auf Stelle a ermittelte Schwärzung benützt. Im Falle von Aufnahmen mit 0,010 mm Spaltbreite

* Die empfindlichste 2138,58 Å Zinklinie [24] könnte zwar ebenso herangezogen werden, die hierzu nötigen ultraviolett empfindlichen Platten bedeuten jedoch eine ziemliche Unbequemlichkeit und Genauigkeitserniedrigung, nebst der man auch der Durchführung einer Bandenkorrektur nicht entgehen kann.

** Die Titanlinie stammt von den Verunreinigungen des Graphits.

(Abb. 5b) konnte infolge der besseren Auflösung neben dem gegebenen Band, genau auf der Stelle der 3345,0 Zinklinie, ein geringes Untergrundschwärzungs-Minimum beobachtet werden, das einen örtlich gut definierten, messbaren Schwärzungswert lieferte. In diesem Falle konnte auf Grund des Blindwert-zusammenhanges $S_{a_0} - S_a$ mit Hilfe von S_{a_0} die Untergrundschwärzungs-Korrektur ausgeführt und derart eine lineare, auswertbare Eichkurve erhalten werden. Als Linienpaar zur Zinklinie 3345,02 I wurde die Aluminiumlinie 3050,08 I gewählt.

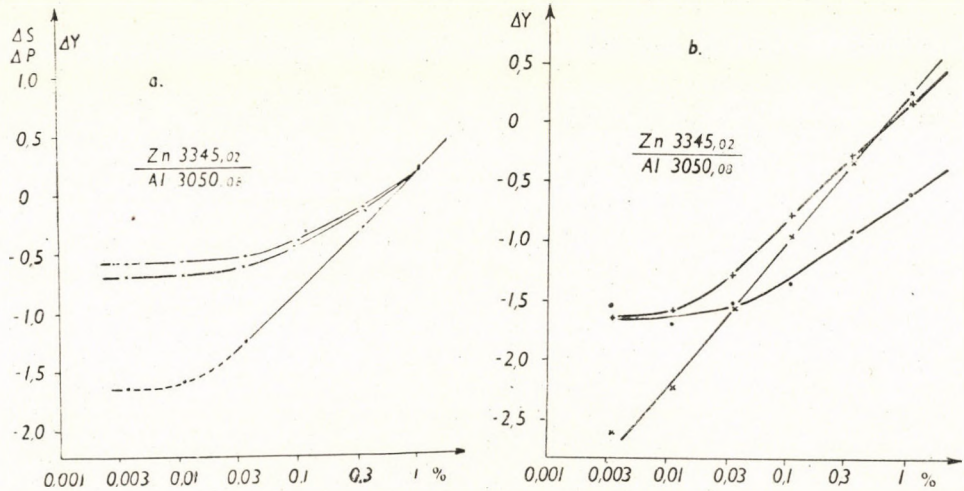


Abb. 6. Zinkbestimmung in Aluminium mit dem durchbohrten Elektroden-Verfahren und Vergleich mit dem SCHEIBE—RIVAS-Verfahren. a) die mit Werten ΔS (+), ΔP (x) und ΔY_{korr} (o) erhaltenen Eichkurven im Falle von 0,020 Spaltbreite bei dem Verfahren mit durchbohrten Elektroden. b) die mit 0,020 mm Spaltbreite bei dem SCHEIBE—RIVASSchen Verfahren (o), weiterhin bei dem Verfahren mit durchbohrten Elektroden die mit 0,020 mm Spaltbreite (+) und 0,010 mm Spaltbreite (x) mit Hilfe der Werte ΔY_{korr} gezeichneten Eichkurven

Aus Abb. 6 ist gut ersichtlich, was für eine wichtige Rolle die Untergrundschwärzungs-Korrektur bei der Zinkbestimmung spielt. Eine P-Transformation ohne Untergrundschwärzungs-Korrektur lieferte überhaupt keine bedeutendere Verbesserung (Abb. 6a). Abb. 6b zeigt dagegen die vorangeführte Wirkung einer Spaltverengung. Dieselbe Abbildung enthält auch die mit dem SCHEIBE—RIVASSchen Verfahren ermittelte Eichkurve. Die wesentlich geringere Empfindlichkeit letzterer Methode ist dadurch erklärlich, dass das Zink aus der auf die Elektrode gedampften Substanz wesentlich schneller entweicht bzw. in die Elektrode diffundiert als die anderen Elemente.

Daten betreffs Genauigkeit der Zinkbestimmung mit 0,020 mm Spaltbreite sind in Tab. IV zusammengefasst. Die bei 0,03% beobachtete grosse Streuung des SCHEIBE—RIVASSchen Verfahrens entsteht infolge der Verflachung

der Eichkurve. Vergleichsdaten über die Empfindlichkeit der Verfahren sind in Tab. V angegeben.

Tabelle IV
Genauigkeit der Zinkbestimmung

Lösungsnummer	Sollwert %	Mit durchbohrter Elektrode			Nach Scheibe—Rivas		
		Gefunden in Mittelwert %	Δ_k	Δ_{k-v}	Gefunden in Mittelwert %	Δ_k	Δ_{k-v}
			%	%		%	%
1	0,0036	—	—	—	—	—	—
3	0,0357	0,0346	± 5,5	— 3,0	0,0385	± 38,8	+ 7,9
5	0,357	0,338	± 4,3	— 5,3	0,380	± 6,6	+ 6,5

Tabelle V
Empfindlichkeit der Zinkbestimmung
Linienpaar : Zn 3345,02—Al 3050,93

Verfahren	Spaltbreite mm	Konzentrations- gebiet %	c_m %	c_k %
Scheibe—Rivas	0,020	0,06 —2	0,06	0,02
Durchbohrte Elektrode	0,020	0,02 —2	0,02	0,004
Durchbohrte Elektrode.....	0,010	0,008—2	0,008	0,002

Vanadinbestimmung

Unter den gegebenen Verhältnissen konnten zwei Linien zur Bestimmung des Vanadins in Betracht kommen. Die eine, d. h. die relativ stärkere Linie 3102,30 II liegt in dem durch Banden gestörten Gebiet des Spektrums und fällt sogar mit einer unter den gegebenen Anregungsumständen ziemlich scharf erscheinenden Bandenlinie zusammen. Zur Auswertung muss folglich unbedingt eine Untergrundschwärzungs-Korrektur vorgenommen werden (Abb. 7).

Die andere, etwas schwächere Linie 3110,71 II liegt in demselben bandenhaltigen Spektrengebiet, in der unmittelbaren Nähe einer deutlichen Bandenlinie, von der sie mit 0,020 mm Spaltbreite nicht getrennt werden konnte. Der Auswertung standen also dieselben Schwierigkeiten wie im Falle der Zinkbestimmung im Wege. Bei 0,010 mm Spaltbreite wird die Linie 3110,71 durch die erwähnte Bande schon nicht gestört, durch Erniedrigung der Untergrundschwärzung wird die Ungewissheit der Korrektur ebenfalls geringer. So konnte die Bestimmung mit höherer Genauigkeit erfolgen als durch eine Messung der Schwärzung der Linie 3102,30.

Die Graphitelektroden selbst enthalten häufig Vanadin, wodurch natürlich die zu korrigierende Untergrundschwärzung erhöht und die Genauigkeit erniedrigt wird. Es wurde deshalb darauf geachtet, dass nur vanadinfreie Graphitelektroden zur Verwendung kommen.

Die Daten über die Genauigkeit und Empfindlichkeit der Vanadinbestimmung sind in Tab. VI und VII zusammengestellt. Die durch unser Verfahren unter Anwendung einer durchbohrten Elektrode und die durch das

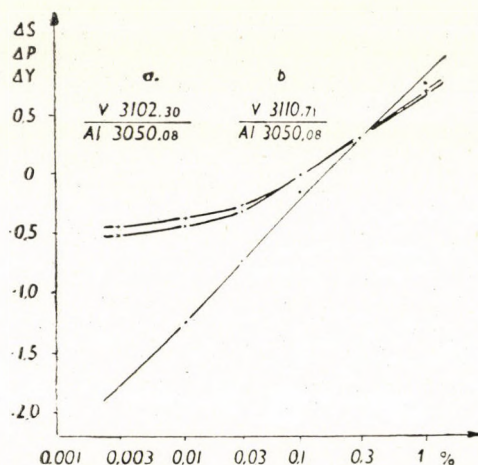


Abb. 7. Vanadinbestimmung in Aluminium mit dem Verfahren mit durchbohrten Elektroden: (+) die mit Werten ΔS , (\times) die mit ΔP , (\odot) die mit ΔY_{Korr} erhaltenen Eichkurven

Tabelle VI
Genauigkeit der Vanadinbestimmung

Lösungsnummer	Sollwert %	Mit durchbohrter Elektrode			Nach SCHEIBE-RIVAS		
		Gefunden Mittelwert %	Δ_k %	Δ_{k-v} %	Gefunden in Mittelwert %	Δ_k %	Δ_{k-v} %
1	0,0031	0,0025	$\pm 27,6$	$-18,8$	0,0058	$\pm 96,6$	$+ 88,2$
3	0,0308	0,0317	$\pm 6,6$	$+ 2,9$	0,0314	$\pm 7,3$	$+ 2,0$
5	0,308	0,308	$\pm 5,7$	$\pm 0,0$	0,306	$\pm 5,5$	$- 0,7$

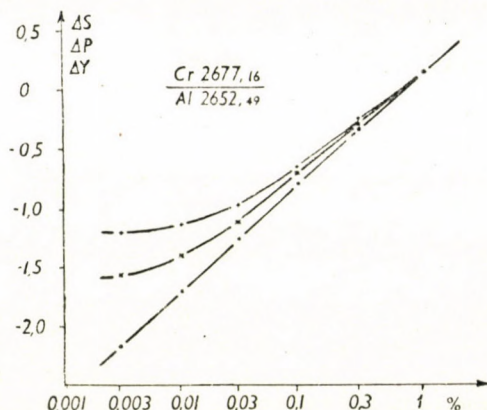
SCHEIBE—RIVASSche Verfahren erhaltenen Spektren zeigten im Falle einer 0,020 mm Spaltbreite dieselbe Genauigkeit und Empfindlichkeit. Durch Verminderung der Spaltbreite auf 0,010 mm und Benützung der Linie 3110,71 konnte die Empfindlichkeit etwas erhöht werden. (Betreffs der geringen Empfindlichkeit der Vanadinbestimmung ist übrigens in einer Mitteilung von TÖRÖK [20] zu lesen). Durch vorangehende Anreicherung konnte das Konzentrationsgebiet der Vanadinbestimmung bis 0,0003% vermindert werden.

Tabelle VII

Empfindlichkeit der Vanadinbestimmung

Linienpaar : a) V 3102,30 — Al 3050,08 b) V 3110,71 — Al 3050,08

Verfahren	Linienpaar	Spaltbreite mm	Konzentrations- gebiet %	c_m %	c_k %
Direkt	a)	0,020	0,008 — 1	0,008	0,002
Direkt	b)	0,010	0,003 — 1	0,003	0,001
Nach Anreicherung ...	b)	0,010	0,0003—0.05	0,0003	0,0001


 Abb. 8. Chrombestimmung in Aluminium mit dem Verfahren mit durchbohrten Elektroden (+) die mit Werten ΔS , (\times) die mit Werten ΔP , (\odot) die mit ΔY_{korr} . Werten gezeichneten Eichkurven.

Chrombestimmung

Die relativ am wenigsten gestörte, zur Analyse geeignete Linie des Chromfunktenspektrums ist die Linie 2677,16 II, die im wenig Untergrundschwärzung zeigenden Gebiet des Spektrums liegt, so dass schon durch eine einfache P-Transformation bis 0,03% Chromgehalt die Geradlinigkeit der Eichkurve erreicht werden kann (Abb. 8). Unser Verfahren lieferte bis 0,003% Chromgehalt mit Hilfe einer Untergrundstrahlungs-Korrektur eine gut brauchbare Eichkurve. Durch Verlängerung der Expositionsdauer kann gemäss den Vorstellungen KAISERS [22] eine weitere Verbesserung der Empfindlichkeit erhofft werden. Die durch das SCHEIBE—RIVASSCHE Verfahren erhaltene korrigierte Eichkurve konnte nur bis 0,01% Chromgehalt benützt werden. Daten betreffs Genauigkeit und Empfindlichkeit der Chrombestimmung sind in Tab. VIII und IX ersichtlich.

Tabelle VIII
Genauigkeit der Chrombestimmung

Lösungsnummer	Sollwert %	Mit durchbohrter Elektrode			Nach SCHEIBE-RIVAS		
		Gefunden in Mittelwert %	Δ_k	Δ_{k-v}	Gefunden in Mittelwert %	Δ_k	Δ_{k-v}
			%	%		%	%
1	0,0030	0,0032	$\pm 8,6$	$+ 5,6$	0,0053	$\pm 9,0$	$+ 75,0$
3	0,0303	0,0314	$\pm 6,0$	$+ 3,6$	0,0293	$\pm 8,6$	$- 3,3$
5	0,303	0,312	$\pm 5,4$	$+ 3,0$	0,281	$\pm 7,4$	$- 7,3$

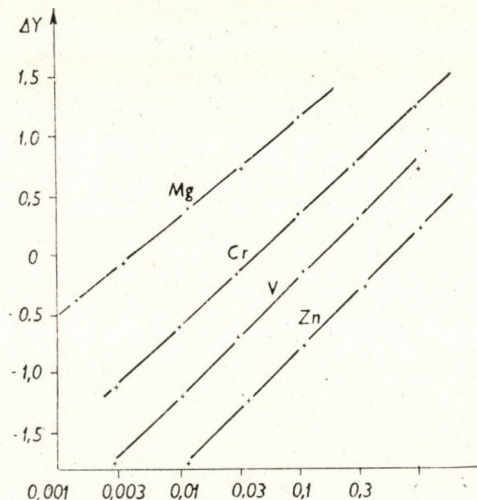


Abb. 9. Magnesium-, Zink-, Vanadin- und Chrombestimmung in Aluminium mit dem Verfahren mit durchbohrten Elektroden. Die mit den Werten $\Delta Y_{\text{kor.}}$ gezeichneten Eichkurven (die Chromkurve wurde mit den Werten $\Delta Y_{\text{kor.}} - 1$ gezeichnet)

Tabelle IX

Empfindlichkeit der Chrombestimmung

Linienpaar: Cr 2677,16 — Al 2652,49

Verfahren	Konzentrationsgebiet	c_m	c_k
	%	%	%
SCHEIBE—RIVAS	0,01 — 2	0,01	0,005
Durchbohrte Elektrode	0,003—2	0,003	0,0008

Abb. 9 zeigt zusammenfassend die allgemeinen Haupteichkurven der bearbeiteten Verfahren mit Angabe der Gültigkeitskonzentrationsgrenzen. Die im Falle von höherem Magnesiumgehalt (0,1—17,5%) gültigen Eichkurven sind in der Tabelle nicht enthalten.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe der von den Verfassern entwickelten Zerstäubungsmethode, die eine durchbohrte Elektrode anwendet, wurde ein spektralanalytisches Lösungsverfahren zur Bestimmung des Magnesium-, Zink-, Vanadin- und Chromgehaltes in Aluminium angegeben. Es wurde auch ein Literaturüberblick der Frage, weiterhin die Zusammensetzung der Standardlösungen gegeben. Die Aufnahme erfolgte mit gesteuerter Funkenanregung, wobei $C = 6000$ pF, $L = 0,8$ mH waren. Es wurde eine virtuelle Abbildung durch eine Linse benützt, weiterhin die günstigsten Umstände bei der Benützung eines Quarzspektrographen von mittlerer Dispersion ausgewählt. Die benützten Analysenlinienpaare waren: Mg 2795—Al 3050; Mg 2790—Al 3050; Zn 3345—Al 3050; V 3102—Al 3050; V 3110—Al 3050; Cr 2677—Al 2652. Auf Grund der mit Untergrundstrahlungs-Korrektion ermittelten Haupteichkurven wurden die Genauigkeit und Empfindlichkeit des Verfahrens bestimmt, weiterhin die Messbarkeits- und Nachweisbarkeitsgrenzen der einzelnen Elemente berechnet. Zum Vergleich wurden die Analysen auch mit dem SCHEIBE—RIVASSchen Verfahren durchgeführt. Das neue Verfahren erwies sich in den meisten Fällen als genauer, empfindlicher, schneller und einfacher. Mit dem Verfahren kann ein Magnesiumgehalt von 0,001—17,5%, ein Zinkgehalt von 0,008—2%, ein Vanadinegehalt von 0,003—1% und ein Chromgehalt von 0,003—2% mit ± 4 —5% durchschnittlichem Fehler bestimmt werden. Durch Anreicherung lässt sich die Empfindlichkeit weiter erhöhen. Im Falle von Vanadin konnte derart noch eine Menge von 0,0003% bestimmt werden.

LITERATUR

1. L. ERDEY, E. GEGUS, E. KOCSIS: Acta Chim. Hung. **7**, 343 (1955).
2. G. SCHEIBE, A. RIVAS: Angew. Chem. **49**, 443 (1936).
3. A. BEERWALD, W. BRAUER: Z. Metallkunde **33**, 44 (1941).
4. R. BAUER: Aluminium **22**, 9 (1940).
5. N. N. NALIMOW, K. I. IONOVA: Ж. анал. хим. (Z. Anal. Chemie) **9**, 76 (1954).
6. V. V. NEDLER, F. M. EFENDIEV: Зав. Лаб. (Fabriklabor.) **10**, 198 (1941).
7. M. PIERUCCI, L. BARBANTI-SILVA: Nuovo cimento, **17**, 213, 275, 280, (1940).
8. O. V. BLANK, N. S. SWENTTSKI: Докл. Акад. Наук СССР **44**, 63 (1944). (Ber. Akad. Wiss. SSSR)
9. C. W. KEY, G. C. HOGGAN: Anal. Chem. **26**, 1900 (1954).
10. V. W. MELOCHE, R. SHAPIRO: Anal. Chem. **26**, 347 (1954).
11. A. K. RUSANOW, E. V. GUSJATSKAJA: Ж. анал. хим. (Z. Anal. Chem.) **4**, 80 (1949).
12. F. M. EFENDIEV: Изв. Акад. Наук СССР, сер. физ. (Mitt. Akad. Wiss. SSSR. Serie Phys.) **11**, 313 (1947); **12**, 471 (1948).
13. T. F. BOROVIK-ROMANOWA, V. V. KOROLEW, J. I. KUTSENKO: Ж. анал. хим. (Z. Anal. Chem.) **9**, 265 (1954).
14. J. A. SERSTKOW: Зав. Лаб. (Fabriklabor.) **21**, 320 (1955).
15. J. MIKA, T. TÖRÖK: Kémiai emissziós színképelemzés (Tankönyvkiadó, Budapest), (1954) 254—58.
16. J. A. TSCHERNIHOW, B. M. DOBKINA: Зав. Лаб. (Fabriklabor.) **16**, 402 (1950).
17. L. ERDEY, K. M. VIGH, L. MÁZOR: Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 79 (1954).
18. G. R. HARRISON: MIT Wavelength Tables (New-York—London) 1939.
19. W. GERLACH, E. RIEDL: Die chemische Emissions-Spektralanalyse (Leipzig) 1949.
20. T. TÖRÖK: M. Kém. Folyóirat, **57**, 196 (1951).
21. M. HONERJÄGER-SOHN, H. KAISER: Spektrochim. Acta **2**, 396 (1944).
22. H. KAISER: Spektrochim. Acta **3**, 40 (1947).
23. Z. NAGY: Magyar Kém. Folyóirat **61**, 400 (1955).
24. T. TÖRÖK: Magyar Kém. Folyóirat **58**, 33 (1952).

SPECTROCHEMICAL DETERMINATION OF MAGNESIUM, ZINC, VANADIUM
AND CHROMIUM IN PURE ALUMINIUM, USING THE SPRAY METHOD
WITH A HOLLOW ELECTRODE

L. Erdey, E. Gegus and E. Kocsis

(Institute of General Chemistry, Technical University, Budapest)

Received November 21, 1955

S u m m a r y

A spectrochemical solution method has been evolved for the determination of magnesium, zinc, vanadium and chromium in aluminium samples, using the newly developed spraying technique, applying hollow electrodes. A survey of data of literature of this field and the correct composition of standard solutions are given. The spectrograms were prepared by condensed spark excitation, being $C=6000$ pF and $L=0,8$ mH. A virtual image obtained by a lens is used, and the optimal conditions selected for a quartz spectrograph of medium dispersion. The pairs of lines applied for the analysis are: Mg 2795—Al 3050; Mg 2790—Al 3050; Zn 3345—Al 3050; V 3102—Al 3050; V 3110—Al 3050; Cr 2677—Al 2652. The accuracy and sensitivity of the method is determined on the basis of principal working curves established with the use of a correction for underground radiation. Also the limits of mensurability and detectability is calculated for the elements examined. As a comparison, the analyses have been also carried out with the SCHEIBE—RIVAS method. The new method proposed by the authors proves to be in the majority of cases more accurate, and sensitive, quicker and simpler, affording to conduct determinations of contents of 0,001—17,5% with magnesium, 0,008—2,0% with zinc, 0,003—1,0% with vanadium and 0,003—2,0% with chromium, at a mean error of $\pm 4-5\%$. The sensitivity may be further increased by an adequate enrichment process. Thus vanadium content of 0,0003% may securely be determined.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИЯ, ЦИНКА, ВАНАДИЯ И ХРОМА
В АЛЮМИНИИ МЕТОДОМ РАСПЫЛИТЕЛЬНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА
С ПРОСВЕРЛЕННЫМ ЭЛЕКТРОДОМ

Л. Эрдеи, Э. Гегуш и Э. Кочиси

(Кафедра общей химии Политехнического университета, г. Будапешт)

Поступило 21 ноября 1955 г.

Р е з ю м е

С помощью внедренного нами приема распыления с просверленным электродом мы разработали метод определения содержания магния, цинка, ванадия и хрома в алюминии спектральным анализом в растворе. Приводим общий и литературный обзор данного вопроса, а также состав эталонных растворов. Применяем возбуждение конденсированной искрой: $C = 6000$ пф, $L = 0,8$ мГ. Изображение спектра — однолинзовое, виртуальное. Установлены оптимальные условия снятия спектрограмм для кварцевого спектрографа средней дисперсии. В процессе оценки мы пользовались следующими парами линий: Mg 2795 — Al 3050; Mg 2790 — Al 3050; Zn 3345 — Al 3050; V 3102 — Al 3050; V 3110 — Al 3050; Cr 2677 — Al 2652. На основании общих кривых оценки, построенных с учетом коррекции на основное излучение, мы установили точность и чувствительность отдельных анализов, высчитали предел определения и открытия отдельных элементов. Для сравнения мы определили также соответствующие данные анализов, проведенных методом Шейбе—Ривас. Из этих данных следует, что прием распыления с просверленным электродом в большинстве случаев является более точным и чувствительным, чем общеприменяющийся в настоящее время метод спектрального анализа растворов по Шейбе—Ривас. Кроме этого, вследствие простоты и быстроты дает по сравнению с последним экономии времени примерно в 30%. При помощи разработанного нами метода можно определить 0,001—25% Mg, 0,008—2% Zn, 0,003—1% V и 0,003—2% Cr, в среднем с $\pm 4-5\%$ -ной погрешностью. В сопряжении с приемом обогащения, чувствительность метода в значительной степени возрастает. Таким образом, например, предел возможности определения ванадия расширен нами до 0,0003%.

Prof. Dr. László ERDEY

Ernő GEGUS

Elemér KOCSIS

Budapest, XI. Gellért tér 4.

STRUKTURELLE PROBLEME VON KOTARNINDERIVATEN, I.

DIE REAKTION DES KOTARNINS MIT NATRIUMBISULFIT UND SCHWEFLIGER SÄURE

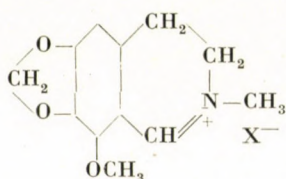
D. BEKE und M. MARTOS-BÁRCZAI

(Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

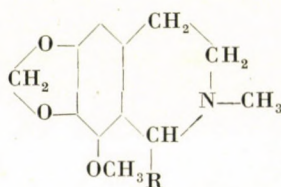
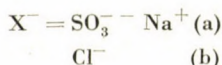
Eingegangen am 28. Dezember 1955

Das bei der oxydativen Spaltung des Narkotins entstehende Kotarnin wird infolge seiner blutstillenden Wirkung in Form von verschiedenen Salzen als Arzneimittel verwendet; als ein typischer Vertreter der Pseudobasen ist es eine auch von theoretischem Gesichtspunkte interessante und vielfach untersuchte Verbindung. Mit den strukturellen Problemen des Kotarnins und seiner verschiedenen Derivate beschäftigt sich eine grosse Anzahl von Arbeiten, die Frage wird aber in der Literatur als bislang noch nicht endgültig entschieden angesehen.

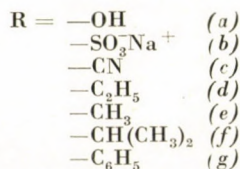
Das Kotarnin selbst ist in saurer Lösung in Form eines quartären Ammoniumions (I) vorhanden, in alkalischer Lösung jedoch entsteht die nicht ionisierte und in Wasser schwer lösliche Pseudobase, das Aminocarbinol (II a) :



I a—b



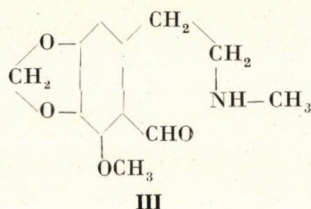
II a—g



In nicht-polaren Lösungsmitteln ist ebenfalls die Aminocarbinolform vorhanden; in wässriger Lösung oder in anderen polaren Lösungsmitteln besteht ein mobiles Gleichgewicht zwischen dem Aminocarbinol und dem quartären Ammoniumhydroxyd, das sich bei wachsender Verdünnung in Richtung zur Ammoniumbase, bei Zugabe von Hydroxylionen in Richtung zum Aminocarbinol verschiebt, wie es HANTZSCH und KALB [1] mit Leitfähigkeitsmessungen, DOBBIE, LAUDER

und TINKLER [2], sowie SKINNER [3] mit Hilfe der UV-Absorptionsspektren eindeutig erwiesen haben.

Einige chemische Umwandlungen des Kotarnins wurden auf Grund einer dritten Struktur, der offenen Aminoaldehydform (III) erklärt [4]:



Die Einwirkung von Acylierungsmitteln auf das Kotarnin führt nämlich zu von der Aminoaldehydform ableitbaren N-Acylderivaten, die Einwirkung von Alkylierungsmitteln hingegen zu quartären Ammoniumsalzen, was auf die Anwesenheit einer sekundären Aminogruppe schliessen liess; weiterhin bildet das Kotarnin mit verschiedenen nucleophylen Reagenzien (Amino-, sowie aktive Methylengruppen enthaltenden Verbindungen), mit denen Aldehyde unter Wasseraustritt reagieren, ebenfalls Kondensationsprodukte.

Obwohl der Nachweis dieser Form auf spektroskopischem Wege nicht gelang, könnte man sich dennoch vorstellen, dass die Aminocarinol- und die Aminoaldehydform miteinander in ein tautomeres Gleichgewicht eingehen (Ring-Ketten-Tautomerie), in dem zwar die Aminocarinolform vorherrscht, infolge der Einwirkung verschiedener Reagenzien sich aber das Gleichgewicht in Richtung der Aminoaldehydform verschiebt. Es ist allerdings auch denkbar, dass das Kotarnin nur in der Ringform existiert (auf Grund der spektroskopischen Untersuchungen ist dies auch wahrscheinlicher), und dass gewisse Reagenzien auch mit dieser Form unter Bildung von Derivaten, die von der Aminoaldehydform ableitbar sind, reagieren können [5].

Ebenso lassen sich auch die verschiedenen Derivate des Kotarnins in der cyclischen und der offenen Form aufschreiben; einige von ihnen leitet man auch heute noch von der Aminoaldehydform ab, bei anderen werden beide Möglichkeiten angegeben, ohne zugunsten der einen oder der anderen Form Stellung zu nehmen, bzw. nimmt man ein mobiles Gleichgewicht zwischen den beiden an.

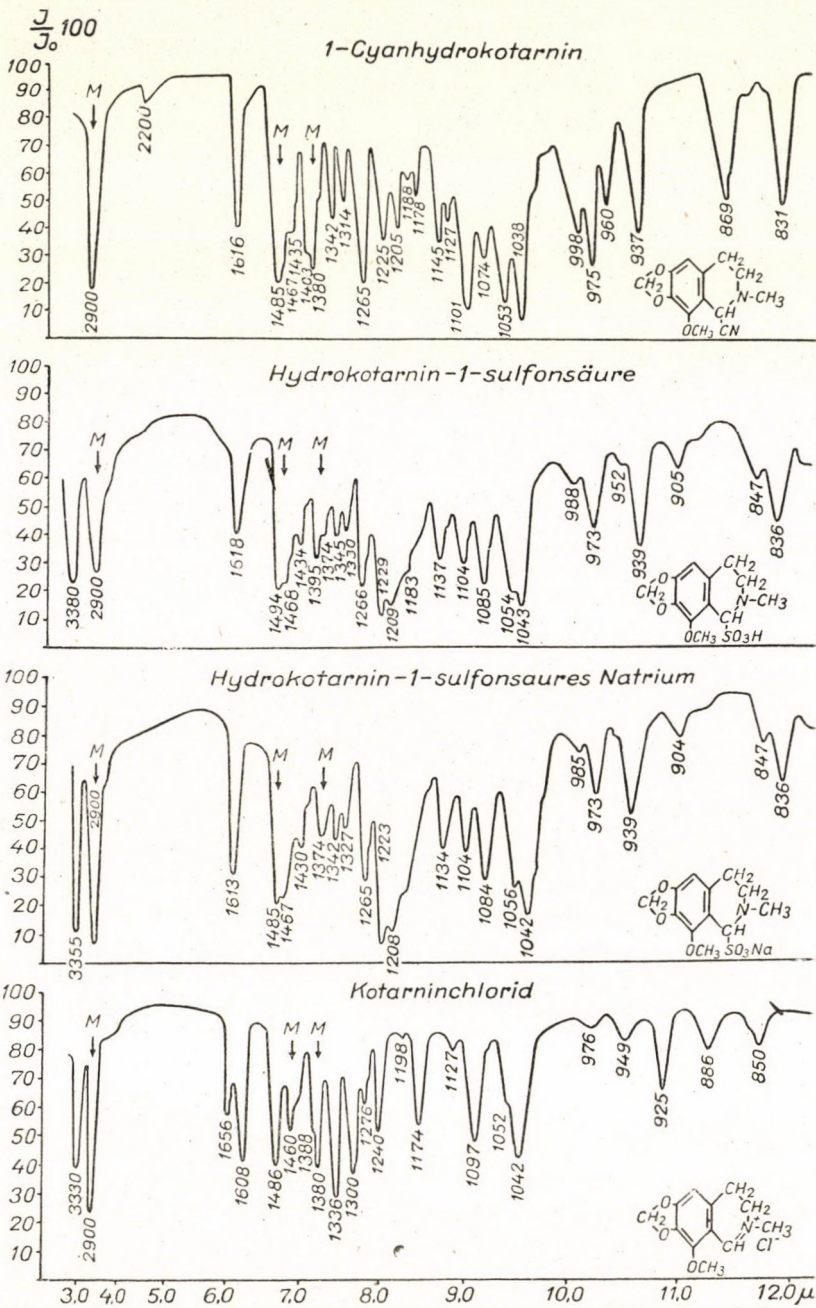
Im Rahmen unserer Untersuchungen wurden von uns solche Reaktionen des Kotarnins und verschiedener Kotarninderivate studiert, bei denen man entweder aus dem Eintreten der Reaktion, oder aus der Struktur des Reaktionsproduktes auf die Existenz der Aminoaldehydform schliessen könnte. So untersuchten wir u. a. im Zusammenhang mit unseren, auf die Reinigung des Rohkotarnins erzielten Versuchen das Verhalten des Kotarnins gegenüber Natriumbisulfit und schwefliger Säure, worüber in der Literatur gar keine Angaben zu finden waren.

Wie wir auf der Konferenz für organische Chemie in Debrecen im September 1953 schon berichtet haben [6], hatten wir gefunden, dass sich das Kotarnin in der wässrigen Lösung der äquivalenten Menge Natriumbisulfits mit orangengelber Farbe auflöst, sodann aber nach einigen Tagen oder auch nach Zugabe von überschüssigem, festem Natriumbisulfit von der Lösung hellgelbe, nadelförmige Kristalle ausfallen, die sich in Wasser nur nach längerem Schütteln oder Rühren wieder auflösen. Den Analysendaten gemäss ist die neue Verbindung unter Austritt von einem Mol Wasser aus dem Kotarnin und dem Natriumbisulfit entstanden, es ist also nicht ein aus der Aminoaldehydform ableitbares Additionsprodukt, sondern ein *Kondensationsprodukt*. Da das Kotarnin in saurer Lösung in der quartären Ammoniumform reagiert, darf man wohl annehmen, dass durch Einwirkung des sauer reagierenden Natriumbisulfits zuerst das in Wasser gut lösliche quartäre Ammoniumsalz (**I a**) entsteht. Die langsame Kristallisation, sowie die langsame Auflösung der entstandenen Kristalle in Wasser liess auf einen, der gegenseitigen Isomerisierung der quartären Ammoniumform und der Aminocarbinolform des Kotarnins, sowie der sich zwischen dem Kotarnincyanid und dem 1-Cyanhydrokotarnin abspielenden isomeren Umwandlung analogen Vorgang schliessen; für die ausgefallenen Kristalle nahmen wir daher die Struktur des hydrokotarnin-1-sulfonsauren Natriums (**II b**) an. Die angenommene isomere Umwandlung versuchten wir mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen nachzuweisen; nach Vermischen einer Lösung von Kotarninchlorid mit einer äquivalenten Natriumsulfitlösung zeigte jedoch die Leitfähigkeit des Gemisches bei konstanter Temperatur keine zeitliche Änderung. Daraus konnten wir den Schluss ziehen, dass in der Lösung das Gleichgewicht ganz auf die Seite des quartären Ammoniumsalzes verschoben ist.

Durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine wässrige Suspension von Kotarnin konnten wir nach vorübergehender Auflösung eine in Wasser ebenfalls schwer lösliche, kristalline Verbindung, wahrscheinlich die dem obigen Natriumsalz entsprechende freie Hydrokotarnin-1-sulfonsäure darstellen.

Unsere Annahmen wurden durch die im Forschungsinstitut für Kunststoffe- und Pflanzenschutzmittel, bzw. für pharmazeutische Chemie, Moskau ausgeführten IR- bzw. UV-spektroskopischen Untersuchungen im vollen Maasse bestätigt. Die in Vaselineölösung aufgenommenen IR-Spektren der mit Natriumbisulfit bzw. Schwefeldioxyd erhaltenen kristallinen Verbindungen erwiesen sich als weitgehend identisch mit dem Spektrum des 1-Cyanhydrokotarnins (**IIc**) und wichen von dem des Kotarninchlorids (**Ib**) stark ab; unsere Verbindungen sind also in kristallinem Zustande in der Tat in Stellung 1 substituierte Hydrokotarninderivate.

In verdünnter wässriger Lösung (1,5 mg/100 ml) ist das UV-Spektrum aller vier Verbindungen des gleichen Typs und mit der von SKINNER [3] angegebenen Kurve D identisch, was darauf hinweist, dass in einer so starken Verdünnung alle Verbindungen in Form quartärer Dihydroisochinoliniumsalze



vorhanden sind. Der langsame Übergang unserer Verbindungen aus dem kristallinen in den gelösten Zustand und umgekehrt ist somit in der Tat mit der oben angenommenen isomeren Umwandlung verbunden; ihre Bildung andererseits ist mit der cyclischen Kotarninstruktur gut vereinbar und macht eine Annahme der Aminoaldehydform überflüssig.

Sowohl die Hydrokotarnin-1-sulfonsäure, als auch ihr Natriumsalz lassen sich mittels verdünnter Alkalien in Kotarnin und Alkalisulfid zerlegen. Die Umwandlung des bei der Oxydation des Narkotins gewonnenen Rohkotarnins in diese vorzüglich kristallisierenden und leicht zu reinigenden Verbindungen, sodann seine Rückgewinnung aus diesen auf Einwirkung von Lauge bietet ein gutes Verfahren zur Reinigung des Rohkotarnins [7, 8], weil die Reinigung nach den in der Literatur beschriebenen Methoden [9, 10] entweder mit grossen Kotarninverlusten verbunden, oder aber für die Ausführung im industriellen Massstabe ungeeignet ist. Beide Verbindungen sind längere Zeit haltbar, da sie gegen Oxydation weniger empfindlich sind als das freie Kotarnin, das aus ihnen zu jeder Zeit leicht zurückzugewinnen ist.

Sowohl die freie Sulfonsäure, als auch ihr Natriumsalz können durch Einwirkung von Grignard-Verbindungen in fast theoretischer Ausbeute zu 1-Alkyl- bzw. 1-Arylhydrokotarnin-derivaten umgesetzt werden.

FREUND und REITZ [11, 12] haben Verbindungen dieses Typs aus Kotarnin, Kotarninchlorid oder 1-Cyanhydrokotarnin mit Hilfe Grignardscher Verbindungen dargestellt. Mit dem Kotarnin geht jedoch die Reaktion nur mit einer schlechten Ausbeute vor sich, da das Kotarnin sich in Äther sehr wenig löst und sein grösster Teil unverändert zurückbleibt oder eine andersartige Umwandlung erleidet. Mit dem Kotarninchlorid oder dem 1-Cyanhydrokotarnin lassen sich zwar bessere Ausbeuten erzielen, die Darstellung der Ausgangsverbindungen erfordert aber einen besonderen Vorgang; überdies reagiert das 1-Cyanhydrokotarnin mit Grignardschen Verbindungen unter Entwicklung von Blausäure, so dass das Arbeiten mit ihm ziemlich unangenehm ist. — Die 1-Alkyl- und 1-Arylhydrokotarnine können als Zwischenprodukte für die Darstellung pharmakologisch wirksamer Isochinolinderivate dienen.

Beschreibung der Versuche

Hydrokotarnin-1-sulfonsaures Natrium (IIb).

Zu einer Lösung von 11 g Natriumbisulfid in 20 ml Wasser wurden bei 25° unter intensivem Rühren 2,37 g Kotarnin hinzugefügt. Der grösste Teil des Kotarnins löste sich unter Bildung einer orangefarbenen Lösung vorübergehend auf, doch auch der ungelöste Teil wandelte sich in seiner ganzen Masse in eine Substanz um, die eine augensichtlich ganz andere Kristallform besass. Beim Erhitzen des Kristallbreies zum Sieden gingen die Kristalle in Lösung, um beim Abkühlen wieder in wunderschönen strahlenförmigen Büscheln auszufallen.

Nach dem Absaugen, Auswaschen mit wenig eiskaltem, destilliertem Wasser und Trocknen an der Luft erhielt man 2,9 g (96%) blassgelbe, nadelförmige Kristalle.

$C_{12}H_{14}O_6NSNa$ (323,18) Ber.: N 4,33; S 9,92. Gef.: N 4,42; S 10,07.

Messung der Leitfähigkeit

Die Messungen wurden mit Hilfe eines mit einer Wheatstoneschen Brücke kombinierten 5-dekadischen automatischen Kompensators ausgeführt. Die Kapazität des verwendeten Leitfähigkeits-Gefäßes, *C* betrug 0,36.

Der Widerstand einer 0,01 molaren Kotarninchlorid-Lösung, vermischt mit dem gleichen Volum einer 0,01 molaren Natriumsulfid-Lösung bei 0°, anfangs 498 Ohm, schwankte nur innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen während einer Messperiode von 24 Stunden (Maximum: 507 Ohm).

