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, GY. HARDY, Á. KISS, M. KORACH, S. LENGYEL, F. NAGY, K. POLINSZKY, J. PROSZT, E. SCHULEK, Z. SZABÓ, L. VARGHA

REDIGIT

Z. CSŰRÖS

TOMUS 22. FASCICULUS 1.

AKADÉMIAI KIADÓ BUDAPEST

1960

ACTA CHIM. HUNG.

ACTA CHIMICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK

KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI

CSŰRÖS ZOLTÁN

TECHNIKAI SZERKESZTŐ

FINÁLY ISTVÁN

BUDAPEST XI., MAGYARI ISTVÁN U. 10.

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

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

A közlésre szánt kéziratok a technikai szerkesztő címére küldendők.

Ugyanerre a címre küldendő minden szerkesztőségi levelezés. A szerkesztőség kéziratokat nem ad vissza.

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

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

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

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

Acta Chimica
Budapest 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 »*Kultúra*« (Budapest VI., Népköztársaság útja 21. Bankkonto No. 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, GY. HARDY, Á. KISS, M. KORACH, S. LENGYEL, F. NAGY, K. POLINSZKY, J. PROSZT, E. SCHULEK, Z. SZABÓ, L. VARGHA

REDIGIT

Z. CSŰRÖS

TOMUS 22.

AKADÉMIAI KIADÓ BUDAPEST

1960

INDEX

Acta Chim. Hung.

Tomus 22.

BECK, M. T. and GÖRÖG, S.: Amphoteric Properties of Ethylenediamine Tetraacetic Acid and the Stability of Its Metal Complexes 159
BÉRCES, T. s. SZABÓ, Z. G. 461
BOGNÁR, R. and NÁNÁSI, P.: N-Glycosides, VI. Investigation of Isomeric N-Aryl-glycosylamine Tetraacetates 301
BRUCKNER, V., KARCZAG (Wilhelms), A., KÖRMENDY, K., MÉSZÁROS, M. und TOMASZ, J.: Einfache und ausgiebige Synthese des Pentacens 443
Book Reviews — Buchbesprechungen 121, 235, 367
BURGER, K. s. SCHULEK, E. 99
CHOLNOKY, L. und SZABOLCS, J.: Über die Struktur der Paprikafarbstoffe (Vorläufige Mitteilung) 117
CSÁSZÁR, J. und HORVÁTH, E.: Absorptionsspektren der o-Phenanthrolin- und Cyanokomplexe des Nickels (Vorläufige Mitteilung) 107
CSŰRÖS, Z. and PETRÓ, J.: Investigations on Catalysts, XXXIV. Investigations on Raney Nickel Catalysts, IX. Investigation of the Behaviour of Various Substrates with the Bound Hydrogen of Raney Nickel 87
CSŰRÖS, Z., PETRÓ, J. and HEISZMANN, J.: Investigations on Catalysts, XXXIII. Investigations on Raney Nickel Catalysts, VIII. Investigations of the Effect of Cobalt Salts on the Activity and Effectiveness of Raney Nickel 73
DZUBAY, M.: Determination of Minute Amounts of Barium by Flame Photometry 65
FARKAS, L. s. ZEMPLÉN, G. 449
FEJES, P. s. G. SCHAY 285
GIBER, J. and MEISEL, T.: Analysis of the Products of Nitration of Methane in the Gas Phase. Determination of Nitromethane in the Presence of Nitrite 435
GIBER, J. s. SCHAY, G. 409
GÖRÖG, S. s. BECK, M. T. 159
GRÁF, L. s. TÓTH, J. 331
GUERDJIKOV, D. CHT.: Relation entre l,énergie du réseau cristallin et la polarisation des ions dans les composés hétéropolaires 153
GYŐRBIRÓ, K.: Zur Polarographie des Berylliums 225
HARTMANN, H. s. SCHNEER, A. 35, 139
HEISZMANN, J. s. CSŰRÖS, Z. 73
HOLLÓS, E. s. ROKOSINYI 69
HORVÁTH, E. s. CSÁSZÁR, J. 107
KARCZAG (WILHELMS), A. s. BRUCKNER, V. 443
KISS, Á. I. and MUTH, B. R.: Ultraviolet Light Absorption of Monosubstituted Benzene Derivatives Containing the Elements of the Oxygen Group 397
KLIVÉNYI, F. s. VINKLER, E. 345
KOVÁTS, Z.: Über die mit Perjodat durchgeführten und mit Kupfer katalysierten Oxydation alkalischer Glykokollösungen 313
KÖRMENDY, K. s. BRUCKNER, V. 443
LALITHA, J. s. MUHAMMAD, S. S. 455
LEHOTAI, L.: Berechnung der Adsorptionskurven von Nickel(II)-äthylendiamin-Komplexverbindungen 275
LIBOR, O.: Über die Bindung von Borationen an Glaukonit 27
LIBOR, O.: Untersuchungen mit ungarischem Glaukonit 173
LŐCSEI, B.: New Experimental Data of the Effect of Mineralisers and of Composition at the Crystallisation of Fused Silicates 1
MAROS, L., MOLNÁR-PERL, I. und SCHULEK, E.: Bestimmung des Perjodats über den bei der Oxydation von Äthylenglykol gebildeten Formaldehyd 475

Maros, L. und Schulek, E.: Beiträge zur Analytik der 1,2-Glykole und Polyoxyverbindungen, IV. Unmittelbare jodometrische Bestimmung von Fruktose über den bei der Oxydation mit Perjodsäure gebildeten Aldehyd 359
Meisel, T. s. Giber, J. 435
Mészáros, M. s. Bruckner, V. 443
Molnár-Perl, J. s. Maros, L. 475
Muhammad, S. S., Lalitha, J. and Sundaram, E. V.: Decarboxylation of 1-Hydroxy-2-naphthoic Acid 455
Muth, B. R. s. Kiss, Á. I. 397
Nánási, P. s. Bognár, R. 301
Nyilasi, J.: Polyamin-Metallkomplexe, I. Desamination der Kupferkomplexe von Polyaminen 51
Palágyi, T.: Determination of Uranium by Chromatography, I. Paper Chromatographic Method 131
Palágyi, T.: Determination of Uranium by Chromatography, II. Determination by Column Chromatography 239
Perl, I. s. Molnár-Perl, I. 33
Pethő, A. s. Schay, G. 285
Petró, J. s. Csűrös, Z. 73, 87
Pungor, E. und Rokosinyi-Hollós, E.: Über die Möglichkeit, die Dissoziationskonstante stickstoffhaltiger organischer Verbindungen durch katalytische Wellen polarographisch zu ermitteln (Kurze Mitteilung) 69
Rokosinyi-Hollós, E. s. Pungor, E. 69
Sattler, T. s. Zemplén, G. 449
Schay, G. and Giber, J.: Kinetics of the Gas Phase Nitration of Methane by Nitric Acid 409
Schay, G., Pethő, A. und Fejes, P.: Weitere Bemerkungen zur Lösung des Differentialgleichungssystems eines gaschromatographischen Modells 285
Schay, G. s. Todes, O. M. 111
Schneer, A. und Hartmann, H.: Volumetrische Bestimmung des Zirkoniums, I. Permanganometrische Methode 35
Schneer, A. und Hartmann, H.: Volumetrische Bestimmung des Zirkoniums, II. Chromatographische Methode 139
Schulek, E. und Burger, K.: Über die Bromchloraddition einiger ungesättigter organischer Verbindungen 99
Schulek, E. s. Maros, L. 359, 475
Sundaram, E. V. s. Muhammad, S. S. 455
Szabó, D.: Untersuchungen über den durch Säuren katalysierten Ringschlußmechanismus des ψ-Jonons, I. Mechanismus des Ringschlusses 215
Szabó, D.: Untersuchungen über den durch Säuren katalysierten Ringschlußmechanismus des ψ-Jonons, II. Wirkung des Katalysators 389
Szabó, Z. G. and Bérces, T.: On the Consistency of Chemical Bond Strengths 461
Szabolcs, J. s. Cholnoky, L. 117
Tétényi, P.: On a Kinetic Method for Determining Adsorption Coefficients 247
Todes, O. M. and Schay, G.: Thermal Expansion of Simple Crystals (In Russian) 111
Tomasz, J. s. Bruckner, V. 443
Tóth, J. und Gráf, L.: Über die Bestimmung der Adsorptionswärme mittels Elutionschromatographie 331
Török, T. s. Zimmer, K. 183, 199, 255, 265, 373, 383
Vinkler, E. und Klivényi, F.: Über den Mechanismus der Hydrolyse aromatischer Sulfenylchloride. Ein neuer Beitrag zur Chemie der Thiolsulfinsäureester 345
Wilhelms, A. s. Karczag (Wilhelms), A. 443
Zemplén, G., Farkas, L. und Sattler, T.: Polyoxychromone, II. Synthese des 2,6-Dimethyl-7-oxysoflavons und des 6-Methyl-7-oxyisoflavons 449
Zimmer, K. und Török, T.: Über den Abfunkeffekt, I. 183
Zimmer, K. und Török, T.: Über den Abfunkeffekt, II. 199
Zimmer, K. und Török, T.: Über den Abfunkeffekt, III. 255
Zimmer, K. und Török, T.: Über den Abfunkeffekt, IV. 265
Zimmer, K. und Török, T.: Über den Abfunkeffekt, V. 373
Zimmer, K. und Török, T.: Über den Abfunkeffekt, VI. 383