Hydrokotarnin-1-sulfonsäure

Man leitete in die Suspension von 2,37 g Kotarnin in 10 ml Wasser unter Rühren in einem starken Strom Schwefeldioxyd hinein. Vorübergehend löste sich das Kotarnin auf, beim weiteren Einleiten des Gases begannen jedoch blassgelbe Kristalle auszufallen. Am nächsten Tage wurden diese abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Das erhaltene Produkt enthielt 1 Mol Kristallwasser, das in der Trockenpistole bei Temperaturen um 50° leicht abgegeben wird. Ausbeute: 2,65 g (83%). — Eine bessere Ausbeute (88%) liess sich dadurch erzielen, dass man das Kotarnin in der wässrigen Lösung der äquivalenten Menge Natriumbisulfits auflöste und das Schwefeldioxyd in die so gewonnene Lösung einleitete.

$C_{12}H_{15}O_6NS \cdot H_2O$ (319,24) Ber.: C 45,15; H 5,32; S 10,03; H_2O 5,63. Gef.: C 45,13; H 5,31; S 10,16; H_2O 5,72.

Reinigung des Rohkotarnins

In der Lösung von 12 g $NaHSO_3$ in 200 ml Wasser wurden 23,7 g (durch Oxydation von Narkotin mit Salpetersäure gewonnenes) Rohkotarnin in der Kälte aufgelöst. Unter intensivem Rühren gab man nun 118 g festes $NaHSO_3$ hinzu, worauf das hydrokotarnin-1-sulfonsaure Natrium auskristallisierte. Die Kristalle wurden am folgenden Tage abgesaugt und unter Rühren und gelindem Erwärmen (bis 30°) in 480 ml Wasser gelöst. Zu der abgekühlten Lösung wurde bei einer Temperatur von 0—2° eine Lösung von 16 g reinem NaOH in 50 ml Wasser unter Rühren und Reiben der Gefässwand hinzugegeben. Den ausgefallenen pulverförmigen Niederschlag liess man 2 Stunden lang im Eisschrank stehen, saugte ihn dann ab, wusch mit wenig eiskaltem, destilliertem Wasser gründlich aus und trocknete an der Luft oder im Vakuumtrockenschrank. Ausbeute: 21,5 g (91% des eingesetzten Rohkotarnins) hellgelbliche, bei 132° unter Zersetzung schmelzende Kotarninbase. — Durch Anwendung dieses Verfahrens auf das durch Oxydation von 12 kg Narkotin gewonnene Rohkotarnin erhielt man das Reinkotarnin in einer Ausbeute von 92%, berechnet auf das Narkotin.

Darstellung von in Stellung 1 substituierten Hydrokotarninderivaten

a) Zu einer Grignardschen Lösung, bereitet aus 10,8 g Äthylbromid und 2,5 g Magnesium in 80 ml absolutem Äther, wurden unter Rühren 3,01 g fein gepulverte Hydrokotarnin-1-sulfonsäure in kleinen Portionen hinzugegeben, sodann das Reaktionsgemisch eine Stunde lang in gelindem Sieden gehalten. Nach Abkühlen und Zersetzen mit einer Ammonchlorid-Lösung wurde die wässrige Phase mehrmals mit Äther extrahiert, die vereinigten ätherischen Lösungen über wasserfreies Calciumchlorid getrocknet und eingedampft. Das zurückgebliebene gelbe Öl erstarrte in kurzer Zeit kristallinisch. Durch Umkristallisieren aus wässrigem Alkohol wurden 2,35 g (94,5% der Theorie) bei 59° schmelzendes 1-Äthylhydrokotarnin (II d) erhalten, das mit dem nach der Vorschrift von FREUND und REITZ [12] dargestellten Produkt keine Schmelzpunktsdepression zeigte.

Durch Reaktion der Hydrokotarnin-1-sulfonsäure mit der ätherischen Lösung von Methyl- bzw. Isopropylmagnesiumjodid unter den gleichen Bedingungen erhielt man das 1-Methylhydrokotarnin (II e) in 91%iger, das 1-Isopropylhydrokotarnin (II f) in 87%iger Ausbeute. Da diese Verbindungen bei Zimmertemperatur flüssig sind, wurden sie in Form ihrer gut kristallisierenden jodwasserstoffsäuren Salze mit den von FREUND und REITZ [12] beschriebenen Produkten identifiziert.

b) Durch Reaktion der Grignardschen Lösung aus 10,4 g Brombenzol und 2,5 g Magnesium in 80 ml absolutem Äther mit 3,23 g hydrokotarnin-1-sulfonsaurem Natrium, sodann Aufarbeiten des Reaktionsgemisches auf die unter a) angegebene Weise, wurden 2,9 g (97,5% der Theorie) bei 97° C schmelzendes 1-Phenylhydrokotarnin (II g) erhalten, das mit dem nach der Vorschrift von FREUND und REITZ [12] dargestellten Produkt keine Schmelzpunktsdepression gab.

Wir sprechen Prof. G. ZEMPLÉN für sein Interesse für unsere Arbeit, Frl. I. BATA für die Ausführung der Mikroanalysen, den Kandidaten der chemischen Wissenschaften JU. N. SCHEINKER und L. I. OBOLENSKAJA für die Aufnahme und Auswertung der IR- und UV-Spektren, Frau S. KRAKOVICZER für die wertvolle technische Hilfe bei der Durchführung der Versuche, der Ungarischen Akademie der Wissenschaften für die moralische und materielle, dem Forschungsinstitut der pharmazeutischen Industrie für die materielle Unterstützung dieser Arbeit in Form eines Forschungsauftrages und schliesslich der chemischen Fabrik »Alkaloida« für die Bereitstellung der für die Versuche notwendigen Rohprodukte im Rahmen eines mit unserem Institut gebundenen sozialistischen Vertrages unseren aufrichtigen Dank aus.

ZUSAMMENFASSUNG

Verfasser haben aus Kotarnin durch Einwirkung von Natriumbisulfit bzw. schweflige Säure das vorzüglich kristallisierende, bisher unbekannte hydrokotarnin-1-sulfonsaure Natrium und die entsprechende freie Sulfonsäure hergestellt. Die Struktur der neuen Verbindungen wurde auf IR-spektroskopischem Wege erwiesen. In verdünnter wässriger Lösung sind beide Substanzen — auf Grund ihrer UV-Spektren — in Form von quaternären Dihydroisochinoliniumsalzen vorhanden. Auf Einwirkung von verdünnten Alkalien werden sie unter Bildung von Kotarnin und Alkalisulfit zersetzt und sind deshalb zur Reinigung des Rohkotarnins besonders geeignet. Auf Einwirkung von Grignard-Verbindungen liefern sie mit vorzüglicher Ausbeute in Stellung 1 substituierte Hydrokotarninderivate.

LITERATUR

1. A. HANTZSCH und M. KALB : Ber. **32**, 3109 (1899).
2. J. J. DOBBIE, A. LAUDER und CH. K. TINKLER : J. Chem. Soc. **83**, 598 (1903) ; **85**, 121 (1904).
3. B. SKINNER : J. Chem. Soc. **1950**, 823.
4. W. ROSER : Ann. **249**, 156 (1888) ; **254**, 334 (1889).
5. R. C. ELDERFIELD : Heterocyclic Compounds **IV**, 456 (New York) 1952.
6. D. BEKE, K. HARSÁNYI, FR. I. MARTOS, G. PONGOR und Cs. SZÁNTAY : Mitteilungen der Forschungsinstitute der chemischen Industrie **IV**, 28 (1954).
7. G. ZEMPLÉN, D. BEKE und FR. I. MARTOS : Autorenschein No. 345 (1952).
8. G. ZEMPLÉN, und D. BEKE : Autorenschein No. 413 (1953).
9. G. H. BECKETT und C. R. A. WRIGHT : J. Chem. Soc. **28**, 575 (1875).
10. J. SCHWYZER : Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte S. 370 (Berlin) 1931 ; vgl. : *Berkegeim* : Chemie u. Technologie synthetischer Arzneimittel S. 377. (Moskau) 1935.
11. M. FREUND : Ber. **36**, 4257 (1903).
12. M. FREUND und H. H. REITZ : Ber. **39**, 2219 (1906).

STRUCTURAL PROBLEMS OF COTARNINE DERIVATIVES, I

Reaction of cotarnine with sodium bisulphite and sulphurous acid

D. Beke and M. Martos-Bárczai

(Institute of Organic Chemistry, Technical University, Budapest)

Received December 28, 1955

Summary

On treating cotarnine with sodium bisulphite and sulphurous acid, respectively the readily crystallising sodium hydrocotarnine-1-sulphonate, a compound unknown so far, and the corresponding free acid have been obtained. The structure of the new compounds has been confirmed by infra-red spectroscopy. According to the ultraviolet spectra, in a dilute aqueous solution both compounds are present as quaternary dihydro-isochinolinium salts. They decompose under the action of dilute alkalis into cotarnine and alkali sulphite, whereby they provide a suitable means for refining crude cotarnine. By treating the compounds with Grignard-compounds, they may be converted in a fair yield into 1-substituted hydrocotarnine derivatives.

ПРОБЛЕМЫ СТРОЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ КОТАРНИНА. I.
Реакция котарнина с бисульфитом натрия и сернистой
кислотой

Д. Беке и М. Мартош-Барцаи

Кафедра органической химии Политехнического университета, г. Будапешт)

Поступило 28 декабря 1955 г.

Резюме

Из котарнина при действии NaHSO_3 или сернистой кислоты удалось получить отлично кристаллизирующийся, до сих пор неизвестный гидрокотарнин-сульфокислый натрий и соответствующую свободную кислоту. Строение этих новых соединений подтверждено помощью инфракрасной спектроскопии. В разбавленном водном растворе — согласно ультрафиолетовому спектру — оба соединения присутствуют в виде четвертичной дигидроизохинолиниевой соли. При действии разбавленных щелочей эти соединения разлагаются на котарнин и алкалисульфит, поэтому являются очень удобными для очистки сырого котарнина. При действии магнийорганических соединений с хорошим выходом превращаются в производные гидрокотарнина, замещенные в положении 1.

Dénes BEKE

Marietta MARTOS-BÁRCZAI

} Budapest, XI., Gellért tér 4.

STRUKTURELLE PROBLEME VON KOTARNINDERIVATEN, II.

DIE STRUKTUR DER KONDENSATIONSPRODUKTE DES KOTARNINS MIT STICKSTOFFVERBINDUNGEN

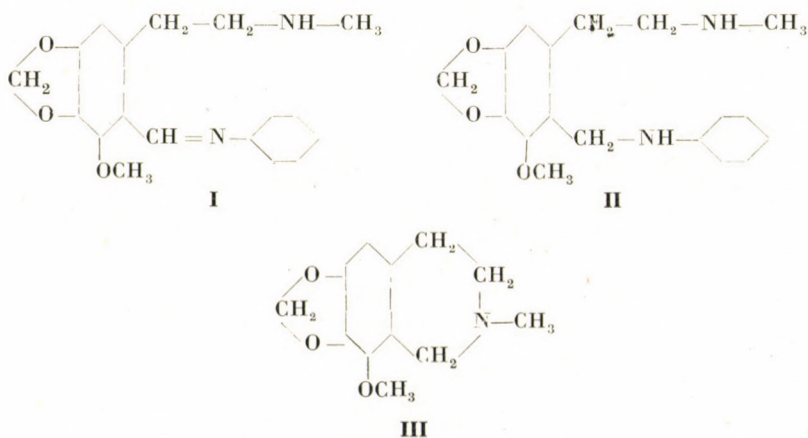
D. BEKE und K. HARSÁNYI

(Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 28. Dezember 1955

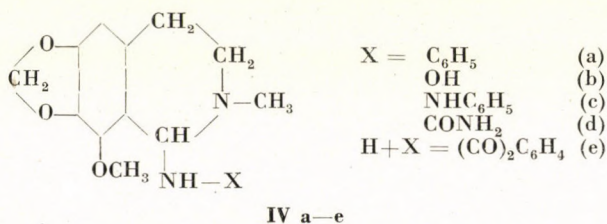
Das Kotarnin liefert mit vielen Stickstoffverbindungen, die mit Aldehyden unter Wasseraustritt reagieren, ebenfalls Kondensationsprodukte: mit aromatischen Aminen »Anile« [1, 2], mit Hydroxylamin ein »Oxim« [3], mit Säureamiden »Anhydrokotarnin-Verbindungen« [2, 4], mit Phenylhydrazin das zum ersten Male von uns dargestellte Phenylhydrazinderivat. Diese Reaktionen werden allgemein als Beweis für die Existenz der Aminoaldehydform des Kotarnins und die entstandenen Reaktionsprodukte als Derivate des 2-[β -N-Methylaminoäthyl]-benzaldehyds angesehen, obwohl DOBBIE, LAUDER und TINKLER [5] das UV-Spektrum des »Kotarninoxims« in Äther und Chloroform mit dem des Hydrokotarnins und des 1-Cyanhydrokotarnins als identisch gefunden haben. GENSLER [6] erwähnt die Möglichkeit der Ring-Ketten-Tautomerie, nimmt aber in der Frage der Struktur keine Stellung.

Im Rahmen unserer Untersuchungen haben wir das »Kotarninanil« der katalytischen Hydrierung unterworfen; die Verbindung nahm 1 Mol Wasserstoff mit grosser Geschwindigkeit auf, aber statt des auf Grund der offenkettigen Form (I) zu erwartenden substituierten Phenylbenzylamins (II) erhielten wir in fast theoretischer Ausbeute Hydrokotarnin (III) und Anilin. Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen erlitten auch das »Kotarninoxim«,



das Phenylhydrazinderivat, der »Anhydrokotarninharnstoff« und schliesslich das 1-Phthalimidohydrokotarnin [4], das zweifellos eine Ringstruktur besitzt, eine hydrogenolytische Spaltung und lieferten neben Hydrokotarnin Ammoniak, Phenylhydrazin, Harnstoff bzw. Phthalimid. Die oben erwähnten Kotarninderivate zersetzten sich auch bei der Einwirkung von Natriumbisulfit sehr leicht, in diesem Falle entsteht aber statt des Hydrokotarnins in guter Ausbeute das hydrokotarnin-1-sulfonsaure Natrium [7].

Die Hydrogenolyse, sowie die Zersetzung bei der Einwirkung von Natriumbisulfit lässt sich am einfachsten auf Grund der cyclischen Struktur (IV a–e)



erklären. Diese haben wir übrigens auch auf UV-spektroskopischem Wege erwiesen; das UV-Spektrum der benzolischen Lösung dieser Verbindungen zeigt kein für eine mit einem aromatischen Ringe konjugierte Doppelbindung charakteristisches Absorptions-Maximum. Für das »Oxim« wird die Ringstruktur auch dadurch bewiesen, dass dieses neben dem in der Literatur beschriebenen Monohydrochlorid [3] auch ein Dihydrochlorid bildet, und dass seine Hydrierung – ähnlich der des »Anils« – sehr schnell verläuft; das N-Benzoylkotarninoxim [2], das zweifellos eine offenkettige Verbindung und somit ein wahres Oxim darstellt, konnte unter den gleichen Bedingungen nicht hydriert werden.

Diese Kondensationsprodukte des Kotarnins stellen somit in Stellung 1 substituierte Hydrokotarninderivate dar. Demgemäss ist auch ihre Benennung in 1-Anilinohydrokotarnin, β -[1-Hydrokotarnyl]-hydroxylamin, α -(1-Hydrokotarnyl)- β -phenylhydrazin bzw. 1-Ureidohydrokotarnin abzuändern. Die Labilität der Verbindungen erscheint auf Grund ihrer gem. Diaminstruktur als selbstverständlich; ihre Bildung steht mit der Ringstruktur des Kotarnins in gutem Einklang und macht die Annahme der Aminoaldehydform nicht notwendig.

Beschreibung der Versuche

1-Anilinohydrokotarnin (»Kotarninilanil«, IV a)

23,7 g (0,1 Mol) Kotarnin wurden im Porzellanmörser mit 9,3 g (0,1 mol) Anilin und 30 ml Wasser verrieben; nach einigen Minuten langem Reiben entstand eine pastenförmige Substanz, die beim Stehenlassen allmählich erstarrte. Nach 4 Stunden wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Ausbeute: 29,7 g (95%), bei 114–116° schmelzendes Rohprodukt; durch Umkristallisieren aus Leichtbenzin konnte daraus ein bei 124° schmelzender, hell creme-farbener Stoff gewonnen werden.

9,36 g (0,03 Mol) 1-Anilinohydrokotarnin wurden, gelöst in 70 ml Äthylacetat, in Gegenwart von 0,7 g ungefähr 10%iger Palladium-Tierkohle der katalytischen Hydrierung unterworfen. Die Wasserstoffaufnahme ging ausserordentlich rasch von statten; 90% der berechneten Menge Wasserstoffs wurden innerhalb von 15 Minuten aufgenommen. Nach Abfiltrieren vom Katalysator und Abdestillieren des Lösungsmittels blieben 9,8 g eines gelbbraunen Öles zurück, das bei 2,5 mm Druck destilliert, in zwei Fraktionen zerlegt werden konnte. Die bei 47—51° destillierende Fraktion (2,05 g) erwies sich auf Grund ihres Siedepunktes (183°), des Schmelzpunktes ihres Acetylderivates (113°) und ihres mit Phenylsenföl gebildeten Thioharnstoffderivates (152—153°) als Anilin. Die bei einem Druck von 2,5 mm bei 154—156° siedende Fraktion (5,35 g) erstarrte beim Abkühlen; ihr Schmelzpunkt (51—52°), der ihres Pikrates (175—177°), sowie die Analysendaten ihres salzsauren Salzes erwiesen ihre Identität mit dem Hydrokotarnin.

$C_{12}H_{15}O_3N \cdot HCl$ (257,47) Ber.: C 55,92; H 6,26; N 5,43. Gef.: C 55,89; H 6,06; N 5,62. 1,56 g (0,005 Mol) 1-Anilinohydrokotarnin wurden in der Lösung von 0,52 g (0,005 Mol) $NaHSO_3$ in 10 ml Wasser gelöst; man konnte dabei die Abscheidung eines nach Anilin riechenden Öles bemerken. Nach Zugabe von weiteren 0,52 g $NaHSO_3$ zu der Lösung wurde zum Sieden erhitzt und mit Tierkohle behandelt. Nach Zugabe von 5 g $NaHSO_3$ zu der auf 50° abgekühlten Lösung zeigte sich bald eine Trübung, und plötzlich begann sich eine kristalline Substanz in ergiebiger Menge abzuschcheiden. Am anderen Tage wurde abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen und getrocknet: 1,47 g (91%) hydrokotarnin-1-sulfonsaures Natrium gewonnen.

β -[1-Hydrokotarnyl]-hydroxylamin (»Kotarninoxim«, IV b)

Zu einer Lösung von 16,8 g (0,26 Mol) $NaHCO_3$ in 40 ml Wasser wurden 10,5 g (0,15 Mol) salzsaures Hydroxylamin hinzugegeben; nach Beendigung der CO_2 -Entwicklung wurde die filtrierte Lösung mit 50 ml Alkohol vermischt und nach Zugabe von 23,7 g (0,10 Mol) Kotarnin eine halbe Stunde lang im Wasserbade zum Sieden erhitzt. In kurzer Zeit begann die Ausscheidung von gelben, kompakten, körnigen Kristallen, die nach Abkühlen mit Eis abgesaugt wurden. Ausbeute: 19,2 g (76,5%), bei 157° schmelzendes β -[1-Hydrokotarnyl]-hydroxylamin.

5,04 g (0,02 Mol) dieses Stoffes gelöst in 150 ml Tetrahydrofuran wurden in Gegenwart von 0,5 g etwa 10%iger Palladium-Tierkohle katalytisch hydriert; in anderthalb Stunden betrug die Wasserstoffaufnahme 0,039 Mol. Von der stark ammoniakalisch riechenden Lösung wurde nach Abfiltrieren des Katalysators das Lösungsmittel abdestilliert; der Rückstand stellte ein hellrotes, zähflüssiges Öl dar (5,48 g); bei einem Druck von 0,5 mm destillierten davon bei 127—131° 4,3 g über und erstarrten beim Stehenlassen in fast ihrer ganzen Masse. Auf Grund des Schmelzpunktes des salzsauren Salzes, sowie des Pikrates erwies sich dieser Stoff als Hydrokotarnin. Ausbeute: 97%.

Zu der Suspension von 1,27 g (0,005 Mol) β -[1-Hydrokotarnyl]-hydroxylamin in 12 ml Wasser wurden unter dauerndem Schütteln 0,52 g (0,005 Mol) $NaHSO_3$ hinzugegeben, worauf eine völlig klare Lösung entstand. Nach Zugabe und Auflösung weiterer 3,5 g $NaHSO_3$ wurde die Lösung von den Verunreinigungen rasch abfiltriert. Aus dem Filtrat schieden sich beim Stehen 1,57 g (97%) hydrokotarnin-1-sulfonsaures Natrium ab.

β -[1-Hydrokotarnyl]-hydroxylamin-dihydrochlorid

2,52 g (0,01 Mol) β -[1-Hydrokotarnyl]-hydroxylamin wurden in 10 ml absolutem Alkohol mit 5 g 30%igem abs. alkoholischem Chlorwasserstoff bis zur vollständigen Auflösung erwärmt. Nach Abfiltrieren von den Verunreinigungen wurde die Hälfte des Lösungsmittels abdestilliert. Beim Abkühlen schieden sich 2,04 g (77,5%) eines bei 96—100° schmelzenden, aus nadelförmigen Kristallen bestehenden Stoffes aus, der aus einem Gemisch von Äthanol und Äthylacetat oder aus Butanol gut umkristallisierbar war.

$C_{12}H_{16}O_4N_2 \cdot 2HCl$ (325,07). Ber.: N 8,62; Cl 21,82. Gef.: N 8,57; Cl 21,65.

α -(1-Hydrokotarnyl)- β -phenylhydrazin (IV c)

Es wurden in 45 ml Wasser unter gelindem Erwärmen 4,5 g (0,031 Mol) saures Phenylhydrazin und 4,8 g (0,035 Mol) kristallinisches Natriumacetat gelöst. Nach dem Abkühlen wurden 7,11 g (0,030 Mol) Kotarnin zur Lösung gegeben; dieses löste sich in wenigen Augenblicken auf. Darauf wurde bis zur alkalischen Reaktion gegenüber Phenolphthalein 10%ige Natronlauge hinzugegropft. Es schied sich eine klebrige, pastenförmige Substanz ab, die beim Verreiben

mit Äther erstarrte. Das Rohprodukt betrug 9,34 g (95%), das am besten sofort weiterverarbeitet werden soll, denn es zersetzt sich beim Stehen. Aus Leichtbenzin (Sdp.: 40—100°) umkristallisiert schmolz es bei 80—82°.

$C_{18}H_{21}O_3N_3$ (327,19). Ber.: N 12,84. Gef.: N 13,12.

5,9 g (0,018 Mol) frisch dargestelltes, rohes α -(1-Hydrokotarnyl)- β -phenylhydrazin, gelöst in 45 ml Äthylacetat wurden in der Gegenwart von Palladium-Tierkohle katalytisch hydriert; die Wasserstoffaufnahme war in 2 Stunden beendet, sie betrug 0,0172 Mol. Das nach Abfiltrieren vom Katalysator und Abdestillieren des Lösungsmittels zurückgebliebene Produkt (5,28 g) wurde der Vakuumdestillation unterworfen; bei einem Druck von 2,1 mm destillierte bis 120° ein Vorlauf von 1,3 g, der, in wässrig-essigsaurer Lösung mit Benzaldehyd behandelt, 1,60 g eines Produktes lieferte, das aus Äthanol umkristallisiert, bei 154—155° schmolz und mit Benzaldehydphenylhydrazon keine Schmelzpunktniedrigung zeigte. Das hernach bei einem Druck von 2,1 mm bei 147—150° destillierende farblose Öl, das 2,48 g betrug, wurde in Form seines salzsauren Salzes und Pikrates als Hydrokotarnin identifiziert.

1-Ureido-hydrokotarnin (»Anhydrokotarninharnstoff«, IV d)

2,79 g (0,01 Mol) nach der Vorschrift von DEY und KANTAM dargestelltes 1-Ureido-hydrokotarnin wurden in 30 ml Butylalkohol in Gegenwart von 0,2 g Pd-Tierkohle katalytisch hydriert. Beim Fortschreiten der Wasserstoffaufnahme ging die sich anfangs im suspendierten Zustand befindende Substanz allmählich in Lösung. Die Hydrierung war in 2 Stunden beendet; die Menge des aufgenommenen Wasserstoffes betrug 0,096 Mol. Der nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum zurückgebliebene Stoff (2,21 g) wurde mit 10 ml Wasser und hernach zweimal mit je 10 ml Äther extrahiert. Aus der ätherischen Lösung wurden nach Trocknen und Zugabe abs. alkoholischer Salzsäure 2,09 g salzsaures Hydrokotarnin erhalten. Nach Einengen der wässrigen Lösung und Zugabe der Lösung von 1 g Oxalsäure in 10 ml Wasser schied sich bei 177° schmelzende Kristalle ab, die mit oxalsaurem Harnstoff keine Schmelzpunktsdepression zeigten.

1,40 g (0,005 Mol) 1-Ureidohydrokotarnin wurden in 22 ml Wasser suspendiert und nach Zugabe von 8 g $NaHSO_3$ unter Erwärmen auf 40—50° aufgelöst; aus der von den Verunreinigungen abfiltrierten Lösung kristallisierten beim Abkühlen 1,58 g hydrokotarnin-1-sulfonsaures Natrium aus.

1-Phthalimidohydrokotarnin (IV e)

Zu einer auf 40° erwärmten Lösung von 1,50 g (0,01 Mol) Phthalimid in 30 ml Äthanol wurden 2,37 g (0,01 Mol) Kotarnin hinzugegeben. Es bildete sich eine klare Lösung, aus der sich nach einiger Zeit Kristalle in ausgiebiger Menge abschieden. Ausbeute: 1,77 g (48,5%), bei 127° schmelzendes 1-Phthalimidohydrokotarnin.

1,83 g (0,005 Mol) 1-Phthalimidohydrokotarnin wurden in 30 ml Tetrahydrofuran in Gegenwart von Pd-Tierkohle katalytisch hydriert. Die Hydrierung war innerhalb von 20 Minuten beendet; die Menge des aufgenommenen Wasserstoffes betrug 0,005 Mol. Der nach dem Abfiltrieren vom Katalysator und dem Abdampfen des Lösungsmittels zurückgebliebene Rückstand (1,77 g) wurde in 10 ml Äthanol gelöst; beim Abkühlen mit Eis schied sich 0,523 g eines bei 231—233° schmelzenden kristallinen Stoffes ab, der mit Phthalimid keine Schmelzpunkts-erniedrigung ergab. Aus dem Filtrat fielen nach Zugabe von abs. alkoholischer Salzsäure 0,99 g salzsaures Hydrokotarnin aus.

Wir sprechen Prof. G. ZEMPLÉN für sein reges Interesse für unsere Arbeit, Fr. I. BATTÁ für die Ausführung der Mikroanalysen, G. VARSÁNYI, für die Aufnahme und Auswertung der UV-Spektren, G. VADÁSZ für seine wertvolle Hilfe bei der Durchführung der Versuche, der Ungarischen Akademie der Wissenschaften und dem Forschungsinstitut der pharmazeutischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit, sowie der chemischen Fabrik »Alkaloida« für die Bereitstellung der für unsere Versuche notwendigen Ausgangsstoffe im Rahmen eines mit unserem Institut abgeschlossenen sozialistischen Vertrages unseren aufrichtigen Dank aus.

ZUSAMMENFASSUNG

Verfasser haben festgestellt, dass die Kondensationsprodukte des Kotarnins mit verschiedenen Stickstoffverbindungen, die allgemein als Derivate des 2-[β -N-Methylamino-äthyl]-benzaldehyds aufgefasst werden, bei der katalytischen Hydrierung unter Bildung von

Hydrokotarnin und der entsprechenden Stickstoffverbindung eine Hydrogenolyse erleiden. Auch bei der Einwirkung von NaHSO_3 werden sie unter Bildung von hydrokotarnin-1-sulfonsaurem Natrium sehr leicht zersetzt. Diese Reaktionen können am einfachsten auf Grund der cyclischen Struktur der Verbindungen erklärt werden, die übrigens auch durch ihre UV-Spektren bewiesen wird. Die Entstehung der Verbindungen ist mit der Ringstruktur des Kotarnins gut vereinbar und macht die Annahme der Aminoaldehydform überflüssig.

LITERATUR

1. M. FREUND und F. BECKER: Ber. **36**, 1527 (1903).
2. B. B. DEY und P. L. KANTAM: J. Indian chem. Soc. **12**, 421 (1935).
3. W. ROSER: Ann. **254**, 337 (1889).
4. E. HOPE und R. ROBINSON: J. Chem. Soc. **99**, 2114 (1911).
5. J. J. DOBBIE, A. LAUDER und CH. K. TINKLER: J. chem. Soc. **83**, 598 (1903).
6. W. J. GENSLER in R. C. ELDERFIELD: Heterocyclic Compounds **IV** 462 (1952).
7. D. BEKE und M. MARTOS-BÁRCZAI: Magyar Kémiai Folyóirat **62**, 159 (1956); Acta Chim. Hung. **11**, 295 (1957).

STRUCTURAL PROBLEMS OF COTARNINE DERIVATIVES. II.

The structure of condensation products of cotarnine formed with nitrogen compounds

(Institute of Organic Chemistry, Technical University, Budapest)

Received December 28, 1955

D. Beke and K. Harsányi

Summary

In the course of the present experiments it has been stated, that the condensation products of cotarnine with various nitrogen compounds, considered, in general, as the derivatives of 2-(β -N-methylaminoethyl)-benzaldehyde —, suffer a hydrogenolysis when subjected to catalytic hydrogenation. This process yields hydrocotarnine and the corresponding nitrogen compound. The compounds examined readily decompose also under the action of sodium bisulphite into sodium hydrocotarnine-1-sulphonate and the corresponding nitrogen compound. The simplest way to explain these reactions is to presume the compounds to exhibit a ring structure confirmed also by ultraviolet spectroscopy. The formation of the compounds examined is in fair agreement with the ring structure of cotarnine, and makes it unnecessary to presume the presence of an aminoaldehyde form.

ПРОБЛЕМЫ СТРОЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ КОТАРНИНА. II.

Строение продуктов конденсации котарнина с соединениями, содержащими азот

Д. Беке и К. Харшани

(Кафедра органической химии Политехнического университета, г. Будапешт)

Поступило 28 декабря 1955 г.

Резюме

Установлено, что продукты конденсации котарнина с различными азотсодержащими соединениями, которые рассматриваются как производные 2-(β -N-метиламино-этил)-бензальдегида, при каталитической гидрогенизации подвергаются гидрогенолизу с образованием гидрокотарнина и соответствующего азотсодержащего соединения. Они также очень легко разлагаются под действием NaHSO_3 с образованием гидрокотарнин-1-сульфонокислого натрия. Эти реакции могут быть объяснены исходя из циклической структуры соединений, на которую также указывают их ультрафиолетовые спектры. Образование соединений хорошо согласуется с циклическим строением котарнина и не вызывает необходимости предполагать аминокальдегидную форму.

Dénes BEKE

Kálmán HARSÁNYI

Budapest, XI., Gellért tér 4.

STRUKTURELLE PROBLEME VON KOTARNINDERIVATEN, III.

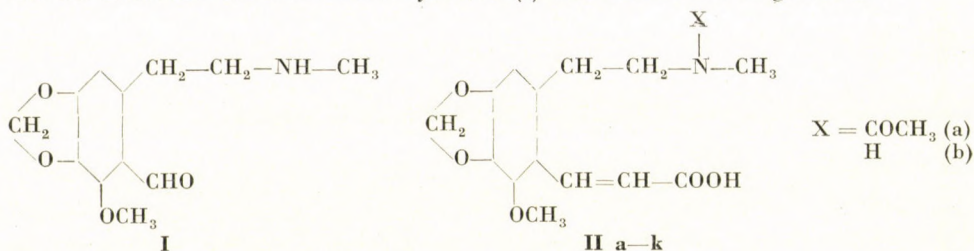
DIE STRUKTUR DER »HYDROKOTARNINESSIGSÄURE«

D. BEKE, K. HARSÁNYI und J. KÖRÖSI

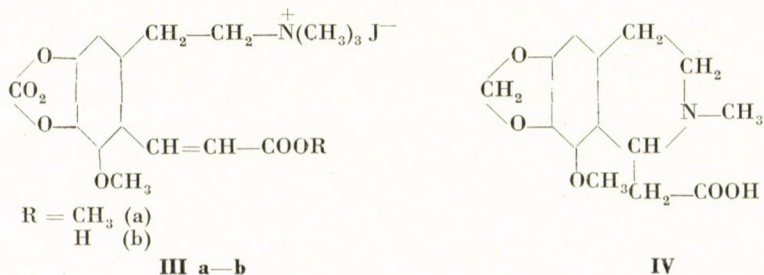
(Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 28. Dezember 1955

Das Kotarnin reagiert mit Essigsäureanhydrid unter Bildung von 6-Methoxy-4,5-methyldioxy-2- $[\beta$ -(N-acetylmethylamino)-äthyl]-zimtsäure, »Acetylhydrokotarninessigsäure« (II a) [1, 2]. Diese Reaktion wird als Beweis für die Existenz der Aminoaldehydform (I) des Kotarnins angesehen.



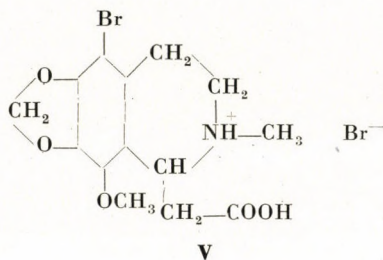
Durch Kochen der »Acetylhydrokotarninessigsäure« mit verdünnter Salzsäure konnte man in schlechter Ausbeute zu dem salzsauren Salz der »Hydrokotarninessigsäure« gelangen [1], aus dem AHLERS [3] mit Silberoxyd das Silbersalz und aus diesem mit Schwefelwasserstoff die freie »Hydrokotarninessigsäure« darstellte. In der Reaktion des Methylesters der »Hydrokotarninessigsäure« mit Methyljodid entsteht nach AHLERS neben dem jodwasserstoffsauren Salz des Esters [6-Methoxy-4,5-methyldioxy-2-(β -dimethylamino-äthyl)-zimtsäuremethyl ester]-jodmethylat (III). Auf Grund dieser Befunde wird die »Hydrokotarninessigsäure« in der Literatur als 6-Methoxy-4,5-methyldioxy-2-(β -methylaminoäthyl)-zimtsäure (II b) angesehen, und die tautomere Ringformel (IV) ausser acht gelassen.



Nach den Ergebnissen unserer Versuche kann die »Hydrokotarninessigsäure« aus dem Acetylderivat in sehr guter Ausbeute und viel einfacher gewonnen werden, wenn man die Desacetylierung statt mit Salzsäure mit einer Lauge geeigneter Konzentration ausführt. MASSLENNIKOWA und LASUREWSKI haben diese Verbindung auch direkt aus Kotarnin durch eine DOEBNER-Reaktion dargestellt [4]; sie geben zwar die Versuchsbedingungen und die Ausbeute nicht an, aber aus unseren eigenen Versuchen geht hervor, dass das Kotarnin in Pyridinlösung mit Malonsäure zur Reaktion gebracht, in ausgezeichneter Ausbeute »Hydrokotarninessigsäure« liefert.

Zwecks Aufklärung ihrer Struktur, haben wir zuerst versucht, die »Hydrokotarninessigsäure« der Reduktion zu unterwerfen; die Reduktion, die im Falle der acetylierten Säure glatt verläuft [3], konnte jedoch hier weder durch eine katalytische Hydrierung, noch mit einem 3%igen Natriumamalgam zustande gebracht werden.

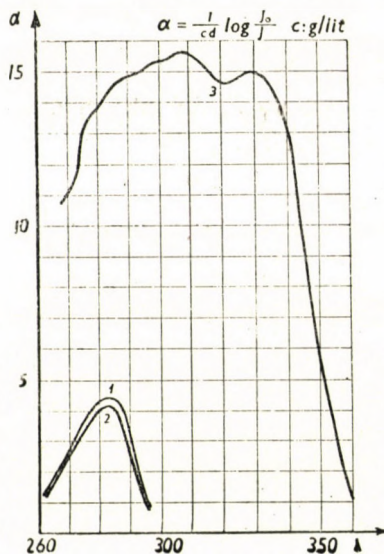
Obwohl die Verbindung keinen Wasserstoff aufnimmt, reagiert sie mit Brom sehr leicht; der Bromgehalt des Reaktionsproduktes (bestimmt durch Kalischmelze oder nach der Methode von CARIUS) entsprach der Aufnahme von zwei Bromatomen; das eine Bromatom ist aber in ionischem Zustande zugegen und kann in wässriger Lösung mit Silbernitrat direkt titriert werden. Während also das offenkettige N-Acetylderivat mit Brom ein Additionsprodukt liefert [3], spielt sich im Falle der »Hydrokotarninessigsäure« eine Substitution ab, die auch beim Hydrokotarnin selbst sehr leicht in Stellung 5 verläuft; der entstehende Bromwasserstoff reagiert mit der Aminogruppe der Verbindung unter Salzbildung.



Um die Verbindung zu identifizieren, stellten wir aus 5-Bromkotarnin mit der Doebnerschen Synthese die in Stellung 5 bromierte »Hydrokotarninessigsäure« dar; ihr bromwasserstoffsäures Salz (V) erwies sich in jeder Hinsicht als mit dem durch Bromierung der »Hydrokotarninessigsäure« dargestellten Produkt identisch. Das Verhalten der »Hydrokotarninessigsäure« gegenüber der Hydrierung und Bromierung kann nur auf Grund der Ringstruktur (IV) erklärt werden; diese wurde auch durch die im Institut für physikalische Chemie der Technischen Universität ausgeführten UV-spektroskopischen Untersuchungen bewiesen. Während das Spektrum des Acetylderivates bei einer

Wellenlänge von $330 \text{ m}\mu$ das charakteristische Absorptionsmaximum der Styrolderivate enthält, zeigen die »Hydrokotarninessigsäure« und ihr salzsaures Salz eine grössenordnungsmässig geringere Absorption und bei der erwähnten Wellenlänge gar kein Absorptionsmaximum.

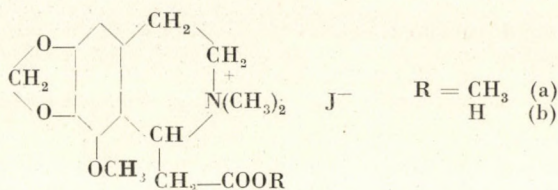
Die »Hydrokotarninessigsäure« stellt somit nicht die 6-Methoxy-4,5-methylenedioxy-2-(β -methylaminoäthyl)-zimtsäure, sondern das 2-Methyl-8-methoxy-6,7-methylenedioxy-1-carboxymethyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin, kurz : die 1-Hydrokotarnylelessigsäure dar.



1. Hydrokotarninessigsäure-hydrochlorid
2. Hydrokotarninessigsäure
3. N-Acetylhydrokotarninessigsäure

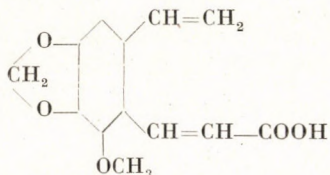
Durch Erhitzen der Verbindung mit Essigsäureanhydrid konnten wir zu der offenkettigen N-Acetylverbindung gelangen, die Entstehung offenkettiger N-Acyllderivate kann also auch beim Kotarnin nicht als Beweis für die Anwesenheit einer sekundären Aminogruppe angesehen werden.

Aus dem Methyl ester der 1-Hydrokotarnylelessigsäure stellten wir durch Einwirkung von Methyljodid das von AHLERS beschriebene, bei 119° schmelzende Jodmethylat dar. Die nähere Untersuchung dieser Verbindung zeigte, dass ihre Eigenschaften mit der von AHLERS angegebenen Formel (IIIa) nicht zu vereinbaren sind; beim Kochen mit Lauge spaltet sich kein Trimethylamin ab, und die Analysendaten lassen auf die Struktur eines durch Aufnahme von einem Mol Methyljodid entstandenen, cyclischen Jodmethylats (VIa) schliessen. Es ist uns auch gelungen das der von AHLERS angegebenen Formel entsprechende, durch Aufnahme von 2 Mol Methyljodid entstehende offenkettige [6-Methoxy-



VI a-b

4,5-methylenedioxy-2-(β -dimethylaminoäthyl)-zimtsäuremethylester]-jodmethylat sowohl aus dem ringförmigen Jodmethylat, als auch aus dem 1-Hydrokotarnylelessigsäuremethylester selbst durch Einwirkung von überschüssigem Methyljodid und Lauge darzustellen. Diese Verbindung schmilzt bei 199–200°; beim Kochen mit Lauge spaltet sich aus ihr Trimethylamin ab, und die aus der alkalischen Lösung beim Ansäuern ausfallende stickstofffreie Säure gibt mit der von RODIONOW und TSCHENZOWA [5] beschriebenen 2-Vinyl-4,5-methylenedioxy-6-methoxy-zimtsäure (VII) keine Schmelzpunkterniedrigung.



VII

Die Konstitution des aus 1-Hydrokotarnylelessigsäure durch Aufnahme von einem Mol Methyljodid entstehenden cyclischen (VIb) bzw. des in Gegenwart von Lauge auf Einwirkung von Methyljodid in Überschuss entstehenden offenkettigen Jodmethylats (IIIb) wird durch ihr Verhalten beim Kochen mit Lauge und ihre Analysendaten erwiesen.

Auf Einwirkung von Methyljodid entsteht also in der ersten Reaktionsstufe das cyclische Jodmethylat; das offenkettige quartäre Ammoniumsalz bildet sich infolge einer sich sekundär abspielenden Ringspaltung.

Die Darstellung der 1-Hydrokotarnylelessigsäure mit der Doebnerschen Synthese lässt sich mit der Ringstruktur des Kotarnins gut vereinbaren. Doch selbst die Bildung der »Acetylhydrokotarninessigsäure« und die des offenkettigen Jodmethylats zwingt nicht zur Annahme der Aminoaldehydform des Kotarnins, da ja sowohl beim Acetylieren, als auch beim Methylieren der Ring aufgespaltet wird.

Beschreibung der Versuche

6-Methoxy-4,5-methylenedioxy-2-(β -methylaminoäthyl)-zimtsäure, 1-Hydrokotarnylelessigsäure, »Hydrokotarninessigsäure« (IV)

a) 3,21 g = 0,01 Mol »Acetylhydrokotarninessigsäure« wurden mit 25 ml 10%iger Natronlauge (0,067 Mol) anderthalb Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Aus der weinroten Lösung schied sich beim Abkühlen das Natriumsalz der 1-Hydrokotarnylelessigsäure in

weissen, seidenglänzenden, nadelförmigen Kristallen ab. Nach einstündigem Stehen in einem Eis-Kochsalz Kältegemisch wurde abgesaugt und mit wenig Alkohol ausgewaschen. Ausbeute: 2,66 g (88,5%). Schmp. nach Umkristallisation aus Methanol: 224°, unter Zersetzung.

b) In einem mit einem Rückflusskühler versehenen Rundkolben wurden 23,73 g = 0,1 Mol Kotarnin mit 20,80 g = 0,2 Mol Malonsäure und 90 ml Pyridin eine Stunde lang auf 105—110° erwärmt; in kurzer Zeit setzte die Entwicklung von Kohlendioxyd ein und hörte nach 40—50 Minuten auf. Nun wurde die Temperatur des Ölbades über den Siedepunkt des Pyridins erhöht, und das Reaktionsgemisch eine Stunde lang im Sieden gehalten, sodann das Pyridin im Vakuum abdestilliert. Der rotbraune Rückstand wurde in 200 ml 15%iger Natronlauge unter Erwärmen gelöst; beim Abkühlen kristallisierte das Natriumsalz aus. Nach Auswaschen mit wenig Alkohol betrug die Ausbeute 26,18 g (87%).

Nach Zugabe der berechneten Menge 10%iger Salzsäure zu der Lösung des Natriumsalzes in der zweifachen Menge heissen Wassers schied sich die freie 1-Hydrokotarnylelessigsäure ab. Sie kristallisiert aus Wasser in Form von kleinen weissen, oder farblosen rhombischen Kristallen. Schmp.: 116°. Die Kristalle enthalten 2 Mol Kristallwasser; die wasserfreie 1-Hydrokotarnylelessigsäure schmilzt bei 203—204° unter Zersetzung.

$C_{14}H_{17}O_5N \cdot 2H_2O$ (315,31). Ber.: C 53,33; H 6,72; H_2O 1,15. Gef.: C 53,42; H 6,53; H_2O 1,16.

Versuche zur Reduktion der 1-Hydrokotarnylelessigsäure

Zu einer Lösung von 13,5 g 1-Hydrokotarnylelessigsaurem Natrium in 135 ml Wasser wurden unter intensivem Rühren innerhalb einer Stunde 296 g 3%iges Natriumamalgam (4,3facher Überschuss) zugegeben; gleichzeitig wurden zur Abstumpfung der alkalischen Reaktion 25 ml konzentrierte Salzsäure dem Reaktionsgemisch zugefügt. Es wurde weitere zwei Stunden hindurch gerührt, sodann die schwach alkalisch reagierende Lösung von Quecksilber dekantiert und nach Filtration mit Salzsäure angesäuert (pH 3). Die ausgeschiedenen watteartigen Kristalle wurden abgesaugt und getrocknet. Ausbeute: 12 g; Schmp. nach wiederholter Umkristallisation aus Wasser: 205—206° unter Zersetzung. Auf Grund der Analysendaten, des Mischschmelzpunktes und der Untersuchung des nach Zugabe der äquivalenten Menge Lauge gebildeten Produktes wurde sichergestellt, dass wir das salzsaure Salz der 1-Hydrokotarnylelessigsäure, das mit einem Mol Wasser kristallisiert, zurückgewonnen haben.

$C_{14}H_{17}O_5N \cdot HCl \cdot H_2O$ (333,76). Ber.: C 50,38; H 6,04; H 4,20; Cl 10,62; H_2O 5,39. Gef.: C 50,44; H 6,06; H 4,33; Cl (Volhard) 10,42; H_2O 5,56.

Die katalytische Hydrierung der 1-Hydrokotarnylelessigsäure, sowie ihres Natriumsalzes und Methylesters wurde ebenfalls versucht. Es erfolgte weder in Äthylacetat-, Methylalkohol-, oder Eisessig-Lösung, noch in wässriger Lösung in Gegenwart von Pd-Tierkohle, Raney-Nickel oder Platinschwamm bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck eine Wasserstoffaufnahme.

[5-Brom-1-hydrokotarnyl]-essigsäure-hydrobromid (V)

a) 3,16 g (0,01 Mol) bei 116° schmelzende (2 Mol Kristallwasser enthaltende) 1-Hydrokotarnylelessigsäure wurden bei 50° in 20 ml Eisessig aufgelöst; nach Abkühlen der Lösung wurden 1,85 g (0,60 ml, 0,012 Mol) Brom, gelöst in 2 ml Eisessig, hinzugegotropft; die Farbe des Broms verschwand sofort. Beim Eindampfen des Reaktionsgemisches im Vakuum schied sich ein gelblichweisses, glänzendes Kristallpulver ab, das mit 2×10 ml eisgekühltem Alkohol zerrieben, abgesaugt wurde. Ausbeute: 4 g (91% der Theorie), bei 210—211° unter Zersetzung schmelzender Substanz, deren Schmelzpunkt sich beim Umkristallisieren aus wässrigem Alkohol auf 220—222° erhöhte.

$C_{14}H_{16}O_5NBr \cdot HBr$ (439,27). Ber.: Br 36,40; HBr 18,20. Gef.: Br 36,62 (Carius); Br 36,73 (Kalischmelze); HBr 18,42.

b) Ein Gemisch von 3,17 g (0,01 Mol) 5-Bromkotarnin, 2 g (0,02 Mol) Malonsäure und 9 ml Pyridin wurde eine Stunde lang auf 100—105°, dann eine weitere Stunde auf 120—125° erwärmt; es machte sich eine starke CO_2 -Entwicklung bemerkbar. Das Pyridin wurde unter vermindertem Drucke abgejagt, und das zurückgebliebene rötliche Öl in 20 ml 15%iger Natronlauge unter Erwärmen gelöst. Beim Abkühlen schieden sich 2,9 g (76,5%) kristallines Natriumsalz ab.

2,8 g Natriumsalz wurden in 6 ml Wasser unter Erwärmen gelöst, und zu der noch warmen Lösung wurde das Gemisch von 0,6 ml konzentrierter Salzsäure und 2 ml Wasser hinzugegeben. Beim Abkühlen schieden sich 2,1 g 5-Brom-1-hydrokotarnylelessigsäure ab, die aus warmem Wasser umkristallisiert bei 200—201° unter Zersetzung schmolz und mit der aus

dem unter a) beschriebenen bromwasserstoffsäuren Salz freigesetzten Säure keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte.

$C_{14}H_{16}O_5NBr$ (358,05). Ber.: Br 22,31. Gef.: Br 22,13.

Durch Umwandlung in das bromwasserstoffsäure Salz erhielten wir eine mit dem unter a) beschriebenen bromwasserstoffsäuren Salz in jeder Hinsicht identische Substanz.

I-Hydrokotarnylessigsäuremethylester

1,58 g (0,005 Mol) kristallwasserhaltige I-Hydrokotarnylessigsäure wurden mit 10 ml salzsäurehaltigem absolutem Methanol auf dem Wasserbade 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt, die filtrierte Lösung auf 6 ml eingengt, und das auskristallisierte salzsaure Salz des Methylesters abgesaugt. Ausbeute: 1,34 g (90%). Schmp. nach Umkristallisieren aus Methanol: 220°, unter Zersetzung.

3,30 g (0,01 Mol) salzsaures Salz wurden in einem Scheidetrichter in 10 ml Wasser suspendiert und 4 ml 10%ige Natronlauge hinzugegeben. Das sich abscheidende helle Öl wurde mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und über wasserfreies Natriumsulfat getrocknet, sodann der Äther abgedampft. Ausbeute: 2,15 g (73,5%), grosse farblose tafelförmige Kristalle; Schmp. nach wiederholtem Umkristallisieren aus Methanol: 78—79°. (AHLERS gab einen Schmp. von 63° an).

I-Hydrokotarnylessigsäuremethylester-jodmethylat (VI a)

3,30 g (0,01 Mol) salzsaurer I-Hydrokotarnylessigsäuremethylester wurden in 20 ml Wasser gelöst, und der Ester durch Hinzugabe von 0,4 g (0,01 Mol) NaOH, gelöst in 4 ml Wasser, freigesetzt. Zum Reaktionsgemisch wurden 11,36 g (5 ml, 0,08 Mol) CH_3J hinzugegeben, hernach am Rückflusskühler eine halbe Stunde lang zum gelinden Sieden erhitzt. Schon während der ersten Minuten begannen sich feine weisse Nadeln abzuscheiden. Nach Abdestillieren des Methyljodidüberschusses wurde die zurückgebliebene Kristallmasse abgekühlt, dann abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausbeute: 3,65 g (80%). Schmp. nach Umkristallisieren aus Wasser oder Alkohol: 119°, nach Entfernung des 1,5 Mol betragenden Kristallwassers: 127—129°.

$C_{16}H_{22}O_5NJ \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ (462,29). Ber.: C 41,57; H 5,45; H_2O 0,58. Gef.: C 41,54; H 5,37; H_2O 0,61.

[6-Methoxy-4,5-methylenedioxy-2-(β -dimethylaminoäthyl)-zimtsäure-methylester]-jodmethylat (III a)

a) 3,30 g (0,01 Mol) I-Hydrokotarnylessigsäuremethylester-hydrochlorid wurden mit 10 ml Wasser, 5,68 g (2,5 ml, 0,04 Mol) Methyljodid und 0,88 g (0,022 Mol) NaOH, gelöst in 4 ml Wasser 1½ Stunden lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit 10%iger Salzsäure angesäuert (pH = 3—4); es schied sich ein öliges Produkt ab, das sehr schnell zu kleinen, körnigen Kristallen erstarrte. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit wenig kaltem Wasser betrug die Ausbeute 3,06 g (68%). Aus einem Gemisch von Äthylacetat und Methanol (2:1) umkristallisiert schmolz das Produkt bei 199—200° unter Zersetzung. Beim Erwärmen mit Natronlauge machte sich eine Trimethylamin-Entwicklung bemerkbar.

b) 0,30 g (0,0007 Mol) I-Hydrokotarnylessigsäuremethylester-jodmethylat wurden mit 1 ml Wasser, 1,14 g (0,50 ml, 0,008 Mol) Methyljodid und 0,3 ml 10%iger Natronlauge (0,0075 Mol) erwärmt, und die farblose Lösung hernach mit 10%iger Salzsäure angesäuert (pH 3); es schied sich ein helles Öl ab, das beim Abkühlen und Reiben sehr schnell erstarrte. Ausbeute: 0,27 g (87%), Schmp. nach Umkristallisation (s. unter a)): 198—200°, unter Zersetzung.

$C_{17}H_{24}O_5NJ$ (449,29). Ber.: C 45,44; H 5,38. Gef.: C 45,45; H 5,32.

I-Hydrokotarnylessigsäure-jodmethylat (VI b)

1 g (0,00355 Mol) kristallwasserhaltige I-Hydrokotarnylessigsäure wurden unter Erwärmen in 1,5 ml Wasser gelöst, nach dem Abkühlen 4,56 g (2,0 ml, 0,032 Mol) Methyljodid hinzugegeben, sodann 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Abjagen des Methyljodidüberschusses schieden sich aus der gelblichen Lösung im Eisschrank in einigen Tagen weisse,

lose Kristalle aus. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Äthylacetat betrug die Ausbeute 0,60 g (40%). Schmp. nach Umkristallisation aus einem Gemisch von Äthylacetat und Methanol (1 : 1) 175—177°, unter Zersetzung. Beim Erwärmen mit Natronlauge spaltet sich kein Trimethylamin ab.

$C_{15}H_{20}O_5NJ$ (421,24). Ber.: J 30,17. Gef.: J 30,41.

6-Methoxy-4,5-methylendioxy-2-(β -dimethylamino-äthyl)-zimtsäure-jodmethylat (III b)

1,58 g (0,005 Mol) kristallwasserhaltige 1-Hydrokotarnylessigsäure wurden mit einer Lösung von 0,40 g (0,01 Mol) NaOH in 3 ml Wasser und 4,56 g (2,0 ml, 0,032 Mol) Methyljodid 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abjagen des Methyljodidüberschusses wurde die Lösung mit 10%iger Salzsäure angesäuert (pH 4) und die beim Abkühlen und Anreiben des ausgeschiedenen gelblichen Öles erhaltene Kristallmasse abgesaugt, sodann mit wenig Wasser gewaschen. Ausbeute: 1,90 g (87%). Schmp. nach Umkristallisation aus 80%igem Methanol: 235° unter Zersetzung.

$C_{16}H_{22}O_5NJ$ (435,26). Ber.: C 44,15; H 5,09. Gef.: C 44,16; H 5,10.

Beim Erwärmen der Substanz mit Natronlauge, machte sich der Geruch von Trimethylamin bemerkbar; beim Ansäuern der alkalischen Lösung schied sich ein bei 177—179° schmelzender, stickstofffreier kristallinischer Körper ab, der mit der nach der Vorschrift von RODIONOW und TSCHENZOWA [5] dargestellten 2-Vinyl-4,5-methylendioxy-6-methoxyzimtsäure (XIII) keine Schmelzpunktserniedrigung ergab.

Wir sprechen Prof. G. ZEMPLÉN für sein Interesse für unsere Arbeit, Frl. I. BATTÁ für die Ausführung der Analysen, G. VARSÁNYI, für die Aufnahme und Auswertung der UV-Spektren, der Ungarischen Akademie der Wissenschaften und dem Forschungsinstitut der pharmazeutischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit und schliesslich der chemischen Fabrik »Alkaloida« für die Bereitstellung — im Rahmen eines mit unserem Institut abgeschlossenen sozialistischen Vertrages — der für unsere Versuche notwendigen Rohprodukte, unseren aufrichtigen Dank aus.

ZUSAMMENFASSUNG

Verfasser haben bewiesen, dass die »Hydrokotarninessigsäure«, die in der Literatur als 6-Methoxy-4,5-methylendioxy-2-(β -methyl-aminoäthyl)-zimtsäure registriert wird, keine Doppelbindung enthält. Sie ist weder katalytisch, noch mit Natriumamalgam reduzierbar; mit Brom gibt sie kein Additions-, sondern ein Substitutionsprodukt, was nur auf Grund der Ringstruktur der Verbindung erklärbar ist. Die Verbindung ist also in Wahrheit das 2-Methyl-8-methoxy-6,7-methylendioxy-1-carboxymethyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin oder kurz: die 1-Hydrokotarnylessigsäure.

Auf Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder von Methyljodid in Gegenwart von Natronlauge wird der stickstoffhaltige Ring der Verbindung geöffnet; zur Erklärung der Entstehung von »Acetylhydrokotarninessigsäure« aus Kotarnin und Essigsäureanhydrid, sowie der von [6-Methoxy-4,5-methylendioxy-2-(β -dimethylaminoäthyl)-zimtsäuremethylester]-jodmethylat aus »Hydrokotarninessigsäuremethylester« auf Einwirkung von Methyljodid und Natronlauge ist also die Annahme der Aminoaldehydform des Kotarnins nicht nötig.

LITERATUR

1. W. BOWMAN: Ber. **20**, 2431 (1887).
2. C. LIEBERMAN: Ber. **37**, 211 (1904).
3. W. AHLERS: Ber. **38**, 2873 (1905).
4. W. A. MASSLENNIKOWA und G. W. LASUREWSKI: Докл. Акад. Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. SSSR) **72**, 305 (1950).
5. W. M. RODIONOW und M. G. TSCHENZOWA: Журнал Общей Химии (Z. Allg. Chemie) **23**, 1849 (1953).

STRUCTURAL PROBLEMS OF COTARNINE DERIVATIVES, III

The structure of "hydrocotarnine-acetic acid"

D. Beke, K. Harsányi and J. Körösi

(Institute of Organic Chemistry, Technical University, Budapest)

Received December 28, 1955

Summary

It has been proved that "hydrocotarnine-acetic acid", mentioned in the literature as 6-methoxy-4,5-methylenedioxy-2-(β -methylaminoethyl)-cinnamic acid, does not contain any double bonds. When subjected to catalytic hydrogenation or to reduction by sodium amalgam, no hydrogen uptake has been observed. Treatment with bromine yields substitution products in place of addition products, which may only be explained by the cyclic structure of the compound, the proper formula being thus 2-methyl-8-methoxy-6,7-methylenedioxy-1-carboxymethyl-1,2,3,4-tetrahydro-isoquinoline or briefly 1-hydrocotarnylacetic acid.

Under the action of acetic anhydride or of methyl iodide in the presence of sodium hydroxide, the nitrogen-containing ring of the compound suffers a cleavage. Thus, the formation of "acetylhydrocotarnine-acetic acid" from cotarnine and acetic anhydride, further the production of methyl 6-methoxy-4,5-methylenedioxy-2-(β -dimethylaminoethyl)-cinnamate-iodomethylate from "methyl hydrocotarnine-acetate" under the effect of methyl iodide and sodium hydroxide does not involve an aminoaldehydic form of cotarnine.

ПРОБЛЕМЫ СТРОЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ КОТАРНИНА. III.

Строение «гидрокотарнинуксусной кислоты».

Д. Беке, К. Харшани и Й. Кёрёши

(Кафедра органической химии Политехнического университета, г. Будапешт)

Поступило 28 декабря 1955 г.

Резюме

Доказано, что «гидрокотарнинуксусная кислота», которая называется в литературе 6-метокси-4,5-метилен-диокси-2-(β -метиламиноэтил)-коричной кислотой, не содержит двойной связи; она не восстанавливается ни каталитической гидрогенизацией, ни амальгамой натрия, с бромом не дает продукта присоединения, но дает продукт замещения, что может быть объяснено только циклическим строением соединения. Вещество представляет собой по существу 2-метил-8-метокси-6,7-метилендиокси-1-карбоксиметил-1,2,3,4-тетрагидроизокинолин или короче 1-гидрокотарнилуксусную кислоту.

При действии уксусного ангидрида или иодистого метила в присутствии едкого натра раскрывается кольцо соединения, содержащее азот, следовательно для объяснения образования «ацетилгидрокотарнинуксусной кислоты» из котарнина и уксусного ангидрида, также как и иодметилата метилового эфира 6-метокси-4,5-метилендиокси-2-(β -метиламиноэтил)-коричной кислоты из метилового эфира «гидрокотарнинуксусной кислоты» при действии иодистого метила и едкого натра нет основания предполагать аминокальдегидную форму котарнина.

Dénes BEKE,

Kálmán HARSÁNYI

Jenő KÖRÖSI

} Budapest, XI., Gellért tér 4.

PARTITION COEFFICIENT OF IODINE BETWEEN WATER AND A MIXTURE OF BENZENE AND CARBON TETRACHLORIDE, IN RELATION TO THE PHYSICAL PROPERTIES OF THE SOLVENTS

C. V. SURYANARAYANA and V. K. VENKATESAN

(Physico-Chemical Laboratory, Annamalai University, Annamalainagar, South India)

Received January 6, 1956*

HERZ and KURZER [1] and also DHAR [2] investigated the validity of partition law in mixed solvents. In the main they pointed out that the experimental values were, excepting in rare cases, above or below the expectations of the simple mixture rule. In the following investigations not only the partition coefficient of iodine between water and different proportions of a mixture of benzene and carbon tetrachloride was found out but a comparison was made with the solubility ratio of iodine in the two layers and the physical properties like refractive index, viscosity, density, etc. of the mixture of solvents relative to the respective compositions.

Benzene and carbon tetrachloride were selected for use, due to both being non-polar and having almost the same value for the dielectric constant, the D for the former [3] being 2,2747 and that for the latter [4] 2,236.

Experimental

Benzene and carbon tetrachloride of Analar variety were kept in a thermostat at $30,5^\circ \pm 0,05^\circ$ for several hours. By pipetting out the required volumes of the two components totalling 50 ml, into 250 ml glass stoppered bottles different compositions of the mixtures differing by 10% were made ranging from 10 to 90%. The densities of the components as well as the mixtures were determined as the same temperature. Weight percent or mole percent composition could be computed by considering the densities of benzene and carbon tetrachloride and their respective molecular weights.

Hilger's Abbe's Refractometer with Hoppler's ultra-thermostat was used for making refractometric measurements.

Viscometric measurements were made with an Ostwald viscometer using Townson and Mercer's glass panelled thermostat S 427 at $30,5 \pm 0,05^\circ$. Viscosity of water was taken from HOSKING [5] and evaluated to $30,5^\circ$ assuming linear relationship.

For determining partition coefficients 50 ml of water and 50 ml of benzene-carbon tetrachloride mixture were taken in a leak-proof bottle to which 0,5 gm of recrystallised iodine was added and shaken for about half an hour in a shaker and kept in the thermostat at $30,5^\circ \pm 0,05^\circ$. After attainment of equilibrium 5 ml from each layer were carefully withdrawn into a clean conical flask and titrated against sodium thiosulphate solution using starch as indicator. The strength of sodium thiosulphate solution used for the non-aqueous layer was 1/40 N that for the aqueous layer 1/1000 N . Due to low solubility of iodine in water large number of repetitions had to be made to obtain concordant partition ratio.

For solubility determinations, the required solvent or the mixture was saturated with iodine by shaking contents in a bottle in a mechanical shaker for about 45 minutes. Then the bottle was kept in the thermostat at $30,5^\circ \pm 0,05^\circ$ for about an hour with periodical swirling

* Presented May 24, 1957 by Z. G. SZABÓ.

by hand after removing the stopper of the bottle. Thus after making sure of the equilibrium attained, an aliquot volume of the solution was transferred quickly by a pipette into a previously weighed stoppered conical flask of 100 ml. capacity and reweighed. The pipette used was kept almost at the same temperature and provided with a cotton-plugged glass tube attached to its nozzle by means of a rubber tube to prevent solid particles of iodine finding their way into it. The attachment could be removed just before transferring the contents. Thus the weight of iodine together with the solvent or a mixture which is saturated at $30,5^{\circ} \pm 0,05^{\circ}$ could be obtained.

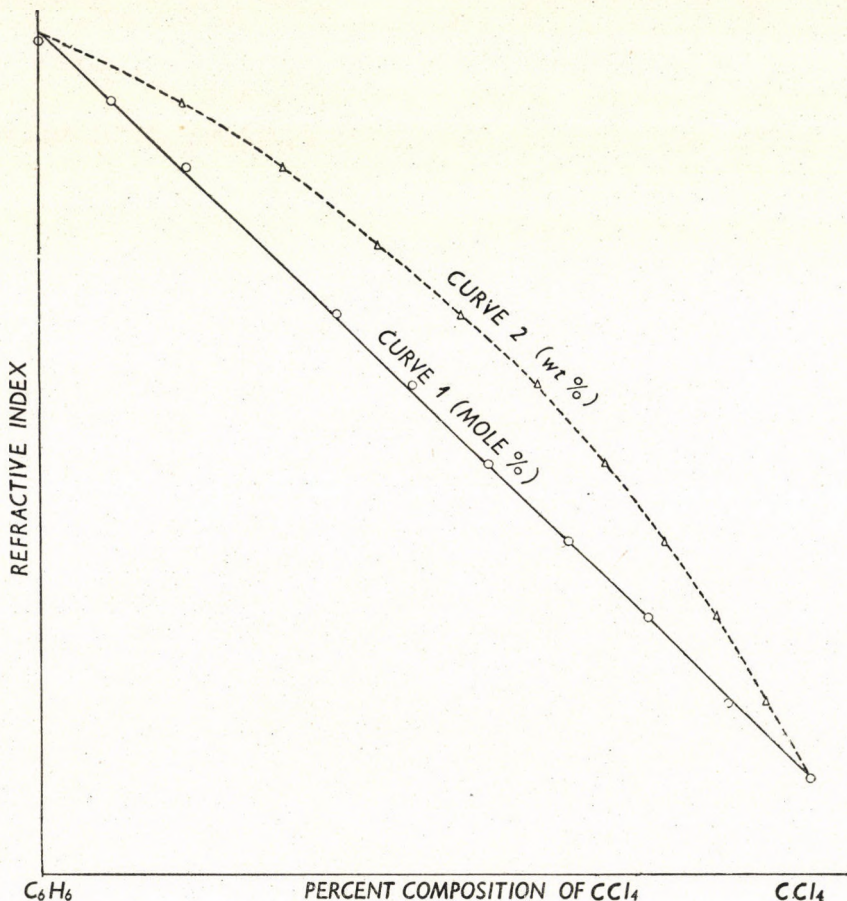


Fig. 1

By a subsequent titration of iodine with a standard sodium-thiosulphate solution after addition of a 10% aqueous solution of potassium iodide to the non-aqueous saturated solution of iodine, the weight of iodine present in the contents could be obtained. The total weight of the contents being known the weight of iodine associated in the saturated solution with a given weight of solvent or a mixture affording solubility could be readily calculated.

Density determinations were made using a specific gravity bottle at $30,5 \pm 0,05^{\circ}$.

In partition experiments, for the aqueous layer, conductivity water made by VOGEL's [6] method was used.

Solubility is reported below as the number of grams of iodine associated with 100 grams of solvent. An important aspect of the present investigation is

a comparative study of the partition coefficient with the corresponding ratio of the solubilities of iodine in the two layers. The former is a ratio of molar, the latter that of molal concentrations. By considering the density of the solvent or the mixture determined separately it was possible to express solubility in terms of grams of iodine associated with a given volume of the solvent or the mixture. Strictly speaking, partition coefficient, as is found, being the ratio of iodine in a given volume of the non-aqueous solution to iodine present in an equal volume of aqueous solution, cannot offer a rigorous comparison with the ratio of the recalculated solubility of iodine associated with a given volume of the non-aqueous solvent, to that with an equal volume of water. Nevertheless such a comparison does not vitiate the conclusions drawn, as the error introduced is very small.

Results obtained are recorded below.

Table I

Vol% CCl ₄	Wt%	Mol%	Density	Viscosity in poises	Refractive index (nD)	Solubility of iodine in g	
						Per 100 g of the solvent	Per 100 ml of the solvent
0	—	—	0,86686	0,005624	1,4940	19,750	17,060
10	16,78	9,298	0,93552	0,005914	1,4908	16,920	15,820
20	31,20	18,760	1,00702	0,006169	1,4873	14,335	14,430
30	43,74	28,350	1,07554	0,006437	1,4831	11,995	12,910
40	54,74	38,080	1,14802	0,006719	1,4795	9,220	10,580
50	64,46	48,000	1,21872	0,007023	1,4758	7,820	9,530
60	73,11	58,080	1,28956	0,007357	1,4717	6,223	8,028
70	80,92	68,290	1,35979	0,007660	1,4675	4,999	6,798
80	87,90	78,660	1,43400	0,007960	1,4635	4,071	5,821
90	94,23	89,250	1,49730	0,008262	1,4590	3,134	4,692
100	100,00	100,00	1,57274	0,008513	1,4550	2,286	3,596

Solubility of I₂ in 100 g of water = 0,03934 g

Solubility of I₂ in 100 ml of water = 0,03914 g

In graph IV curve 1 shows the partition coefficient obtained by titration against the percentage composition by volume of the mixture having a sharp break at 52% by volume of carbon tetrachloride. Curve 2 shows the ratio of solubility of iodine in the non-aqueous to that in the aqueous layer, wherein solubility has been recorded as the number of grams of iodine associated with 100 g of the solvent. Curve 3 shows similar results as in curve 2 excepting that solubility is in terms of iodine associated with a given volume of the solvent. In curve 2 we find a sharp break at 50% by volume composition of carbon tetrachloride whereas in curve 3 there is a similar break at 51,5% by volume. Taking curves 1, 2 and 3, a general observation is that a break occurs in all

the cases around 50 to 52% by volume of carbon tetrachloride in the composition. Also it is noticeable that around 30–40% the slope changes rather rapidly particularly in curves 2 and 3. The sudden fall in curve 1 from 0 to 10% by volume carbon tetrachloride is also quite prominent. Needless to say, the variation

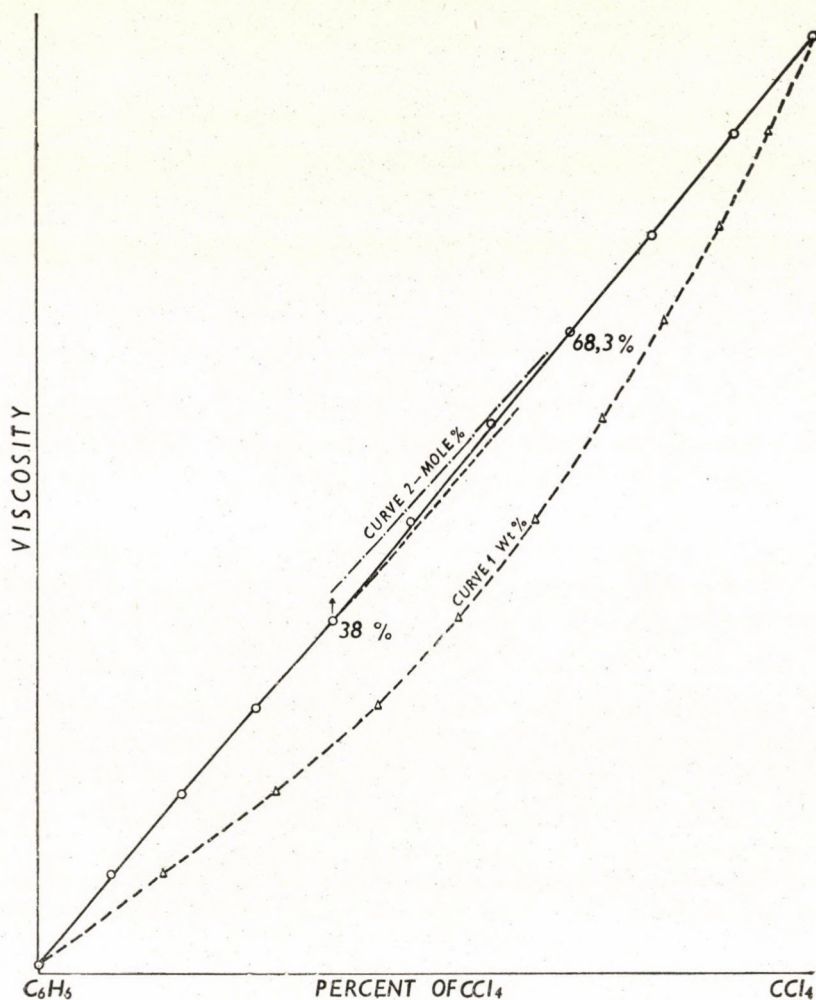


Fig. 2

of partition coefficient with percentage composition does not tally with the expectations of the mixture rule. Similar is the case with the solubility ratios.

CHATELET [7] observed that the spectrum of the vapour of a solution of iodine in benzene gave a band which he attributed to a molecular complex. BENESI and HILDEBRAND [8] made a spectrophotometric investigation of the interaction of iodine with benzene and noted an intense absorption band in

the ultraviolet region which was shown to be characteristic of a complex containing one iodine and one benzene molecule. Also they made absorption measurements of iodine in carbon tetrachloride and noted no absorption band analogous to that of benzene. KORTUM and WALZ [9] determined the dipole moment of the iodine complex with benzene to be 1,8 Debye units.

Table II

Percentage composition of CCl ₄ by volume	Partition coefficient K _p	Quotient of solubility of I ₂ in the mixture and of solubility of I ₂ in water	
		Referred to solvent weight	Referred to solvent volume
0	403,50	502,10	437,50
10	294,75	430,10	404,30
20	280,70	364,50	368,80
30	257,75	305,10	333,00
40	235,70	234,40	270,40
50	198,85	198,80	243,50
60	179,60	158,20	205,10
70	160,65	127,10	173,70
80	136,85	103,50	148,07
90	109,60	79,68	119,90
100	94,93	58,12	91,87

Formation of a molecular complex of iodine with benzene taken together with a high value of the internal pressure of iodine must be considered factors for the partition coefficients and the solubility ratios between a mixture of carbon tetrachloride and benzene in different proportions, and water further not conforming to the mixture rule.

A consideration of the physical properties of benzene, carbon tetrachloride and different mixtures of both, was considered necessary and therefore density, refractive index, viscosity, and also solubility of iodine were determined in these solvent mixtures.

Graph III shows variation of solubility of iodine in different mixtures of benzene-carbon tetrachloride. There is a noticeable break in the curve at 30% by volume of carbon tetrachloride. BRUNER [10] determined solubility of iodine in mixtures of carbon tetrachloride-benzene at 15° and found a similar break at about 30% of carbon tetrachloride by volume.

Graph I shows the variation of refractive index in different mixtures of benzene and carbon tetrachloride both by mole% and weight%. Graph II shows variation of viscosity in different mixtures of benzene and carbon tetrachloride both by mole% and weight%. Our data of refractive index and viscosity

measurements are a result of carefully systematic and repeated study particularly in view of the conflicting results reported by previous investigators, as detailed below among other studies of the same binary system by them.

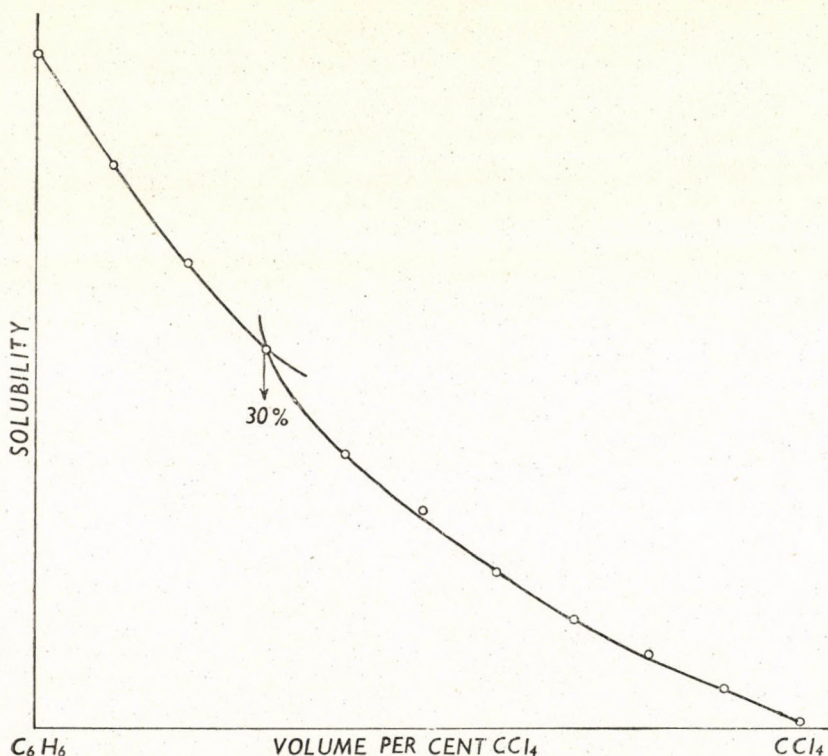


Fig. 3

GABRIELLI and POIANI [11] determined the velocity of propagation of ultrasonic waves in mixtures of benzene-carbon tetrachloride and noted the velocity-mole fraction curve to be somewhat concave upward and the corresponding compressibility curves which are convex upward with a general downward slope. SETTE [12] while studying ultrasonic absorption coefficients observed the curve absorption coefficient against mole-fraction of the mixtures having a minimum at an intermediate concentration at 32.5 mole% of carbon tetrachloride. PARTHASARATHY [13] determined the ultrasonic velocity in carbon tetrachloride-benzene mixtures and also the compressibilities and found the former varying linearly with concentration and the latter strictly proportional to concentration. RAMA PRASAD [14] determined ultrasonic velocity and compressibility in mixtures of benzene and carbon tetrachloride and found the velocity-concentration curve to be linear and the compressibility-concentration curve slightly concave. He gives the explanation that because of its high polarizability benzene has a strong dissociating effect on the associated groups.

RAO and JATKAR [15] measured the dielectric constant of mixtures of carbon tetrachloride-benzene at frequencies of 24×10^4 K. C. and noted maxima occurring at 45 and 90 mole% of benzene and a minimum at 50 mole%. While explaining the observed behaviour they postulate formation of a highly polar compound of benzene and carbon tetrachloride.

KERAMSI, LOCHET and ROUSSET [16] studied variation of molecular anisotropy (Δ^2) with concentration of benzene and carbon tetrachloride solutions and explained the decrease of Δ^2

in the case of benzene from 25×10^{-3} for dilute solutions to 1.7×10^{-3} for pure benzene as due to the successive replacement of the isotropic molecules of carbon tetrachloride by the oriented anisotropic molecules of benzene.

BONINO [17] made a spectrochemical study in the infrared region for the $C_6H_6-CCl_4$ -system and obtained for the coefficient of mol. absorption for the given position of the infrared spectrum increasing with the decrease of the concentration of one constituent and also that the form of the absorption band changes with the diminution of the concentration.