СОДЕРЖАНИЕ

Бек, М. Т. и *Гэрэг, Ш.:* Амфотерная природа этилен-диаминтетрауксусной кислоты и её значение В стабильности металлических комплексов последней 159
Берцеш, Т. см. *Сабо, З. Г.* 461
Богнар, Р. и *Нанаши, П.:* Азотистые глюкозиды, VI. Исследование изомерных *N*-арил-глюкозиламин-тетраацетатов 301
Брукнер, В., Карцаг (Вильхельмс), А., Кэрменди, К., Месарош, М. и *Томас, Й.:* Простой и более продуктивный синтез пентацена 443
Бургер, К. см. *Шулек, Э.* 9
Вильхельмс, А. см. *Карцаг (Вильхельмс), А.* 443
Винклер, Э. и *Кливени, Ф.:* О механизме гидролиза ароматических сульфенилхлоридов. Новые данные к химии сложных эфиров тиосульфиновой кислоты .. 345
Герджиков, Д. Шт.: Зависимост энергии кристаллических решёток и поляризации йона в хетерополярных соединениях 153
Гибер, Я. и *Мейсель, Т.:* Анализ продуктов нитрования метана в газовой фазе. Определение нитрометана в присутствии нитрата 435
Гибер, Я. см. *Шай, Г.* 409
Граф, Л. см. *Тот, Й.* 331
Гэрэг, Ш. см. *Бек, М. Т.* 159
Дзубаи, М.: Определение малого количества бария пламенно-фотометрическим методом 65
Дьербиро, К.: Полярография берлилия 225
†*Земплен, Г., Фаркаш, Л.* и *Саттлер, Т.:* Полиоксихромоны, II. Синтез 2,6-диметил-7-гидрокси-изофлавона и 6-метил-7-гидрокси-изофлавона 449
Карцаг (Вильхельмс), А. см. *Брукнер, В.* 443
Киш, А. И. и *Мут, Б. Р.:* Об ультрафиолетовом светопоглощении однозначенных производных бензола, содержащих элементы кислородной группы 397
Кливени, Ф. см. *Винклер, Э.* 345
Ковач, З.: Катализованное медью периодатное окисление щелочных растворов гликоколя 313
Кэрменди, К. см. *Брукнер, В.* 443
Лалита, Й. см. *Мухаммад, С. С.* 455
Лечеи, Б.: Новые экспериментальные данные об условиях минерализатора и состава, связанных с кристаллизацией силикатных плавов 1
Лехотаи, Л.: Вычисление кривых поглощения комплексных соединений никеля (II)-этилендиамина 247
Либор, О.: Связывание иона бората на глауконите 27
Либор, О. Исследования с глауконитом отечественного месторождения 173
Марош, Л., Мольнар-Перл, И. и *Шулек, Э.:* Определение периодата посредством формальдегида, образующегося при окислении этиленгликоля 475
Марош, Л. и *Шулек, Э.:* Данные к аналитике 1,2-гликолей и полиокси-соединении, IV. Прямое иодометрическое определение фруктозы посредством альдегида, образующегося в процессе периодатного окисления 359
Мейсель, Т. см. *Гибер, Я.* 435
Месарош, М. см. *Брукнер, В.* 443
Мольнар-Перл, И. см. *Марош, Л.* 475
Мут, Б. Р. см. *Киш, А. И.* 397
Мухаммад, С. С., Лалита, Й. и *Сундарам, Э. В.:* Декарбоксилирование 1-гидроски-2-нафто-кислоты 455
Нанаши, П. см. *Богнар, Р.* 301

Нилаши, Я.: Металлические комплексы полиаминов, I. Дезаминирование медных комплексов полиаминов 51
Палади, Т.: Хроматографическое определение урана, I. Метод бумажной хроматографии 131
Палади, Т.: Хроматографическое определение урана, II. Метод колоночной хроматографии 239
Перл, И. см. *Мольнар-Перл, И.* 33
Пето, А. см. *Шай, Г.* 285
Петро, Й. см. *Чюрош, З.* 73, 87
Пуптор, Э. и *Рокошини-Холлош, Э.:* Измеряемая-ли постоянная диссоциации азотных органических соединений при помощи каталитических волн полярографическим путем? (Короткее сообщение) 69
Рецензии книг 121, 235, 367
Рокошини-Холлош, Э. см. *Пуптор, Э.* 69
Сабо, Д.: Изучение механизма замыкания кольца псевдойонона, катализованного кислотой, I. Механизм замыкания кольца 215
Сабо, Д.: Изучене механизма замыкания кольца псевдойонона, катализованного кислотой, II. Влияние катализатора 389
Сабо, З. Г. и *Берцеш, Т.:* О конзистенции силы химических связей 461
Саболч, Й. см. *Чольноки, Л.* 117
Саттлер, Т. см. †*Земплен, Г.* 449
Сундарам, Э. В. см. *Мухаммад, С. С.* 455
Тетени, П.: О кинетическом методе определения адсорпционных коэффициентов 247
Тодес, О. М. и *Шай, Г.:* О термическом расширении простых кристаллов, II. ... 111
Томас, Й. см. *Брукнер, В.* 443
Тот, Й. и *Граф, Л.:* Определение адсорпционного тепла при помощи элюационной газовой хроматографии 331
Тэрек, Т. см. *Циммер, К.* 183, 199, 255, 265, 373, 383
Фаркаш, Л. см. †*Земплен, Г.* 449
Фейеш, П. см. *Шай, Г.* 285
Циммер, К. и *Тэрек, Т.:* Исследование эффекта обыскривания, I. 183
Циммер, К. и *Тэрек, Т.:* Исследование эффекта обыскривания, II. 199
Циммер, К. и *Тэрек, Т.:* Исследование эффекта обыскривания, III. 255
Циммер, К. и *Тэрек, Т.:* Исследование эффекта обыскривания, IV. 265
Циммер, К. и *Тэрек, Т.:* Исследование эффекта обыскривания, V. 373
Циммер, К. и *Тэрек, Т.:* Исследование эффекта обыскривания, VI. 383
Хартманн, Х. см. *Шнер, А.* 35, 139
Хейсманн, Й. см. *Чюрош, З.* 87
Холлош, Э. см. *Рокошини, Э.* 69
Хорват, Э. см. *Часар, Й.* 107
Часар, Й. и *Хорват, Э.:* Спектры поглощения никельных комплексов о-фенантролина и циан (предварительное сообщение) 107
Чольноки, Л. и *Й. Саболч:* О строении красителей растения перца (Предварительное сообщение) 117
Чюрош, З. и *Петро, Й.:* Катализаторные исследования, XXXIV. Исследования с катализаторами никеля Ренея, IX. Поведение различных субстратов с связанным водородом никеля Ренея 87
Чюррош, З. Петро, Й. и *Хеисманн, Й.:* Катализаторные исследования, XXXIII. Исследования с катализаторами никеля Ренея, VIII. Изучение влияния кобальтовых солей на активность и эффективность никеля Ренея 73
Шай, Г. и *Гибер, Я.:* Кинетика нитрования метана азотной кислотой в газовой фазе 409
Шай, Г., Пето, А. и *Фейеш, П.:* Дальнейшие замечания к решению системы дифференциальных уравнений одной из моделей газовой хроматографии 285
Шай, Г. см. *Тоды, О. М.* 111
Шнер, А. и *Хартманн, Х.:* Объемный метод определения циркона, I. Перманганометрический метод 35
Шнер, А. и *Хартманн, Х.:* Объемный метод определения циркона, II. Хроматографический метод 139
Шулек, Э. и *Бургер, К.:* Присоединение бромхлора к отдельным непредельным органическим соединениям 99
Шулек, Э. см. *Марош, Л.* 359, 475

NEW EXPERIMENTAL DATA OF THE EFFECT OF MINERALISERS AND OF COMPOSITION AT THE CRYSTALLISATION OF FUSED SILICATES

B. Lőcsei

(Central Research Institute for Building Materials, Budapest)

Received October 30, 1958, revised manuscript received May 14, 1959*

I. Introduction

In addition to glass and ceramics, also fused silicates belong to the group of non-metallic inorganic structural materials. In this communication, the term "fused silicates" refers solely to crystalline products, excluding glass, prepared through liquid state. Apart from their chemical composition, the difference between glass and fused silicates is that the end product has a crystalline structure, while that of ceramics is that fused silicates are prepared by fusion and cast in a liquid form. From the early years of this century to the 50es, exclusively natural rocks were processed by fusion [1, 2, 3]. Experiments to prepare synthetic fused silicates were started in the Research Institute for Heavy Chemical Industries in 1951 [4]. The necessity of experiments of this type was supported by the fact that the product (the first type being denoted as "crystalline synthetic silicate") disclosed properties more favourable than those of fused rocks.

The production of fused silicates and their use as structural materials are suggested by the following technical and economical considerations [5].

1. The melting conditions of the product approximately correspond to the fusion parameters of common green glass (deviations only occurring in certain special types).

2. Shapes may be produced by casting, die or in certain types also by blowing. Thus, processing is liable to automation.

3. The obtained product possesses favourable mechanical stress and strain characteristics. Its compressive strength is markedly high while the tensile strength, as generally found by silicates, ranges about one tenth of the compressive strength. However, the tensile and the impact hardness can be improved at the cost of the compressive strength.

4. Fused silicates are impervious to liquids or gases up to 600—800° C, their porosity is practically zero, and they absorb absolutely no water.

* Presented December 4, 1959 by M. Korach.

5. The products show fair resistance to corrosive chemicals, the special non-corrosive types mostly belong to the first-class corrosion-free substances.

6. The products possess volume weights of low range in contrast to that of metals. Some compositions of fused silicates disclose densities not exceeding that of aluminium.

7. The resistance to abrasion of the products approximates that of special metals. Owing to their low volume weight, their use is economical also in comparison to cast iron.

8. The resistance of the products (particularly that of the types designed for mass production) to heat shocks equals that of porcelain. Certain special types of fused silicates insensitive to heat shocks approximate or exceed the resistance of quartz glass to heat shocks.

9. The electric insulating power of fused silicates is of the same order of magnitude as that of electric porcelains of good quality.

10. Production costs range below that of ceramics and special glass types, respectively.

11. On applying these products as structural materials, the specific calculation referred to unit volume or surface yields more favourable results than with other acidproof or non-abrasive substances.

Laboratory, pilot-plant and factory scale experiments were carried out by the Research Institute for Heavy Chemical Industry in the years 1951 to 1954, starting with high blast furnace slag. Similarly this slag served as basic material in producing a composition of fused silicate of an expansion coefficient of 110 to $120 \cdot 10^{-7}$ mm/°C.mm [6]. Since 1954, the theoretical aspects of the technique of production and the extension of the principles of manufacturing were studied in this Institute. Somewhat later, similar experiments were conducted by Corning [7] in the United States of America and in Roumania by the Research Institute for Silicate Industry [8]. It must, however, be emphasized that Hungarian research workers of the silicate industry carried out pioneer work in the production of this new structural material (it must be considered as new, for it differs from the conventional technique of fused rocks in respect to composition of raw materials, shaping and heat treatment).

II. General fundamental problems of producing fused silicates

Although fused basalt discloses fair stress and strain properties and resistance to abrasion, its resistance to corrosion is satisfactory only in a cold state. It is known that these properties depend on the chemical composition and macroscopic crystal structure of the substance. The resistance to corrosion of fused silicates can be improved by raising their content of silica. However, this alone is unsatisfactory from the aspect of manufacturing technique as the

possibility of complete recrystallisation of the fused substance is reduced by the increase of the content of lattice-forming constituents. This is the reason why former attempts to prepare, by fusion, substances crystallised up to 90—95% failed when the content of silica exceeded 52% and it was not possible to retain the original shape of the vitreous substance during heat treatment.