RANGANATHAN [18] observed from magnetic susceptibility studies of mixtures of benzene-carbon tetrachloride slight deviations from the additive law. RAO and SIVARAMAKRISHNAN [19] contradict the above observations and note a conformation with the additive law. SEELY [20] investigating the diamagnetism of $C_6H_6-CCl_4$ mixtures found systematic deviations depending upon concentration and temperature.

TRAYNARD [21] found abnormal behaviour in mixtures of $C_6H_6-CCl_4$ from a curve of luminous flux of a Raman line against concentration.

YATSIMIRKII and ZASHAVSKI [22] conclude from a study of volume analysis that the system $C_6H_6-CCl_4$ shows three maxima corresponding to compounds $C_6H_6-CCl_4$, $C_6H_6 \cdot 2CCl_4$, and $C_6H_6 \cdot 3CCl_4$, $m-25.0^\circ$, -35.0° and -40.4° respectively, and 4 eutectics at (mole% C_6H_6) -29.1° (54.7), -38.7° (37.5), -43.1° (31.0) and -46.4° (21.7).

KIREEV, BYKOV and KHODORCHENKO [24] studied the heats of mixing of $C_6H_6-CCl_4$ referred to 1 mole of the mixture and found a maximum at 0.5 mol. CCl_4 .

WILLIAMS and DANIELS [25] determined the specific heats of mixtures of $C_6H_6-CCl_4$ from 20° to 60° C and considered the system to be ideal.

The dielectric constants of different compositions of mixtures of benzene and carbon tetrachloride were determined by WILLIAMS and KRCHMA [26]. Due to the small magnitude of variations which point to non-ideal behaviour they hesitated to draw any conclusions.

WOOD and BRUSIE [27] determined the volume of mixing of $C_6H_6-CCl_4$ and coefficient of expansion of all the mixtures from 15 to 75° C and noted a minimum and a maximum of change in volume of the mixtures.

DOLEZALEK and SPIEDEL [28] determined the compressibilities of mixtures of $C_6H_6-CCl_4$ at all concentrations and at various pressures up to 600 K. gms/sq. cm. At low pressures the mixtures exhibit a marked concave curve corresponding to the association of CCl_4 , proved previously by tension measurements. On the assumption of the formation of double molecules of CCl_4 , the compressibilities at all concentrations of $C_6H_6-CCl_4$ are, as they maintain, purely additive.

THORPE and RODGER [29], WOOD and BRUSIE (loc. cit.), McMILLAN and McDONALD [30], SCATCHARD, WOOD and MOCHEL [31], CAMPBELL and MILLER [32] and HUBBERD [33] determined the densities of $C_6H_6-CCl_4$ mixtures round about 25° excepting WOOD and BRUSIE, who measured at 30° , with whose values our values, obtained at 30.5° compare well.

ROSANOFF [34], ZAWIDSKY [35], McMILLAN and McDONALD (loc. cit.), CAMPBELL and MILLER (loc. cit.) HUBBERD (loc. cit.) and PESCE, FUOZZI and EVDOKIMOFF [36] measured refractive index values of mixtures of $C_6H_6-CCl_4$ round about 25° . In general, the weight percent-composition curve is reported to be concave to abscissae and we obtained similar results as could be seen in Graph I.

THORPE and RODGER (loc. cit.) observed the actual viscosities of mixtures of $CCl_4-C_6H_6$ being lower than to be expected from the mixture rule, the greatest difference occurring in a solution containing from 35 to 40% of benzene by weight. LINKE [37] determined the viscosities of mixtures of $CCl_4-C_6H_6$ and noted compound formation in the ratio 1:1 having a transition point -45.9° .

PANCHENKOV [38], from the curves of viscosity against molecular composition observed that they are straight when the association energies between identical and different molecules are similar, they have a minimum when the energy between two different molecules is small as is in the case of $CCl_4-C_6H_6$.

Our values of refractive index as noted in Graph I show that the mole% curve is almost a straight line. Perhaps interferometric measurements may bring out any non-ideal behaviour.

Our viscosity data are plotted in Graph II, wherein curves 1 and 2, respectively, represent viscosity data in weight percent and mole percent. The weight percent curve has a concavity upwards. Curve 2 is more interesting as it is

made up of three straight lines which are non-collinear. The straight part of the curve between 38 and 68,3 mol% of CCl_4 has a greater slope than the straight lines up to 38% and beyond 68,3 mole%. At 38 mol% and 68,3% some notable

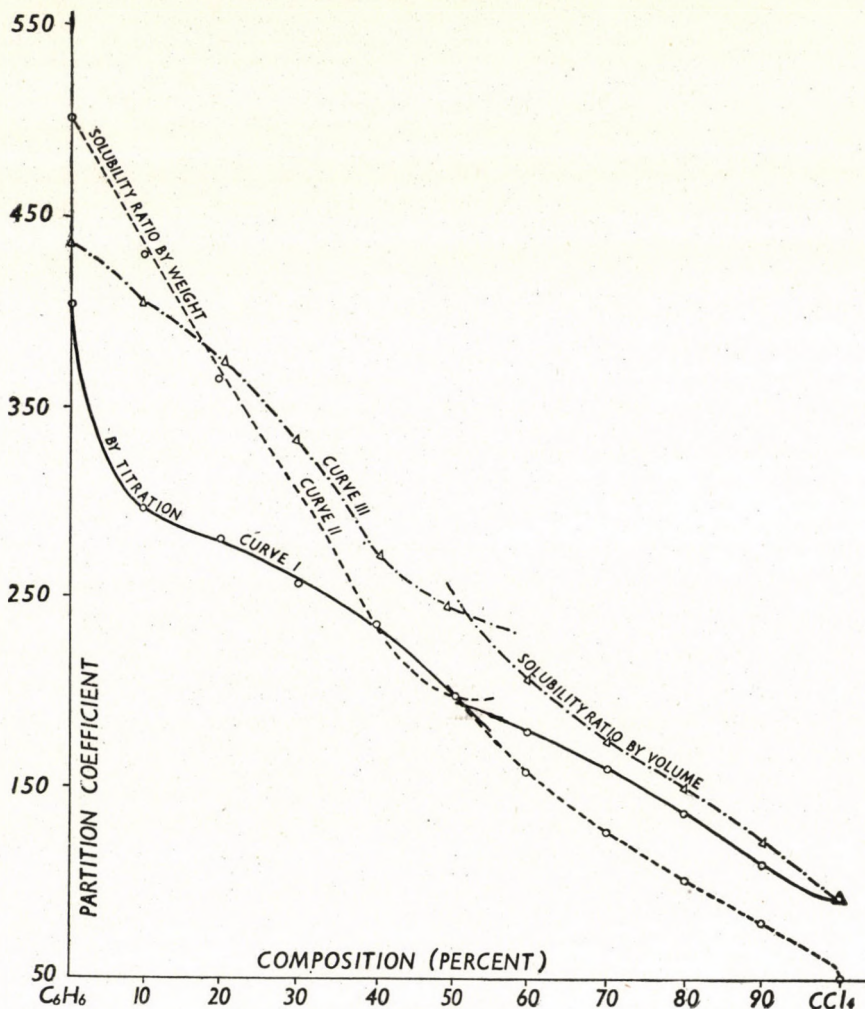


Fig. 4

transition is occurring. WOOD [39], while discussing the entropy of mixing of binary liquid mixtures considered the relative volumes of molecules, the spatial distribution of a molecule about a given reference molecule and the lack of randomness of orientational distribution of the molecules about a reference molecule as three contributing factors of which the greatest effect is from the orientational distribution. The change in the orientational distribution of the

components is caused by two effects, one in which the orientational distribution of the solute becomes completely random when dissolved in a solvent at infinite dilution and the other in which the orientational distribution of the solvent is changed by the substitution of a solute molecule for a solvent molecule.

More precisely, as GURNEY [40, 41] discusses the two possibilities of interstitial and substitutional solutions, we are forced to look for the alternate existence of each type as the percentage composition varies from C_6H_6 to CCl_4 . The force of attraction between the solvent and the solute particles plays a dominant role in deciding which of the two types of solutions is favoured. A greater force of attraction between the solvent molecules than between those of the solute and the solvent favours interstitial solutions wherein the solute particles occupy a space between the solvent particles. For the formation of a substitutional solution the force of attraction between adjacent solute and solvent particles should be strong enough to prevent the solvent particles from coming together and falling to a state of much lower potential energy and at the minimum a solute particle should have a force of attraction with a solvent particle equal to the force of attraction between two adjacent solvent particles. The internal pressure of benzene [42] is 3642 atms. per sq. cm while for carbon tetrachloride [43] it is 3311 atms/sq. cm. The internal pressure difference being only 331, in the region of compositions varying from 38 to 68,3 mol% of CCl_4 the resultant internal pressure may not be much different from that of the pure components and therefore the difference of force of attraction between the solute and the solvent molecules on the one hand and between the solvent molecules on the other hand will be least, favouring formation of substitutional solutions. In other words, in so far as mutual attractions are concerned molecules of benzene and carbon tetrachloride effectually behave alike. From 0 to 38 mole% and from 68,3 to 100 mol% of carbon tetrachloride in the mixture, due to a predominant presence of one of the components, evidently, occurrence of an interstitial solution formation may be assumed.

SUMMARY

The partition coefficient of iodine between water and a mixture of benzene and carbon tetrachloride in different proportions has been determined. The values have been compared with the corresponding ratio of solubilities of iodine in the two layers. Non-conformity of the results with the mixture rule has been noted. Attempts have been made to trace the deviations in the variation of physical properties like viscosity, refractive index, solubility of iodine etc. in different compositions of the mixtures. Internal pressure in the resultant solvent mixtures and the possibilities of formation of interstitial and substitutional solutions and the transition from one to the other have been concluded to be the main factors for the deviations noted. In view of conflicting results of viscosity and refractive index as obtained by previous workers, we have made a very rigorous and repeated study of these two properties. A critical review of a large amount of literature centering around this investigation has been made.

LITERATURE

1. W. HERZ and A. KURZER : *Z. Electrochem.* **16**, 240 (1910).
2. N. R. DHAR : *Z. anorg. allgem. Chem.* **155**, 42 (1926).
3. A. S. BROWN, P. M. LEVIN, and E. W. ABRAHAMSON : *J. Chem. Phys.* **19**, 1226 (1951).
4. E. HAFNER : *Acta Phys. Austriaca*, **5**, 189 (1951).
5. HOSKING : *Phil. Mag.* **1**, 502 ; **2**, 260 (1909).
6. A. E. VOGEL and G. H. JEFFERY : *J. Chem. Soc.* **1931**, 1201.
7. M. CHATELET : *Compt. rend.* **190**, 927 (1930).
8. H. A. BENESI and J. H. HILDEBRAND : *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 2703 (1949).
9. G. KÖRTUM and H. WALZ : *Z. Electrochem.* **57**, 73 (1953).
10. L. BRUNER : *Z. Physik. Chem.* **26**, 147 (1898).
11. I. GABRIELLI and G. POIANI : *Koninkl Vlaam Acad. Westen schap ; Letter. en. Schone Kunsten Belgre, Colloquim ultrasonore, Trillingen Brussels 234 (1951) (in French).*
12. D. SETTE : *J. Chem. Phys.* **18**, 1592 (1950).
13. PARTHASARATHY : *Proc. Ind. Acad. Sci* **3A**, 297 (1936).
14. RAMA PRASAD : *Ind. J. Phys.* **16**, 1 (1942).
15. N. SHAMA RAO and S. K. K. JATKAR, *Qart. J. Indian Inst. Sci.* **5**, 91 (1942).
16. S. KERAMSI, R. LOCHET and A. ROUSSET : *Compt. rend.* **233**, 379 (1951).
17. G. B. BONINO : *Gazz. Chim. ital.* **53**, 555 (1923).
18. S. P. RANGANATHAM : *Ind. J. Phys.* **6**, 421 (1931).
19. S. RAMACHANDRA RAO and SIVARAMAKRISHNAN, *Ind. J. Phys.* **6**, 509 (1932).
20. S. SEELY : *Phys. Rev.* **49**, 812 (1936).
21. PH. TRAYNARD : *Bull. Soc. Chim.* **12**, 981 (1945).
22. K. B. YATSIMIRKII and I. I. ZASHAVSKII : *Ж. общ. хим. (J. Gen. Chem.)* **20**, 391 (1950).
23. S. I. DARKIN and A. F. KAPUSTINSKII : *Bull. acad. sci. U. R. S. S. Classe Sci. Chim.* 435 (1947).
24. V. A. KIREEV, V. T. BYKOV and V. V. KHODORCHEMKO : *J. Phys. Chem. (U. S. S. R.)* **10**, 807 (1937).
25. J. W. WILLIAMS and F. DANIELS : *J. Am. Chem. Soc.* **47**, 1490 (1925).
26. J. W. WILLIAMS and I. J. KRCHMA : *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 1888 (1926).
27. SCOTT E. WOOD and BRUSIE : *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 1891 (1943).
28. F. DOLEZALEK and F. SPIEDEL : *Z. Physik. Chem.* **94**, 72 (1920).
29. THORPE and RODGER : *J. Chem. Soc.* **71**, 360 (1897).
30. McMILLAN and McDONALD : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **15**, 114 (1943).
31. SCATCHARD, WOOD and MOCHEL : *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 712 (1940).
32. CAMPBELL and MILLER : *Can. J. Research* **25B**, 228.
33. HUBBERD : *Phys. Rev.* **30**, 740 (1910) ; *Z. Physik. Chem.* **74**, 207 (1910).
34. ROSANOFF : *J. Am. Chem. Soc.* **31**, 953 (1909).
35. J. V. ZAWIDSKY : *Z. Physik. Chem.* **129**, 203.
36. B. PESCE, P. FUOZZI and V. EVDOKIMOFF : *Gazz. Chim. ital.* **70**, 721 (1940).
37. R. LINKE : *Z. Physik. Chem.* **A188**, 191 (1941).
38. G. M. PANCHENKOV : *J. Phys. Chem. (U. S. S. R.)* **20**, 1011 (1946) (in Russian).
39. SCOTT E. WOOD : *J. Chem. Phys.* **15**, 358 (1947).
40. R. W. GURNEY : *Introduction to Statistical Mechanics*, Chapter 7, (McGraw-Hill), 1949.
41. R. W. GURNEY : *Ionic Processes in Solution*, Chapter 3, (McGraw-Hill), 1953.
42. J. H. HILDEBRAND : *Phys. Rev.* **34**, 984 (1932).
43. J. H. HILDEBRAND and J. M. CARTER : *J. Am. Soc.* **54**, 3592 (1932).

VERTEILUNGSKOEFFIZIENT DES JODS ZWISCHEN WASSER
UND EINEM GEMISCH VON BENZOL UND KOHLENSTOFFTETRACHLORID, IN BEZUG
AUF DIE PHYSIKALISCHEN EIGENSCHAFTEN DER LÖSUNGSMITTEL

C. V. Suryanarayana und V. K. Venkatesan

(Physikalisch-chemisches Laboratorium der Annamalai Universität, Annamalainagar, Südindien)

Eingegangen am 6. Januar 1956

Zusammenfassung

Der Verteilungskoeffizient des Jods zwischen Wasser und aus verschiedenen Anteilen von Benzol und Kohlenstofftetrachlorid hergestellten Gemischen wurde bestimmt. Die Ergebnisse wurden mit den entsprechenden Lösungsverhältnissen des Jods in beiden Schichten verglichen. Es wurde beobachtet, dass die Ergebnisse mit der Mischungsregel nicht übereinstimmen. Es wurde versucht, die Abweichungen der Änderungen verschiedener physikalischer Eigenschaften, wie Viskosität, Brechungsindex, Löslichkeit von Jod usw. in Mischungen verschiedener Zusammensetzung zu verfolgen. Es wurde gefunden, dass der innere Druck der erhaltenen Lösungsmittelmischungen, die Bildungsmöglichkeiten von Zwischenraums- bzw. Substitutionslösungen, ferner die Übergangsformen von der einen zu der anderen Form die wichtigsten Faktoren darstellen, die für die beobachteten Abweichungen verantwortlich sind. Mit Rücksicht auf die widersprechenden Zahlenwerte von Viskosität und Brechungsindex in Abhandlungen früherer Autoren, wurden diese beiden Eigenschaften strengen und wiederholten Untersuchungen unterworfen. Eine kritische Übersicht der diese Frage behandelnden Literatur wird gegeben.

ИЗУЧЕНИЕ КОНСТАНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИОДА
МЕЖДУ ВОДОЙ И БЕНЗОЛО-ТЕТРАХЛОРМЕТАНОМ,
С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

C. В. Шурианарайана и В. К. Венкатешан

(Физико-химическая лаборатория Аннамальского университета, Аннамалаинагар, Южная Индия)

Поступило 6 января 1956 г.

Резюме

Определена константа распределения иода между водой и смесями бензола и тетрахлорметана различной пропорции. Полученные величины были сопоставлены с соответствующими пропорциями, наблюдаемыми в растворимости иода в обоих слоях. По данным авторов правило смешения недействительно для данной системы. Сделаны попытки для рассмотрения отклонений, показывающихся в изменении различных физических свойств (вязкость, показатель преломления, растворимость иода и т. д.) в смесях разного состава. Установлено, что главными причинами наблюдаемых изменений являются: внутреннее давление образованных смесей растворителей, возможность образования межпространственных и субституционных растворов, а также переходы из одной формы в другую. Так как среди данных, опубликованных другими авторами для вязкостей и для показателей преломления, имеются противоречивые, авторами проведено очень тщательное повторное измерение относительно указанных двух свойств. В статье критически рассмотрена литература, относящаяся к данному вопросу.

BESTIMMUNG VON NITRIT UND NITRAT NEBENEINANDER MIT EINEM POLAROGRAPHISCHEN VERFAHREN

P. SPANYÁR, E. KEVEI und M. KISZEL

(Forschungsinstitut für Konserven-, Fleisch- und Kälteindustrie, Budapest)

Eingegangen am 19. Januar 1956

Die quantitative Bestimmung von Nitrit und Nitrat nebeneinander ist eine alte, doch bisher im wesentlichen nicht befriedigend gelöste Aufgabe der Polarographie. Mit dieser Frage beschäftigten sich mehrere Verfasser [1, 2, 3, 4, 5, 9, 10]. Auf Grund verschiedener Bedenken wurden zahlreiche Verfahren vorgeschlagen. Die Methoden erwiesen sich aber als zu umständlich und gaben oft unzuverlässige Resultate.

In letzterer Zeit bestimmt man meistens die gemeinsame Menge der beiden Komponenten in einer Kaliumchlorid enthaltenden Lösung in Gegenwart von Uranylacetat als Leitsalz. Sodann säuert man einen anderen Teil der untersuchten Lösung zur Bestimmung des Nitrits mit 0,1 n Salzsäure an und auf Grund der Reaktion

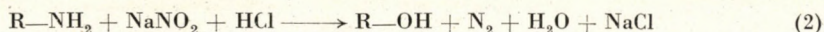


bestimmt man entweder die Menge des entstandenen Stickstoffmonoxyds in essigsaurer Lösung ohne Zugabe von Uranylacetat [7, 8], oder aber treibt man das Stickstoffmonoxyd durch Einleitung eines Stickstoffstromes aus und bestimmt die gemeinsame Menge des ursprünglich vorhandenen und entstandenen Nitrats in Gegenwart von Uranylacetat [4, 6, 11]. Aus den erhaltenen Werten kann man die Menge der beiden Komponenten berechnen.

Ein grosser Nachteil dieses Verfahrens liegt darin, dass die Zersetzung der aus dem Nitrit in salzsaurem Medium entstandenen salpetrigen Säure sich in einer Lösung, deren Konzentration zum Polarographieren geeignet ist, verhältnismässig langsam abspielt. Wie es aus Abb. 1 ersichtlich ist, beansprucht diese Zersetzung etwa 50 Minuten.

Während dieses Zeitraumes hat man auch unter den günstigsten Umständen mit mehr oder weniger Stickstoffmonoxydverlust zu rechnen. Wendet man dagegen das Austreiben des Stickstoffmonoxyds an, so zieht sich die quantitative Durchführung dessen in die Länge und gelingt nicht immer vollkommen. Ein noch grösserer Nachteil ist, dass die entstandenen Spannungskurven oft keine gute Form haben und deshalb schwer vermessbar sind, besonders dann, wenn das Nitrit im Verhältnis zu dem Nitrat in grösserer Menge vorhanden ist. Diese

Schwierigkeit wird noch durch jenen oft vorkommenden Umstand gesteigert, dass in der zu untersuchenden Lösung neben dem Nitrit und Nitrat auch NH_2 -Gruppen enthaltende Verbindungen (Amine, Aminosäuren und andere wasserlösliche Eiweissderivate) anwesend sind. In solchen Fällen ist auch das Abspielen der folgenden Reaktion möglich :



Unsere Versuche haben bewiesen, dass die Reaktionen (1) und (2) parallel nebeneinander verlaufen.

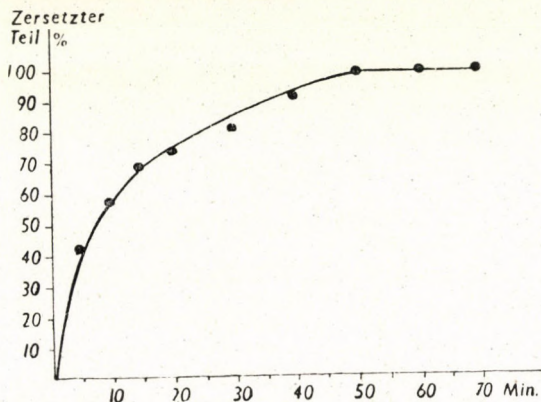


Abb. 1. Zersetzungsgeschwindigkeit einer Nitritlösung von 100 γ /10 ml Konzentration in Gegenwart von 0,01 n Salzsäure

Tabelle I

Die Zersetzung einer Nitritlösung von 100 γ /10 ml Konzentration in 10 Minuten in 0,01 n Salzsäure in Gegenwart von NH_2 -Gruppen enthaltenden Verbindungen.

Die Untersuchung wurde in Kaliumchlorid-Grundlösung in Gegenwart von Uranylacetat mit polarographischem Verfahren ausgeführt

Zugesetzte Verbindung 0,1 %	Mass der Zersetzung %	Mehrzersetzung infolge der zugesetzten Verbindung %
—	58,6	—
Glycin	65,3	6,7
Lysin	67,0	8,4
Arginin	67,0	8,4
Ornithin	72,5	13,9
Methylamin	74,2	15,6
Histidin	76,1	17,5

Wie aus Tabelle I ersichtlich, reagieren die verschiedenen NH_2 -Gruppen enthaltenden Verbindungen unter denselben Umständen in saurer Lösung in

verschiedenem Masse mit dem Nitrit. Ihre Anwesenheit kann also den quantitativen Ablauf der einzelnen Reaktionen stören und demzufolge kann die Menge des entstandenen Nitrats kleiner werden, als wie es auf Grund der Reaktion (1) zu erwarten wäre. Dagegen ist die völlige Ausschaltung des Nitrits durch Zugabe

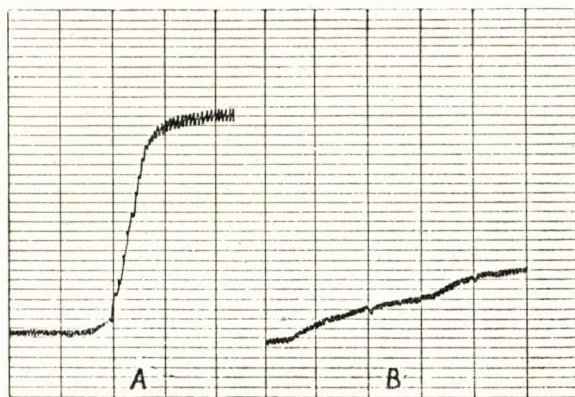


Abb. 2. Polarogramm einer 100 γ Nitrit enthaltenden Lösung in Gegenwart von Kaliumchlorid-Leitsalz und von Uranylacetat vor Zugabe von 1 ml 0,1n Salzsäure und 0,5 ml 0,5%iger Sulfanilsäure (A) und nach Zusetzung der beiden letzteren (B). Die Spannungskurve des Uranylacetats (B) ist nicht vermessbar. $S = 1/50$

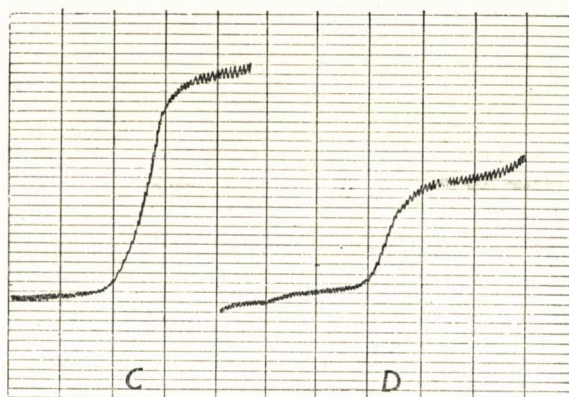
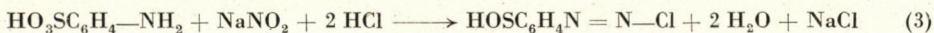


Abb. 3. Polarogramm einer 50 γ Nitrat und 50 γ Nitrit enthaltenden Lösung in Gegenwart von Kaliumchlorid-Leitsalz und Uranylacetat vor Zugabe von 1 ml 0,1 n Salzsäure und 0,5 ml 0,5%iger Sulfanilsäure (C), und nach Zusetzung der beiden letzteren (D). Die Spannungskurve D scheint auswertbar zu sein, doch ihre Stufenhöhe ist bedeutend kleiner, als dass sie dem vorhandenen Nitrat und Uranylacetat entsprechen würde, $S = 1/50$

von Aminen bzw. Aminosäuren nicht möglich, da in den Lösungen mit einer zu polarographischen Messungen geeigneten Konzentration die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion (2) gering ist, das heisst sie spielt sich nicht vollkommen ab.

In Kenntnis der Reaktionsfähigkeit der aromatischen Amine, so zum Beispiel der Sulfanilsäure gegen Nitrit im salzsauren Medium, war es annehmbar, dass diese Reaktion noch vor den Reaktionen (1) und (2) quantitativ in der Richtung



verläuft. Auf Grund dieser Reaktion war eine Möglichkeit der Entfernung des Nitrits vom Nitrat annehmbar. Aus den Abbildungen 2 und 3 ist ersichtlich,

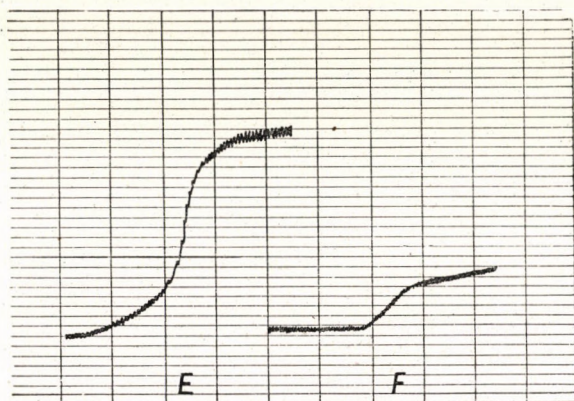


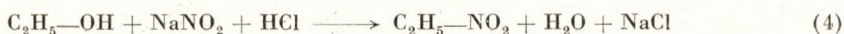
Abb. 4. Polarogramme einer 50 γ Nitrat und 50 γ Nitrit (E) bzw. einer 100 γ Nitrit (F) enthaltenden Lösung in Gegenwart von 5 ml Kaliumchlorid-Leitsalzlösung, 1 ml Uranylacetatlösung, 0,5 ml Alkohol, 1 ml 0,1 n Salzsäure und 0,5 ml 0,5%iger Sulfanilsäurelösung. Das Gesamtvolumen der Analysenlösung betrug 10 ml. $S = 1/50$

dass unsere Annahme sich als richtig erwies, da die Reaktion in dieser Richtung tatsächlich quantitativ verlief.

Es wurde aber auch die Tatsache festgestellt, dass die auf diese Weise entstandene Diazobenzolsulfonsäure bei den polarographischen Messungen eine störende Stromspannungskurve gibt, wodurch die Gestaltung der Spannungskurve des unverändert gebliebenen Nitrats bzw. Uranylacetats unsicher wird.

Um die Auswertung zu erleichtern, haben wir versucht Alkohol zum Reaktionsgemisch zuzugeben. Nach unseren früheren Versuchen verschiebt sich nämlich in neutraler Lösung durch die Zugabe von Alkohol die Nitrit- und Nitrat-Stufe mit 0,2 V in die Richtung des negativen Potentials. Wie aus Abb. 4 ersichtlich, erhielten wir durch Zugabe von Alkohol vermessbare Stromspannungskurven.

Von dieser Möglichkeit aber haben wir bei unseren weiteren Bestimmungen doch keinen Gebrauch gemacht. Wir haben nämlich eine solche Reaktion gefunden, mit der das Nitrit leicht, rasch und quantitativ zersetzbar ist. Aus unseren Untersuchungen stellte sich heraus, dass die folgende Reaktion



sich auch in den Lösungen von einer zum Polarographieren geeigneten Konzentration abspielt. Das entstandene Äthylnitrit, dessen Siedepunkt bei 17°C ist, kann aus dem Reaktionsgemisch durch Einleiten eines Stickstoffstromes entfernt werden. Die Reaktion ist binnen 10 Minuten beendet. Nach der Zersetzung

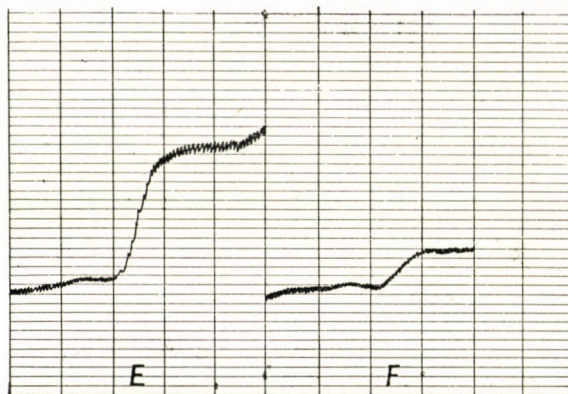


Abb. 5. Polarogramm einer $100\ \gamma$ Nitrit enthaltenden alkoholischen Lösung vor Ansäuerung (E) und nachher (F). Die genaue Zusammensetzung der Analysenlösung ist bei der Beschreibung der Untersuchungsmethode angegeben. $S = 1/50$

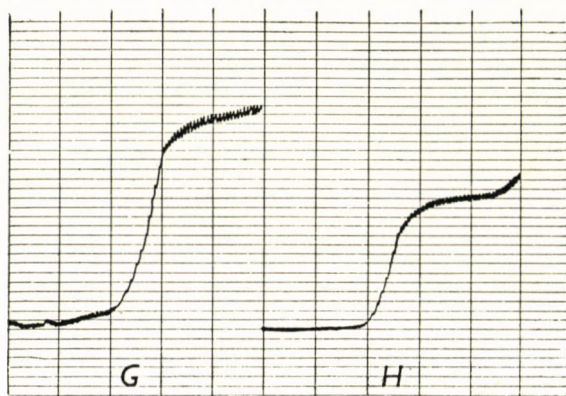


Abb. 6. Polarogramm einer $50\ \gamma$ Nitrat und $50\ \gamma$ Nitrit enthaltenden alkoholischen Lösung vor Ansäuerung (G) und nachher (H). Die genaue Zusammensetzung der Analysenlösung ist bei der Beschreibung der Untersuchungsmethode angegeben. $S = 1/50$

des Nitrits hat das Polarogramm des zurückgebliebenen Nitrats und Uranylacetats eine gute Form und ist leicht vermessbar. Dieses Verfahren ist besonders zur Bestimmung des Nitrit- und Nitratgehaltes in den beim Fleischpökeln entstandenen eiweissenthaltenden Laken geeignet. Der angewendete Alkohol fällt nämlich schon im voraus die Eiweissstoffe, die die Form der Stufe stören würden, im weiteren muss also für die Entfernung der Eiweissstoffe nicht mehr

gesorgt werden. Den Ablauf der Reaktion veranschaulichen die Abbildungen 5 und 6.

Auf Grund dieser Erkenntnisse arbeiteten wir zur quantitativen Bestimmung des Nitrits und Nitrats nebeneinander folgende Untersuchungsmethode aus.

Erforderliche Reagenzien:

1. *Leitsalzlösung.* 0,1 m Kaliumchloridlösung und 0,01n Salzsäure im Verhältnis 1 : 1 gemischt.

2. *0,0002 m Uranylacetatlösung.*

3. *96%iger Alkohol.*

4. *0,1n Salzsäure.*

5. *0,01m Kaliumnitratlösung.*

6. *100 γ Nitrat/ml enthaltende Lösung.* Von der unter No. 5. angegebenen Lösung gibt man 16,1 ml in einen 100 ml Messkolben und ergänzt mit Wasser bis zur Marke.

7. *0,01 m Natriumnitritlösung.*

8. *100 γ Nitrit/ml enthaltende Lösung.* Von der unter 7. angegebenen Lösung gibt man 21,7 ml in einen 100 ml Messkolben und füllt mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf. Täglich frisch zu bereiten.

Gang der Untersuchung

Aus der zu untersuchenden Lösung pipettiert man 2,5–5,0 ml in einen 50 ml Messkolben und lässt sie nach Zugabe von 25 ml Alkohol (3) eine halbe Stunde lang stehen. Nachher füllt man die Lösung mit Alkohol bis zur Marke auf, und filtriert sie durch ein gehärtetes Filterpapier in einen gut verschliessbaren Kolben. Mit Anwendung dieser Lösung bereitet man zum Polarographieren der Reihe nach folgende vier Lösungen :

Nummer der Lösung	Zusammensetzung der Lösung						
	Leitsalzlösung (1) ml	Uranylacetatlösung (2) ml	Destilliertes Wasser ml	Zu untersuchende Lösung ml	0,1 n Salzsäure (4) ml	Nitratlösung (6) ml	Nitritlösung (7) ml
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
I.	5,0	1,0	3,5	0,5	—	—	—
II.	5,0	1,0	2,5	0,5	1,0	—	—
III.	5,0	1,0	3,0	0,5	—	0,5	—
IV.	5,0	1,0	3,0	0,5	—	—	0,5

Bei der Zubereitung jeder einzelnen Lösung leitet man 5 Minuten lang einen Stickstoffstrom durch das aus den in den Spalten No. 2, 3 und 4 der Tabelle angegebenen Lösungen bereitete Gemisch. In jedem Falle wird die zu untersuchende Lösung erst nachher zugesetzt. Die Lösung I wird nach Zugabe der zu untersuchenden Lösung mit einigen Stickstoffblasen durchgerührt und sofort polarographiert. Zu den Lösungen III und IV setzt man unmittelbar auch die Nitrit- bzw. Nitratlösung zu, rührt die Mischung ähnlicherweise durch und

polarographiert. Bei der Lösung No. II dagegen leitet man nach Zugabe der Salzsäure 10 Minuten lang einen Stickstoffstrom durch das Gemisch. Man muss jede Lösung unverzüglich nach Vollendung der Zubereitung polarographieren und erst nachher die Vorbereitung der nächstfolgenden Lösung beginnen. Das Polarographieren wird bei einer Stromspannung von 3 V mit 1/50 Empfindlichkeit ausgeführt. Es genügt die Aufnahme der Polarogramme bei $-0,6$ V anzufangen, da das Halbstenpotential der Stromspannungskurve von Nitrit + Nitrat (gegen eine n Kalomelelektrode) $-1,0$ V ist. Von der ursprünglichen, zu untersuchenden Lösung wendet man soviel zur Messung an, dass die Gesamt-

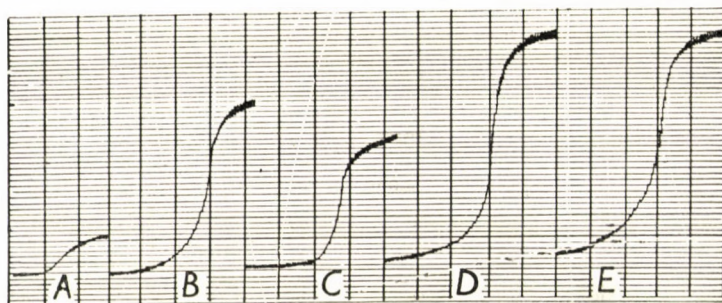


Abb. 7. Polarogramm der Uranylstufe aus der Grundlösung aufgenommen (A), das ursprüngliche gemeinsame Nitrat-Nitrit Polarogramm der Pökellake (B), Polarogramm der Nitratstufe der nach der Ansäuerung schon kein Nitrit mehr enthaltenden Pökellake (C), Polarogramm nach dem Nitratzusatz (D), Polarogramm nach dem Nitritzusatz (E). $S = 1/50$.

menge der vorhandenen Nitrite und Nitrats in 0,5 ml der zur Untersuchung vorbereiteten alkoholischen Lösung 50–150 γ , die Menge der einzelnen Bestandteile aber zwischen 10–100 γ sein soll. Die Abbildung 7 stellt die Stromspannungskurven einer Untersuchung beispielsweise dar.

Der Gehalt an Nitrat bzw. Nitrit der polarographierten Lösungen wird durch folgende Formeln ermittelt:

$$x = \frac{100(b-u)}{2(c-a)} \quad y = \frac{100(a-b)}{2(d-a)}$$

wo x = Nitratgehalt der 0,5 ml zur Untersuchung vorbereiteten alkoholischen Lösung (γ)
 y = Nitritgehalt der 0,5 ml zur Untersuchung vorbereiteten alkoholischen Lösung (γ)
 a = Stufenhöhe der Lösung I in mm
 b = Stufenhöhe der Lösung II in mm
 c = Stufenhöhe der Lösung III in mm
 d = Stufenhöhe der Lösung IV in mm
 u = Stufenhöhe der Uranylacetatlösung in mm.

Der Wert von u ist — nach unseren Messungen — beständig (bei unseren Untersuchungen 6 mm). Zur Bestimmung bzw. Kontrollierung dieses Wertes bereitet man die Lösung I mit dem Unterschied, dass man statt der zu untersuchenden Lösung um 0,5 ml mehr destilliertes Wasser zum Gemisch zusetzt. Nach 5 Minuten lang dauernder Stickstoffeinleitung polarographiert man die Lösung und misst die Stufenhöhe des Polarogrammes.

Die Genauigkeit der Messung wird durch die folgende Tabelle veranschaulicht, in der zur Orientierung auch die Ergebnisse der parallel ausgeführten Nitratbestimmungen mit der Natriumsalicylatmethode [9] bzw. Nitritbestimmungen mit der Metaphenyldiaminchlorhydrat-Methode [14] angegeben sind.

Tabelle II
Vergleich der Ergebnisse verschiedener Nitrit- und Nitratbestimmungsmethoden

No	Nitratgehalt in 0,5 ml untersuchter Lösung			Nitritgehalt in 0,5 ml untersuchter Lösung		
	Eingewogene Menge	Gefundene Menge		Eingewogene Menge	Gefundene Menge	
		Polarographische Methode	Natriumsalicylat- (photometrische) Methode (9)		Polarographische Methode	m-Phenyldiaminchlorhydrat- (photometrische) Methode (14)
1.	80	75	72	45	42	58
2.	80	79	82	40	42	91
3.	80	76	72	38	40	50
4.	50	48	49	50	52	56
5.	50	48	62	45	46	38
6.	50	49	47	10	13	7
7.	30	31	37	20	20	17
8.	10	10	14	50	47	44

Aus unseren Untersuchungen geht hervor, dass mit der empfohlenen polarographischen Methode der Nitrat- und Nitritgehalt nebeneinander in sehr verdünnten Lösungen mit einem Fehler von $\pm 8\%$ mit der empfohlenen polarographischen Methode bestimmbar ist.

Bei der Durchführung unserer Untersuchungen war uns M. SIMEK behilflich, die photometrischen Kontrolluntersuchungen führten L. KÖRMENDY und G. GANTNER durch, wofür wir ihnen aufrichtig danken.

ZUSAMMENFASSUNG

In Anwesenheit von Äthylalkohol verknüpft sich die aus dem Nitrit in salzsaurem Medium freiwerdende salpetrige Säure in ihrer ganzen Menge mit dem Alkohol — sogar wenn sie in sehr geringer, auch für die Polarographie geeigneter Konzentration — vorhanden ist. Es entsteht Äthylnitrit, das mit Hilfe eines inerten Gasstromes aus dem System entfernbar ist. Mit der Anwendung dieser Reaktion ist die polarographische Bestimmung des Nitrit- und Nitratgehaltes nebeneinander in einem zu untersuchenden Stoffe möglich.

Es gibt nämlich eine entsprechende polarographische Methode zur Bestimmung des gesamten Nitrit- und Nitratgehaltes. Mit dieser Methode ist nach der Entfernung des Nitrits auch die Menge des Nitrats bestimmbar. Die Differenz der beiden Messungen ergibt den Nitritgehalt. Mit dem ausführlich entwickelten Verfahren kann man die Menge der einzelnen Bestandteile einer Lösung, die in 0,5 ml 50—150 γ Nitrit und Nitrat gleichzeitig enthält, mit wenigstens $\pm 8\%$ Genauigkeit bestimmen.

Da auch die möglicherweise in dem System vorhandenen Eiweißstoffe durch die Zugabe des Alkohols entfernbar sind, ist die Methode zur Bestimmung des Nitrit- und Nitratgehaltes in Pökellaken besonders gut geeignet.

LITERATUR

1. I. HASLAM, S. H. CROSS : J. Soc. Chem. Ind. **64**, 259 (1945).
2. J. HEYROVSKÝ, V. NEJEDLÝ : Coll. **3** 126 (1931).
3. M. I. INGRAM : J. Soc. Chem. Ind. **60**, 126 (1941.)
4. B. KEILIN, J. W. OTVOS : J. Am. Chem. Soc. **68**, 2665 (1946).
5. I. M. KOLTHOFF, W. E. HARRIS, O. MATSUYAMA : J. Am. Chem. Soc. **66**, 1782 (1944).
6. J. MASEK : Chem. Listy **46**, 683 (1952).
7. R. PLETICHA, E. KRIZOVA : Průmysl Potravin **4**, 383 (1953).
8. R. PLETICHA, E. KRIZOVA : Ж. Анал. Хим. (Z. Anal. Chem.) **9**, 366 (1954).
9. M. TOKUOKA : Coll. **4** (32) 444.
10. M. TOKUOKA, I. RUZICKA : Coll. **6** (34) 339—53.
11. TUNG-WHEY, D. CHOIV, R. ROBINSON : J. Anal. Chem. **25**, 1493 (1953).

POLAROGRAPHIC METHOD FOR THE DETERMINATION OF THE NITRITE AND NITRATE CONTENT OF MEAT CURING BRINES

P. Spanyol, E. Kevei and M. Kiszal

(Institute for Research in Canning, Meat Packing and Refrigeration, Budapest)

Received January 19, 1956

Summary

Nitrous acid, liberated from nitrite in a medium containing hydrochloric acid and alcohol, combines completely with the latter, even in highly diluted solutions suitable for polarographic work. The resulting ethyl nitrite can be eliminated by a current of inert gas. The use of this reaction affords the separate polarographic determination of the nitrite and the nitrate contents of a sample, since a suitable polarographic method for measuring the combined amount on nitrate and nitrite is already available. With the latter procedure the amount of nitrate may be estimated after elimination of the nitrite content. The difference of the two determinations represents the nitrite contents of the sample. With the aid of the method evolved in detail, single components of a mixture containing a total of 50 to 150 γ on nitrite and nitrate in 0,5 ml solution may be measured with an accuracy of at least $\pm 8\%$.

Since by the addition of alcohol the proteins possibly present in the system can be precipitated the above procedure is especially suitable for the determination of the nitrite and nitrate contents of meat curing brines.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОТДЕЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИТРИТОВ И НИТРАТОВ ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ В РАССОЛЕ

П. Шпаньяр, Э. Кевей и М. Кисель

(Научно-исследовательский институт консервной-мясной и холодильной промышленности, г. Будапешт)

Поступило 19 января 1956 г.

Резюме

Азотистая кислота, выделенная из нитритов соляной кислотой, в присутствии спирта количественно связывается с последним, даже в сильно разбавленных растворах, пригодных для полярографического определения.

Образованный этилнитрит удаляется из раствора при помощи тока инертного газа. Применением этой реакции возможно определить отдельное содержание нитритов и нитратов в их совместном присутствии, так как существует полярографический способ для совместного определения их содержания. После отстранения нитритов из раствора на основании вышенайденной реакции вновь определяется содержание чистого нитрата.

Разница между двумя измерениями дает содержание нитритов. Детально разработан способ, по которому в 0,5 мл. растворе при совместном содержании 50—150 γ нитритов и нитратов отдельные компоненты определяются с точностью $\pm 8\%$ -ов.

Ввиду того, что прибавлением спирта удаляются и белки, находящиеся в растворе, это дает методу особенное преимущество при определении содержания нитритов и нитратов в рассоле, применяемом для посолки мяса.

Pál SPANYÁR, Budapest, II., Herman Ottó út 15.

CONFORMATION OF ψ -EPHEDRINE; COPPER CHELATES OF 2-AMINO-ALCOHOLS*

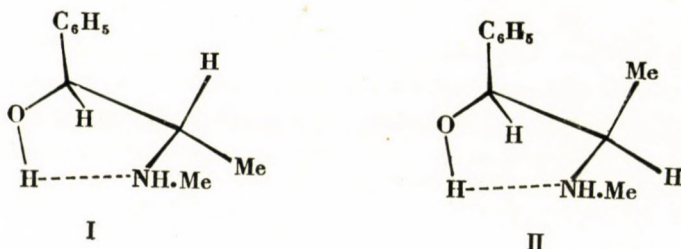
Z. FÖLDI, T. FÖLDI and A. FÖLDI

(Authors' Laboratory, Budapest)

Received January 26, 1956

In recent years several authors have discussed conformational questions relating to ψ -ephedrine and ephedrine, as well as to allied compounds [1–5]. Most of the authors agree that in ψ -ephedrine the OH and NHMe groups are proximate in space; FODOR and co-workers [2] assume the presence of a hydrogen bridge.

Differences in some physical data of the two diastereomeric ephedrines suggest, indeed, that ψ -ephedrine is a hydrogen chelate according to formula I.

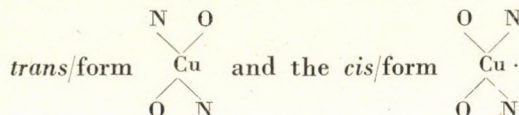


The formation of the chelate ring is promoted by the configuration of the asymmetric C-atoms, as repulsive forces existing between the phenyl and methyl groups on the one hand, and between the two hydrogen atoms, on the other hand, contribute to stabilize the ring. In ephedrine, in the absence of such favourable configuration, a stable chelate ring according to formula II is unlikely as such a conformation would require the eclipsed position of the phenyl and methyl groups and the two hydrogen atoms, respectively.

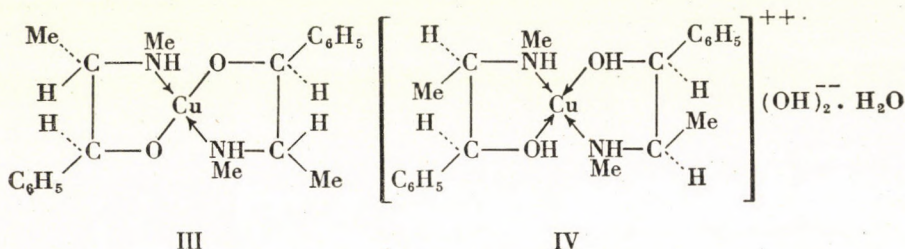
In search for chemical evidence of the actual existence of a chelate ring in ψ -ephedrine we replaced the hydrogen atom of the supposed bridge by a metal ion particularly lending itself to chelation. We succeeded in obtaining from (+)- ψ -ephedrine in aqueous medium in 98–99% yield a typical copper chelate as a bright reddish-violet, crystalline powder, insoluble in water, melting at 209–210° with violent decomposition. Analytical data indicate a non-ionic

* See Communication to the Editor, Chemistry & Industry, 1955, 1297

complex represented by the tentative formula III, tentative in respect of choice between the centrosymmetrical

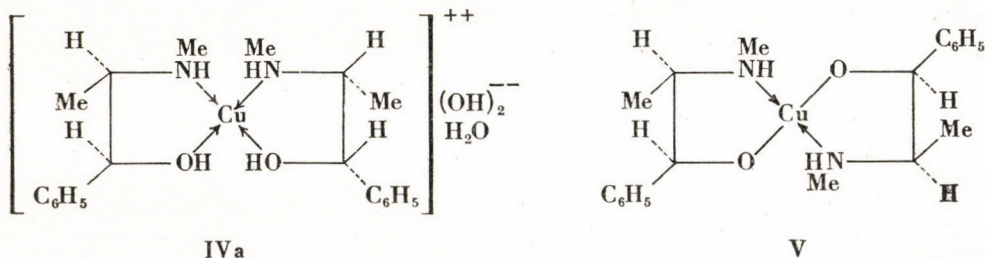


The existence of a square planar Cu^{II} atom so ubiquitous in copper complexes is postulated in this instance as well.



Long ago, KANAO [6] and NAGAI and KANAO [7] reported on copper complexes of several Ephedra alkaloids, except for ephedrine itself, these complexes having the general formula: $(\text{base})_2, \text{CuO}, 2\text{H}_2\text{O}$. They described, e. g., a complex of (\pm) - ψ -ephedrine of this general formula, violet plates melting at 129° , rather soluble in water. However, we were unable to obtain this complex.

The procedure successfully used to prepare the copper chelate of (\pm) - ψ -ephedrine gave, when applied to (\pm) -ephedrine, a dark-blue sticky mass which slowly crystallized to yield 75% of a cationic complex, corresponding to formula IV (to this compound formula IVa [*i. e.* the *cis*/form] may be equally well attributed). When treated with cold acetone, complex IV rapidly loses 3 molecules of water to give a typical chelate V.

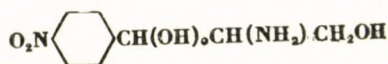
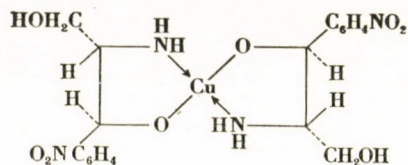
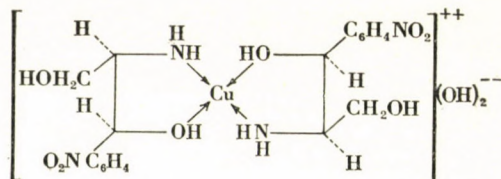
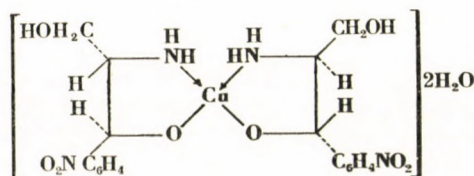
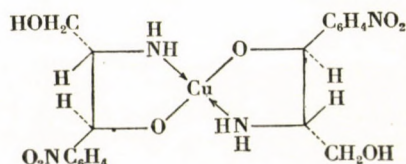


Complex IV, originally slightly soluble in benzene, yields on trituration in cold benzene a third type of chelate, solvated with 1 molecule of benzene; it is probably an inclusion compound (clathrate).

These findings appear to be at variance with the assumption that ephedrine is incapable of forming a chelate ring involving an intramolecular hydrogen

bond, though the possibility is not to be excluded that a powerful co-ordination centre such as Cu^{II} may enforce a chelate ring, whereas the hydrogen atom may not. At any rate, the primary complex **IV** of ephedrine is remarkably less stable than the ψ -ephedrine complex, as the former, unlike the latter readily decomposes, especially in aqueous organic solvents or in alcohols, depositing copper hydroxide. (This instability could probably account for the Japanese workers' failure to isolate any copper complex when starting from ephedrine.) Further, the ψ -ephedrine complex is rather insoluble in $4\text{N}-\text{NH}_3$ or in alkaline tartrate solutions, whereas the ephedrine complex readily dissolves in, and decomposes by the action of, these reagents. **III** dissolves in aqueous ammonium sulphide without any instantaneous precipitation of CuS , while **IV** is rapidly decomposed by this reagent. All this is indicative of the instability of chelate rings in the ephedrine complex.

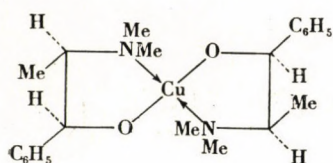
When treating a mixture of equimolecular amounts of (\pm) - ψ -ephedrine and (\pm) -ephedrine with amounts of Cu^{II} adequate only to one of the diastereomeric forms, the above described complex of ψ -ephedrine could be isolated in at least 87% yield, indicating again the striking difference, in favour of ψ -ephedrine, in the readiness to form a chelate ring. The copper complexes seem, thus, to afford a useful novel route to preparative separation, from each other of, or to distinguish between, diastereomeric 2-aminoalcohols.

**VI****VII****VIII****IX****IXa=(+)VII**

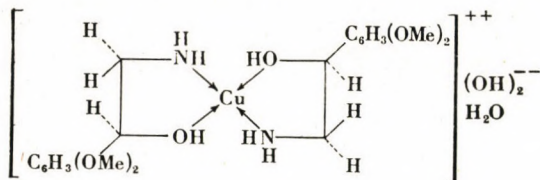
Similar observations have been made with some other diastereomeric pairs, as, e. g., with 2-amino-1-(*p*-nitrophenyl)-propane-1,3-diols (**VI**). The (\pm) -threo-stereomer of **VI** formed the complex **VII**, pale greyish-violet micro-

scopic monoclinic platelets while the (\pm)-erythro-stereomer of VI yielded the ionic complex VIII, pale blue powder, more soluble in 4N-aq. NH_3 than the threo-isomer. The (+)-threo-stereomer of VI has afforded a pale grass-green complex to which the hydrated cis-form IX is ascribed; on treating with cold methanol this complex turns to a more stable form, to bright olive-green granular crystals to which the anhydrous trans-form IXa is attributed; a third modification with indefinite m. p. above 270° could also be prepared.

As the field of copper chelates of 2-amino-alcohols seems to have been not thoroughly investigated, though these chelates may be obtained in most instances in excellent yields and seem to be very suitable for purposes of characterizing or identifying vicinal amino-alcohols, we proposed to establish the limitations of this reaction, and found that alkanols with tertiary amino group are likewise capable of forming chelates; e. g. (\pm)-N-methyl-ephedrine yields a pale pink copper complex (X). Primary amines with NH_2 on a primary C-atom and with large substituents on the OH bearing C-atom gave rather insoluble complexes. Thus, α -hydroxy-homoveratryl amine [(\pm)-noradrenaline dimethyl ether] gave the complex XI. Ethanolamine did not give an insoluble copper chelate; it only gave deep blue coloured solutions characteristic of tetrammino-copper cations. Benzaethanolamine which is supposed to have the Schiff's base structure [8] according to formula XII, did not yield a copper chelate; a deep blue solution was produced instead (due to ethanolamine formed by partial hydrolysis), while the most part could be recovered unaltered. 2-Phenyl-5-(3' : 4'-dimethoxy-phenyl)-oxazolidine (9) of formula XIII did not react at all with $\text{Cu}(\text{OH})_2$ and could be quantitatively recovered.



X



XI

No chelation occurred either with 2-methyl-4-amino-5-(hydroxy-methyl)-pyrimidine (XIV) or with tropine (XV), both 1,3-amino-alcohols. ψ -Nor-tropine which can take up the boat form XVI in which the O- and N-atom are proximate in space [10], proved likewise incapable of yielding any complex with Cu^{II} .

The chelate-forming ability of vicinal-amino-alcohols is not restricted to Cu^{II} ; (\pm)- ψ -ephedrine affords, e. g. with Co^{II} in excellent yield a chelate (XVII) with octahedral Co^{II} and with three molecules of ψ -ephedrine as ligands.

Most of the copper-complexes — either of the non-ionic type III, V, VII, X or of the kationic type IV, VIII — exhibit, on rubbing, marked triboelectric properties; the electrically charged crystals appear to have electric dipoles

Action of H₂S on III. To 392 mg (1 millimole) of **III** suspended in water, 1 N HCl (3 ml) was added and the mixture treated with H₂S; the precipitated CuS was removed by filtration and the colourless filtrate basified (0,5 ml 10 N NaOH). The white crystalline precipitate was taken up in benzene to give on evaporation 299 mg of (±)-*ψ*-ephedrine (about 91%; m. p. 119°).

Copper complex (IV or IVa) of (±)-ephedrine

(±)-Ephedrine hydrochloride (1,49 g, 0,74 centimole), water (7,4 ml), CuSO₄·5 aqua (0,93 g, 0,374 centimole) were mixed and 2 N NaOH (7,4 ml) added. The resultant dark-blue sticky mass slowly crystallized. Left for 2 days with occasional stirring, the pale violet, micro-crystalline crystals were collected, washed (the mother-liquor and washings were violet coloured) and dried to constant weight (0,1 mm Hg, first at room, then at elevated (80°) temperature). Yield 1,24 g (75%). M. p. 165° (decomp. with effervescence).

(C ₁₀ H ₁₅ ON) ₂ ·Cu(OH) ₂ ·H ₂ O	Calculated :	N 6,28	Cu 14,25%
	Found :	N 6,20 (Kjeldahl)	Cu 14,05%
		6,05 (Kjeldahl)	Cu 15,40%

The complex is readily soluble in methanol, ethanol; soluble in butanol, in 4 N NH₃, in alkaline tartrate solutions, in yellow (NH₄)₂S solution (with precipitation of CuS); moderately soluble in acetone, ether, benzene; slightly soluble in water; almost insoluble in n-hexane.

Copper chelate (V) of (±)-ephedrine

The complex **IV** (1,02 g) was triturated in cold acetone (4 ml), the crystals recovered from the grayish-violet liquid and dried in vacuo (0,1 mm Hg). Yield 0,83 g, of **V**; m. p. 169—171° (deep brown melt). Pale violet micro-rosettes.

(C ₁₀ H ₁₄ ON) ₂ Cu	Calculated :	N 7,15	Cu 16,22%
	Found :	N 7,28 (Dumas)	Cu 16,91%
		7,19 (Dumas)	

Benzene-solvate of V

The complex **IV** (2,11 g) was extracted repeatedly with cold benzene (8 ml each time) till complete solution occurred. The extracts were cleared by centrifugal sedimentation, combined and evaporated to dryness, without heating, in the vacuum of the water pump. 2,07 g of the benzene-solvate were obtained as bright granular violet-blue crystals. Washing with acetone (3 ml, then 1 ml) eliminated some yellowish coloured impurities. Yield 1,67 g of bright, violet-blue crystals; m. p. 157—158° (decomp.).

(C ₁₀ H ₁₄ ON) ₂ Cu·C ₆ H ₆					
Calculated :	C 66,42	H 7,28	N 5,96	Cu 13,52	loss of weight 16,6 %
Found :	C 66,48	H 7,10	N 5,94	Cu 13,88	loss of weight 16,09%
	66,35	7,08	5,84	13,73	

This solvate crystallizes in hexagonal plates and in several combination-rich forms imitating ice-ferns and snowcrystals. It is readily soluble in benzene, n-hexane, methanol; less so in acetone, carbon disulphide (the initial violet-colour of this solution rapidly turns brown due to CuS formation); rather insoluble in water.

Action of Cu^{II} on a mixture of (±)-*ψ*-ephedrine and (±)-ephedrine

(±)-*ψ*-Ephedrine (166,0 mg.), (±)-ephedrine (168,6 mg.) were dissolved by gentle warming in ethanol (2 ml), then CuSO₄·5aqua (125,0 mg) — dissolved in water (1 ml) — added, followed by 1 N NaOH (1 ml). The reddish-blue solution was left for several days, a great part of the ethanol evaporating meanwhile. The deposited bright crystals were collected, washed thrice with water (1 ml each time) and dried. Yield 169,3 mg of **III**; m. p. 206—207°.

Copper chelate X of N-methyl-(±)-ephedrine

N-Methyl-(±)-ephedrine (9,0 g, 5,0 centimoles), water (50 ml), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{aqua}$ (6,25 g) and 1 N NaOH (50 ml) yielded 9,05 g of **X** (dried to constant weight at 1 mm Hg above CaCl_2); m. p. 176—177° (decomp). In some-experiments, m.ps other than the above, such as 183° (dark brown thick melt), were also observed.

$(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{ON})_2\text{Cu}$	Calculated :	N 6,67	Cu 15,13%
	Found :	N 6,62 (Dumas)	Cu 15,86%
		6,72 (Dumas)	

X was obtained in tiny flakes of pale pink or pale violet colour; soluble in methanol, aqueous butanol, less so in benzene; rather insoluble in water, acetone. It can be crystallised from ten times the amount of hot benzene, yielding brownish-violet granular crystals which, washed with acetone, melt at 183—185°. (In some experiments m.p.s 175—176° were also observed.)

Copper complex VII of the (±)-threo form* of VI

(±)-threo-1-(*p*-Nitrophenyl)-2-amino-1,3-propanediol of m.p. 144—144,5° (2,12 g *i.e.* 1,0 centimole) was dispersed in water (25 ml), then $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{ aqua}$ (1,25 g, *i.e.* 0,5 centimole) admixed. The resultant pale blue pulp well mixed with 1 N NaOH (10 ml) turned greyish-green. Left for 12 to 24 hours with occasional stirring, the finally pale greyish-violet pulp was filtered by suction, thoroughly washed with water (till the last washing was free of SO_4 ion) and dried above CaCl_2 at 1 mm Hg at room temperature, then at about 50° to constant weight. 2,59 g (*i.e.* 99%) of **VII** were obtained; m. p. 153—154° (brisk decomp.); microscopic, apparently monoclinic platelets.

$(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2)_2\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Calculated :	N 10,73	Cu 12,18%
	Found :	N 10,80 (Dumas)	Cu 12,7%
		10,95 (Dumas)	

VII is insoluble in hot water or methanol, in butanol, acetone, in 4N NH_3 ; soluble in cold dilute yellow $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ solution (blackening on heating). It is decomposed by dilute acetic acid.

Copper complex VIII of the (±)-erythro form of VI

To a fine suspension of the (±)-erythro form of VI (213,5 mg; m.p. 108°) in water (2,5 ml) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{ aqua}$ (125,8 mg) was added; the resultant pale blue pulp turned on admixture of 1 N NaOH (1 ml) pale grayish-blue. It was occasionally stirred during 3 hours, then, brought on a filter, washed four times with water (2,5 ml, each) and dried above CaCl_2 at room temperature in vacuo to constant weight. 240,35 mg of **VIII**; pale blue powder; m. p. 123—123,5° (decomp).

$(\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Calculated :	C 41,41	H 5,03	N 10,73
	Found :	C 41,91	H 6,04	N (Dumas) 10,49
		41,76	5,93	N (Dumas) 10,46

VIII is insoluble in hot methanol or butanol; soluble in 4N NH_3 .

Copper complex IX of the (±)-threo isomer of VI

12,72 g of the (±)-threo-isomer of VI (m. p. 165°), 100 ml of water, 7,50 g of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{ aqua}$ and 30 ml of 2 N NaOH were mixed to give 14,12 g of **IX**; pale grass-green powder; m. p. 133—134° (deep-brown, frothy melt).

$(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2)_2 \cdot \text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Calculated :	N 10,73	Cu 12,18
	Found :	N (Dumas) 10,28	Cu 12,76
		10,09	12,35

In **IX** the hydrate water is firmly bound; drying, at 95° for 8 hours, does not result in any loss of weight. The compound **IX** exhibits marked triboelectric properties.

* Thanks are expressed to Mr. J. KOLLONITSCH for supplying the different stereomers of VI.

The anhydrous isomer IXa. 13,00 g of finely powdered IX were placed in a sintered glass-filter and wetted with methanol (25 ml); the fine powder rapidly turned into bright olive-green granular crystals. After a while, the methanol was removed by suction, the crystals washed with some methanol and dried. Yield 12,00 g of IXa *i.e.* almost theoretical. M.p. 162—163° (deep-brown, frothy melt). The deep greenish-blue mother liquor yielded on slow evaporation some compact, greenish-black, globular rosettes with the same m. p. : 163°.

This isomer is a stable form; it does not change its melting point neither by washing with dilute (0,1 N) or more concentrated (4,4 N) ammonium hydroxide nor by treating with hot methanol.

$(C_9H_{11}O_4N_2)_2Cu$	Calculated :	C	44,46	H	4,56	N	11,53	Cu	13,08%
	Found :	C	45,30	H	4,61	N (Dumas)	10,10	Cu	12,67%
			45,03	4,57	N (Dumas)	10,34		12,80	

No loss of weight occurred on drying above P_2O_5 for about ten hours at 0,1 mm Hg and at 65°.

IXa is insoluble in water, 4,4 N NH_3 , methanol, benzene, ether, pyridine; readily soluble in dilute acetic acid.

Action of H_2S on IXa. 280,6 mg of IXa were dissolved in water, acidified with acetic acid and treated with H_2S . The precipitated copper sulphide was filtered, washed and cinerated to yield 44,5 mg of CuO (12,67% Cu). The filtrate and washings were combined, concentrated on the steam-cone, then chilled and basified. The resultant silky platelets were collected, washed and dried. Yield 216,0 mg of the (\pm)-threo-isomer of VI. M.p. 163°.

A third copper complex derived from the (\pm)-threo-isomer of VI

A solution of $CuSO_4 \cdot 5aqua$ (2,50 g; 1 centimole) in water (25 ml) was thoroughly mixed with 1,0 N NaOH (20 ml). To the resulting blue pulp of polymeric $Cu(OH)_2$ finely powdered (\pm)-threo isomer of VI (4,24 g; *i.e.* 2 centimoles) was added and triturated in a mortar. In a few minutes the colloidal blue pulp changed into one of grass-green microcrystals (tiny lancets). Left for some days with occasional stirring it was filtered by suction, washed six times with water (10 ml each), then dried to constant weight at 100° under atmospheric pressure. Yield; 4,77 g of bright chrome-green, sandy granulas without any characteristic m. p.; on heating it begins to brown at about 200°, then gradually blackens without melting below 270°.

$(C_9H_{11}O_4N_2)_2 \cdot Cu$	Calculated :	N	11,53	Cu	13,08%
	Found :	N (Dumas)	11,1	Cu	13,20%

It is insoluble in 4,4 N NH_3 , in methanol, benzene, ethyl acetate.

Copper complex XI of nor-adrenalin dimethyl ether

Noradrenalin dimethyl ether hydrochloride (468,2 mg.; *i.e.* 2,01 millimoles) was dissolved in 0,4 molar copper sulphate (2,5 ml) and then 1 N NaOH (4 ml) slowly admixed. The initially green precipitate turned at the end ultramarine-blue. Left for a while, the granular crystals were collected, washed and dried above $CaCl_2$ at 0,1 mm Hg. Yield: 327,4 mg; m. p. 165—166,5° (rapid effervescence, yielding an ochre-yellow frothy melt).

$(C_{10}H_{15}O_3N)_2 \cdot Cu(OH)_2H_2O$	Calculated :	N	5,49	Cu	12,46%
	Found :	N (Dumas)	5,34	Cu	12,40%
			5,45		12,14

XI is insoluble in ether, benzene, dry butanol; soluble in wet butanol; slightly soluble in water.

Co^{II} complex (XVII) of (\pm)-*p*-ephedrine

(\pm)-*p*-Ephedrine (50,2 mg., *i.e.* 0,302 millimole) was triturated with a solution of $CoCl_2 \cdot 6aqua$ (24,4 mg., *i.e.* 0,103 millimole) in water (0,7 ml). The resulting bluish pulp was mixed with 1N NaOH (0,22 ml), whereupon the colour turned greenish-gray. Left for some days with occasional stirring, the voluminous precipitate was collected, washed five times with water (0,12 ml, each) and dried to constant weight at 0,1 mm Hg. Yield 47,9 mg of XVII, pale grass-green powder. No melting below 270°. It exhibited triboelectric properties.

LITERATURE

1. L. H. WELSH: J. Amer. Chem. Soc. **1949**, 3500.
2. G. FODOR, V. BRUCKNER, J. KISS, G. ÓHEGYI: J. org. Chem., **1949**, 337.
3. G. FODOR, J. KISS, J. SALLAY: J. Chem. Soc., **1951**, 1859.
4. G. FODOR, K. KOZKA: *ibid.*, **1952**, 850.
5. S. IKUMA: J. pharm. Soc. Japan, **72**, 951; C.A. **1953**, 6370.
6. S. KANAO: J. pharm. Soc. Japan, **1927**, 17.
7. W. N. NAGAI & S. KANAO: Liebigs. Ann., **470**, 166 (1929)
8. L. W. DAASCH a. K. E. HANNINEN: J. Am. Chem. Soc. **1950**, 3673.
9. Z. FÖLDI: Acta Chim. Hung., **10**, 10 (1956).
10. HARDEGGER and OTT: Helv. Chim. Acta, **1953**, 1188.
11. Z. FÖLDI, T. FÖLDI and A. FÖLDI: Chemistry and Industry **1955**, 1297.

KONFORMATION DES ψ -EPHEDRINS;
KUPFERCHELATE VON 2-AMINOALKOHOLEN

Z. Földi, T. Földi und A. Földi

(Verfassers Privatlaboratorium, Budapest)

Eingegangen am 26. Januar 1956

Zusammenfassung

Nach Verfassern besitzt ψ -Ephedrin die Konstitution eines Wasserstoff-Chelates, wogegen das Ephedrin selbst zur Bildung einer inneren Wasserstoff-Brücke unfähig sei. Zur Unterstützung dieser Auffassung versuchten Verfasser den Wasserstoff der Brücke mit einem zur Chelatbildung besonders befähigten Metall zu ersetzen. Es gelang ihnen aus ψ -Ephedrin in wässrigem Medium in praktisch quantitativer Ausbeute ein typisches Kupferchelate (III) darzustellen. Wider Erwarten konnte auch aus Ephedrin ein Kupferkomplex (IV) dargestellt werden, allerdings von einer kationischen Art, das sich jedoch als ziemlich instabil erwies. Auch bei anderen Diastereomer-Paaren konnten derartige Unterschiede in der Stabilität, zu Gunsten des Threo-Isomers, beobachtet werden. Ein äquimolares Gemisch von ψ -Ephedrin und Ephedrin lieferte mit nur für das eine Stereomer ausreichenden Mengen an Cu^{II} nur das ψ -Ephedrin-Chelat, ein Beweis, dass die chelatbildende Fähigkeit des ψ -Ephedrins bedeutend grösser ist, als die des Ephedrins. Die Chelat-Bildung bietet daher einen neuen Weg diastereomere Alkohole voneinander präparativ zu trennen, oder betreffend Konformation von Diastereomeren gegebenenfalls entscheiden zu können.

Da die Cu^{II} Chelate von 2-Amino-alkoholen ziemlich einfach und meistens mit ausgezeichneten Ausbeuten erhalten werden können und charakteristische Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt aufweisen, sind sie zur Charakterisierung, Identifizierung, oder Abtrennung aus Reaktionsgemischen solcher Alkohole besonders geeignet. Zur Ermittlung des bezüglichen Verwendungsbereiches, wurden aus verschiedenen primären und tertiären Hydraminen Cu -Komplexe dargestellt; 1,3-Oxyamine zeigten jedoch keine Neigung zur Komplexbildung. Ausser Cu^{II} wurde auch Co^{II} untersucht: es gab mit ψ -Ephedrin ein oktaedrisches Komplex mit 3 Molekeln Base als Ligand.

КОНФОРМАЦИЯ ψ -ЭФЕДРИНА. МЕДНЫЕ КЕЛАТЫ 2-АМИНОСПИРТОВ

З. Фёльди, Т. Фёльди и А. Фёльди

Поступило 26 января 1956 г.

Резюме

Автор предполагает, что ψ -эфедрин обладает строением водородного келата, а сам эфедрин неспособен к образованию внутреннего водородного мостика. Для подтверждения этого предположения автор попытался заменить водород мостика иным металлом, который в особенности склонен к образованию келатов. Из ψ -эфедрина в водной среде удалось автору получить типичный келат меди (III), практически с количественным выходом. Однако, вопреки ожиданию, из эфедрина также удалось получить медный комплекс (IV), но этот комплекс явился катионного типа и оказался довольно непрочным. У других диастереомерных соединений также наблюдалась аналогичная разница в прочности, в пользу трео-изомера. При обработке эквимолекулярной смеси ψ -эфедрина и эфедрина количеством меди (II), достаточным для образования только одного стереомера, получился только келат ψ -эфедрина, что свидетельствует о том, что ψ -эфедрин обладает значительно более сильной способностью к образованию келатов, чем эфедрин. Применением процесса образования келатов получается новый метод для препаративного разделения диастереомерных спиртов, или же в данном случае — доказательство насчет конформации диастереомеров.

Так как медные (II) келаты 2-аминоспиртов образуются относительно просто и в большинстве случаев с хорошим выходом, а точка их плавления или разложения характерна, поэтому являются очень пригодными для характеристики, идентификации или же выделения из реакционной смеси подобных спиртов. Для установления области применения данного метода автор изготовил несколько медных комплексов из различных первичных и третичных гидроаминов. 1,3-оксиамины не образовали комплексов. Кроме меди (II) автор применял и Со (II); последний с ψ -эфедрином образовал октаэдрический комплекс, связанная группа которого состояла из 3-х молей основания.

Dr. Zoltán Földi, Budapest, II., Ábrányi Emil u. 10.

STRUKTURELLE PROBLEME VON KOTARNINDERIVATEN, IV.

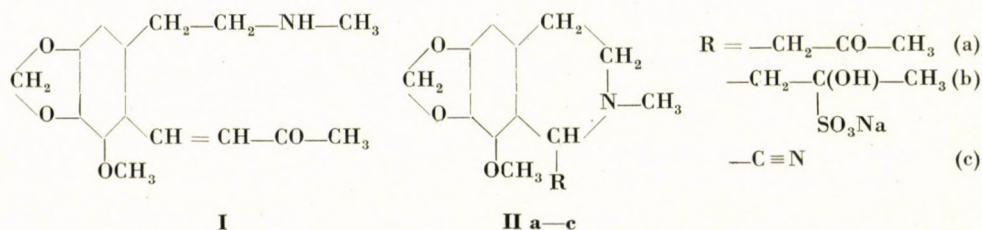
DIE STRUKTUR DER KONDENSATIONSPRODUKTE DES KOTARNINS MIT ACETON

D. BEKE und K. HARSÁNYI

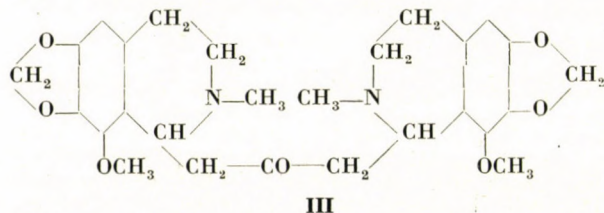
(Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingangen am 18. Februar 1956

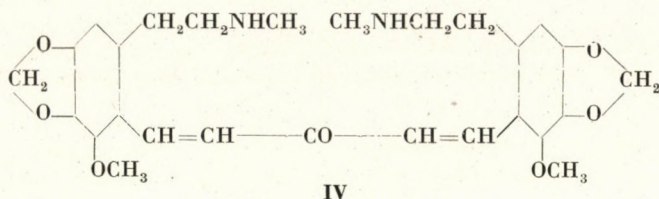
Die Reaktion des Kotarnins mit Aceton wurde zuerst von LIEBERMAN und KROPF untersucht [1]; durch Einwirkung von Aceton auf Kotarnin in Gegenwart von gesättigter Sodalösung haben sie einen bei 83° schmelzenden kristallinen Stoff erhalten, für die Struktur desselben sie die offenkettige des Kotarnylidenacetons (I) und die cyclische des 1-Hydrokotarnylacetons (IIa) gleichermaßen als möglich hielten.



DEY und KANTAM [2] haben die Reaktion in äthylalkoholischer Lösung ausgeführt und dabei eine bei 150—151° schmelzende Verbindung erhalten, die sie auf Grund der Analysendaten und der chemischen Eigenschaften als 1,3-Di-(1-hydrokotarnyl)-aceton (III) beschrieben haben.



Von der durch LIEBERMAN und KROPF erhaltenen, bei 83° schmelzenden Substanz behaupteten sie (auf Grund von angeblichen Analysendaten und Molekulargewichtsbestimmungen, die aber in ihrer Arbeit nicht mitgeteilt sind), dass sie ebenfalls eine auf Einwirkung von 2 Molekeln Kotarnin auf eine Molekel Aceton entstandene, aber offenkettige Verbindung, das Dikotarnylidenaceton (IV) sei.



Diese Behauptung gründeten sie in erster Linie darauf, dass sich die bei 83° schmelzende Substanz beim Umkristallisieren aus heissem Alkohol in die bei 151° schmelzende Verbindung umwandelte. Derart glaubten sie für die Ring-Ketten-Tautomerie des Kotarnins und der Kotarninderivate einen unbezweifelbaren Beweis erstattet zu haben, was auch von der späteren Literatur [3] übernommen wurde.

MASSLENNIKOWA und LASUREWSKI [4] haben das Kotarnin mit Acetondicarbonensäure bzw. mit Acetessigsäure zur Reaktion gebracht und so bei 83° bzw. 156° schmelzende Verbindungen erhalten; diese Synthesen beweisen ohne Zweifel, dass die eine Verbindung das Kondensationsprodukt von *zwei* Molekeln Kotarnin mit einer Molekel Aceton, die andere das von *einer* Molekel Kotarnin mit einer Molekel Aceton ist, ihre Schmelzpunkte sind jedoch — offenbar irrtümlich — in der Mitteilung vertauscht, was sich nach Wiederholung der Versuche durch uns herausstellte. Beide Verbindungen wurden von MASSLENNIKOWA und LASUREWSKI in der offenen, Kotarnyliden-Form aufgeschrieben.

Zum Zwecke der engültigen Aufklärung ihrer Struktur stellten wir beide Verbindungen dar. Die in benzolischer Lösung unternommenen kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen haben erwiesen, dass das bei 83° schmelzende Produkt durch Reaktion von je *einer* Molekel Kotarnin und Aceton entstanden ist, hingegen die nach DEY und KANTAM bei 151°, nach MASSLENNIKOWA und LASUREWSKI bei 156° schmelzende Substanz (deren Schmelzpunkt wir übrigens durch wiederholte Umkristallisation auf 162° erhöhen konnten) das Kondensationsprodukt von *zwei* Molekeln Kotarnin mit einer Molekel Aceton darstellt. Dies wird weiterhin auch dadurch bewiesen, dass wir durch Einwirkung von Kotarnin auf die bei 83° schmelzende Verbindung im molaren Verhältnis in Alkohol, diese unter Gewichtserhöhung in 73%iger Ausbeute in die höherschmelzende Substanz umwandeln konnten.