Fused substances belonging to the five-membered system SiO_2—Al_2O_3—CaO—MgO—Na_2O and containing less than 50 mole% of silica, less than 10 mole% of alumina and less than 8 mole% of sodium oxide could not appropriately be crystallised so far, as the capability of crystallizing alone cannot secure the transition to the crystalline state.

Systematic experiments to produce synthetic fused silicates in this country were started on the presumption that by improving the structural texture of the crystalline substance, also the resistance to corrosion and the mechanical properties of materials of this type could be ameliorated. Improvement of finer structure, as manifested by the reduction of dimensions of individual crystals building up the substance was attained by applying the principle of mineralisation during production, and by the technique of heat treatment and crystallisation facilitated by an appropriately modified chemical composition.

On choosing and modifying, respectively, the composition, we started mainly by studying the capability of crystallisation. Namely, the capability of crystallisation of fused silicates is known to be affected by two factors: the linear rate of crystal growth and the quantity of the formed crystal nuclei, *i.e.* the actual capability of crystallisation proper. Of these factors, particularly the latter, as a characteristic factor of nucleus formation is decisive from the aspect of the technique of heat treatment. Fused silicates containing at least 50 to 60% of lattice-forming ions always begin to crystallise below the liquidus temperature at the periphery of the phase, and this crystallisation is apparently proportionate to the surface area. The mineralisator and nucleator effect, respectively, which are responsible for the crystallisation of the so-called "acid" types of fused silicates containing major portions of lattice-forming ions is attributed to this fact.

When heat treatment was applied in a domain of temperature where the substance has a low rate but an increased capability of crystallisation, a great number of small-size individual crystals form, in contrast to fused rocks, where the case is reversed. Besides, the temperature decreases during crystallisation. On applying to rocks the technique of heat treatment used for the production of synthetic fused silicates, the substances fail to crystallise or the crystallisation only takes place after deformation. This practically means that fused rocks already crystallise to 70—80 % during shaping. In contrast to that, on producing fused silicates, it is essential to retain the vitreous state of the substance during moulding, and to convert it into crystalline modifi-

cations only during heat treatment. This provides for more possibilities of moulding in the case of fused silicates, as the glass possesses a viscosity smaller than that of melts which already contain crystal nuclei.

On considering the afore-mentioned, the new basic principles of production are as follows.

First of all, such a glass is melted, the composition of which is chosen on considering the melting conditions so as to obtain higher capabilities of crystallisation, than in commercial glass. However, trends to crystallise must be controlled both in a positive and in a negative sense, as too high capabilities of crystallisation should also be avoided. The reaction mixtures should contain substances called mineralisers or nucleators, respectively, which secure during heat treatment a homogeneous crystallisation free of deformations. Homogeneous microcrystalline structure of fundamental importance from a mechanical aspect can be attained by heat treatment carried out according to a carefully controlled program. Crystallisation is to be conducted starting at low temperature and raising the temperature of substance at an appropriate temperature gradient. It is characteristic of this crystallisation that it takes place in a temperature domain where the capability of the formation of crystal nuclei discloses a maximum value.

The simplest composition of synthetic fused silicate can be derived from the quaternary system $SiO_2-Al_2O_3-CaO-Na_2O$ presented in Table I.

Table I

Composition of "synthetic crystalline silicate" reduced to quaternary system, in per cent by weight

Constituent	Per cent by weight	Close deviation %	Broad deviation %
SiO_2	56	±3	±5
Al_2O_3	7	±1	±3
CaO	32	±4	±6
Na_2O	5	±1	±2

Table II

Composition of "synthetic crystalline silicate" reduced to quaternary system, expressed in mole per cent

Oxide	Symbol	Mole%
SiO_2	RO_2	57,0
Al_2O_3	R_2O_3	4,0
CaO	RO	34,0
Na_2O	R_2O	5,0

Other types of fused silicate (vitroceram) can be derived from this basic composition and the molecular composition shown in Table II.

On choosing the composition of fused silicates by varying the proportion of silica to alumina, it is possible, between certain limits, to modify the mechanical properties and resistance to abrasion of the product. *E.g.* the impact hardness of the substance increases by raising the content of alumina, whilst resistance to heat can be improved by replacing the content of calcium oxide

of the substance, partially or completely by magnesium oxide. Any further improvement of resistance to heat can only be attained by an essential alteration of the composition, in that new constituents are to be introduced (as B_2O_3, Li_2O_3 etc.). For the sake of simplicity and to present the general principle more conspicuously, instead of the conventional chemical symbols, special symbols will be used in the formulae of composition.

RO_2 denotes SiO_2

R_2O_3 denotes Al_2O_3, B_2O_3 and also P_2O_5, As_2O_3, Sb_2O_5.

RO denotes CaO, MgO, PbO, ZnO, MnO, FeO and, with respect to structural conditions, also TiO_2 and ZrO_2 may be classified into this group.

R_2O denotes Na_2O, K_2O, Li_2O.

The basic composition presented in Table I actually corresponds to the molecular composition

SiO_2 65,3 mole%, Al_2O_3 4,2 mole%, CaO 34,6 mole%, Na_2O 4,9 mole%.

The values in mole per cent given in Table II have been rounded off. Namely, by omitting the fractions, we intended to show that this composition is not to be considered as a rigid one, to tenth of per cent. In order to manifest the structural nature of the constituents, certain indices may be introduced. A value of this type is *e.g.* the quotient

$$F_{Rk} = \frac{RO_2 + R_2O_3}{RO + R_2O}$$

The applied symbols of oxides denote amounts in mole per cent. The above quotient actually discloses the ratio of lattice-forming oxides to lattice modifying oxides, *i.e.* it indicates how many molecules of lattice-forming oxides fall in the structure of the substance to one molecule of lattice-forming oxide. In the case of the basic composition disclosed in Table II the value of F_{Rk} is 1,564.

Another characteristic parameter is the pore volume (v) of glass defined by the absolute volume referring to one oxygen ion. According to the correlation introduced by NÁRAY-SZABÓ, the following linear correlation exists between the composition of glass and volume "v":

$$v = A \cdot R + B \cdot M + C$$

where $R = \frac{O}{Si + B + Al + P + Be}$, A, B, C are constants depending on the composition, M is a bivalent and, respectively, a quadrivalent cation modifying the lattice. According to the nature of the modifying ion, B can be either

of a negative or a positive value. The symbols in the quotient R denote amounts of the corresponding element (gram ions in a given volume) [9]. Whilst in a vitreous state the volume referring to one O^{2-}-ion ranged 21,65 Å^3, after crystallisation it was equal to 20,5—21,1 Å in the case of the substances studied. The study of the variation of values F_{Rk} and "v" with respect to the substances investigated is in progress, the number of values at present available still being too small.

Possibilities of replacing silica by lattice-forming constituents of the type R_2O_3 are : besides the molecular ratio, the proportion of cations of the replacing molecule to that of silica to be replaced, further the proportion of the co-ordination numbers of both cations. The principle of replacement based on the proportion of cations seems to be correct according to our present knowledge. This must, however, be supported by still further researches.

III. The process of crystallisation

When the crystallisation of silicates or, in general, of melts occurs or fails to take place, then, in addition to the energetical state of the system, the changes in its entropy and the nature of its binding forces, also the kinetics of the process play an appreciable role. Compounds of ionic bond are known to crystallise readily. The case is quite similar with compounds containing purely covalent bonds, which do not form glasses. According to SMEKAL [10], the formation of the vitreous state depends on a certain ratio of ionic bonds to the covalent ones. On producing crystalline fused silicates, the main task is to impede crystallisation during cooling, *i.e.* to apply greater amounts of the lattice-forming ions in the formulations than is present in the rocks.

Besides, it is essential that the kinetical processes resulting in crystallisation should take place under certain thermic conditions. Here, mainly the energetic conditions of the formation of crystal nuclei and of crystal growth should be considered. The beginning of crystallisation is impeded by a so-called energy limit, *i.e.* the activation energy of the processes of nucleus formation and crystallisation. At liquidus temperature, this value exceeds the thermodynamical potential of the system. According to BUERGER [11], the conversion of one phase into another may be classified into two types, on the basis of their mechanism :

1. conversions of a nature of positional changes, where ions not in contact with each other are rapidly exchanged by each other,

2. conversions of a reconstructing nature where bond groups are rearranged at a slow rate.

However, this geometric aspect is unable by itself to interpret the kinetics of phase conversion. The activation energy of phase conversion is charac-

terized by FAJANS [12] by the energy requirement necessary for changing the shadowing through anions of the atomic nucleus of positive charge of cations. Thus, the energy requirement of phase conversions is correlated with the polarisability of ions. The stronger the deformation of the electron shell structure of an ion under the effect of the atomic nuclei of positive charge of the neighbouring ions is, the more the capability of crystallisation of melts containing such ions (cations) would be reduced. Already GOLDSCHMIDT [13] established when evolving the laws of geochemical distribution, that not only the conditions of dimension of anions and of lattice-forming cations, but also the polarisability of anions and cations play an essential role in the formation of glasses. However, at the same time he states that the amount of polarisable ions should not exceed certain limits.

To facilitate the crystallisation of fused silicates, the activation energies of the formation and growth of crystal nuclei should be reduced and compensated, respectively. Studies on the empirical nature of the mechanism of crystallisation disclosed that at the phase boundary of glass, the energy surplus of the boundary phase is satisfactory for reducing the energy threshold to such an extent that crystallisation may take place at a rate meeting the technical requirements.

Two methods are known for increasing the surface area (phase boundary), *i.e.* for creating new surface areas:

1. the phenomenon of phase separation,
2. the distribution of an alien phase insoluble in the melt.

Systems sulphide—silicate and fluoride—silicate are characteristic of group 1.

Particular members of this group are presented by the coloured sulpho-glasses and sulphoselenide glasses. A great number of the transition metals of the periodic system precipitate on linkage to sulphide ions. Sulphide ions and similarly also selenide ions are readily polarisable and can thus accentuate the shadowing of Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+} etc. by admitting an electron. Besides, also the paramagnetism of the transition metals may participate in this precipitation. Namely, this paramagnetism is increased by the linkage to S^{2-} ions, thus facilitating the formation of a new phase, that of heavy metal sulphide (arsenide).

Similarly, the haloids of alkali metals, particularly the fluorides form a new phase readily. In this case the pure ionic nature of the bond promotes the formation of a new phase.

The result of both phenomena is that the surface area of the phase forming within the silicate glass texture increases to a manifold value of the original one, and also the crystallisation of silicates takes place, beginning on the newly formed areas. This is the nucleator effect used by us for the production of fused silicates.