Aus der bei 83° schmelzenden Verbindung haben wir das Additionsprodukt **IIIb** mit Natriumbisulfit dargestellt, dessen Schwefelgehalt ebenfalls darauf hinweist, dass es sich um ein Kondensationsprodukt von je einer Molekel Kotarnin und Aceton handelt. Aus der Additionsverbindung mit Natriumbisulfit ist durch Zugabe von Lauge das ursprüngliche Keton zurückgewinnbar. Die durch Wechselwirkung von 2 Molekeln Kotarnin mit einer Molekel Aceton entstandene Verbindung bildet dagegen kein Additionsprodukt mit Natriumbisulfit, was wegen der grossen Raumbeanspruchung der beiden Substituenten leicht zu verstehen ist.

Die Umwandlung der bei 83° schmelzenden Substanz in die bei 151° schmelzende auf Einwirkung von Alkohol ist somit keine Isomerisierung, sondern eine Disproportionierung; aus zwei Molekeln der bei 83° schmelzenden Verbindung spaltet sich unter Bildung der höher schmelzenden eine Molekel Aceton ab. Die Richtigkeit dieser Hypothese wird dadurch unterstützt, dass nach unseren Untersuchungen auch beim Erwärmen mit Natriumbisulfit bzw. auf Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin sich unter Bildung von hydrokotarnin-1-sulfonsaurem Natrium bzw. von Kotarninchlorid Aceton von der

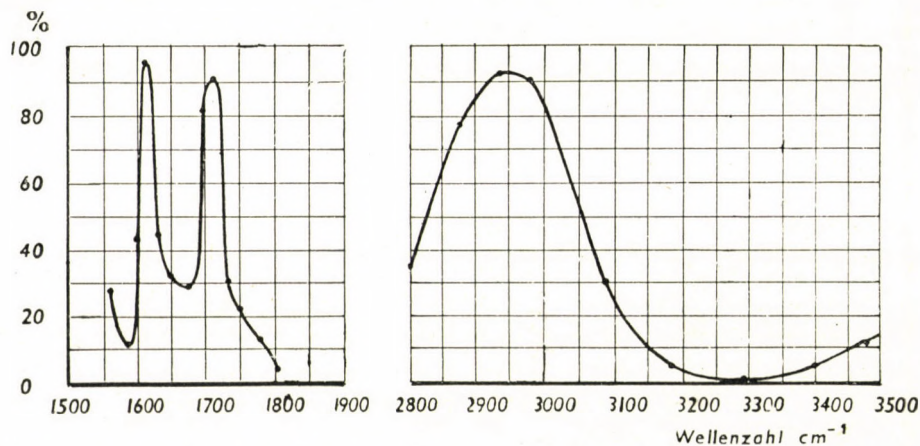


Abb. 1. Infrarotes Spektrum von Hydrokotarnylaceton (zwischen Wellenzahlen 1500—1900 bzw. 2800—3500)

Verbindung abspaltet, weiterhin dadurch, dass das Additionsprodukt mit Natriumbisulfit (**IIb**) auf Einwirkung von KCN statt eines Cyanhydrins 1-Cyanhydrokotarnin (**IIc**) bildet.

Zum Zwecke der Entscheidung zwischen der offenkettigen und der cyclischen Struktur der Verbindungen, haben wir — wie auch im Falle der 1-Hydrokotarnylelessigsäure [5] — ihr Verhalten gegenüber der katalytischen Hydrierung und der Bromierung untersucht. In Gegenwart von Palladium-Tierkohle konnte bei keiner der Verbindungen die Aufnahme von Wasserstoff erzwungen werden. Bei der Bromierung spielte sich bei beiden Verbindungen keine Addition, sondern eine Substitution in Stellung 5 ab, was nur auf Grund einer cyclischen Struktur der Verbindungen zu verstehen ist. Das 1-(5-Brom-hydrokotarnyl)-aceton bzw. sein bromwasserstoffsäures Salz wurde zur Identifizierung auch aus 5-Bromkotarnin und Aceton dargestellt; die beiden auf verschiedenen Wegen dargestellten Verbindungen erwiesen sich auf Grund des Misch-Schmelzpunktes als identisch.

Auch die im Chemischen Institut der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften ausgeführten IR-spektroskopischen Untersuchungen sprechen

für die cyclische Struktur der bei 83° schmelzenden Substanz; das in Chloroformlösung aufgenommene Spektrum zeigt das für die Oxo-Gruppe charakteristische Maximum bei einer Wellenzahl von 1715, was die Existenz einer, mit der Oxo-Gruppe konjugierten Doppelbindung, also die offenkettige Struktur ausschliesst; im Spektrum ist weiterhin die im Falle von primären und sekundären Aminen hervortretende, für die NH-Gruppe charakteristische Frequenz (bei Wellenzahlen zwischen 3270—3460 bzw. im Falle einer Wasserstoffbrücke zwischen 3050—3350) nicht zu finden.

Sowohl aus der bei 83°, als auch aus der bei 162° schmelzenden Substanz gelang es uns je ein offenkettiges und cyclisches Jodmethylat darzustellen. In der ersten Reaktionsstufe bilden sich also auch hier die cyclischen Jodmethylate, und die quartären Ammoniumsalze mit offener Kette entstehen infolge einer sich sekundär abspielenden Ringspaltung, genau so, wie im Falle der 1-Hydrokotarnylelessigsäure.

Auf Grund unserer in vorangegangen [5—7] und in dieser Mitteilung bekanntgegebenen Untersuchungen können wir zusammenfassend feststellen, dass alle diejenigen Kotarninderivate, bei denen man prinzipiell eine Ring-Ketten-Tautomerie annehmen kann, in Wirklichkeit eine cyclische Struktur besitzen, und dass die von der hypothetischen Aminoaldehydform ableitbaren, offenkettigen Derivate (quartäre Ammoniumsalze, N-Acylderivate) auf dem Wege über eine nachträgliche Ringspaltung entstehen. Alle Reaktionen des Kotarnins können auf Grund der cyclischen Struktur gedeutet werden, viele Reaktionen sogar nur auf Grund einer solchen. Die allgemein vertretene Ansicht also, wonach die cyclischen, pseudobasischen 2-Carbinole Glieder eines solchen prototropen Ring-Ketten-Systems darstellen, in denen das zweite Tautomere das Aminoaldehyd ist, kann im Falle des Kotarnins experimentell nicht begründet werden.

Beschreibung der Versuche

1-Hydrokotarnylaceton (IIa)

20 g Kotarnin wurden mit 60 ml Aceton und 1 ml gesättigter Sodalösung auf der Schüttelmaschine eine Stunde lang geschüttelt, sodann bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach etwa 30—36 Stunden entstand eine klare Lösung. Nach weiterem eintägigem Stehen wurden vom Reaktionsgemisch 40 ml Aceton abdestilliert, und zum Rückstand 100 ml Wasser hinzugegeben. Das 1-Hydrokotarnylaceton schied sich als viscoses Öl ab, das beim Anreiben in einigen Stunden erstarrte. Nach Umkristallisieren aus Leichtbenzin (Kp.: 40—100° C) erhielt man 19,8 g (85%) einer bei 83° schmelzenden Substanz.

$C_{15}H_{19}O_4N$ Ber.: Mol. Gew.: 277,31. Gef.: Mol. Gew.: 284 (in Benzol). Ber.: C 65,11; H 6,91; N 5,05. Gef.: C 65,37; H 6,78; N 5,00.

1,39 g (0,005 Mol) fein gepulvertes 1-Hydrokotarnylaceton wurden zu einer Lösung von 4 g (0,038 Mol) $NaHSO_3$ in 10 ml Wasser hinzugegeben; beim Umschütteln bildete sich sofort eine klare Lösung, aus der sich in kurzer Zeit ein weisser, kristallinischer Niederschlag in grosser Menge ausschied. Nach fünfständigem Stehen im Eisschrank wurde abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen; man erhielt 1,85 g (97%) einer Substanz (IIb), die aus Äthylalkohol umkristallisiert, bei 120—122° unter Zersetzung schmilzt.

$C_{15}H_{20}O_7NSNa$ (381,38). Ber.: N 3,67; S 8,41. Gef.: N 4,10; S 8,17.

Mit Hilfe von verdünnter Lauge konnte aus dieser Verbindung das 1-Hydrokotarnylaceton in guter Ausbeute zurückgewonnen werden.

1,90 g (0,005 Mol) des Natriumbisulfid-Additionsproduktes wurden in 10 ml Wasser suspendiert und mit der Lösung von 0,5 g KCN in 5 ml Wasser vermischt. Es bildete sich ein schmieriger Niederschlag, der beim Anreiben erstarrte. Nach 2—3 Stunden wurde abfiltriert; man erhielt so 1,27 g eines Rohproduktes, das nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 89° schmolz, und sich auf Grund der Analysendaten und der Mischschmelzpunktes als 1-Cyanhydrokotarnin (II c) erwies.

$C_{13}H_{14}O_3N_2$ (246,26). Ber.: N 11,38. Gef.: N 11,33.

1,3-Di-(1-Hydrokotarnyl)-aceton (III)

a) 4,74 g (0,02 Mol) Kotarnin wurden in 20 ml Pyridin gelöst und mit 1,46 g Aceton-dicarbonensäure vermischt. Nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Pyridin im Vakuum abdestilliert. Nach Umkristallisation des Rückstandes aus Aceton erhielt man 3,17 g (64%) eines bei 162° schmelzenden Stoffes, der mit der nach DEY und KANTAM dargestellten und ebenfalls aus Aceton umkristallisierten Substanz keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte.

b) 2,7 g 1-Hydrokotarnylaceton wurden unter Erwärmen in 15 ml 95%igen Alkohols gelöst; zur Lösung wurden sodann 0,05 g wasserfreies Soda und 2,37 g Kotarnin hinzugefügt. Das Kotarnin löste sich unter Bildung einer blasserot gefärbten Lösung in wenigen Augenblicken auf. Nach 12stündigem Stehen setzte eine ergiebige Kristallisation ein, die nach zweitägigem Stehen im Eisschrank aufhörte. Nach Umkristallisieren des Rohproduktes aus Methanol, sodann aus Aceton erhielt man 3,6 g (73%) eines bei 162° schmelzenden Produktes.

$C_{27}H_{32}O_7N_2$ Ber. Mol. Gew.: 496,55. Gef. Mol. Gew.: 517 (in Benzol). Ber.: C 65,30; H 6,50; N 5,64. Gef.: C 65,31; H 6,31; N 5,73.

1-(5-Bromhydrokotarnyl)-aceton

a) 2,48 g (0,009 Mol) 1-Hydrokotarnylaceton wurden unter gelindem Erwärmen in 20 ml Eisessig gelöst; nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wurden unter intensivem Rühren 0,52 ml (0,01 Mol) Brom, gelöst in 5 ml Eisessig hinzugetropft. Im Augenblick und am Ort des Eintropfens bildete sich ein Niederschlag, der sich beim Rühren wieder löste. Nach Zugabe der ganzen Menge des Broms entstand eine orangefarbene Lösung. Nach dreistündigem Stehen wurde das Lösungsmittel abdestilliert; der körperfarbene Rückstand wurde beim Verreiben mit 15 ml abs. Äthylacetat kristallinisch. Nach Absaugen und Auswaschen mit Äthylacetat erhielt man 3,47 g (89%) eines nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 162—163° unter Zersetzung schmelzenden Stoffes.

$C_{15}H_{18}O_4NBr \cdot HBr$ (437,15). Ber.: N 3,2; Br⁻ 18,28. Gef.: N 3,50; Br⁻ 18,62.

0,44 g (0,001 Mol) des bromwasserstoffsäuren Salzes wurden unter gelindem Erwärmen in 5 ml Wasser gelöst, sodann abgekühlt und mit 1 ml 10%iger Natronlauge vermischt. Der sich abscheidende ölige Niederschlag erstarrte in einigen Stunden. Ausbeute: 0,36 g. Schmp. nach Umkristallisieren aus Aceton: 124—126°.

$C_{15}H_{18}O_4NBr$ (356,22). Ber.: C 50,57; H 5,09. Gef.: C 50,74; H 5,00.

b) 2,22 g (0,007 Mol) 5-Bromkotarnin wurden mit 10 ml Aceton und 0,5 ml einer gesättigten Sodalösung auf der Schüttelmaschine eine Stunde lang geschüttelt und nachher 2 Tage lang bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach Abdestillieren des Acetons wurde der Rückstand mit 30 ml Wasser versetzt; der sich abscheidende harzartige Stoff erstarrte rasch kristallinisch. Ausbeute: 2,26 g. Nach Umkristallisieren aus Leichtbenzin oder Aceton erhielt man einen bei 125°—126° schmelzenden Stoff, der mit dem nach a) dargestellten 1-(5-Bromhydrokotarnyl)-aceton keine Schmelzpunktsdepression ergab. Durch seine Umwandlung in das bromwasserstoffsäure Salz entstand ein bei 162—163° unter Zersetzung schmelzender Stoff, der mit dem nach a) dargestellten bromwasserstoffsäuren Salz keine Schmelzpunktsdepression zeigte.

1,3-Di-1-(5-bromhydrokotarnyl)-aceton

2,48 g (0,005 Mol) 1,3-Di-(1-Hydrokotarnyl)-aceton wurden unter gelindem Erwärmen in 20 ml Eisessig gelöst; nach Abkühlen tropfte man unter intensivem Rühren eine Lösung von 0,52 ml (0,01 Mol) Brom in Eisessig hinzu. Nach Beendigung des Eintropfens wurde die entstandene klare Lösung noch eine halbe Stunde lang gerührt, nachher das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand von 5,32 g wurde aus Butanol umkristallisiert. Das entstandene Produkt schmolz bei 137° unter Zersetzung.

$C_{27}H_{30}O_7N_2Br_2 \cdot 2HBr$ (816,23). Ber.: N 3,44; Br⁻ 19,48. Gef.: N 3,75; Br⁻ 19,73.

1-Hydrokotarnylaceton-jodmethylat

1,24 g 1-Hydrokotarnylaceton wurden in 7,5 ml Benzol gelöst und nach Zugabe von 2,05 g (= 0,9 ml) Methyljodid auf dem Wasserbade eine Stunde lang in gelindem Sieden gehalten. Von dem abgeschiedenen harzartigen Stoff wurde das Benzol-Methyljodid-Gemisch abgossen und der Rückstand aus Äthylalkohol umkristallisiert. Ausbeute: 1,75 g (93%) eines bei 145—147° schmelzenden weissen, kristallinischen Stoffes.

$C_{16}H_{22}O_4NJ$ (419,27). Ber.: C 45,83; H 5,29. Gef.: C 45,51; H 5,49.

N-Methyl-kotarnylidenaceton-jodmethylat

1,24 g 1-Hydrokotarnylaceton wurden mit 5 ml Wasser und 0,9 ml Methyljodid vermischt; das Gemisch geriet von selbst in starkes Sieden. Es schied sich ein fester, kristallinischer Körper ab, zu dem 0,20 g NaOH, gelöst in 1 ml Wasser und 0,5 ml Methyljodid hinzugefügt wurden; man erhitzte sodann eine Stunde lang auf dem Wasserbade. Das entstandene gelbe, kristallinische Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 1,6 g (83%), bei 203—204° scharf schmelzende Substanz.

$C_{17}H_{24}O_4NJ$ (433,29). Ber.: C 47,12; H 5,46. Gef.: C 46,75; H 5,32.

1,3-Di-(1-hydrokotarnyl)-aceton-bis-jodmethylat

1,24 g 1,3-Di-(1-hydrokotarnyl)-aceton wurden in 20 ml Benzol gelöst, mit 0,75 ml Methyljodid versetzt und 2 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehengelassen. Das auskristallisierte Produkt (0,85 g) schmolz nach Umkristallisieren aus Äthylalkohol bei 228°. Aus dem Reaktionsgemisch schieden sich nach zweitägigem Stehen weitere 1,15 g des methylierten Produktes aus, diese konnten jedoch bedeutend schwerer gereinigt werden als die erste Abscheidung.

$C_{29}H_{38}O_7N_2J_2$ (780,45) Ber.: C 44,63; H 4,91. Gef.: C 44,45; H 4,59.

N, N'-Dimethyl-dikotarnylidenaceton-bis-jodmethylat

1,24 g 1,3-Di-(1-hydrokotarnyl)-aceton wurden in 10 ml Wasser suspendiert, mit 0,75 g Methyljodid und der Lösung von 0,20 g NaOH in 1 ml Wasser versetzt und auf dem Wasserbade eine Stunde lang erhitzt. Die abgeschiedenen Kristalle wurden am nächsten Tage abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausbeute: 1,83 g (87%). Die aus Äthylalkohol umkristallisierte Substanz begann bei 260° dunkel zu werden, ohne aber bis 280° zu schmelzen.

$C_{31}H_{43}O_7N_2J_2 \cdot 2H_2O$ (844,51) Ber.: C 44,08; H 5,45; N 3,32. Gef.: C 44,08; H 5,49; N 3,08.

Wir sprechen Prof. GÉZA ZEMPLÉN für sein stetes Interesse unserer Arbeit gegenüber, Frä. ILONA BATTÁ und Frau CLARA SIMON-ORMAI für die Ausführung der Mikroanalysen, GEORG VARSÁNYI, und DR. JOSEF PLIVA für die Ausführung und Auswertung der spektroskopischen Untersuchungen, GEORG VADÁSZ und GEORG KNIRSCH, Stud. Chem., für ihre wertvolle Hilfe bei der Ausführung der Versuche, der Ungarischen Akademie der Wissenschaften und dem Forschungsinstitut der pharmazeutischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit und der chemischen Fabrik »Alkaloida« für die Bereitstellung der für die Versuche notwendigen Ausgangsstoffe im Rahmen eines mit unserem Institut geschlossenen sozialistischen Vertrages unseren Dank aus.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde bewiesen, dass die beiden Kondensationsprodukte des Kotarnins mit Aceton miteinander nicht im Verhältnis der Ring-Ketten-Tautomerie stehen, wie es von DEY und KANTAM behauptet wird [2], sondern beide Verbindungen eine cyclische Struktur besitzen; die bei 83° schmelzende Verbindung ist das 1-Hydrokotarnylaceton, das bei 162° schmelzende dagegen das 1,3-Di-(1-hydrokotarnyl)-aceton. Es gelang uns somit den sich auf die Ring-Ketten-Tautomerie des Kotarnins und der Kotarninderivate beziehenden, am meisten überzeugend erscheinenden Beweis zu widerlegen, und die Annahme der Aminoaldehydform des Kotarnins überflüssig zu machen.

LITERATUR

1. C. LIEBERMAN u. F. KROPP: Ber. **37**, 211 (1904).
2. B. B. DEY und P. L. KANTAM: J. Indian chem. Soc. **12**, 430 (1935).
3. W. J. GENSLER in R. C. ELDERFIELD: Heterocyclic Compounds **IV**, 465 (1952).
4. W. A. MASSLENNIKOWA und G. W. LASUREWSKI: Докл. Акад. Наук СССР. (Ber. Akad. Wiss. SSSR) **72**, 305 (1950).
5. D. BEKE, K. HARSÁNYI und J. KÖRÖSI: Magyar Kémiai Folyóirat, **62**, 204 (1956), Acta Chim. Hung. **11**, 309 (1957).
6. D. BEKE und M. MARTOS-BÁRCZAI: Magyar Kémiai Folyóirat, **62**, 159 (1956); Acta Chim. Hung. **11**, 295 (1957).
7. D. BEKE und K. HARSÁNYI: Magyar Kémiai Folyóirat, **62**, 201 (1956); Acta Chim. Hung. **11**, 303 (1957).

STRUCTURAL PROBLEMS OF COTARNINE DERIVATIVES, IV.

The structure of the condensation products of cotarnine
with acetone

D. Beke and K. Harsányi

(Institute of Organic Chemistry, Technical University, Budapest)

Received February 18, 1956

Summary

It has been proved by experiments that instead of the ring-chain tautomerism correlation presumed by DEY and KANTAM [2] the two different condensation products of cotarnine formed with acetone are both of cyclic structure. The substance of m. p. 83° is 1-hydrocotarnyl acetone, that of m. p. 162° is, in turn, 1,3-di-(1-hydrocotarnyl)-acetone. This experimental evidence refutes the strongest argument maintained so far in favour of the alleged ring-chain tautomerism of cotarnine and its derivatives, and makes it possible to dispense with the assumption of an aminoaldehydic form of cotarnine.

ПРОБЛЕМЫ СТРОЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ КОТАРНИНА. ИV.

Строение продуктов конденсации котарнина с ацетоном

Д. Беке и К. Харшаньи

(Кафедра органической химии Политехнического университета, г. Будапешт)

Поступило 18 февраля 1956 г.

Резюме

Доказано, что продукты конденсации котарнина с ацетоном не являются кольчато-цепными таутомерами, как это предполагали ранее (2), а что оба эти соединения имеют циклическое строение. Вещество, плавящееся при 83° является 1 гидрокотарнил-ацетоном, а вещество с т. пл. 162° — 1,3-ди-(1-гидрокотарнил)-ацетоном.

Таким образом удалось опровергнуть самое убедительное утверждение о кольчато-цепной таутомерии котарнина и его производных, что позволяет считать излишним предположение о существовании аминоальдегидной формы котарнина.

Dénes BEKE

Kálmán HARSÁNYI

Budapest, XI., Gellért tér 4.

UNTERSUCHUNG DER POLYMORPHEN UMWANDLUNGEN DES QUARZES MIT BESONDERER RÜCKSICHT AUF DIE TRIDYMITBILDUNG

(VORLÄUFIGE MITTEILUNG)

J. GROFCSIK und E. VÁGÓ

(Forschungsinstitut für die Chemische Schwerindustrie, Veszprém)

Eingegangen am 20. Februar 1956*

NIEUWENBURG und DE NOOYER führten im Jahre 1928 Untersuchungen durch, um festzustellen, in welchem Masse verschiedene Metalloxyde die Modifikationsänderung des Quarzes während Glühens beeinflussen. Bei diesen Versuchen wurde zu einem feinen Pulver gemahlener Quarz mit 1% eines Zugabestoffes vermischt und die Mischung folgend eine Stunde lang bei 1300° geglüht. Der Umwandlungsgrad wurde durch eine Bestimmung des spezifischen Gewichtes gemessen (mit Rücksicht darauf, dass das spezifische Gewicht des Quarzes 2,65 g/cm³, während dasselbe seiner bei höheren Temperaturen stabilen Modifikationen 2,3 g/cm³ beträgt). Die Versuchsergebnisse genannter Forscher zeigten, dass unter den Zugabestoffen die Salze der Alkalimetalle stärkster Wirkung sind, indem die aus der Erniedrigung des spezifischen Gewichtes berechnete Umwandlung mit wasserfreiem Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, bzw. Lithiumcarbonat 85, 92 bzw. 98% betrug.

In unseren Versuchen wurde das Mass der von verschiedenen Zugabestoffen hervorgerufenen Umwandlungen in verschiedenen, zur Herstellung von Silikasteinen noch nicht benützten ungarischen Quarziten und Sandtypen bestimmt. Wir suchten solche Zugabestoffe, welche die Umwandlung des Quarzes am meisten fördern, welche also nach Glühen die niedrigsten spezifischen Gewichte liefern. Metalle mit einem Ionenradius von ungefähr 0,78 k μ zeigten sich als die wirksamsten. Vom Gesichtspunkt der feuerfesten Industrie kommen in dieser Beziehung Magnesium (Mg²⁺) und in einem kleineren Masse auch Eisen (Fe²⁺) in Betracht, weil das sonst besonders aktive Lithium die Feuerfestigkeit schon bei kleiner Menge in ungewünschter Weise erniedrigt.

Der Umwandlungsprozess wurde ausser den Bestimmungen des spezifischen Gewichtes auch röntgenographisch untersucht. Obwohl das spezifische Gewicht der ausgeglühten Kieselsäure in manchen Fällen unter 2,3 g/cm³ sank, konnte die Anwesenheit von Tridymit bei der Auswertung der DEBYE-SCHERRER-Aufnahme niemals beobachtet werden. Die Aufnahmen zeigten ausschliesslich nur Crystobalit und unveränderten Quarz.

* Vorgelegt von J. VARGA am 15. Juni 1956.

In weiteren Versuchsreihen wurde die mineralische Zusammensetzung verschiedener aus ausländischen bzw. ungarischen Fabriken stammender, unbenützter Silikasteine röntgenographisch untersucht. Tridymit konnte jedoch in keinem Fall nachgewiesen werden. Die in industriellen Öfen längere Zeit benützten feuerfesten Silikasteine (besonders die mit Schmelzen, wie Glas bzw. Schlack in Berührung gestandenen Steine) enthielten aber Tridymit in kleinerer oder grösserer Menge.

Zur Erklärung der Ergebnisse wurde eine noch nicht bewiesene, doch sehr wahrscheinliche Arbeitshypothese aufgestellt, laut der das Tridymit als eine selbständige kristalline Modifikation der reinen Kieselsäure nicht existiert. Tridymit kristallisiert sich nur aus Schmelzen, in Anwesenheit von Alkali- oder Erdalkalimetallionen. Auch in seinem Kristallgitter sind fremde Ionen eingebaut. Es ist also unrichtig, Tridymit als selbständige SiO_2 -Modifikation zu nennen, richtiger ist es, dieses als ein viel SiO_2 enthaltendes Alkali- oder Erdalkalisilikat anzusehen.

Unsere röntgenographischen Untersuchungen widerlegten die seit den Beobachtungen von LE CHATELIER von der Literatur und von der Praxis allgemein angenommene Auffassung, nach der in den Silikasteinen der wichtigste Komponent das Tridymit sei, welches in den Silikasteinen schon in unbenutztem Zustande in einer grösseren Menge vorkommt. Die Angliederung der Tridymitkristalle sollte die Festigkeit der Silikasteine hervorrufen.

Unsere Ergebnisse widersprechen der allgemeinen Auffassung über die Kristallisation der Silikate, hauptsächlich der OSTWALDSchen Stufenregel nicht, es wurde aber bestätigt, dass die Mehrzahl der in der Literatur bisher für die Bestimmung der mineralischen Zusammensetzung der feuerfesten Silikasteine empfohlenen Methoden nicht anwendbar ist. So fanden wir z. B. die beiden bekanntesten Methoden (die von HUGILL und REES [5] bzw. RIGBY und Mitarbeitern [6] auf Grund mikroskopischer Untersuchung von Dünnschliffen, bzw. Bemessen und Berechnen des spezifischen Gewichtes ausgearbeiteten Verfahren) zum Nachweis des Tridymits und Crystobalits nebeneinander nicht einmal qualitativ für anwendbar. Die röntgenographische Methode ist dagegen für die qualitative Bestimmung und sogar für die quantitative Auswertung der mineralischen Zusammensetzung der feuerfesten Silikasteine geeignet.

LITERATUR

1. C. J. NIEUWENBURG und C. N. J. de NOOYER: Ber. Deut. Keram. Ges. **9**, 493 (1928).
2. H. LE CHATELIER: Kieselsäure und Silikate (Leipzig) 1920. S. 448.
3. N. HAUTEFEUILLE und X. MARGOTTET: Bull. Soc. Franc. Mineral **4**, 244 (1899).
4. M. L. LONGCHAMON: Céramique **32**, 219 (1929).
5. W. HUGILL und W. J. REES: Trans. Ceram. Soc. **29**, 381 (1930).
6. G. R. RIGBY *et al.*: Trans. Brit. Ceram. Soc. **45**, 69 (1946).

BRASILIN ALS SÄURE-BASEN INDIKATOR

J. BITSKEI und P. MÓRITZ

(Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 27. Februar 1956

Einer der Verfasser, der den Farbstoff des südamerikanischen Pernambukholzes, das Brasilin — als einen in alkalischem Medium wirksamen — Redoxindikator schon seit längerer Zeit benützte [1], wies später darauf hin, dass dieser Stoff auch als Säure-Basen-Indikator verwendet werden kann [2]. Nachdem über diese Tatsache keine näheren Angaben in der zur Verfügung stehenden Fachliteratur zu finden waren, schien eine genaue Überprüfung obiger Eigenschaft notwendig zu sein.

Unsere Versuche wurden mit einer 1%igen, alkoholischen Lösung des hellbraunen Brasilinpräparates der Firma Geigy durchgeführt. Wir fanden, dass die Indikatoreigenschaft solcher Lösungen längere Zeit erhalten bleibt, obwohl der Indikator selbst — infolge Luftydation — sich von *Brasilin* teilweise zu *Brasilein* geändert hatte. Die Lösung kann demnach in einer gewöhnlichen Tropfflasche längere Zeit hindurch aufbewahrt werden. Der Umschlagsintervall des Brasilin-Indikators — wie dies aus unseren mit Pufferlösungen und mit einem pH-Messinstrument angestellten Versuchen hervorging — liegt zwischen den pH-Werten 5,85 und 7,73. Der aus diesen Zahlen gewonnene Mittelwert pH 6,79 charakterisiert dementsprechend den Endpunkt, der sich somit in der Nähe des Neutralpunktes (pH 7) befindet. Bei einer Titrierung der Flüssigkeit bis zum letzteren Punkt könnte der »Titrierfehler« dieses Indikators ohne weiteres vernachlässigt werden. Eine andere gute Eigenschaft dieses Indikators ist die von ihm beim Farbumschlag aufgewiesene grosse Kontrastwirkung. Die in saurem Medium grünlichgelbe und in alkalischem Medium dunkelviolette Farbe kann nämlich hervorragend beobachtet werden. Der Umschlag schien in diesem Falle noch schärfer zu sein, als bei Methylrot, das sonst mit ähnlichen Farben, aber in entgegengesetztem Sinne wirkt. Die vom Brasilin-Indikator hervorgerufenen, bei der Titration farbloser Lösungen vom Typ starke Säure—starke Base erfolgenden Farbenänderungen werden in einer auf die übliche Weise dargestellten Abbildung zusammengefasst.

Diese Abbildung stellt die Erfahrung dar, dass die zuerst kontinuierliche Farbenänderung im Endpunkt sprunghaft wird. Für die Titrationen ist natürlich nur die letztere, den scharfen Umschlag zeigende Farbenänderung von Bedeutung.

Um die Brauchbarkeit dieses neuen Säure-Basen-Indikators feststellen zu können, haben wir einige Titrationen unter Anwendung eines Brasilin-Indikators ausgeführt.

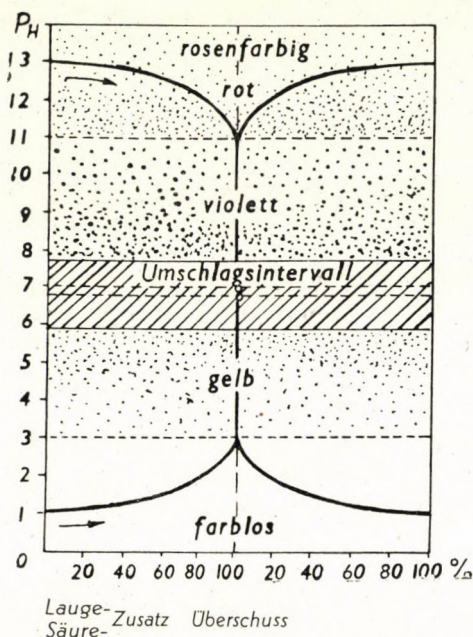


Abb. 1

Titration starker Säuren mit 1n Natronlauge

Gibt man einen Tropfen Brasilin-Indikator zur farblosen Lösung einer starken Säure zu, so tritt keine Änderung der Lösung auf. Titriert man aber

Tabelle I

Abgemessene Menge der Säure	Verbrauchte 1 n NaOH-Lösung unter Anwendung von	
	Methylrot-	Brasilin-
	Indikator	
ml	ml	ml
H ₂ SO ₄ 5	7,30	7,30
5	7,33	7,30
10	14,63	14,60
15	21,86	21,86
HNO ₃ 5	5,80	5,82
10	11,60	11,60
15	17,40	17,40

diese Lösung mit 1n Lauge, so wird die Farbe der Lösung unmittelbar vor dem Endpunkt grünlichgelb. Diese Farbe schlägt — im Endpunkt — nach Hinzufügung einiger weiterer Tropfen Lauge ins Violett um. Der Umschlag ist scharf. Einige Ergebnisse diesbezüglicher Titration sind in Tabelle I zusammengestellt.

Titration starker Säure mit 0,1n Natronlauge

Der Umschlag ist auch in diesem Falle scharf, und die Kontrastwirkung scheint noch stärker zu sein, als beim Methylrot. Einige Daten von Titrationen verdünnter Schwefelsäure sind in Tabelle II zusammengefasst.

Tabelle II

Abgemessene H ₂ SO ₄ -Lösung	Verbrauchte 0,1n NaOH-Lösung unter Anwendung von	
	Methylrot-	Brasilin-
	Indikator	
ml	ml	ml
5	8,60	8,60
5	8,60	8,65
10	17,27	17,30
10	17,30	17,27

Titration von starker Base mit 1n Säure

Gibt man einen Tropfen von Brasilin-Indikator zur Lösung einer starken Base zu, so wird die Farbe der Flüssigkeit rot. Diese Farbe vertieft sich während der Titration und wird unmittelbar vor dem Endpunkt dunkelviolett. Die weitere Titration ist tropfenweise vorzunehmen, bis die Farbe von Violett in Gelb umschlägt. Einige diesbezügliche Daten sind in Tabelle III ersichtlich.

Tabelle III

Abgemessene NaOH-Lösung	Verbrauchte 1n HCl-Lösung unter Anwendung von	
	Methylrot-	Brasilin-
	Indikator	
ml	ml	ml
10	9,95	9,95
10	9,98	9,98
20	19,95	19,95
20	19,95	19,95

Titration von starker Base mit 0,1n Säure

Die mit einem Tropfen Brasilin-Indikator versetzte Lösung kann auch in diesem Falle bis zur Erreichung der dunkelvioletten Farbe in schnellem Tempo titriert werden. Man titriert nun tropfenweise so lange weiter, bis die Farbe der unmittelbar vor dem Endpunkt orangefarbig gewordenen Lösung auch nach einer Minute nicht ins Violett zurückkehrt, sondern ins Grünlichgelb umschlägt. Die entsprechenden Titrationsergebnisse sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV

Abgemessene NaOH-Lösung	Verbrauchte 0,1n HCl-Lösung unter Anwendung von	
	Methylrot-	Brasilin-
	Indikator	
ml	ml	ml
5	7,45	7,45
5	7,45	7,45
10	14,95	14,92
10	14,92	14,92
15	22,33	22,35
15	22,35	22,35

Die vorstehenden Versuche weisen darauf hin, dass eine 1%ige alkoholische Brasilinlösung auch als Säure-Basen-Indikator vorteilhaft verwendet werden kann.

Wir fühlen uns verpflichtet, dem Leiter des Instituts, Prof. Dr. J. PROSZT unseren aufrichtigsten Dank für die liebenswürdige Beihilfe, die die Durchführung unserer Versuche ermöglicht hatte, auszusprechen.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Eigenschaften des als Säure-Basen-Indikator verwendeten Brasilins wurden mit dem Ergebnis untersucht, dass eine 1%ige alkoholische Brasilin-Lösung als Säure-Basen-Indikator bei den Titrationen von starken Säuren und starken Basen vorteilhaft verwendet werden kann.

Der Umschlagsintervall liegt zwischen den pH-Werten 5,85 und 7,73. Die Umschlagsfarben sind Gelb — Dunkelviolett. Die Indikator-Lösung kann längere Zeit hindurch aufbewahrt werden. Die im Laufe der Titration bei verschiedenen pH-Werten kontinuierlich erfolgenden Farbenänderungen weisen darauf hin, dass obige Lösung auch zu pH-Messungen verwendet sein kann.

LITERATUR

1. J. BITSKEI, Magyar Kémikusok Lapja, **2**, 230, 282 (1947). Chemical Abstracts **41**, 7298b (1947) **42**, 2887a (1948).
2. J. BITSKEI: A Magyar Tud. Akadémia Kémiai Tud. Oszt. Közl. **7**. 287 (1956); Acta Chim. Hung. **10**, 313 (1957).

BRASILIN AS AN ACID-BASE INDICATOR

*J. Bitskei and P. Móritz**(Department of Inorganic Chemistry, Technical University, Budapest)*

Received February 27, 1956

Summary

The properties referring to the use as an acid-base indicator of a 1% alcoholic solution of the dye of the South-American Brazil wood (Pernambuco wood) called Brasilin (prepared by the firm Geigy) employed so far only as a redox-indicator working in alkaline medium were investigated.

The solution maintains its properties of an indicator unchanged even after standing for a longer period.

The range of colour change lies between pH values 5.85 and 7.73.

The colour of the indicator changes from greenish-yellow to dark violet.

Colour changes other than the above one may be likewise observed, at different pH-values, they however lack in sharpness. The indicator therefore appears serviceable also for purposes of pH-measurements.

To prove the applicability of this indicator several strong acids and one strong base have been titrated with the use of Brasilin and, for reference, with methyl red.

БРАЗИЛИН КАК КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНЫЙ ИНДИКАТОР

*И. Бичкеи и П. Мориц**(Кафедра неорганической химии Политехнического университета, г. Будапешт)*

Поступило 27 февраля 1956 г.

Резюме

Мы изучали свойства 1%-го спиртового раствора бразилина, как кислотно-щелочного индикатора и установили следующее:

1. Раствор и после истечения продолжительного времени сохраняет индикаторные свойства.
2. Интервал изменения цвета индикатора находится в пределах pH 5,85 и 7,73.
3. Цвет индикатора при резко контрастном переходе изменяется от зеленовато-желтого до темнофиолетового.

4. В процессе титрования растворов, величина pH которых не входит в показанный выше интервал, наблюдаются иные изменения цвета, однако их переход не является резким. Поэтому индикатор видится подходящим и для измерения величины pH.

При помощи бразилина и — в качестве контроля — метилового красного мы титровали крепкие кислоты и крепкие щелочи.

Dr. József BITSKEI, Budapest, I., Mátray utca 6.

Péter MÓRITZ, Budapest, XI., Gellért tér 4.

ÜBER DIE LICHTABSORPTION VON HETERO- ATOMHALTIGEN KONDENSIERTEN RINGSYSTEMEN

Á. I. KISS und B. R. MUTH

(Zentralforschungsinstitut für Physik der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 18. April 1956

Während der Untersuchung des Mechanismus der ultravioletten Lichtabsorption ortho-kondensierter Fünf-sechsringe mit einem Heteroatom zeigte es sich für erforderlich, dass eine Zuordnung der Banden zu Anregungsvorgängen auf Grund einer einheitlichen theoretischen Erwägung versucht werden soll. Weiterhin war es interessant zu prüfen, wie die Wirkung des Heteroatoms auf die Lichtabsorption im Falle dieser Verbindungen zum Ausdruck kommt.

Die untersuchten Verbindungen bestehen aus einem Benzol- und einem damit ortho-kondensierten heteroatomhaltigen Fünfring. Ihre Lichtabsorption kann sowohl auf die Absorptionsspektren der Benzolderivate, wie auf die der Fünfringe zurückgeführt werden. Beide Möglichkeiten wurden geprüft. Die untersuchten Verbindungen zeigen in ihren Eigenschaften eine grössere Ähnlichkeit mit den Benzolderivaten, deshalb konnte ihre Lichtabsorption auf diesem Wege erfolgreicher behandelt werden.

Grundverbindungen

Das Spektrum des Benzols besitzt im ultravioletten Gebiet zwei Bandensysteme bei 255 und 200 $m\mu$. Durch die Konjugation einer Äthylenbindung mit dem Benzolring wird die ursprüngliche Lichtabsorption des Benzols wesentlich verändert [1—3].

Das Styrol ist ein planares Molekül, so bildet sich infolge der Konjugation ein neues einheitliches Elektronensystem, das die Anregungsvorgänge wesentlich beeinflusst und einen neuen Anregungsvorgang hervorruft.