In the second case of increasing the surface area of the phase, the presence of a finely dispersed phase, insoluble in the fused silicate, is necessary. Olivine crystals present in melted rocks may be considered as such a phase, which may similarly serve as a starting nucleus of the kinetic process of rock crystallisation. This condition can, however, also be attained by dispersing certain metals of high melting point in colloidal dimensions in the fused silicate.

Thus, fused silicates contain one or more substances in small amounts which, however, are of appreciable significance as they may be called nucleators (*i.e.* agents forming crystal nuclei), due to the role played by them in developing the structure of the material. In contrast to the expression mineraliser: this term serves to accentuate the difference between accelerators, *i.e.* agents also belonging to this group increasing the rate of crystallisation, and other added substances promoting the formation of nuclei. In the years 1956—1957, a fused silicate was prepared by a similar technological principle in the Roumanian Glass Research Institute [8], applying a fluorine compound as nucleator. The investigation of other possible nucleators is now in progress in our Institute.

The materials discussed here may contain 2 to 5 per cent of nucleator, which on the one hand promotes crystallisation by readily crystallising from the reaction mixture during heat treatment, and, on the other hand, owing to the formation of a new phase, reduces and eliminates, respectively, the possible deformation of the basic glass during heat treatment. Namely, the crystallisation of the mineraliser raises the apparent viscosity of the glass. Thus, it becomes possible for a basic glass to retain its original shape during heat treatment, even at temperatures where its viscosity ranges around 10^7 poise.

Owing to the presence of nucleator, crystallisation begins in the inside of the substance, instead of the surface of glass where it usually starts when silicate melts do not contain any mineraliser. The amount of energy required for the formation of crystal nuclei, which becomes equal to the energy of surface area formation, originates from the surplus of surface energy of the viscous glass surrounding the mineraliser. The further process of crystallisation is directed both by the rate of crystallisation $(dv/d\tau)$ and the capability of crystallisation (N_c/V). Just the production of melted silicates proves that the conditions of crystallisation of a melt are often more decisively affected by the capability of crystallisation than by the rate of crystallisation [14, 15, 16].

Our laboratory experiments carried out with synthetic melts in 1954 parallel to the pilot-plant experiments of the Research Institute of the Heavy Chemical Industries, where other initial materials than blast furnace slag were applied, proved to be unsuccessful until we arrived at clearing up the nature, character and role of the mineraliser. The problem was first approximated by an analysis in detail of the blast furnace slag, which disclosed the presence of the following oxides in amounts of 0,1% or more:

SiO_2	CaO	Na_2O
	MgO	
Al_2O_3	MnO	K_2O
	FeO	
P_2O_5	BaO	
	TiO_2	

The first column presents the oxides of lattice-forming ions, the second the oxides of ions which reduce the pore volume of the structure, while the third column consists of oxides of cations which increase pore volume. Besides these oxides, also the anions SO_3^{2-}, S^{2-} and F^-, linked to the above-listed lattice-modifying cations, play a role in the composition of blast furnace slag. In addition to these, metal iron is present in amounts below 0,1%.

According to KEIL [17], the mentioned components may be present in blast furnace slag in the amounts disclosed in Table III.

Table IV, in turn, shows the quantities of the various oxides which were introduced into the crystalline synthetic silicate [18, 19], calculated on the weighed amounts of basic materials in our base experiments (at the preparation of crystalline synthetic rock) and of the dissolving effects of these materials on the crucible. The weighed amounts of basic materials were as follows.

100,0 parts by weight of slag
50,0 parts by weight of sand
10,0 parts by weight of Na_2O (as Na_2SO_4 or Na_2CO_3)
7,5 parts by weight of SiO_2 (from the crucible)
2,5 parts by weight of Al_2O_3 (from the crucible)

The investigation of the accessory components introduced by the blast furnace slag showed that FeO, MnO and sulphide are the components capable of attaining the crystallisation of the melt containing blast furnace slag, in addition to the capability of crystallisation of the original basic glass. The oxides P_2O_5 and TiO_2 are only present in minute amounts. As the silica content is similarly low, the poor solubility conditions of phosphate can still not cause precipitation of phosphate. During the conditions of reducing melt prescribed by our technique, the SO_3 which enters into the melt will be reduced to sulphide, while barium oxide, as barium is a readily polarisable cation, instead of facilitating, rather decreases the capability of crystallisation. Experimental evidences also showed that the apparent 0,4% content of fluorine, which otherwise further diminishes during remelting, cannot exert any mineralisation effect yet. A series of 14 fusion experiments confirmed the data of the above analysis. The composition of experimental melts is shown in Table V. Fusion was carried out in a reducing atmosphere. Sodium oxide was applied

Acta Chim. Hung. Tomus 22. 1960

Table III

Composition of various blast furnace slags

Oxide	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	BaO	MgO	K_2O	TiO_2	P_2O_5	SO_3	S^{2-}	F^-	
Lower limit of percentage	28	5	0,1	2,0	29	2	1,0	0,1	0,1	0,6	0	0	1,0	0	maximum
Upper limit of percentage	40	14	3,0	7,0	48	10	4,0	1,2	0,8	1,5	0,6	3	4,0	1,0	minimum
Mean value in 1952.....	33,6	11,3	0,9	4,2	37,4	5,8	2,2	0,7	0,2	0,8	0,2	1,3	1,5	0,3	Diósgyőr
Mean value in 1951.....	34,0	8,3	1,0	4,2	39,1	5,9	2,6	0,4	0,1	0,6	0,4	1,1	1,9	0,1	Ózd

Table IV

Quantity of accompanying components of slag in crystalline synthetic rock, on the basis of the composition of the blast furnace slags of Diósgyőr and Ózd

Oxide	FeO	MnO	SO_3	S	TiO_2	P_2O_5	BaO	F
Lower limit	0,2	1,2	—	0,6	0,3	0,1	0,7	0,0
Upper limit	1,0	3,0	—	3,0	0,8	0,4	2,8	0,5

as sodium sulphate, its overreduction being secured by the addition of pulverised coal. The quantity of reducing agent controlled the content of sulphide in the melt. Where no sulphide was present, the necessary sodium oxide was added as sodium carbonate.

Table V

Oxide	Number of fusion experiment													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
SiO_2	56,5 ± 1,5%													
Al_2O_3	7,0 ± 0,5%													
CaO	25,0 ± 1,0%													
MgO	6,0 ± 0,5%													
Na_2O	5,5 ± 0,5%													
S^{2-}	0,5	1,0	2,0	1,0	1,0	2,0	2,0	1,5	1,5	0,2	0,2	0,2	2,0	2,0
FeO	0,2	0,2	0,2	1,0	0,2	1,0	1,0	2,0	1,0	2,0	0,2	1,0	0,2	1,0
MnO	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0	2,0	1,0	3,0	0,0	2,0	2,0	3,0	6,0
Nature of crystallisation ...	F	F	F	F	G	K	J	K	J	F	G	G	J	E

The results of our fusion experiments were classified into groups according to the effectiveness of mineralisation, denoted by the following letters.

F = superficial crystallisation, a typical sign of the absence of any mineralisation effect. This was observed in experiments 1, 2, 3, 4 and 10.

G = weak crystallisation which manifested itself together with a superficial crystallisation. Observed in experiment 5. In comparison to experiment 4, this indicates that manganese sulphide has a more favourable effect than that of iron sulphide. Similar results were observed in experiments 11 and 12 where mineralisation appeared in a small extent, probably due to the sulphur content of the gas.

K = crystallisation of moderate strength, observed in experiments 6 and 8.

J = fairly good crystalline structure.

E = crystallisation of the melt which already started during cooling. Extremely strong formation of crystal nuclei. Mineralisation effect stronger than necessary.

The compositions of the fused products listed in Table V are almost identical. Smaller differences originate from the fact that phonolite or feldspar or the mixture of both were used in the preparation of the melt, depending on the circumstance whether it was necessary to introduce iron oxide in the

form of phonolite. Where no manganese oxide was necessary for the preparation of the mixture, no slag could be used. In experiment 14, manganese oxide was added in form of pyrolusite. The fluctuations in the composition were also affected by the substances dissolved from the refractory crucibles during processing.

On evaluating the results of this series of experiments and the composition of blast furnace slag it appears that the homogeneous crystallisation of fused silicate can only be carried out, even in the case of a favourable composition of oxides, when 2,5 to 4,5 % of mineralisers are added to the basic materials. In the present case, the mineraliser consisted of iron sulphide and manganese sulphide, as was also proved by X-ray investigations. The crystallisation of the nucleator is already perceptible in glass subjected for 1—3 minutes to heat treatment. The Debye—Scherrer lines are presented in Table VI.

X-ray diagrams were established with a substance containing 1 % of FeO and 1 % of MnO. A similar mineralisation effect was also observed in the case of NiS, CoS and Cu_2S as nucleators. No differences in the order of magnitude of effectiveness were perceptible when compared to the effect of MnS, which proved to be the most effective nucleator. This effect of MnS

Table VI

kX	Intensity	Substance
After heat treatment for 1 minute		
2,955	2	FeS
2,687	1	MnS, FeS
2,469	2	FeS
After heat treatment for 2 minutes		
2,759	2	FeS, FeS_2
2,456	2	FeS_2
2,181	1	Na_2O. 8 CaO. 3 Al_2O_3
1,981	1	FeS
1,869	1	MnS, FeS_2
After heat treatment for 3 minutes		
3,054	1	MnS
2,776	1	FeS, FeS_2
2,321	2	NaF
2,245	3	$Ca_{10}O$ (Si, P, S)$_{4-5}$
2,059	3	FeS
1,938	2	MnS

can be ascribed to the fact that manganese ions have the most favourable shadowing conditions. Of all the nucleators tested, FeS and MnS appear to be most suitable in regards to availability and cheapness.

With respect to effectiveness, the mineralisation effect of Cu_2S follows just after that of MnS. It is not necessary to add these substances as sulphides. As a rule, manganese ore and the iron content of rocks serve as components of metal content, while sulphide ions may be produced by the overreduction of a sulphate, mostly of sodium sulphate.