Das Spektrum von Styrol wurde bereits wiederholt geprüft [1—10]. Dies besitzt im Ultravioletten im Gegenteil zum Benzol drei Absorptionsgebiete [4, 5]. Nach den Feststellungen von BRAUDE [4] ist die Bande mit Feinstruktur und geringer Intensität zwischen 270 und 295 $m\mu$ für die benzolartige Anregung charakteristisch und entspricht der Bande bei 255 $m\mu$ des Benzols (Bande B, nach der Bezeichnung von BRAUDE). Die Wirkung der Konjugation der Vinylgruppe verursacht die Verschiebung der Benzolbande nach den langen Wellen

und die Erhöhung der Absorptionsintensität. Die Bande zwischen 230 und 260 $m\mu$ mit grosser Intensität gehört der Anregung des neuen konjugierten Systems (Bande *K* nach BRAUDE). Diese Bande erscheint nicht in dem Benzolspektrum. Die intensive Bande zwischen 200 und 215 $m\mu$ gehört zu einer Äthylenartigen Anregung (Bande *E* nach BRAUDE). Diese entspricht gleichzeitig dem Übergang $A_{1g} - B_{1u}$ des Benzols bei 200 $m\mu$ mit erhöhter Intensität schwach nach den langen Wellen verschoben.

Diese Bandenzuordnung scheint durch die neueren quantenmechanischen Berechnungen bewiesen zu sein [6, 7]. Die Bande zwischen 270 und 295 $m\mu$ entspricht dem Übergang $A_1 - B_1$ der monosubstituierten Benzol-derivate, bzw. dem Übergang $A_{1g} - B_{2u}$ des Benzols [6]. Die Bande bei 248 $m\mu$ gehört dem Butadien entsprechend zu dem Übergang $N - V_1$ [6, 7].

Ortho-methylstyrol

Im Falle von o-Methylstyrol kommen die gleichen Anregungsvorgänge zur Geltung, die sich bei Styrol abspielen, demzufolge kann sein Spektrum in der gleichen Weise erklärt werden. Die beiden Absorptionskurven sind tatsächlich sehr ähnlich (Abb. 1), jedoch treten zwischen ihnen kleinere Unterschiede auf, die noch nicht befriedigend erklärt sind.

Nach den Angaben von RAMART-LUCAS [10] zeigt die Benzolbande gegenüber dem Styrol eine schwache bathochrome Verschiebung, die der induktiven und hyperkonjugativen Wirkung der Methylgruppe entspricht. Die bathochrome Verschiebung kann dadurch erklärt werden, dass die beiden in entgegengesetzten Richtungen wirkenden Substituenten ihre Einflüsse in allen drei Stellungen des Benzolkerns gegenseitig verstärken, wodurch die Anregungsenergie vermindert wird [11].

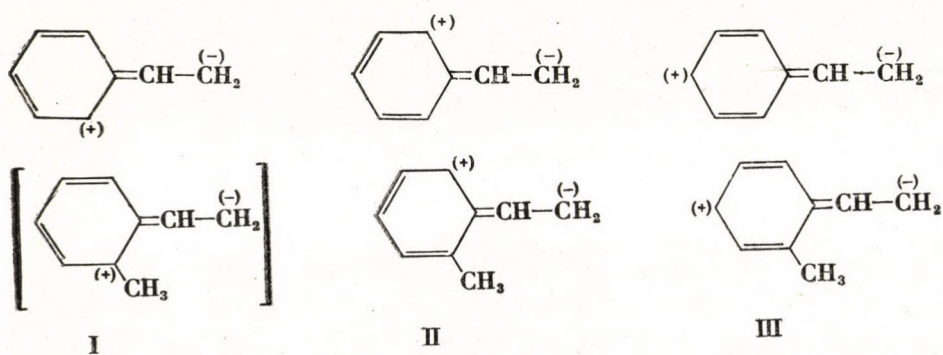
Bei der Bande *K* kann hypsochrome Verschiebung und kleine Intensitätsveränderung festgestellt werden [10] (Abb. 1), deren Erklärung einige Schwierigkeiten verursacht. Auch hier wäre eine bathochrome Verschiebung zu erwarten, wie dies bei m- bzw. p-Methylstyrol der Fall ist, wo die Banden *B* und *K* gleicherweise eine bathochrome Verschiebung aufweisen [12].

Nach der Erklärung von BRAUDE [13] ist die Ursache der von ihm mitgeteilten Intensitätsverminderung der Bande *K* die zwischen den Wasserstoffatomen der ortho-stelligen Methyl- und Vinylgruppen auftretende sterische Hinderung. Bei den von BRAUDE verwendeten Angaben zeigt die Bande *K* nur eine Verminderung der Intensität, sie zeigt jedoch die von RAMART-LUCAS [10] neuerlich beobachtete hypsochrome Verschiebung nicht. So hat BRAUDE in seiner Erklärung [13] mit dieser Wirkung nicht gerechnet.

Nach unseren Untersuchungen ist in diesem Falle das Vorkommen einer sterischen Hinderung nicht wahrscheinlich. Der Aufbau des sterischen Modells

Weitere Beweise für unsere Auffassung sind die wesentlichen Unterschiede zwischen den Eigenschaften von 2,4,5- bzw. 2,4,6-Trimethylstyrol. Die Untersuchung der ultravioletten und infraroten Spektren der beiden Verbindungen [12, 15] spricht dafür, dass auch noch im Falle von 2,4,5-Trimethylstyrol keine sterische Hinderung besteht und eine solche nur bei 2,4,6-Trimethylstyrol wegen der zwei ortho-stelligen Methylgruppen auftritt. Nach EVERARD und SUTTON kann das bei 2,4,6-Trimethylstyrol beobachtete Dipolmoment — das bei p-Methyl-, m-Methyl- und 2,4,5-Trimethylstyrol nicht anwesend ist — auch durch die hier auftretende sterische Hinderung verursacht werden [16].

Nach unserer Meinung kann das Verhalten der Bande K mit Hilfe der Wirkungen der Substituenten erklärt werden. Die Vinylgruppe tritt wegen ihrer grösseren Elektronegativität mit der Phenylgruppe durch Elektronenaufnahme in Konjugation, wodurch der negative Ladungsüberschuss an der Vinylgruppe Stellung nimmt (Ref. [17], S. 395 u. 598). Im angeregten Zustand ist die negative Ladung am β -stelligen Kohlenstoffatom der Vinylgruppe, die positive Ladung am o- und p-stelligen Kohlenstoffatom im Benzolring. Gleichzeitig richtet die Methylgruppe wegen ihrer induktiven und hyperkonjugativen Wirkung nach den o- und p-Stellen des Benzolringes einen negativen Ladungsüberschuss, was durch die Ladungsverteilung von Toluol bewiesen ist (Ref. [17], S. 413 u. 514). Wegen dieser zwei entgegengesetzt wirkenden Effekten ist es zu erwarten, dass die Substituenten in allen drei Stellungen ihre Wirkungen verstärken [11]. Bei m- und p-Methylstyrol hat TORKINGTON [18] auf Grund der infraroten spektroskopischen Untersuchungen festgestellt, dass in diesen Fällen die negative Ladung an der Vinylgruppe gegenüber der von Styrol schwach vergrößert ist. Dies weist darauf hin, dass die Substituenten in diesen Fällen ihre Wirkung verstärken, was auch durch die ultravioletten Spektren bestätigt ist [12].



Die hypsochrome Verschiebung bei dem o-Derivat weist darauf hin, dass hier die Konjugation verringert sein muss. Es kann möglich sein, dass die o-stellige Methylgruppe die Ausbildung der einen »ortho-chinoiden« mesomeren

Grenzform (I) hindert. So wäre die Zahl der möglichen mesomeren Grenzformen im angeregten Zustand mit eins weniger, wodurch die Möglichkeit der Konjugation kleiner wird. Es ist bemerkenswert, dass im Falle eines Ringschlusses die Bandé K von Inden an beinahe an gleicher Stelle ist, wie bei Styrol.

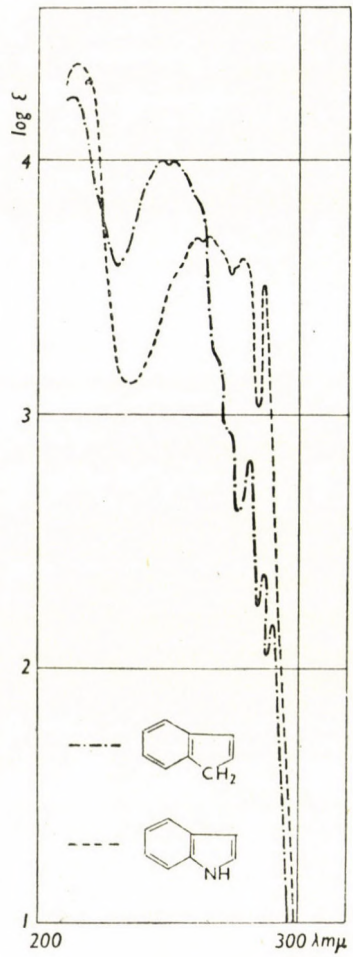


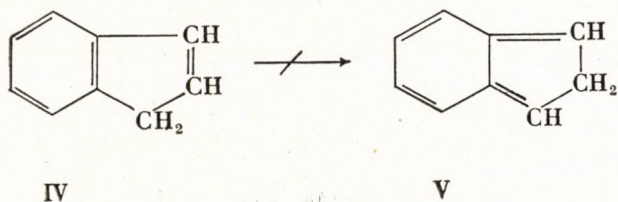
Abb. 2. ————— Inden
 - - - - - Indol
 Lösungsmittel: n-Heptan

Inden

Die Grundverbindung der hier untersuchten heterocyclischen Gruppe ist das Inden. Das Spektrum von Inden wurde mehrmals geprüft [3, 9, 10, 21, usw], aber seine Lichtabsorption ist noch nicht in jeder Beziehung klargestellt. Das Inden kann bei dieser Untersuchung als Styrol- bzw. Cyclopentadien-Derivat behandelt werden.

Das ultraviolette Spektrum (Abb. 1 u. 2) zeigt die für das Cyclopentadien-Spektrum [19] charakteristische Bande, nicht die der dienartigen Anregung entspricht. Die Lichtabsorption von Inden ist im grossen Masse durch die Anwesenheit des Benzolringes bestimmt, so dass von Cyclopentadien völlig abweichende Anregungen vorkommen. Im Inden ist ebenfalls eine Konjugation zwischen den Phenyl- und Vinylgruppen, deshalb ist sein Spektrum dem von Styrol ähnlich (Abb. 1).

Die Methylengruppe im Fünfring wirkt im Inden und im Cyclopentadien gleichfalls isolierend. Beim Inden ist die hyperkonjugative Wirkung der Methylengruppe kleiner, was durch die verringerte Reaktivität und kleinere Acidität bewiesen ist [20]. Die Äthylenbindung vom Inden könnte nur mit gleichzeitiger Protonenwanderung verschoben werden (IV, V). Die Methylengruppen können in der Mesomerie nicht teilnehmen, demzufolge ist die Ausbildung des einheitlichen π -Elektronensystems nicht möglich. Die Methylengruppe beeinflusst das Elektronensystem des Moleküls nur durch ihre nach dem Ring gerichtete induktive und hyperkonjugative Wirkung.



Im Sinne der erwähnten Bemerkungen ist es selbstverständlich, dass die Lichtabsorption von Inden mit der von *o*-Methylstyrol übereinstimmend ist (Abb. 1). Die Kurve von Inden besteht aus drei Banden (Abb. 1 und 2), die denselben Anregungsvorgängen entsprechen, wie die von *o*-Methylstyrol. Diese stimmt teilweise mit der von MORTON für Inden gegebenen Bandenzuordnung [9].

Nach unserer Auffassung kann die Bande zwischen 270 und 295 $m\mu$, in Übereinstimmung mit MORTON, der durch die Äthylenbindung beeinflussten benzoiden Anregung zugeordnet werden. Die Bande zwischen 240 und 250 $m\mu$ ist nach unserer Meinung gegenüber der von MORTON [9] eine *K*-Bande, d. h. sie entspricht der Anregung eines Elektrons des konjugierten Systems, beeinflusst durch die induktive und hyperkonjugative Wirkung der Methylengruppe. Die Bande bei 210 $m\mu$ entspricht der äthylenartigen Anregung.

RAMART-LUCAS hat die Unterschiede der Kurven von *o*-Methylstyrol und Inden dem realen Effekt des Ringschlusses (*«l'effet réel de la cyclisation»*) zugeschrieben [10, 21]. Nach ihrer Meinung ist die den Ringschluss begleitende Veränderung relativ schwach: sie besteht in kleineren Unterschieden zwischen der Lage der Maxima und der Absorptionsintensität. Dies wird durch die Ände-

rung in den Valenzwinkeln der ringbildenden Atome verursacht, die die Bahnen der Valenzelektronen verändern [10, 21].

Nach unserer Meinung kann die hypsochrome Verschiebung der Bande *B* dadurch erklärt werden, dass die hyperkonjugative Wirkung der Methylengruppe kleiner ist, als die der Methylgruppe. Diese Annahme wird durch die Angaben der Ladungsverteilung von Inden bzw. Toluol bewiesen ([20]; Ref. [17], S. 413).

Die Bande *K* hat dieselbe Lage bei Inden und Styrol, wie es schon früher erwähnt wurde. Die Ursache der bathochromen Verschiebung gegenüber dem *o*-Methylstyrol kann darin bestehen, dass die Methylengruppe ihre Wirkung infolge des Ringschlusses nicht nur in die Richtung des Benzolringes, sondern auch in die des Fünfringes ausüben kann.

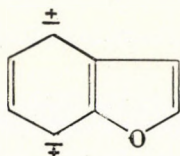
Die heteroatomhaltigen Verbindungen

Durch Austausch der Methylengruppe mit Heteroatomen (O, NH, S, Se) werden die Eigenschaften — so auch das Absorptions-Spektrum — der Verbindung wesentlich beeinflusst. Das Heteroatom kann mit seinen ungebundenen Elektronenpaaren an der Mesomerie des Moleküls teilnehmen, wodurch die Ausbildung des aus 6 π -Elektronen bestehenden aromatischen Systems auch in dem Fünfring möglich ist, zu dem die ringbildenden Kohlenstoffatome 4 und das Heteroatom 2 π -Elektronen liefert. Demgemäss bildet sich ein das ganze Molekül umfassendes einheitliches π -Elektronensystem aus.

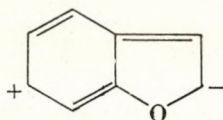
Es ist bekannt, dass die Teilnahme der freien Elektronenpaare des Heteroatoms in der Mesomerie und damit der aromatische Charakter des Moleküls von der Elektronegativität des Heteroatoms abhängig ist. Je kleiner die Elektronegativität des Heteroatoms, um so grösser ist die Teilnahme seiner Elektronen in der Mesomerie, d. h. um so leichter sich das einheitliche π -Elektronensystem bildet. Somit vergrössert sich der aromatische Charakter der Verbindung parallel mit der Abnahme der Elektronegativität: O (3,5), N (3,0), S (2,5), Se (2,4). Dies ist durch die chemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften der Verbindungen (wie z. B. die Dipolmomentwerte und Absorptionsspektren) vollständig bestätigt.

Die Anwesenheit des Heteroatoms im Molekül beeinflusst die Lichtabsorption auf zweifache Weise. 1. Das Heteroatom beeinflusst von seiner Elektronegativität abhängig die Anregungsvorgänge des Moleküls. Die Banden sind entsprechend der Abnahme der Elektronegativität nach den langen Wellen verschoben (siehe Tabelle I). 2. Auch die der selbständigen Anregung der freien Elektronen des Heteroatoms entsprechende Bande tritt auf. Die ungebundenen Elektronen von Sauerstoff und Stickstoff sind im ultravioletten Gebiet nicht anregbar, aber die von Schwefel und Selen können im Ultravioletten angeregt werden.

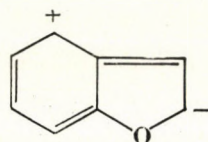
Die vom Heteroatom abhängigen Veränderungen der Eigenschaften bestehen gleich bei den Fünfringen, und den ortho-kondensierten Fünf-Sechsringen, doch sind die Anregungsvorgänge aus derselben Ursache nicht identisch, wie im Falle von Inden und Cyclopentadien. Dementsprechend haben die Verbindungen der beiden heterocyclischen Serien verschiedene Spektren. Die Anregungen sind den von Inden entsprechend, so können ihre Spektren in gleicher Weise behandelt werden.



VI



VII



VIII

Die Anregungsvorgänge der heteroatomhaltigen Verbindungen können folgenderweise erklärt werden: Die Bande *B* wird durch eine benzoide Anregung (VI) hervorgebracht, die durch die Wirkung des Heteroatoms und der konjugierten Doppelbindung beeinflusst ist. Das Heteroatom wirkt so, als wäre es ein schwacher mesomerer Substituent. Die Bande *K* entsteht durch die Anregung der konjugierten Doppelbindungen, die durch die Teilnahme der freien

Tabelle I

Die Maxima der Banden der heteroatomhaltigen Verbindungen in *n*-Heptan

Verbindung	Bande B		Bande K		Bande E	
	λ μ	$\log \epsilon$	λ μ	$\log \epsilon$	λ μ	$\log \epsilon$
Cumaron	281	3,49	250,5	3,91	<210	>4,2
	274,8	3,40	244,5	4,04		
	271,2	3,25	240,5	4,03	in Äthylalkohol	
	269	3,23	239,5	4,03	206	4,39
Thionaphthen	297,2	3,52	(263)	(3,71)	228	4,45
	290,5	3,33	257,5	3,76		
	288,5	3,33				
	281	3,19				
Selenonaphthen	305	3,79	(270)	(3,52)	236	4,45
	298	3,54	260	3,70		
	296	3,56				
Indol	287	3,51	266,5	3,70	215	4,38
	279	3,62	261	3,69		
	(277)	(3,58)				

Elektronenpaare des Heteroatoms in der Konjugation beeinflusst ist. Zwischen den Anregungsmöglichkeiten (VII, VIII) der Bande K scheint die durch (VII) bezeichnete wahrscheinlicher zu sein, weil hier die gegenteiligen Ladungen voneinander weiter entfernt sind. Auch hier entspricht die Bande E der äthylenartigen Anregung.

Die Werte der Inflexionen stehen zwischen Klammern.

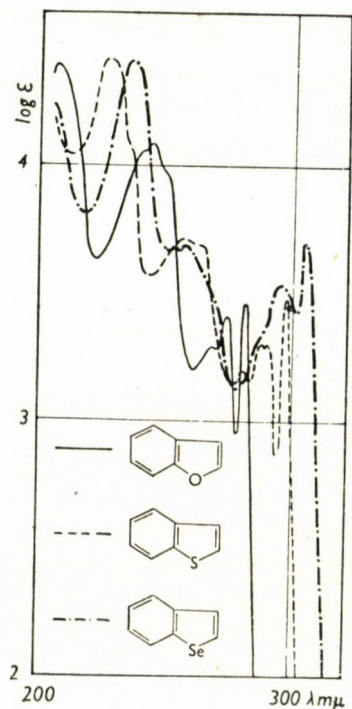


Abb. 3. ————— Cumaron
 - - - - - Thionaphthen
 - · - · - · Selenonaphthen
 Lösungsmittel: n-Heptan

Cumaron

Das Spektrum von Cumaron (Abb. 3 und 4) besteht aus drei Banden, in gutem Einklang mit der Literatur [22–25]. Die Banden können mit dem soeben besprochenen Anregungsmechanismus erklärt werden. Die Kurve zeigt jedoch wesentliche Änderungen gegenüber der von Inden: bei allen drei Banden entsteht eine hypsochrome Verschiebung und die relative Höhe der Banden ist auch verschieden. Die hypsochrome Verschiebung kann der starken elektronenanziehenden Wirkung des Sauerstoffatoms zugeschrieben werden, die die Mesomerie hindert. Dies weist darauf hin, dass die Ausbildung des einheitlichen

π -Elektronensystems erschwert ist. Die starke Erhöhung der Extinktion der Bande *B* ist durch die wesentliche Veränderung der Anregungswahrscheinlichkeit verursacht. Durch die Anwesenheit des Heteroatoms werden die Auswahlregeln nicht verändert, aber das elektrische Moment wird erhöht.

RAMART-LUCAS [23] stellte fest, dass die Kurve von Cumaron zu der von *o*-Methylstyrol nicht, zu der Kurve von Anisol jedoch ähnlich ist. Sie erklärt

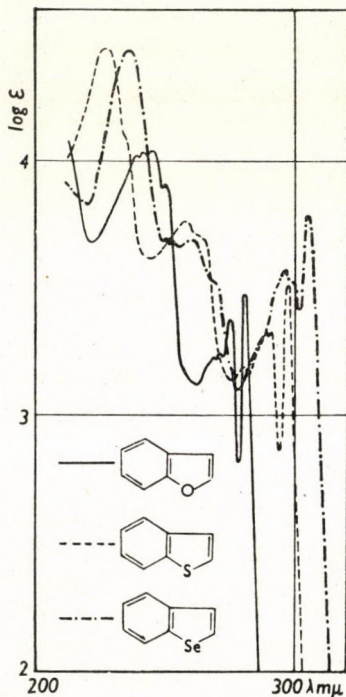


Abb. 4. ————— Cumaron
 - - - - - Thionaphthen
 - · - · - · Selenonaphthen
 Lösungsmittel: Äthylalkohol

diese Tatsache damit, dass bei Cumaron zwischen der Vinylgruppe und den anderen Teilen des Moleküls keine Wechselwirkung besteht, weil der Elektronenzustand der ringbildenden Atome wegen des Ringschlusses geändert wird [23].

Unserer Meinung nach kann die Ähnlichkeit mit *o*-Oxystyrol und dessen Derivaten darum nicht bestehen, weil in diesem Falle die Hydroxyl- bzw. Methoxy-Gruppe eine wesentlich grössere mesomere Wirkung besitzt, die die Anregungsvorgänge des Styrols verändert. Bei Cumaron ist die Wirkung der freien Elektronenpaare des Heteroatoms zwischen dem Benzol- und dem Fünfring geteilt. Aus diesem Grund sind auch die Kurve von Indol und *o*-Aminostyrol [5] unähnlich. Die beinahe gleiche Lage der Bande *B* bei Cumaron bzw. Anisol und Phenol bestätigt die Richtigkeit der Zuordnung dieser Bande zu

der benzoiden Anregung. Die bathochrome Verschiebung bei Cumaron weist auf die Wirkung der Äthylenbildung hin, die aber relativ nicht stark ist. Der wesentliche Unterschied zwischen diesen Kurven ist die Abwesenheit der Bande *K* bei Anisol.

Die Richtigkeit der Zuordnung der Bande *K* zu dem angeführten Anregungsvorgang wird durch die Spektren der α - und β -substituierten Derivate bestätigt [23—25]. Im Falle eines konjugationsfähigen Substituenten ist zu erwarten, dass der Substituent in α -Stellung — wenn der Substituent in der Richtung der Anregung steht — eine grössere Wirkung ausüben wird als in β -Stellung. Im letzteren Falle stört der Substituent das Zustandekommen der der Bande *K* entsprechenden Anregung.

Diese Annahme kann durch die Versuchsdaten von RAMART-LUCAS [23—25], die sich auf die α - und β -stelligen Methylketon- bzw. dessen Oxim- und Semi-carbazon Derivate von Cumaron beziehen, gut bewiesen werden. Bei den β -Derivaten ist in jedem Falle die Intensität der Bande *K* ohne eine wesentliche Verschiebung erhöht. Im Falle der α -Derivate zeigt die Bande *K* eine derartig starke bathochrome Verschiebung und Erhöhung der Intensität, dass sich die Bande *B* mit der von *K* verschmilzt. Gleiche Wirkungen kann man bei den β -Derivaten von Indol und bei den α -Derivaten von Thionaphthen feststellen [25].

Indol

Das Spektrum von Indol (Abb. 2) ist in gutem Einklang mit den Angaben der Literatur [26]. Wegen seiner kleineren Elektronegativität kann das Stickstoffatom leichter Elektronen abgeben, als das Sauerstoffatom, wodurch die Ausbildung des einheitlichen π -Elektronensystems begünstigt wird. Dementsprechend zeigen die Banden eine bathochrome Verschiebung gegenüber denen von Cumaron (Tabelle I). Die Lage und Form der Bande *B* ist denen von Anilin und Dimethylanilin nicht ähnlich, d. h. die hier erscheinende Wirkung ist mit der mesomeren Wirkung der Aminogruppe nicht identisch.

Das Indol weicht in gewissem Masse von den anderen Verbindungen der Serie ab, was mit der Tatsache erklärt werden kann, dass das Stickstoffatom in eine andere Gruppe des periodischen Systems gehört, demzufolge eine abweichende Elektronenverteilung besitzt. Es hat nur ein ungebundenes Elektronenpaar und daneben ein Wasserstoffatom gebunden.

Die bathochrome Verschiebung der Bande *K* ist grösser (Tabelle I), als zu erwarten ist, sie zeigt jedoch eine kleinere Intensität gegenüber der von Cumaron. Deshalb ist sie mit der Bande *B* teilweise verschmolzen. Die Ursache davon könnte darin liegen, dass die Polarisierung der σ -Bindungen C—N und N—H den Anregungsvorgang der Bande *K* beeinflusst und die Anregungsenergie vermindert. Für eine solche Polarisierung spricht die Tatsache, dass das

Dipolmoment von Indol wesentlich grösser ist, als jenes des Cumaron : 2,05 D bzw. 0,79 D (Ref. [17], S. 429—431), während das von Thionaphthen regelmässig kleiner ist (0,62 D). Dies ist der Fall auch bei den Fünfringen, die die folgenden Dipolmomentwerte besitzen : Furan 0,7, Pyrrol 1,83, Thiophen 0,54 D. Die von der Serie abweichenden Angaben der Ladungsverteilung von Pyrrol [27] sprechen ebenfalls für diese Annahme.

Die Bande *E* zeigt entsprechend der Veränderung der Elektronegativität des Heteroatoms eine bathochrome Verschiebung.

Thionaphthen

Das Spektrum von Thionaphthen (Abb. 3 und 4) stimmt in grossen Zügen mit den Angaben der Literatur [25, 28—31] überein. Der Ablauf der Kurve ist mehr der von Cumaron, als der von Indol ähnlich. Die vorkommenden Änderungen entsprechen den zwischen Sauerstoff- und Schwefelatom auftretenden Unterschieden. Die Kurve besteht gleichfalls aus drei Banden, die denselben Anregungsvorgängen, jedoch mit einer wesentlichen bathochromen Verschiebung entsprechen.

Man kann an dem langwelligen Ast der Bande *E* bei 235 $m\mu$ eine Inflexion beobachten, die in den Spektren der anderen Verbindungen nicht bemerkbar ist. Nach unserer Meinung kann diese Inflexion der selbständigen Anregung der freien Elektronen des Schwefelatoms entsprechen.

MARCHLEWSKI [28] hat nach seinen mitgeteilten Angaben im Gegensatz zu den der Literatur im Spektrum von Thionaphthen bei 333,2 $m\mu$ ($\log \epsilon \sim 2,68$) eine weitere Bande gefunden. Wir haben das Spektrum von Thionaphthen bis zu $\epsilon = 1,5$ ($\lambda = 315 m\mu$) ausgemessen, doch konnten wir von 300 $m\mu$ ab bis zu dem sichtbaren Gebiet keine weiteren Bande finden; die Kurve zeigte einen steil ablaufenden Ast. Ebenfalls wurden die Kurven der anderen Heteroverbindungen bis zu ungefähr $\epsilon = 1 - 2,5$ ausgemessen. In allen Fällen wurden steil ablaufende Äste beobachtet, demzufolge kann man die von MARCHLEWSKI angegebene Bande den Verunreinigungen zuschreiben.

PADHYE und DESAI [31] haben das Spektrum von Thionaphthen mit dem von Naphthalin verglichen, was auf Grund des aromatischen Charakters von Thionaphthen offenbar zu sein scheint. Zwischen den beiden Kurven bestehen jedoch in der Form und der relativen Lage der Banden wesentliche Unterschiede. Wenn das Mechanismus der Anregung bei diesen Verbindungen derselbe wäre, so müsste der gleiche Einfluss der Substituenten in Erscheinung treten. Die Untersuchung der Spektren der am Benzolring monosubstituierten Derivate von Thionaphthen zeigte jedoch [31], dass eine solche Analogie nicht vorhanden ist. Bei den Thionaphthenderivaten bestehen nicht die regelmässigen Änderungen, die wegen der Wirkung der Substituenten bei den Naphthalinderivaten eintreffen [32].

Bei Verwendung der von uns angenommenen Bandenzuordnung ist zu erwarten, dass die Substitution am Benzolring hauptsächlich in der Lage der Bande *B* und in kleinerem Masse in der Lage der Bande *K* eine Veränderung hervorrufe. Die Substitution im Fünfring verursacht eine Änderung in der Lage der Bande *K*, jedoch nicht im gleichen Masse bei α - bzw. β -Substitution, wie darauf schon hingewiesen wurde.

Die erwähnten Angaben [31] scheinen diese Auffassung zu unterstützen. Bei allen im Benzolring substituierten Methyl-, Chlor- und Methoxy-Derivaten verursachen diese Gruppen hauptsächlich an der Bande *B* eine bathochrome Verschiebung — jedoch nicht im gleichen Masse bei den verschiedenen Stellungen der Substituenten — und haben nur einen kleineren Einfluss auf die Lage der Bande *K*.

Bei der von uns mitgeteilten Kurve von 2-Methylthionaphthen ist kaum eine Änderung in den Werten der Wellenlänge gegenüber den des Thionaphthens zu beobachten [33]. Ein wesentlicher Unterschied ist nur bei der Bande *K* zu beobachten, deren Intensität erhöht ist. Dasselbe gilt auch im Falle von 2-Methylselenonaphthen.

Um eine endgültige Entscheidung treffen zu können, wäre jedoch eine einheitliche und umfassende Untersuchung der verschiedenen Substituenten nötig.

Selenonaphthen

Es scheint auf Grund der Prüfung der Literatur, dass die Absorptionskurve von Selenonaphthen noch nicht vor uns mitgeteilt wurde [33, 34]. Die Kurve sollte wegen des kleinen Unterschieds in Elektronegativität zwischen Schwefel- und Selenatom zu dieser von Thionaphthen sehr ähnlich sein, was durch die Vergleichung der Spektren völlig bestätigt wird (Abb. 3 und 4). Die beiden Kurven haben einen beinahe gleichen Verlauf, mit einer gleichmässigen bathochromen Verschiebung bei der Selenverbindung, die bei der Bande *B* und *E* besonders deutlich ist (Tabelle I).

Eine Abnormität zeigt sich bei der Bande *K*, wo neben der regelmässigen bathochromen Verschiebung auch die Form der Bande verändert und die Intensität ein wenig vermindert wird. Gleichzeitig sind an der kurzwelligen Seite der Bande zwei neue kleinere Maxima zu beobachten, wodurch das Bandensystem verbreitert wird. Diese zwei Maxima können der Anregung der ungebundenen Elektronen des Selenatoms zugeschrieben werden.

In die VI. Hauptgruppe des periodischen Systems gehört auch das Telluratom. Die der behandelten Serie entsprechende Tellurverbindung ist das Telluronaphthen, das bisher noch nicht hergestellt wurde. Die diesbezüglichen Untersuchungen sind zur Zeit im Gange.

Es wurde auch die auf die Spektren ausgeübte Wirkung des Lösungsmittels geprüft was aus einem Vergleich der Abb. 3 und 4 zu entnehmen ist. Die in

n-Heptan und in Äthylalkohol aufgenommenen Kurven sind beinahe die gleichen. Ein Unterschied besteht nur in der Polarität von Äthylalkohol, die in der Schwingungsstruktur eine kleine Verwischung hervorruft.

Beschreibung der Versuche

Absorptionsspektren. Die für die Bestimmung, die Berechnung und die Darstellung der Spektren verwendete Methode war dieselbe, wie bereits beschrieben wurde [35]. Das bei der Aufnahme gebrauchte Lösungsmittel war n-Heptan und 96% Äthylalkohol in spektroskopischer Reinheit.

Cumaron. Durch Erhitzen von Cumarilsäure mit Natronkalk [36] wurde ein Produkt mit ungewissem Siedepunkt erhalten, deshalb wurde hier die Decarboxylierung mit Chinolin und basischem Kupferkarbonat durchgeführt. 10 g Cumarylsäure [37] wurden in 16 ml gereinigtem Chinolin gelöst und auf 230–240° erwärmt. Während einer halben Stunde wurde 1,6 g basisches Kupferkarbonat zugefügt. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung wurde das Gemisch abgekühlt, mit Salzsäure gesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Das Produkt wurde getrennt, auf Natriumsulfat getrocknet und in Vacuum destilliert. Schmp.: 174°. Ausbeute: 85%.

Thionaphthen wurde durch Reduktion aus 3-Oxythionaphthen nach HANSCH und LINDWALL hergestellt [38]. Nach Reinigung [39] wurden farblose, glänzende Blättchen aus Methanol erhalten. Schmp.: 30,5–32°.

Es ist wichtig, dass das Ausgangsmaterial von Eisenspuren vollständig frei sei, weil sonst die Ausbeute sehr gering ausfällt.

Selenonaphthen wurde durch Reduktion aus 3-Oxyselenonaphthen nach KOMPPA und NYMAN erhalten [40]. Glänzende, farblose Blättchen aus Methanol. Schmp.: 50°.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden die ultravioletten Absorptionsspektren von heteroatomhaltigen orthokondensierten Fünf-Sechsringen zur Feststellung des Mechanismus der Lichtabsorption untersucht. Die Bandenzuordnung ist auf Grund der Lichtabsorption von Styrol möglich. Im Falle von Inden als Grundverbindung bildet sich kein einheitliches π -Elektronensystem aus. Die Einführung eines Heteroatoms in das Molekül ruft ein einheitliches Elektronensystem hervor. Das Heteroatom verändert die Lage der Banden abhängig von seiner Elektronegativität. Ausserdem tritt im Falle der Schwefel- oder Selen-Verbindung auch die selbständige Anregung der ungebundenen Elektronen des Heteroatoms auf. Die Spektren der Derivate scheinen die angenommene Bandenzuordnung zu unterstützen.

LITERATUR

1. R. N. JONES: J. Am. Chem. Soc. **65**, 1818 (1943).
2. W. H. RODEBUSH, I. FELDMANN: J. Am. Chem. Soc. **68**, 896 (1946).
3. T. W. CAMPBELL, S. LINDEN, S. GOLDSHALK, W. G. YOUNG: J. Am. Chem. Soc. **69**, 880 (1947).
4. E. A. BRAUDE: Annu. Rep. Progr. Chem. **1945**, 105.
5. M. PESTEMER, T. LANGER, F. MANCHEN: Monatsh. **68**, 326 (1936).
6. W. W. ROBERTSON, J. F. MUSIC, F. A. MATSEN: J. Am. Chem. Soc. **72**, 5260 (1950).
7. M. T. ROGERS: J. Am. Chem. Soc. **69**, 2544 (1947).
8. P. RAMART-LUCAS: Bull. soc. chim. France (5), **1**, 719 (1934).
9. R. A. MORTON, A. J. A. DE GOUVEIA: J. Chem. Soc. **1934**, 911.
10. P. RAMART-LUCAS, M. GRUMÉZ: Bull. soc. chim. France (5), **17**, 317 (1950). Die Kurven in Abb. 1 stammen aus dieser Mitteilung.
11. Á. KISS: Acta chem. physica Univ. Szeged, **2**, 129 (1948).
12. K. C. BRYANT, G. T. KENNEDY, E. M. TANNER: J. Chem. Soc. **1949**, 2389.
13. E. A. BRAUDE, F. SONDEHEIMER: J. Chem. Soc. **1955**, 3773.

14. Á. KISS : A Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **6**, 27, (1955).
15. F. R. BUCK, G. T. KENNEDY, F. MORTON, E. M. TANNER : Nature, **162**, 103 (1948).
16. K. B. EVERARD, L. E. SUTTON : Nature, **162**, 104 (1948).
17. B. PULLMAN, A. PULLMAN : Les Théories électroniques de la chimie organique, (Masson Co, Paris), 1952.
18. P. TORKINGTON : Nature, **163**, 179 (1949).
19. L. W. PICKETT, E. PADDOCK, E. SACKTER : J. Am. Chem. Soc. **63**, 1073 (1941); J. S. POWEL, K. C. EDSON : Anal. Chem. **20**, 510 (1948).
20. B. PULLMAN, G. BERTHIER : Bull. soc. chim. France (5), **15**, 551 (1948).
21. P. RAMART-LUCAS : Bull. soc. chim. France (5), **9**, 850 (1942).
22. J. I. JONES, A. S. LINDLEY : J. Chem. Soc. **1950**, 1836.
23. P. RAMART-LUCAS, M. MARTYNOFF : Compt. rend. **232**, 517, (1951).
24. P. RAMART-LUCAS, M. MARTYNOFF : Compt. rend. **233**, 1619 (1951).
25. P. RAMART-LUCAS : Bull. soc. chim. France, **1954**, 1017.
26. S. MENCZEL : Z. physik. Chem. **125**, 161 (1927); A. BORYNIEC, L. MARCHLEWSKI : Bull. intern. acad. Polonaise, **1931 A**, 392; R. GRINBAUM, L. MARCHLEWSKI : *ibid.* **1937 A**, 171; F. BANDOW : Biochem. Z. **299**, 199. (1938); R. GOUTAREL, M. M. JANOT, V. PRELOC, W. I. TAYLER : Helv. chim. Acta **33**, 150 (1950), usw.
27. B. PULLMAN : Bull. soc. chim. France (5), **15**, 533 (1948).
28. B. CHARLAMPOWICZOWNA, L. MARCHLEWSKI : Bull. intern. acad. Polonaise, **1930 A**, 376.
29. C. HANSCH, W. BLONDON : J. Am. Chem. Soc. **70**, 1561, (1948).
30. P. RAMART-LUCAS, M. MARTYNOFF : Compt. rend. **236**, 2247 (1953).
31. M. R. PADHYE, S. R. DESAI : Trans. Faraday Soc., **49**, 1386 (1936).
32. Á. KISS : Compt. rend. **229**, 762 (1949); Á. KISS : A Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **2**, 329 (1952); *ibid.* **6**, 47 (1955); Y. HIRSCHBERG, R. N. JONES : Canad. J. Res. Sec. B. **27**, 437 (1949).
33. Á. I. KISS, B. R. MUTH : J. Org. Chem. im Druck.
34. Á. I. KISS, B. R. MUTH : Acta Chim. Hung. im Druck.
35. Á. I. KISS, B. R. MUTH : Acta Chim. Hung. **7**, 373 (1955).
36. R. FITTIG, G. EBERT : Liebigs-Annalen **216**, 168 (1883).
37. Organic Syntheses, **24**, 33 (1944).
38. C. HANSCH, H. G. LINDWALL : J. Org. Chem. **10**, 381 (1945).
39. C. HANSCH : J. Am. Chem. Soc. **69**, 2908 (1947).
40. G. KOMPPA, G. A. NYMAN : J. prakt. Chem. N. F. Band, **139**, 229 (1934).

LIGHT ABSORPTION OF CONDENSATED CYCLIC SYSTEMS
CONTAINING HETERO ATOMS

Á. I. Kiss and B. R. Muth

(Central Research Institute for Physics, Hungarian Academy of Sciences, Budapest)

Received April 18, 1956

S u m m a r y

The ultraviolet absorption spectra of o-condensated five or six membered cyclic systems were studied with the aim to clear up the mechanism of light absorption. Bands may be coordinated on the basis of the light absorption of styrene. In the case of indene as basic compound, no homogeneous system of π -electrons formed. The introduction of a heteroatom into the molecule yielded, however, a homogeneous systems of electrons. Heteroatoms introduced change the position of bands, depending on the degree of their electronegativity. Moreover, in the case of compounds of sulphur or selenium, also an independent excitation of the unbound electrons of the heteroatom was observed. The spectra of derivatives studied seem to confirm the vailidity of the presumed band coordinations.