IV. Experimental evidences of the kinetics of crystallisation

In the five-membered system $SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO-Na_2O$ nucleation, *i.e.* the crystallisation of sulphides of heavy metals starts under the effect of heat treatment at 760° in the glass phase. However, the crystallisation of

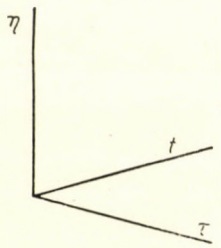


Fig. 1

the nucleator is very slow at this temperature, while at temperatures between 780 and 820° it takes place rapidly. The kinetics of this process can be followed by determinations of the viscosity of the system which converts into a heterogeneous one, by the increase of the quasi-viscosity values. With a view to the kinetical nature of the system, time as a third parameter has been introduced in addition to temperature and viscosity (cf. Fig. 1). The beginning of mineralisation cannot prevail due to the load on glass (cf. Fig. 2) when the measurement of viscosity is carried out, instead of a static, by the dynamic method [20] just evolved for these investigations.

Glass I does not contain any mineraliser, whereas in glass II silica is replaced by the mineraliser and thus even its apparent quasi-viscosity ranges below that of the basic glass. In Fig. 2 the $\eta - t$ perpendicular line drawn in the system of co-ordinates viscosity-temperature denotes the plane $\eta - t$ (viscosity-time) perpendicular to the plane of the figure. In this plane, the effect of mineralisation on viscosity is plotted against time.

The increase of viscosity is, in turn, plotted in Fig. 3 against the quantities of mineraliser. The measuring of viscosity was carried out, at the temperature in question, after a heat treatment without load.

The amounts of mineraliser applied were as follows: I 1,5 %; II 2,0 %; III 2,5 %; IV 3,0 %; and V 7 %.

The mineraliser in all five cases consisted of iron and manganese sulphide, glass V containing 2 % iron oxide and 5 % manganese oxide, the other glasses 75 % iron and 25 % manganese oxide. Sulphide ions were produced by overreduction of sodium sulphate.

According to Fig. 3, the rate of conversion into a heterogeneous system increases approximately quadratically with the raising of the amounts of

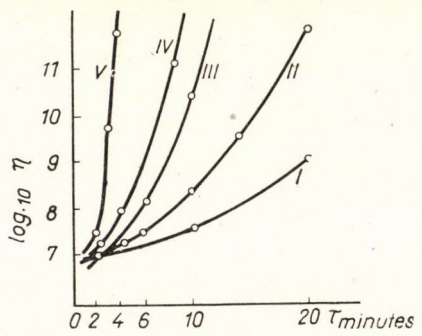


Fig. 2

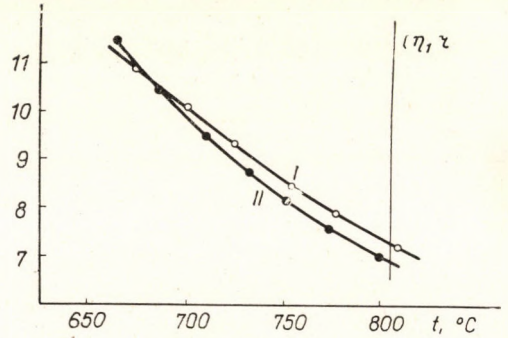


Fig. 3

mineraliser applied and about exponentially in time. Thus, resistance to motion quickly increases, whilst the possibility of deformation is reduced in the same ratio.

This investigation at the same time also proved that, on applying identical quantities of mineraliser, differences could be observed in the intensities of mineralisation of crystalline synthetic rocks and of substances prepared from materials free of blast furnace slag and from pure oxides, respectively. Slight deviations in overreduction may lead to certain fluctuations. However, in this case the statistical distribution of these deviations should show a normal shape, whereas mixtures containing blast furnace slag definitely disclose stronger mineralisations.

This is interpreted by the fact that blast furnace slag also contains elementary metal in a finely dispersed condition, in an order of magnitude of some hundredth per cent. Thus, in the process of crystallisation of "crystalline synthetic rock" the second group of mineralisers is also represented. On adding some thousandth per cent of metal nickel sprayed in vacuum, the intensity of nucleation of a glass prepared from initial materials free of blast furnace

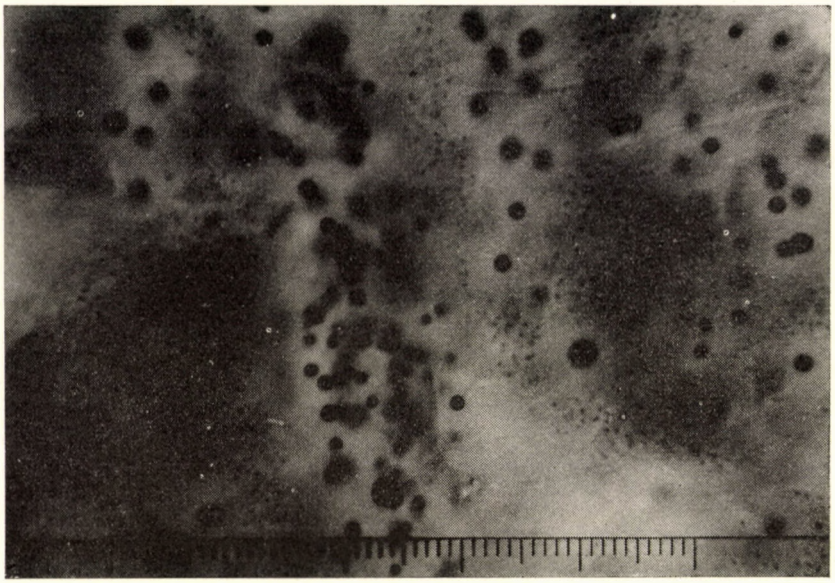


Fig. 4. Excretion of nucleator in a vitreous basic material
Magnified 1500 ×; 1 scale = 1 μ

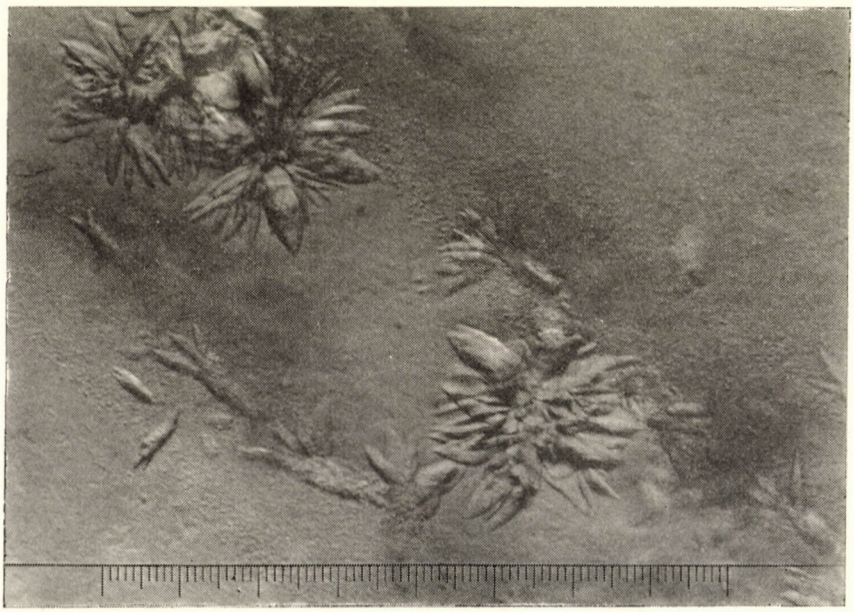


Fig. 5. Crystal agglomerations in a dark basic material
Magnified 500 ×; 1 scale = 2 μ

slag (otherwise containing sulphides of heavy metals) was raised, while additions of an order of hundredth per cent appreciably promoted crystallisation.

The effect of the quantity of mineraliser is presented by the thin sections in Figs. 4 and 5. The first contains 2,5 % of manganese and iron sulphide mineraliser, respectively, while the second 0,8 % of nucleator, in addition to a great excess of sulphide.

The minute grains of mineraliser precipitated in the vitreous basic material are disclosed in Fig. 4 in a 1500× magnification. Here and there transparent monoclinic crystals also appear, indicating that the crystallisation of pyroxenes began as well. This is also shown by the X-ray photograph of the sample exposed to heat treatment for 3 minutes (cf. Table VI), in that the line of a silicate of complicated composition appears.

In Fig. 5 (magnification 500×) agglomerations of individual crystals of a length of 10 to 25 μ can be seen. This proves that the presence of a small amount of mineraliser could attain — instead of a homogeneous microcrystalline structure — only a smaller number of crystallisation nuclei around which crystallisation at higher temperatures (850—880°) may take place at higher rates so as to result in crystals of larger dimensions. The scattered location of crystallisation nuclei makes possible the steady growth of individual crystals.

V. Formation of a new type of composition; generalization of the principle of preparation

On specifying the composition of the substance, the requirements of silicate structural materials, mainly its readiness to melt are to meet. This restricts the quantity of glass components to certain limits. Also the structure plays a similar role in limiting the composition. On the other hand, the substance should possibly fulfil certain requirements as regards resistance to corrosion. These requirements may be modified according to the way of application, particularly when bending or impact stress are applied. Thus, the composition is the result of a compromise to a certain extent, in that various aspects of the technique and of utilisation are considered and made to conform. In order to raise the resistance to corrosion, the melt should possibly contain a small amount of alkali oxides and also of sulphides. As regards the former, difficulties are encountered when complicated shapes are to be formed. The latter condition, in turn, is impeded, according to both precedent chapters, by technical requirements although certain modifications of this type may be carried out by applying elementary metals as nucleators.

The technical requirements with respect to the mineraliser were used earlier by applying slag as a component in higher proportions. Only later, in the years 1954—1955, it was possible to clear up by more intensive researches into the structure and kinetics of the mechanism of crystallisation that more

possibilities of variation were at our disposal than those presented by the composition of blast furnace slag as one of main components. In this way, the existing limits in formulation due to the use of blast furnace slag as a component and the reduced availability of future fields of use can be abolished.

In certain cases the unsatisfactory resistance to heat impedes the use of crystalline synthetic silicate (this expression in the further text of our investigations will refer to fused silicate prepared from blast furnace slag as a base). The change in the composition made possible, in addition to raising the resistance to heat, to increase, at the same time, or independently of this, the resistance to rapid changes of temperature. The linear expansion coefficient of crystalline synthetic rock ($65-70 \cdot 10^{-7}$) greatly exceeds that of the so-called heat-resistant glasses, in that Hungarian laboratory glasses possess expansion coefficients of 42 to $45 \cdot 10^{-7}$ mm/° C. mm against that of $32 \cdot 10^{-7}$ of Pyrex glass, of 10 to $12 \cdot 10^{-7}$ of vycor glass and of $5{,}5 \cdot 10^{-7}$ of quartz glass (vitreosil).

During the course of the present investigations, we attempted to attain the expansion coefficient of porcelains. Namely, the requirements of resistance to heat of electric insulators can only be met by decreasing the value of expansion coefficient below $60 \cdot 10^{-7}$. However, expansion coefficients approximating or exceeding those of vycor or quartz glass can only be attained by applying special constituents as B_2O_3, Li_2O, TiO_2, BeO.

On examining the composition of various types of crystalline synthetic rock, it was found that the expansion coefficient can be reduced by the following modifications: 1. raising the content of SiO_2, 2. adjusting the content of Al_2O_3 to a minimum value, 3. reducing, within the total content of oxides of earth alkali metals, the ratio CaO : MgO down to a practically CaO-free composition, and 4. reducing the content of Na_2O of the substance.

The above-listed four items only refer to possibilities in the system SiO_2—Al_2O_3—CaO—MgO—Na_2O. On operating with blast furnace slag as a base, only the requirements under items 1, 2 and 4 could be met and this is unsatisfactory for securing the desired expansion coefficient. However, by understanding the principle of mineralisation, it became possible to carry out the change required by item 3 in composition. The increase of the content of magnesium oxide and, respectively, the replacement of magnesium oxide by calcium oxide should be carried out on considering the molecular ratios. The suggested modifications in the composition also favourably affect the hardness and resistance to abrasion of the substance, particularly when, aside from item 2, the content of alumina is increased up to 10—14 %. The new compositions obtained by increasing the content of magnesium oxide are presented in Table VII.

The composition of a particularly tough substance of high resistance to abrasion is disclosed in Table VIII. The increased content of feldspars resulted

Table VII

Informative composition of oxides in melted silicates of minelbite type

Oxide	I per cent by weight	II per cent by weight	III per cent by weight
SiO_2	56,0—58,5	58,0—60,0	53,0—60,0
Al_2O_3	6,0— 6,5	6,5— 7,0	6,0—14,5
CaO	18,0—21,0	0,0— 2,0	0,0—21,0
MgO	9,0—10,5	24,0—29,0	5,0—29,0
Na_2O	3,0— 5,0	2,5— 5,5	2,5— 5,5
MnO	3,0— 5,0	3,0— 7,0	2,0— 7,0
S^{2-}	0,8— 1,5	0,8— 1,8	0,8— 1,8
FeO	0,5— 1,5	0,5— 2,0	0,5— 2,0

in an increase of the dimensions of the individual crystals in the crystalline synthetic rock. In the present case this can be compensated by introducing an elementary metal as mineraliser. By this method, the number of crystallisation nuclei will be increased to an extent which excludes the possibility of the development of over-large crystals. This means that resistance to abrasion and satisfactory bending stress could be attained by raising the content of feldspar and by increasing, to a small extent, the dimensions of individual crystals.

Table VIII

Composition of an experimental batch of fused silicate of good impact hardness

Oxide	Per cent	Per cent, referred to five-membered system
SiO_2	60,90	64,0
Al_2O_3	14,16	15,0
FeO	2,52	—
TiO_2	0,17	—
MnO	2,00	—
Na_2O	3,17	5,4
K_2O	1,92	—
CaO	8,97	9,5
MgO	5,70	6,1

The dynamic properties of fused silicates are determined partly by the nature of lattice structure of the individual crystals, *i.e.* the stress and strain conditions

of individual crystals, and partly (and these latter characterize the substance within the large group of silicates) in addition to the dimensions of the single crystals also by the quantity of the residual vitreous phase, and by the tension which develops between the individual crystals during the process of crystallisation, and, respectively, the tension which develops in the residual vitreous phase, further at the boundary of the crystalline and vitreous phases. One way of avoiding the formation of structural tension is to appropriately adjust the

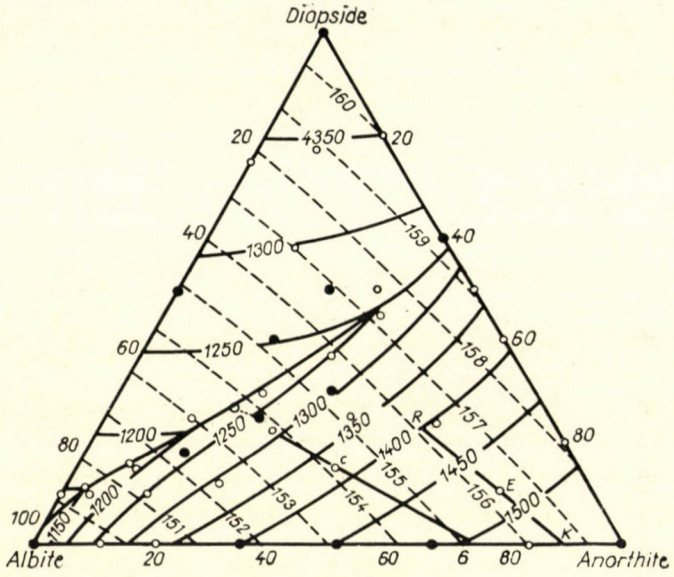


Fig. 6. The system albite—anorthite—diopside

composition of the basic glass to that corresponding to the polinary eutectic. On satisfying this condition, the formation of a residual vitreous phase is excluded or at least its quantity is reduced as the composition approximates that of the eutectic. The nearer the composition of the basic glass is to that of the eutectic, the more favourable bending and impact stress will have the obtained product, and the more favourably will the substance resist any dynamical effects.

The limits of composition of the system SiO_2—Al_2O_3—CaO—MgO—Na_3O with respect to meltability can be best approximated by the system albite—anorthite—diopside [21]. The compositions corresponding to the vertices of the ternary system presented in Fig. 6 are given in Table IX. Albite and anorthite form an isomorphic series of mixed crystals and thus in this system there is no ternary or higher eutectic. The liquidus temperature domain ranges between 1280 and 1130° C along the binary eutectic line which divides the domains of crystallisation of diopside and plagioclase.

Table IX

Substance	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Na_2O, %
Albite	68,74	19,44	—	—	11,82
Anorthite	43,20	36,64	—	20,16	—
Diopside	55,48	—	18,62	25,90	—
Eutectic of liquidus temp. of 1250° ...	53,6	16,5	8,7	19,0	2,2
Eutectic of 1200°	62,1	17,5	4,2	8,6	7,6

The composition shows a linear change between these two points

The temperature of the eutectic diopside—anorthite diminishes with the increase of the quantity of albite, at first slowly, then at a higher rate.

On developing the theory of melted silicates, up to the present, mainly the capability of crystallisation and the mechanism of the mineralisation effect were subjected to investigations. Only during the last few years research wor-

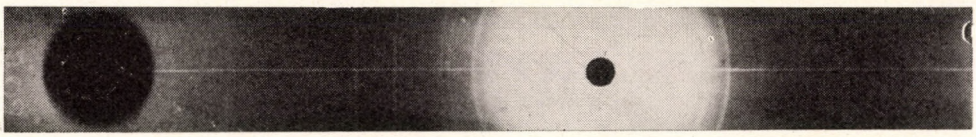


Fig. 7. X-ray diagram of "minelbite" of high impact hardness

kers first paid attention to the examination of the conditions of phase equilibrium of the heterogeneous phase of basic glasses, in connection with the possibilities of improving the dynamic properties.

The limits of composition of the five-membered system examined, or more closely, of the system albite—anorthite—diopside to be considered in practice are also given in Table IX. Accurate data of the eutectic could only be applied with great difficulties, due to high viscosities caused by increased contents of alumina. However, the composition in Table VIII already gave better approximates to the eutectic conditions than the crystalline synthetic silicate of low alumina content, particularly when only the ratios of the five basic components of the system are to be considered. The data of the examination by X-ray diffraction of the substance are presented in Table X and Fig. 7. Owing to the poor resolving power of our X-ray apparatus, the lines of the minute crystals of plagioclase are unclear in Fig. 7.

According to the thin sections, the mean dimensions of the single crystals in the substance, and the scattering of the dimensions of crystals exceed those observed in the crystalline synthetic rock. The mean values of crushing strength ranged 3800 kg/sq. cm, measured on cubes of 1 cm edge length, *i.e.* below

Table X

d kX	Intensity	Substance
3,336	1	augite
3,215	1	feldspar, augite
2,993	4	augite
2,890	2	augite
2,516	4	augite
2,293	2	augite
2,210	3	augite
2,136	3	augite
2,032	3	augite
1,752	3	augite
1,668	2	augite
1,630	4	augite
1,558	2	augite
1,507	3	augite
1,415	4	augite

that of products of lower alumina content, in accordance with the development of dimensions of individual crystals. The impact hardness was, however, higher by 100 % and the resistance to abrasion by 10 %, as proved by comparison tests. The crystalline synthetic silicate showed a higher resistance to acids, in that the solubility of this substance in 10 % hydrochloric acid was 25 g/sq. cm $\times$ 24 hours at boiling temperature. The decrease of resistance to corrosion may be ascribed to the coarser crystal structure, while the increase of resistance to abrasion to the decrease of the quantity of the vitreous phase. Thus, in the formation of the resistance to abrasion of fused silicates, in addition to the mean dimensions of individual crystals, also the quantity and nature of the residual vitreous phase of the structure play a decisive role.

The mixture of basic materials corresponding to the limits of composition given in Tables VII and IX can be formulated by simple calculation, on considering the composition of the raw materials presented in Table XI.

The experimental mixtures were melted in crucibles of refractory material at temperatures between 1400 and 1500°C. In order to avoid the oxidation of the mineraliser, a reducing flame was used. Crystallisation was carried out between 760 and 960°C, generally, within a temperature domain of 80°. The actual limits of temperature of the heat treatment had to be chosen within the given limits, on considering the content of alkali oxides and the proportion of lattice-forming and lattice-modifying ions. At a given content of alkali oxides, the higher the value, the higher the temperature at which the

Table XI

Composition of raw materials used in the experiments

Material	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	$Na_2O + K_2O$	MnO	BaO
Blast furnace slag	37,8	7,5	0,9	40,8	5,7	0,1	5,1	2,1
Sand	97,8	1,80	0,20	0,1	0,07	—	—	—
Dolomite	3,1	2,5	0,05	30,6	20,2	—	—	—
Limestone	1,4	0,5	0,02	52,5	0,3	—	—	—
Phonolite	58,0	20,7	3,6	1,9	0,3	13,1	0,2	—
Aplite	72,1	12,6	0,9	4,1	1,2	7,3	—	0,1
Talcum	59,7	4,1	2,7	1,5	27,2	—	—	—
Na_2SO_4	0,97	0,1	0,60	—	—	41,5	—	—
$MgCO_3$	1,90	0,7	0,4	0,7	43,7	—	—	—
Pyrolusite	11,6	8,2	16,6	2,0	1,4	—	60,0	—
Ash of coke dust	19,8	5,7	2,9	0,6	0,3	0,1	—	—

domain of crystallisation of the composition began, and reversedly, the lower the content of alkali oxides, the higher will the temperature of crystallisation be, similarly to the liquidus temperature phase. The details of the technique used are identical to those of the crystalline synthetic silicate [4, 5, 15].