О ПОГЛОЩЕНИИ СВЕТА КОНДЕНСИРОВАННЫМИ ЦИКЛИЧЕСКИМИ СИСТЕМАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ГЕТЕРОАТСМ

А. И. Киши и Б. Р. Мут

(Центральный физический исследовательский институт Венгерской Академии Наук, г. Будапешт)

Поступило 18 апреля 1956 г.

Резюме

С целью установления механизма поглощения света, авторы исследовали спектры ортоконденсированных гетероциклических систем, состоящих из пяти-шести членов. В качестве линии сравнения пользовались линией светопоглощения стирола. В случае индена, применявшегося в качестве основного соединения, не образуется единая электронная система. Включение в молекулу гетероатома создает единую электронную систему. Гетероатом изменяет положение линий в зависимости от своей электроотрицательности. Кроме этого, в случае серных и селеновых соединений показывается и самостоятельное возбуждение электронов гетероатома. Спектры производных также подтверждают правильность снятых линий.

Árpád István KISS }
Béla Róbert MUTH } Budapest, XII., Konkoly Thege út.

DETERMINATION OF ADSORPTION ISOTHERMS BY FRONTAL GAS CHROMATOGRAPHY

G. SCHAY, P. FEJES, I. HALÁSZ and J. KIRÁLY

(Central Research Institute of Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest)

Received July 6, 1956

The general interest in the theoretical and practical study of the adsorption of gases and vapours in flow systems, in contrast to the classical static methods of measurement, is steadily increasing. Earlier, this problem was of importance mainly in connection with the active carbon filters of gas masks, and, to a certain extent, also with the recovery of solvent vapours. Recently, the spreading of contact catalytical industrial processes indispensably requires reliable adsorption and reaction kinetical measurements on the same flow systems, under possibly identical conditions of flow, pressure and temperature. Since the dynamical methods of adsorption measurement known earlier were appreciably less precise than the static ones, they were applied but to a little extent. However, the recent development of chromatography, and mainly of gas chromatography, made possible to evolve extremely accurate dynamical methods of measurement.

To the best of our knowledge — although the problem has been dealt with earlier by numerous investigators [3—6] — MECKLENBURG was the first to derive an equation [1—2] for the calculation of the poison gas adsorbing power of the active carbon filters of gas masks on the basis of dynamical measurements :

$$tvc_0 = k(V - Qh) \quad (1)$$

where t is the breakthrough time elapsed from the begin of introduction onto the adsorbent until the appearance of the first traces of adsorptive ; v the volume rate of introduced air containing c_0 volume fraction of adsorptive ; k (expressed similarly in terms of gas volume) the gas adsorbing power of unit volume of the adsorbent layer at the concentration c_0 ; V the total volume of the adsorbent layer ; Q the cross sectional area of the adsorbent layer perpendicular to the direction of flow ; and h a constant length, independent of V and Q , depending, however, on the nature of the given system adsorptive-adsorbent and on the flow rate v . Subsequently, these correlations have been studied in every detail [7].

Term Qh in equation (1) accounts for the fact that, in general, the breakthrough front of the adsorptive is not sharp but rather of an elongated S-shape,

depending on the form of the adsorption isotherm, on the rate of adsorption and that of flow of the gas mixture. Thus, when breakthrough is indicated by the appearance of the first analytically detectable traces of the adsorptive, the adsorbing capacity of the adsorbent layer corresponding to the thickness of the elongated front is not completely utilized by this time. Term h stands for the difference of the actual "useful" length of the adsorbent column under the given conditions and its real length. MECKLENBURG attempted to calculate the value of h , the proposed equation, however, was shown by WICKE [8] to be unacceptable from a theoretical point of view. Independently of any theory, h may be determined experimentally on the basis of equation (1) if the same measurement is carried out under otherwise identical conditions with at least two adsorbent layers of different length. From these data, two equations are obtained from which the unknown values k and h can be computed.

PONNDORF and KNIPPING [9] evolved, independently of MECKLENBURG, an equation identical, in essence, with (1).

Against equation (1) the objection may be raised that the material balance serving as its basis is incomplete. Essentially, this balance supposes the whole quantity of adsorptive vapour, introduced into the adsorbent column with the inert carrier gas up to the moment of breakthrough, to be present there in the adsorbed state. Thus, the fact is neglected that at equilibrium the gas concentration in the "dead" space between the adsorbent particles is also c_0 , *i. e.* the quantity of adsorptive in this space should be subtracted from the total amount introduced. In the case of strong adsorption (as actually with poison gases and active carbon) this correction is obviously negligible, being within the limits of error of measurement. However, if the extent of adsorption is but slight, the difference will become significant.

As to the method of measurement, it may be objected, that determination of h , involving repeated measurements on different lengths of adsorbent column under otherwise completely identical conditions is a rather inconvenient and cumbersome operation, let alone the difficulties encountered in securing reproducibility by this technique. The method becomes even more cumbersome when a complete adsorption isotherm is to be determined with rising concentrations c_0 , because, in principle, h must be repeatedly determined at each point.

The technique of frontal chromatography, as used for the determination of isotherms, was recently considerably improved by JAMES and PHILLIPS who, in order to obtain satisfactorily long breakthrough times also in short adsorbent columns, use low flow rates controlled by flow regulators operating extremely reliably, and use the equally very sensitive and reliable heat conductivity method as an indicator of breakthrough [10]. In a later communication [11], detailed data are given on the measurement of the adsorption isotherms of benzene and cyclohexane, carried out with this apparatus. From their communication, it is apparent, however, that, on one hand, neither these authors care

to consider the amount of vapour remaining unadsorbed in the dead space of the adsorbent (although neither in their case may this cause any appreciable error, their isotherms beginning with a very steep ascent and the amounts adsorbed being considerable). On the other hand, although no mention is made of the shape of the breakthrough front (presumably owing to the fact that, as indicated by their Fig. 5, it was rather sharp in their experiments), they state that a correction, accounting for the dead space of the apparatus, has been determined by making measurements with different amounts of adsorbent. It may be assumed that this dead space is brought about mainly by the distance between adsorbent column and heat conductivity cell, causing a time lag in the registration of composition changes by the cell. Thus, apart from certain technical improvements and refinements, the method of JAMES and PHILLIPS displays no fundamentally new features against the MECKLENBURG procedure.

Almost simultaneously with the latest paper of JAMES and PHILLIPS, SCHAY and SZÉKELY published a method of frontal chromatography [12] by which the amount of adsorptive remaining in the gas space of the adsorbent is automatically considered and the dead space or the corresponding correction may be found without varying the adsorbent column. In essence, the method is as follows. Two inert gases are used in place of only one, *i. e.* in addition to the carrier gas laden with the adsorptive, also another gas is introduced whose adsorption is practically negligible. In the first phase of measurement, this latter gas (*e. g.* in the case of active carbon helium or nitrogen) is introduced through the pretreated adsorbent, then at an appropriate moment the stream is switched over to that of the pure carrier gas (*e. g.* hydrogen) at a volume rate v , and the breakthrough time t_0 of this latter is measured. Since no adsorption is occurring, this breakthrough time is equal to the time required to displace the first gas from the entire dead space of the apparatus (extending from the point of introduction to the indicating device — actually also a heat conductivity cell — the free volume of the adsorbent column also included). Accordingly, the dead space is

$$V_h = vt_0 \quad (2)$$

Subsequent to this determination the gas stream is switched over to one of the carrier gas containing x volume fraction of adsorptive and the breakthrough time of the adsorptive is measured at the same feed rate v . Obviously, the amount adsorbed is (in terms of gas volume)

$$A = (vt - V_h)x = (t - t_0)vx \quad (3)$$

On dividing this value by the weighed mass of adsorbent, the specific adsorbed amount is obtained. SCHAY and SZÉKELY determined by this method some adsorption isotherms of CO_2 on silica gel.

In the present paper, isotherms obtained by this method are compared with those measured by the static method, in order to prove that both methods yield results of practically identical accuracy and reliability. Isotherms of CO_2 on active carbon "Nuxit-A" were determined at 20, 25, 30, 40, 50 and 60° C. In the dynamic measurements hydrogen was the carrier gas, whereas the other inert gas was nitrogen.

Experimental equipment

a) **Static method.** A conventional, somewhat simplified but nevertheless carefully calibrated volumetric apparatus of high accuracy kept at a precisely constant temperature was used [13]. The specific surface ($880 \text{ m}^2/\text{g}$) of the active carbon was determined in this same

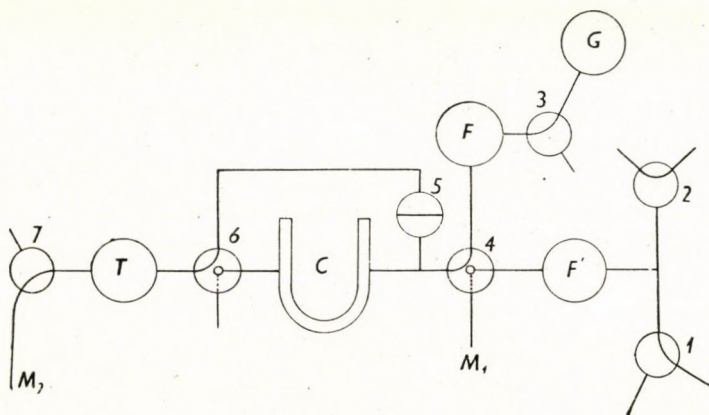


Fig. 1

apparatus from the adsorption isotherm of nitrogen at -183° , by the method of B. E. T. Before determination of the isotherms of CO_2 , the carbon was pumped off for three hours with a two-stage rotary vacuum pump, while immersed together with the container in an oil bath of 200° . The same pretreatment was applied in the dynamic measurements.

b) **Dynamic method.** Apart from insignificant alterations, the apparatus of SCHAY and SZÉKELY was used. Since the earlier paper gave no description of the apparatus, it seems necessary to explain here the scheme of the apparatus shown in Fig. 1. F and F' are flow controllers as described by JAMES and PHILLIPS (loc. cit.), connected to traps cooled by dry ice to freeze out water vapour; C is the chromatographic column, a conventional U-tube the taps of which were lubricated with heat resisting silicone grease, the pretreatment of adsorbent being carried out in an oil bath of 200° in the same tube (in another apparatus). T is the heat conductivity cell (a tube of 8 cm length and 7 mm inner diameter with a stretched tungsten filament of a resistance of about 7 ohms at room temperature, operating voltage 2 V). The resistance of the cell was measured in a Wheatstone-bridge against that of a similar one filled with dry air at atmospheric pressure by reading the bridge current on a galvanometer, sensitivity $1.8 \cdot 10^{-4} \text{ V}/\text{scale division}$. The resistance ratio of the bridge was adjusted so as to make the maximal deflections of the galvanometer correspond to one and the other pure gas used respectively. When making this adjustment, the gases were passed through a by-pass of C , going through stopcock 5. M_1 and M_2 are flow meters, connected by rubber tubing to the appropriate exit ends of the apparatus. The scheme of these soap-film flow meters constructed according to GUÉRIN [14] is shown in Fig. 2. By lifting the levelling bulb A filled with an aqueous soap solution, a thin film is placed at the lower, slant cut end burette B graduated in tenths of a millimeter. The gas stream (indicated by arrows) shifts the film and the velocity of the moving film is a direct, extremely precise measure of the volume rate of the gas (the amount of water

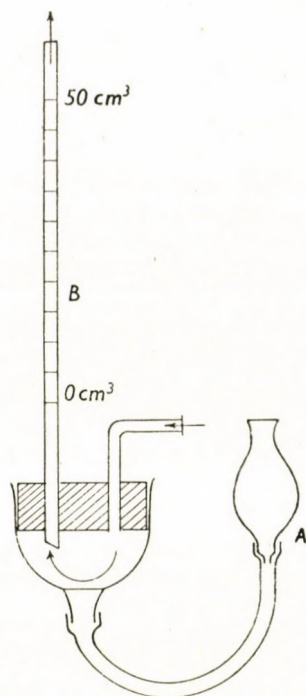


Fig. 2. Soap-film flow meter

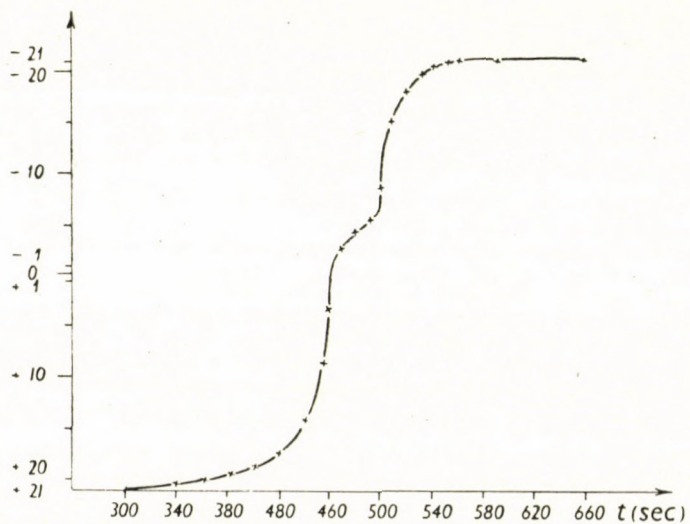


Fig. 3. Break through front of a H_2 - CO_2 mixture prepared with CO_2 containing air as impurity

vapour taken up here during measurement proved to be negligibly small). The gas leaving the flow meter was not fed back into the system. *G* is a two-flask, constant pressure gasometer of about 10 liters volume, with a liquid seal, equipped with a pressure gauge. The mixtures H_2 - CO_2 required for the adsorption measurements were prepared in this gasometer, by introducing, separately for each concentration c_0 , the components in succession. The compositions were calculated on the basis of the respective pressures read on the pressure gauge, taking into account the vapour pressure of the sealing fluid. In order to reduce vapour pressure, a saturated solution of $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$ was used as sealing fluid, acidified by sulphuric acid in order to repress the dissolution of CO_2 . Since, even so, the solubility of this latter was not negligible, the mixtures were prepared by introducing first CO_2 into the gasometer and reading its pressure only when the equilibrium of dissolution was attained.

Two independent gas streams may be introduced simultaneously through taps 1 (or 2, serving to facilitate switching over to another gas) and 3 (Fig. 1), the streams being interchangeable by a single turning of four-way stopcock 4. In one position of the latter the stream coming from 1 may pass through column *C* and that coming from 3 leave the apparatus through M_1 , while by switching over these ways will be interchanged.

The gases used (H_2 , N_2 , in exceptional cases He, and CO_2) were taken directly from cylinders, no extra purification seemed necessary. Certain CO_2 cylinders contained some air as impurity, but for the present measurements one containing only negligible amounts was selected. The detection of air contamination was carried out in the very apparatus by chromatography. Namely, when CO_2 contains appreciable amounts of air, then, on introducing subsequent to H_2 the contaminated CO_2 into the adsorbent column, a chromatographic prefront appears, as shown in Fig. 3 for the case of CO_2 containing 6.4% of air.

Determination of the dead space

Hydrogen is introduced through the free end of tap 3 and nitrogen through tap 2 at an identical volume rate read on the soap-film meters M_1 and M_2 . The gases are directed alternately to the heat conductivity cell through by-pass 5, while the measuring bridge is adjusted to the desired sensitivity. As the last gas hydrogen is passed this way, while nitrogen leaves the apparatus through M_1 . Now the hydrogen stream is switched over to the tube containing pretreated adsorbent. The resistance to flow of the column was negligibly small, thus its insertion did not cause perceptible changes in the flow rate as measured by M_2 . After complete rinsing of container *C* with hydrogen, tap 4 was quickly switched over to interchange the gas streams, and the breakthrough time of nitrogen was measured by a stop-watch. The breakthrough front as indicated by the galvanometer deflection was not sharp but definitely of an S-shape, practically symmetrical. Therefore the half-step height was taken as a measure of breakthrough time.

After the complete breakthrough of nitrogen, tap 4 was again quickly reversed to direct hydrogen onto the adsorbent, and the breakthrough diagram of hydrogen was determined in a similar manner. Some of these curves are shown in Fig. 4. Here the ordinate is, in place of galvanometer deflection, the mole fraction x of hydrogen in the mixture streaming through the cell, as calculated from the heat conductivity. It can be seen from the diagram, that these breakthrough fronts are on one hand more protracted and, on the other hand, have no centers of symmetry at their half-heights. Hence it is to be concluded that nitrogen in reality is not completely inert but is adsorbed to a certain

extent by active carbon so that the breakthrough front of hydrogen should rather be termed as the desorption front of nitrogen. Adsorption of nitrogen to a small extent is confirmed also by Fig. 3, the curve being of the displacement chromatogram type as regards the air contamination of CO_2 .

Owing to the adsorption of nitrogen, its breakthrough time is unsuited for the calculation of dead space according to equation (2), so that for this purpose, only the breakthrough diagram of hydrogen can serve as a basis. Owing to the protracted and asymmetric form of the curve, the area below it had to

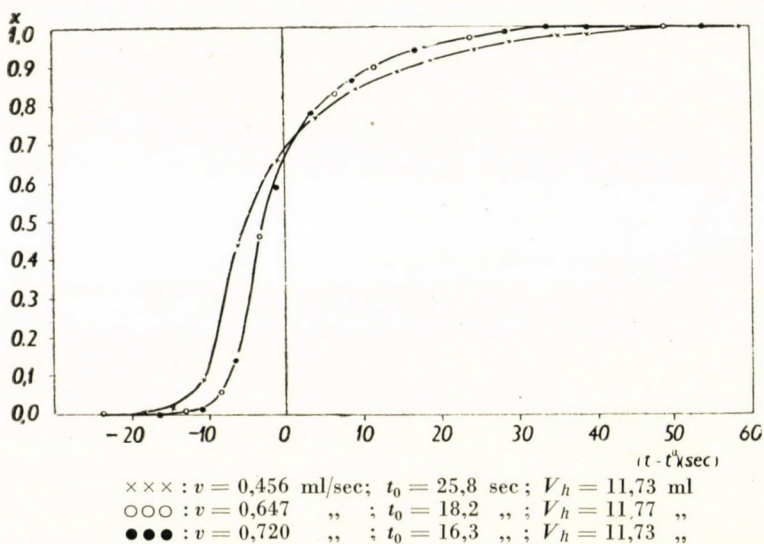


Fig. 4. Desorption fronts of N_2 at different flow rates of H_2 . Weight of adsorbent : 4,75 g

be planimeted on the diagram and abscissa t_0 to be located, so that the areas before and after it should be equal. Dead space was calculated by equation (2) using the values t_0 defined in the above way, i. e. this value was used as if no adsorption of nitrogen would take place. The data given at the bottom of Fig. 4 show that values of V_h calculated in this way at different flow rates are identical, which speaks in favour of their reliability. Accepting these values, the adsorption of nitrogen is further confirmed by the fact that the breakthrough time of nitrogen in a particular case was 65 seconds, against that of 29,4 seconds calculated for hydrogen in the above manner. On the basis of data of this type, the extent of adsorption of nitrogen may also be quantitatively computed by using equation (3), i. e. its adsorption isotherms can be determined as will be discussed in more detail in a later communication. It may be mentioned here only that maximum adsorptions observed at room temperature and at atmospheric pressure amounted but to a few normal millilitres of N_2 per gram of active carbon, this illustrating in a striking way the extreme sensitivity and efficiency of the dynamic method of adsorption measurement described.

It must be pointed out that on calculating according to equation (2), the volume rate of the feed is to be substituted for v if t_0 is determined as described above. This must be emphasized since during the desorption of nitrogen the volume rate of the gas leaving the column is correspondingly higher than that of the pure hydrogen feed (as could be directly detected on flow meter M_2). Neglecting this volume surplus just compensates for the error committed at the computation of t_1 by disregarding the adsorption of nitrogen. The reliability of the method is confirmed, in addition to the concordance of the values V_h obtained in this way, also by the fact that on substituting in certain experiments helium for nitrogen pure breakthrough curves (free of adsorption and desorption) were obtained for both gases. The values t_1 read from these curves were practically identical not only among each other but also with that calculated in the above manner. In our routine measurements the latter way was chosen because helium was available only in a limited quantity.

Determination of the amount adsorbed: the adsorption isotherms of CO_2

Subsequent to the determination of the dead space, the stream of pure hydrogen was passed through the apparatus from tap 1 instead of tap 3, after having stopped the flow of nitrogen. At the same time, the previously prepared mixture $\text{H}_2 - \text{CO}_2$ is introduced from container G through tap 3, at first passing through meter M_1 , in order to check that its flow rate is equal to that of hydrogen. On attaining constant flow rates, tap 4 is switched over to interchange the two gas streams. Then the breakthrough time of CO_2 is measured in the same way as in the case of nitrogen when determining dead space. This determination finished, pure hydrogen is introduced again, which, however, elutes CO_2 at room temperature only very slowly and imperfectly. Thus, U-tube C is immersed during elution in an oil bath of 200°C . Active carbon was completely regenerated in 15–20 minutes in this way. Subsequent to cooling and readjusting of the proper temperature of measurement, the breakthrough time was generally determined once more with the same mixture (a flask of 10 litres supplied sufficient gas for two measurements) to check reproducibility. As proved by the data of Table I, the reproducibility was remarkably good.

On repeating the measurement with $\text{H}_2 - \text{CO}_2$ mixtures of different concentrations and computing the amounts adsorbed according to equation (3), the adsorption isotherms were determined from point to point at six different temperatures, controlled by the water bath surrounding the U-tube containing the adsorbent. Table I contains the data of measurement of the 20° isotherm in detail, the first eight of the columns showing the data pertaining to the preparation of the gas mixtures, the last five of them those pertaining to the isotherm proper.

Isotherms for the different temperatures, determined both by the static and dynamic method, respectively, are shown in Fig. 5, including all experimental points as well.

The accuracy of the measurements may be judged from these latter, *i. e.* from the fact that perfectly smooth curves may be drawn through the points obtained by both methods.

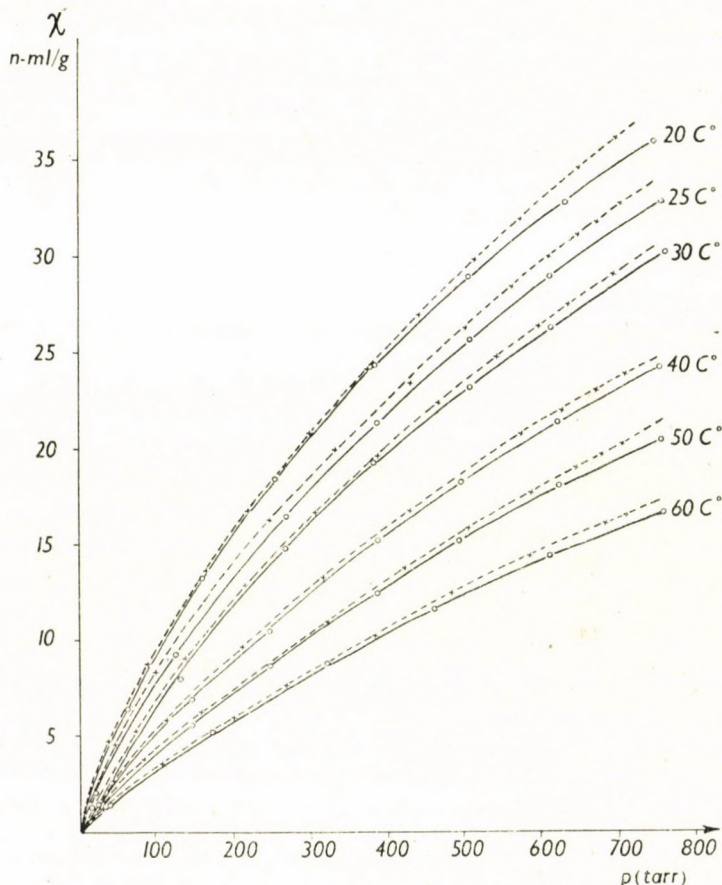


Fig. 5 Adsorption isotherms of CO_2 on active carbon „Nuxit-A”, determined by the static volumetric and by the dynamic methods, respectively

The view is often encountered that under dynamic conditions a smaller extent of adsorption should be reckoned with than under static ones, since in measurements carried out in flow systems there is no sufficient time for real equilibrium to be established. The isotherms of Fig. 5 show, however, that in the case of the system studied here no marked difference can be detected between static and dynamic adsorption, the isotherms recorded by the two methods

Table I

Adsorption isotherm of CO₂ on Nuxit-A at 20° C

Weight of adsorbent used 4,75 g. Pretreatment of adsorbent : pumping for three hours with a rotary pump, while immersed in an oil bath of 200° C. Dead space (V_h) 12,77 ml

T, C° levelling bulb	P (torr) CO ₂ +H ₂ +H ₂ O (vapour)	P (torr) CO ₂ + H ₂ O (vapour)	P (torr) H ₂ O (vapour)	H ₂		CO ₂		P _{barom.} (torr)	v (20° C) ml/sec	t (sec)	x $\frac{n \text{ ml}}{\text{gr}}$	p CO ₂ (torr)
				P (torr)	x	P (torr)	x					
—	—	—	—	—	—	747,2	1,00	747,2	0,495	402,0	35,98	747,2
17,0	752,0	628,0	13,0	124,0	0,168	615,0	0,832	757,4	0,512	422,1	33,07	630,3
									0,510	420,3	32,78	
16,8	749,0	504,8	12,9	244,2	0,332	491,9	0,668	755,1	0,533	441,8	29,2	504,6
									0,539	436,2	28,95	
17,3	749,8	385,0	13,2	364,8	0,495	371,8	0,505	755,1	0,540	481,6	24,32	381,1
									0,536	483,8	24,25	
17,7	751,2	269,0	13,5	486,2	0,659	251,5	0,341	755,1	0,557	537,0	18,39	253,3
									0,558	534,6	18,34	
17,3	751,0	167,3	13,2	583,7	0,791	154,1	0,209	756,0	0,596	576,8	13,49	158,0
									0,591	576,4	13,36	
18,1	746,9	75,4	13,9	671,5	0,916	61,5	0,084	756,0	0,671	607,2	6,46	63,4
									0,669	609,4	6,46	

being identical within the usual limits of error of such measurements. When evaluating this result, however, it must be born in mind that flow rates having been extremely low in the present work, the possibility of appreciable divergences at higher rates cannot be excluded.

Nevertheless, our isotherms exhibit certain deviations exceeding our own limits of error of measurement: on approaching atmospheric pressure, the dynamic isotherms lie definitely below the static ones, especially at lower tem-

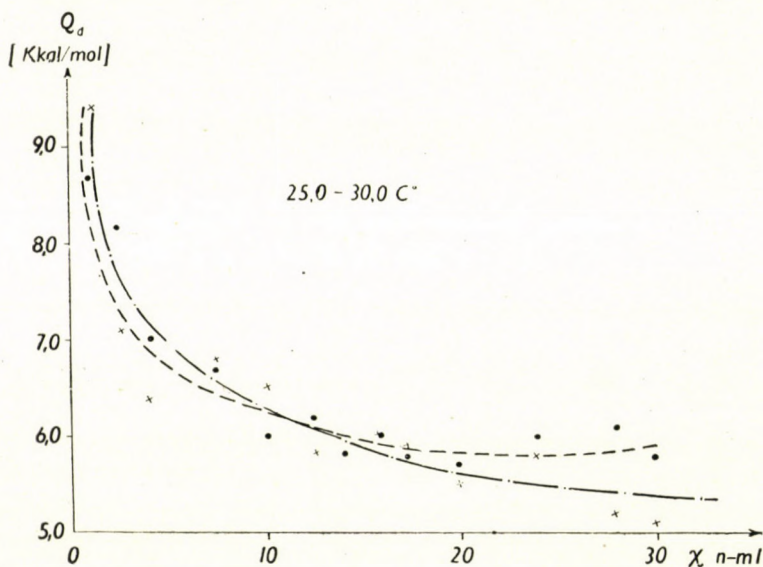


Fig. 6. Isosteric adsorption heats calculated from isotherms determined by the dynamic and by the static volumetric methods, respectively, plotted against the amounts adsorbed

peratures (the deviations, however, never exceed 5%). It is presumed that these systematic deviations may be ascribed in the given case chiefly not to retardation of the equilibrium, but rather to a delay in the transport of the heat liberated during adsorption, i. e. the points pertaining to higher partial pressures belong, in essence, to a somewhat higher temperature than that of the water bath. The decrease of deviations with rising temperatures of the isotherms may be explained by the decreased specific adsorption and specific heat production at a given pressure, resulting in a better fulfillment of the isothermal condition.

Diagrams of differential adsorption heats as calculated from the isotherms determined by the two methods, using isosteric points, show an agreement within the usual limits of error, as shown by Fig. 6 where the values Q_d , calculated from the 25 and 30° isotherms, are plotted against the specific adsorbed amounts. It can be seen that from the initial, relatively high values, Q_d quickly decreases to attain an almost constant level of about 6000 cal/mole, as is to be expected in the case of an active carbon type of such high specific surface.

This trend of the adsorption heat is in accordance with the fact, that, apart from the initial low pressure region the isotherms obtained may be satisfactorily described by LANGMUIR's equation, *i. e.* plots of $p/\%$ against p are fairly good straight lines. Naturally, neither in this representation is any appreciable divergence to be found between isotherms determined by the two methods. On plotting the logarithms of the intercepts of these straight lines against $1/T$, these lie within the limits of experimental error on a straight line, from the slope of which an adsorption heat of 6300 cal/mole is found in the usual way, in fair agreement with the value given above.

SUMMARY

The adsorption isotherms of CO_2 on active carbon were determined in the temperature range 20—60° C by the method of frontal gas chromatography described earlier by SCHAY and SZÉKELY, and compared to those obtained by the conventional static volumetric method. It was found that at low flow rates both methods give practically identical results, *i. e.* in this case the retardation of adsorption equilibrium under dynamic conditions could not be observed.

LITERATURE

1. W. MECKLENBURG: Z. Elektrochem. **31**, 488 (1925).
2. W. MECKLENBURG: Kolloid-Z. **52**, 88 (1930).
3. E. BERL and K. ANDRESS: Z. angew. Chem. **34**, 378 (1921).
4. G. S. BOHART and E. O. ADAMS: J. Am. Chem. Soc. **42**, 523 (1920).
5. P. KUBELKA: Dissertation, Deutsche Techn. Hochschule, Prag.
6. N. SCHILOW, L. LEPIN and S. WOSNESSENSKY: Kolloid-Z. **49**, 288 (1929).
7. See the monography of M. M. DUBININ and K. CHMUTOV: Phys. chem Fundamentals of bas. Chromatography, Moscow, 11/39.
8. E. WICKE: Kolloid-Z. **86**, 295 (1939).
9. W. PONNDORF and H. W. KNIPPING: Beitr. Klin. Tuberk. **68**, 751 (1928).
10. D. H. JAMES and C. S. G. PHILLIPS: J. Sci. Instr. **29**, 362 (1952).
11. D. H. JAMES and C. S. G. PHILLIPS: J. Chem. Soc. **46**, 1066 (1953).
12. G. SCHAY and GY. SZÉKELY: Acta Chim. Hung. **5**, 167 (1954).
13. I. HALÁSZ: Magyar Kém. Lapja **9**, 93 (1954).
14. H. GUÉRIN: Traité de manipulation et d'analyse des gas (Masson et Cie, Edit., Paris, 1951) 127.

BESTIMMUNG VON ADSORPTIONSISOTHERMEN MITTELS FRONTALER GASCHROMATOGRAPHIE

G. Schay, P. Fejes, I. Halász und J. Király

(Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 6. Juli 1956

Zusammenfassung

Es wurden Adsorptionsisothermen von CO_2 auf Aktivkohle im Temperaturintervall 20—60° C mit der von SCHAY und SZÉKELY früher beschriebenen Methode der frontalen Gaschromatographie bestimmt, und mit denen verglichen, die mit der üblichen statischen volumetrischen Methode aufgenommen wurden. Es wurde festgestellt, daß bei niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten beide Methoden praktisch gleiche Ergebnisse liefern, *d. h.* in diesem Fall auch unter dynamischen Bedingungen keine nennenswerte Verzögerung in der Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes beobachtet werden kann.

I N D E X

ANORGANISCHE UND ANALYTISCHE CHEMIE. POLAROGRAPHIE INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY. POLAROGRAPHY

L. ERDEY, E. GEGUS und E. KOCSIS: Spektralanalytische Bestimmung des Magnesium-, Zink-, Vanadin- und Chromgehaltes von Reinaluminium unter Anwendung einer durchbohrten Elektrode	277
P. SPANYÁR, E. KEVEI und M. KISZEL: Bestimmung von Nitrit und Nitrat nebeneinander mit einem polarographischen Verfahren	329
J. GROFCSIK und E. VÁGÓ: Untersuchung der polymorphen Umwandlungen des Quarzes mit besonderer Rücksicht auf die Tridymitbildung (Vorläufige Mitteilung) ...	357
J. BITSKEI und P. MÓRITZ: Brasilin als Säure-Basen Indikator	359

PHYSIKALISCHE CHEMIE — PHYSICAL CHEMISTRY

Z. G. SZABÓ and D. GÁL: On the Kinetics of the Oxidation of Hydrocarbons, III. Effect of Water and Iodine on the Oxidation of Ethane	205
Z. G. SZABÓ and D. GÁL: On the Kinetics of the Oxidation of Hydrocarbons, IV. Effect of Methylamine and Nitrogen Dioxide on the Oxidation of Ethane	221
Z. G. SZABÓ and D. GÁL: On the Kinetics of the Oxidation of Hydrocarbons, V. The Non-catalytic Oxidation of Ethylene	239
Z. G. SZABÓ and D. GÁL: On the Kinetics of the Oxidation of Hydrocarbons, VI. Effect of Homogeneous Catalysts on the Oxidation of Ethylene	251
Z. G. SZABÓ and D. GÁL: On the Kinetics of the Oxidation of Hydrocarbons, VII. Oxidation of Acetylene and Effect of Homogeneous Catalysts on the Oxidation	263
P. MÓRITZ: On the Approximate Calculation of Critical Pressures of Liquids	271
C. V. SURYANARAYANA and V. K. VENKATESAN: Partition Coefficient of Iodine between Water and a Mixture of Benzene and Carbon Tetrachloride, in Relation to the Physical Properties of the Solvents	317
Á. I. KISS und B. R. MUTH: Über die Lichtabsorption von heteroatomhaltigen kondensierten Ringsystemen	365
G. SCHAY, P. FEJES, I. HALÁSZ and J. KIRÁLY: Determination of Adsorption Isotherms by Frontal Gas Chromatography	381

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY

D. BEKE und M. MARTOS-BÁRCZAI: Strukturelle Probleme von Kotarninderivaten, I. Die Reaktion des Kotarnins mit Natriumbisulfit und schwefliger Säure	295
D. BEKE und K. HARSÁNYI: Strukturelle Probleme von Kotarninderivaten, II. Die Struktur der Kondensationsprodukte des Kotarnins mit Stickstoffverbindungen	303
D. BEKE, K. HARSÁNYI und J. KÖRÖSI: Strukturelle Probleme von Kotarninderivaten, III. Die Struktur der „Hydrokotarninessigsäure“	309
Z. FÖLDI, T. FÖLDI and A. FÖLDI: Conformation of ψ -Ephedrine; Copper Chelates of 2-Amino-alcohols	339
D. BEKE und K. HARSÁNYI: Strukturelle Probleme von Kotarninderivaten, IV. Die Struktur der Kondensationsprodukte des Kotarnins mit Aceton	349

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ПОЛЯРОГРАФИЯ

Л. ЭРДЕИ, Э. ГЕГУШ и Э. КОЧИШ : Определение магния, цинка, ванадия и хрома в алюминии методом распылительного спектрального анализа с просверленным электродом	277
П. ШПАНЬЯР, Э. КЕВЕИ и М. КИСЕЛЬ : Определение нитрита и нитрата с полярографическим методом	329
Й. ГРОФЧИК и Э. ВАГО : Исследование полиморфных превращений кварца, с особым вниманием на образование тридимита (предварительное сообщение)	357
И. БИЧКЕИ и П. МОРИЦ : Бразилин как кислотно-щелочный индикатор	359

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

З. Г. САВО и Д. ГАЛ : Исследования кинетики окисления углеводов. III. Влияние воды и иода на окисление этана	205
З. Г. САВО и Д. ГАЛ : Исследования кинетики окисления углеводов. IV. Влияние метиламина и двуокиси азота на окисление этана	221
З. Г. САВО и Д. ГАЛ : Исследования кинетики окисления углеводов. V. Катализируемое окисление этилена	239
З. Г. САВО и Д. ГАЛ : Исследования кинетики окисления углеводов. VI. Влияние гомогенных катализаторов на окисление этилена	251
З. Г. САВО и Д. ГАЛ : Исследования кинетики окисления углеводов. VII. Окисление ацетилена и влияние гомогенных катализаторов на окисление	263
П. МОРИЦ : Приближенный метод для вычисления критического давления жидкостей	271
Ц. В. СУРИНАРАЙАНА и В. К. ВЕНКАТЕШАН : Изучение константа распределения иода между водой, бензолом и тетраклорметаном с точки зрения физических свойств растворителей	317
А. И. КИШИ и Б. Р. МУТ : О поглощении света конденсированными циклическими системами, содержащими гетероатом	367
(Г. ШАЙ, П. ФЕЙЕШ, И. ХАЛАС и Й. КИРАЙ : Определение адсорпционных изотерм с помощью фронтальной газовой хроматографии	381

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. БЕКЕ и М. МАРТОШ-БАРЦАИ : Проблемы строения производных котарнина. I. Реакция котарнина с бисульфитом натрия и сернистой кислотой	295
Д. БЕКЕ и К. ХАРШАНЬИ : Проблемы строения производных котарнина. II. Строение продуктов конденсации котарнина с азотистыми соединениями	303
Д. БЕКЕ, К. ХАРШАНЬИ и Й. КЁРЁШИ : Проблемы строения производных котарнина. III. Строение «гидрокотарнинуксусной кислоты»	309
З. ФЁЛЬДИ, Т. ФЁЛЬДИ и А. ФЁЛЬДИ : Конформация <i>ψ</i> -эфедрина. Медные келаты 2-аминоспиртов	339
Д. БЕКЕ и К. ХАРШАНЬИ : Проблемы строения производных котарнина. IV. Строение продуктов конденсации котарнина с ацетоном	349

The Acta Chimica publish papers on chemistry in English, German, French and Russian.

The Acta Chimica appear in parts of varying size, making up one volume.

Manuscripts should be addressed to

Acta Chimica
Budapest 62, Postafiók 440.

Correspondence with the editors should be sent to the same address.

The rate of subscription to the Acta Chimica is 110 forints a volume. Orders may be placed with „Kultura” Foreign Trade Company for Books and Newspapers (Budapest, VI., Magyar Ifjúság útja 21. Account No. 43-790-057-181) or with 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 qui seront réunis en un volume.

On est prié d'envoyer les manuscrits destinés à la rédaction à l'adresse suivante :

Acta Chimica
Budapest 62, Postafiók 440.

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 «Kultura» (Budapest, VI., Magyar Ifjúság útja 21. 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, немецком, английском и французском языках.

«Acta Chimica» выходят отдельными выпусками разного объема. Несколько выпусков составляют один том.

Предназначенные для публикации рукописи следует направлять по адресу :

Acta Chimica
Budapest 62, Postafiók 440.

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 «Kultura» (Budapest, VI., Magyar Ifjúság útja 21. Текущий счет № 43-790-057-181) или его заграничные представительства и уполномоченные.

48,— Ft