The results of the present investigations make it possible to produce fused silicates (vitroceram) in many composition variations, on considering the fundamental condition that the product should not contain a crystal phase which, on cooling or heating, may suffer a conversion into another modification connected with appreciable changes in volume. It seems as satisfactory to mention here quartz and dicalcium silicate as typical examples.

A process suitable for increasing the resistance to heat shocks of fused silicates consists in attaining the development of a homogeneous crystal phase. Only such compounds may be considered here which melt in a congruent way and which does not suffer a conversion into another modification connected with appreciable changes in volume, at least in the temperature domain concerned.

However, it is, in general, difficult to produce fused silicates of this composition, as the glass has a low viscosity at crystallisation temperature and so a crystallisation cannot be carried out without deformations.

SUMMARY

Both types of fused silicates evolved in former experiments of the author : namely, the crystalline synthetic silicate of an expansion coefficient identical to that of iron, and the crystalline synthetic silicate resistant to acids and abrasion, respectively, were mainly based on using blast furnace slag as one of the components. This circumstance obviously restricted the composition of the substance to certain limits and to predetermined components. The analysis, in detail, of the mechanism of the mineralisation effect used during the preparation, and the extension of the evolved principles to broad and variable limits of composition made it possible to produce structural materials of fused silicate of a particular nature. The principle of production evolved by the author, namely that a glass substance is formed and converted into crystalline state by subsequent heat treatment, can be extended by applying two types of nucleator substances which promote the development of crystallisation nuclei. The first group consists of sulphides of heavy metals and metal haloids as mineralisers which primarily crystallise from the glass substance when the subsequent heat treatment begins. To the second group belong, in turn, nucleators of elementary metals which are introduced into the basic material as finely dispersed metals of high melting point or as metal compounds which later decompose into elementary metals.

The precondition of the development of a homogeneous fine crystal structure is a basic glass which can be moulded into forms in a vitreous state and which can be cooled below the temperature domain of crystallisation without crystallizing. In this way, a type of crystallisation can be carried out at which a great number of crystallisation nuclei form. During heat treatment, the domain of crystallisation should be approximated from the direction of the lower temperature region, in order to "develop" the nucleator grains. A particularly favourable bending and impact stress and a fair resistance to heat shock can be attained by adjusting the composition of the basic glass to a value corresponding to the eutectic of the heterogeneous phase or at least to a value approximating this composition. Another possibility is presented by the development of a homogeneous congruent crystal phase. The glass phase can be avoided or at least reduced to a minimum amount by the above-described two methods. In the five-membered system SiO_2—Al_2O_3—CaO—MgO—Na_2O a composition which approximates or attains that corresponding to the line of the eutectic diopside-plagioclase can yield a substance of fair impact hardness and resistance to heat shock. This type of substances, when at the same time possessing a low coefficient of expansion, lends itself particularly to the preparation of electric insulators. The experiments carried out by the author proved that earlier fields of application of fused silicates could be widened to a great extent by adapting the composition of the product to the nature of its future desired use.

LITERATURE

1. A. Portevin : Mém. et compt. rend. trav. soc. ing. civils France **1928**, 266.
2. A. C. Ginzberg : Nemetallicheskie Iskopaemye S.S.S.R. **16**, 7 (1943).
3. J. Voldan : Silikattechnik **7**, 48 (1956).
4. J. Grofcsik : Nehézvegyipari Kutató Intézet Évkönyve (Yearbook of the Research Institute of the Heavy Chemical Industries) Veszprém, 1955. (In Hungarian.)
5. K. Polinszky, B. Lőcsei : Magyar Technika **4**, 216 (1954).
6. B. Lőcsei : Report No. 79 of the Research Institute of the Heavy Chemical Industry, Veszprém, 1952. (In Hungarian.)
7. Anonymous : Ceramics **9**, (Part 9) 11 (1957).
8. N. St. Lungu, P. H. Dumitru : Építőanyag **1958**, Part 10, 86.
9. I. Náray-Szabó: Acta Physica Hung. **8**, 37 (1957).
10. A. Smekal : Glaszustand und chemische Bindung. Baugesetze und Mannigfaltigkeit der amorphen Werkstoffe. (Dechema Monographien 21) 1952. pp. 431—451.
11. M. I. Buerger : Am. Mineralogist **15**, 226 (1930).
12. K. Fajans : Chem. Eng. News **27**, 900 (1949) ; Ceram. Age **54**, 288 (1949).
13. V. M. Goldschmidt : Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo. I. Mat. Naturv. Kl. **1926**, 2.
14. G. Tamman : Der Glaszustand. (L. Voss, Leipzig) 1933. pp. 6—16, 86—99.
15. B. Lőcsei : A kristályos működ előállításának szilikátkémiai alapelvei (Principles of silicate chemistry at the production of crystalline synthetic rock). Budapest, 1956. Dissertation for the fulfilment of the requirements for the title of Candidate of Chemical Sciences. (In Hungarian.)

16. J. E. STANWORTH: Physical Properties of Glass. (Clarendon Press, Oxford) 1950. IX. pp 207—215.
17. F. KEIL: Hochofenschlacke. (Düsseldorf) 1949. pp. 5—39.
18. F. HENSZELMANN: Report No. 58 of the Research Institute of the Heavy Chemical Industry. Veszprém, 1951. (In Hungarian.)
19. E. BERECKY: Építőanyag **4**, Part 3—4, 58 (1952).
20. B. LŐCSEI: Report No. 76 of the Central Research Institute of Building Materials. Budapest, 1958. (In Hungarian.)
21. N. N. ORMONT: Vestnik Moskov. Univ. **5**, 117. 1950.

NEUE VERSUCHSERGEBNISSE ÜBER DIE BEDEUTUNG DER MINERALISATOREN UND DER ZUSAMMENSETZUNG BEIM KRISTALLISIEREN DER GESCHMOLZENEN SILIKATE

B. LŐCSEI

(Zentralforschungsinstitut für die Baumaterialienindustrie, Budapest)

Eingegangen am 30. August 1958, umgearbeiteter Text eingegangen am 19. Mai 1959

Zusammenfassung

Die beiden Typen der neuen Schmelzsilikate, die der Verfasser während seiner früheren Versuche entwickelte, nämlich der kristalline Kunststein mit einem Ausdehnungskoeffizienten, welcher dem des Eisens gleichkommt, und der säurefeste bzw. abnützungsfeste kristalline Kunststein wurden hauptsächlich aus Hochofenschlack hergestellt. Die Zusammensetzung des Produktes wurde durch diesen Umstand auf gewisse Grenzwerte und auf bestimmte Komponenten eingeschränkt. Die ausführliche Analyse des Mechanismus des Mineralisationseffektes, der bei der Herstellung dieser Produkte angewandt wurde, sowie seine Ausdehnung auf weitere und mannigfaltige Zusammensetzungsgrenzen ermöglichte auch die Darstellung von Schmelzsilikatmaterialien spezieller Struktur. Das ursprüngliche Grundprinzip der Herstellung war die Bildung eines Glases, das durch nachträgliche Wärmebehandlung eine kristalline Struktur erhielt. Dieses Prinzip konnte durch Anwendung von zweierlei Nukleatorentypen, d. h. kristallkernbildenden Substanzen wesentlich erweitert werden. Zur ersten Gruppe dieser Substanzen gehören die Mineralisatoren aus Schwermetallsulfiden bzw. Metallhalogeniden, die beim Beginn der nachträglichen Wärmebehandlung aus dem Glas primär ausscheiden. Die zweite Gruppe besteht dagegen aus Nukleatoren elementarer Metalle, die als eine feine Dispersion von Metallen mit hohem Schmelzpunkt dem Grundstoff zugefügt wird oder die aus den zugegebenen Metallverbindungen in Form des elementaren Metalls ausscheidet.

Die Grundbedingung einer homogenen feinen Kristallstruktur ist ein solches Grundglas, welches man in glasigem Zustand zu Formstücken verarbeiten und ohne Kristallisieren unter dem Temperaturbereich des Kristallisierens abkühlen kann, um ein Kristallisieren unter Bildung einer großen Anzahl von Kristallkernen hervorzurufen. Während der Wärmebehandlung wird der Temperaturbereich des Kristallisierens aus der Richtung der niedrigen Temperatur angenähert, um den Nukleator »zu entwickeln«. Eine besonders günstige Biegfestigkeit bzw. Stoßfestigkeit und eine gute Widerstandsfähigkeit gegen Wärmestöße können derart gesichert werden, daß man die Zusammensetzung des Grundglases auf eine, dem Eutektikum der heterogenen Phase entsprechende Zusammensetzung einstellt oder wenigstens diese Zusammensetzung möglichst annähert.

Die andere Möglichkeit besteht aus der Entwicklung einer homogenen kongruenten Kristallphase. Durch die beiden geschilderten Methoden kann die Glasphase vollkommen vermieden, oder ihre Menge auf ein minimales Maß herabgesetzt werden. Im System SiO_2—Al_2O_3—CaO—MgO—Na_2O gibt eine Zusammensetzung, die der eutektischen Linie des Diopsid—Plagioklas-Systems entspricht oder sie annähert, eine Substanz mit guter Stoßfestigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Wärmestöße. Dieser Materialtyp, wenn er gleichzeitig über einen niedrigen Ausdehnungskoeffizienten verfügt, ist besonders bei der Herstellung elektrischer Stützisolatoren vorteilhaft verwendbar. Die durchgeführten Versuche stellten fest, daß bei einer geeigneten Anpassung an die Verwendungszwecke die Anwendungsmöglichkeiten der Schmelzsilikate, verglichen mit den früheren Gebieten, beträchtlich erweitert werden können.

НОВЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ОБ УСЛОВИЯХ МИНЕРАЛИЗАТОРА И СОСТАВА, СВЯЗАННЫХ С КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ СИЛИКАТНЫХ ПЛАВОВ

Б. ЛЁЧЕИ

(Центральный исследовательский институт промышленности строительных материалов, г. Будапешт)

Поступило: 30. августа 1958 г.

Р е з ю м е

Получение разработанных нами в процессе предварительных опытов двух типов плавленных силикатов основывалось на шлаке доменной печи. Эти силикаты обладают коэффициентом расширения равным железу, и представляют собой кислото- и износоупорные кристаллические искусственные камни. Получение их из шлака доменной печи заранее определяет известные пределы и определенные компоненты их состава. Детальный анализ и распространение механизма минерализационного эффекта, применяемого в процессе получения, предоставляет возможность в широких и разновидных пределах состава для получения специальных плавленных силикатных структурных материалов. Расширение принципа получения, т. е. возможность формирования стекла, которое последующей тепловой обработкой превращается в кристаллическое состояние —, обеспечивается применением двух нуклеаторов, т. е. веществ типа образователей зародыша кристалла. К первой группе принадлежат минерализаторы сульфиды тяжелых металлов, галогениды металлов, которые выделяются из стекла первично при последующей тепловой обработке. Ко второй группе принадлежат элементарные металлы-нуклеаторы, представляющие собой либо тонко распределенные в основе высокоплавкие металлы, либо металлические соединения, из которых выделяется элементарный металл.

Предпосылкой равномерной, тонкой кристаллической структуры является стекломасса, которая в стеклянном состоянии поддается формированию и без кристаллизации может охлаждаться до температуры ниже диапазона температуры кристаллизации, чтобы кристаллизацию можно было провести при образовании большого числа зародышей кристаллов. В процессе тепловой обработки в цельях «проявления» нуклеатора, к диапазону кристаллизации приближаемся со стороны низких температур. Специальную прочность на изгиб и на удар, хорошую теплоупорность можно обеспечить таким образом, если состав стекломассы будет равен, или-же возможно более похож к составу, соответствующему эвтектике гетерогенной фазы.

Вторая возможность — это создание гомогенной конгруентной кристаллической фазы. Эти два методы исключают, или-же по крайней мере снижают на минимум стеклянную фазу. В системе $SiO_2—Al_2O_3—CaO—MgO—Na_2O$ материал, обладающий хорошей прочностью на удар и теплоупорностью, получается при составе, соответствующем или-же приближающемся к эвтектической линии диопсида-плагиокласса. Этот тип силиката в сочетании с небольшим коэффициентом расширения, выгодно может применяться для изготовления электрических опорных изоляторов. Опыты подтверждают, что возможность использования плавленных силикатов в значительной степени может быть расширена путем приспособления их к характеру нагрузки по сравнению с предшествующим уровнем.

Béla Lőcsei; Budapest XI. Fehérvári út 71—73.

ÜBER DIE BINDUNG VON BORATIONEN AN GLAUKONIT

O. LIBOR

(Lehrstuhl für Chemische Technologie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 25. November 1958*

Das Verhalten des Glaukonits als eines Minerals mit Ionenaustauschereigenschaft gegen Borate hat eine besondere Bedeutung mit Rücksicht auf den Borgehalt des Bodens bzw. auf die Pflanzenernährung [1, 2]. Die Wichtigkeit des Borgehaltes der Böden bei der Kunstdüngung gewisser Pflanzen ist heute allgemein bekannt. Einige langsamer lösliche Borverbindungen erwiesen sich bekanntlich als wirksamer, da sie durch Regenwasser aus dem Boden schwerer ausgelaugt werden [3]. Nach SCHARRER und Mitarbeitern [4] wird das Boratanion durch die kolloiden Metalloxide des Bodens adsorbiert und dieser Adsorptionsvorgang ist vom pH-Wert abhängig. Das Boratbindungsvermögen verschiedener Böden wurde von BAMBERG und DUDINS untersucht[5] und es wurde festgestellt, daß alkalische, tonhaltige, besonders jedoch calciumhaltige Böden ein größeres Boratbindungsvermögen aufweisen.

In der Literatur fanden wir keine Hinweise auf das Boratbindungsvermögen von Glaukoniten. Es ist zwar keineswegs zu erwarten, daß ein Glaukonit im Wasserstoffzyklus fähig wäre Anionen zu binden. Man kann jedoch erwarten, daß Glaukonite, die mehrwertige austauschbare Kationen enthalten, Boratanionen binden werden, besonders im Falle solcher Kationen, die mit Boratanionen in Wasser schwer lösliche Salze bilden (z. B. Zink oder Calcium).

Im Falle mehrwertiger Kationen kann nämlich die Bindung von Boratanionen auf solche Weise erklärt werden, daß das Kation die Rolle einer Brücke zwischen dem Glaukonit und dem Anion spielt. Diese Erklärung widerspricht jedoch der Auffassung von MITRA und PRAKASH, die die Adsorption von Phosphationen an verschiedenen Kationen-Montmorilloniten untersuchten. Auf Grund der Untersuchungsergebnisse nehmen die genannten Autoren nicht an, daß die austauschbaren Kationen als Brücke zwischen Phosphationen und Montmorillonit dienen könnten [6].

Trotzdem wurde, von diesem Gedanken ausgehend, das Verhalten des Zink- bzw. Calciumglaukonits gegen Boraxlösung untersucht. Der hierzu notwendige Zink- bzw. Calciumglaukonit wurde aus Natriumglaukonit durch

* Vorgelegt von Á. GERECS am 4. Dezember 1959.

Ionenaustausch hergestellt. Dabei wurde die Zinkadsorptions-Isotherme des Glaukonits aufgenommen. Aus ihr geht hervor, daß das Natrium durch Zink beim Schütteln des Natriumglaukonits mit einer ungefähr 0,2n Zinkchloridlösung vollkommen ausgetauscht wird. Die Isotherme erreicht hier den Sättigungswert (s. Abb. 1 bzw. Tabelle I). Das Maß der Adsorption ist vom Ver-

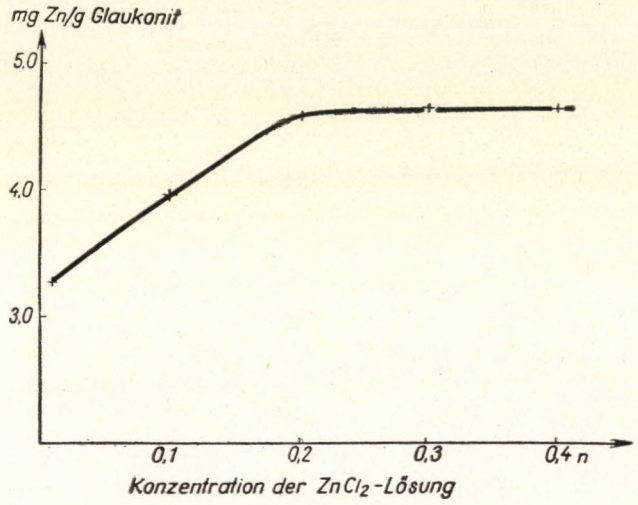


Abb. 1

hältnis des Natriumglaukonits zur Zinkchloridlösung und von der Konzentration der mit dem Adsorbent im Gleichgewicht stehenden Lösung abhängig.

Tabelle I

Nummer der Versuche	Durch Zinkglaukonit gebundene Boratmenge mg Borax/g Glaukonit	
	aus einer 0,01n Boraxlösung	aus einer 0,1n Boraxlösung
1	1,90	8,50
2	1,42	9,28
3	1,70	9,20

Der auf diese Weise hergestellte Zinkglaukonit wurde sodann mit einer Boraxlösung in Berührung gebracht und die Änderung der Boratkonzentration der Lösung untersucht. Es wurde festgestellt, daß der »gesättigte« Zinkglaukonit imstande ist, Borationen in Abhängigkeit von der Konzentration der Boraxlösung zu binden (Tabelle I).

Tabelle II

Laufende Nummer der Desorption	Anfangsgehalt an Borax des Glaukonitzinkborats mg/g Glaukonit	Menge des desorbierten Boraxes mg/g Glaukonit	Endkonzentration an Borax Mol/l	pH-Wert* der Lösung im Gleichgewichtszustand
1	8,91	6,88	$57 \cdot 10^{-3}$	8,78
2	2,03	0,954	$89 \cdot 10^{-4}$	7,95
3	1,074	0,467	$63 \cdot 10^{-4}$	7,00
4	0,607	0,399	$23 \cdot 10^{-5}$	6,70
5	0,308			

* pH-Wert der ursprünglichen Lösung 9,15.

Es wurde ferner untersucht, welcher Zusammenhang zwischen dem Zinkgehalt des Glaukonits und der durch den Glaukonit aufgenommenen Menge an Borationen besteht. Diese Untersuchung wurde auf solche Weise vorgenommen, daß »gesättigter« Natriumglaukonit mit Zinkchloridlösungen von verschiedenen Konzentrationen geschüttelt wurde. Sodann bestimmte man, wie viele Borationen die so hergestellten Zink-Natrium-Glaukonite aus einer Boraxlösung gleicher Konzentration binden können. Auf Grund unserer

Tabelle III

Anfangskonzentration der Zinkchloridlösung	Menge des aufgenommenen Zinks mäqu./g Glaukonit	Menge des gebundenen Boraxes mäqu./g Glaukonit		Verhältnis der gemessenen und berechneten Werte
		berechnet	gefunden	
0,1n	0,122	0,244	0,106	0,435
0,2n	0,142	0,296	0,133	0,450
0,5n	0,147	0,295	0,156	0,528
1,0n	0,153	0,306	0,153	0,500

Tabelle IV

Anfangskonzentration der Calciumchloridlösung	Menge des aufgenommenen Calciums mäqu./g Glaukonit	Menge des gebundenen Boraxes mäqu./g Glaukonit		Verhältnis der gemessenen und berechneten Werte
		berechnet	gefunden	
0,2n	1,51	3,12	1,67	0,503
0,3n	1,59	3,19	1,63	0,512
0,5n	1,50	3,11	1,34	0,432
1,0n	1,62	3,26	1,73	0,532

Messungsergebnisse banden fünf Zink-Natrium-Glaukonite annähernd 50% des mit dem adsorbierten Zink äquivalenten Bors (Tabelle III).

Ähnliche Versuche wurden auch mit Calciumglaukonit durchgeführt. Aus ihnen ging hervor, daß durch Calcium-Magnesiumglaukonite von verschiedenem Calciumgehalt aus einer Boraxlösung Borationen in einem, den Zink-Natriumglaukoniten ähnlichen Verhältnis gebunden wurden (s. Tabelle IV).

Auf Grund dieser Ergebnisse kann man daher annehmen, daß zweiwertige Kationen (wie Zn und Ca) mit einer ihrer Valenzen an die Glaukonite, mit ihrer anderen freien Valenz dagegen an die Metaborationen gebunden werden.

Des weiteren untersuchten wir die Desorption der Borationen im Falle eines »Glaukonit-Zinkborats« maximalen Zinkgehaltes. Das feuchte »Glau-

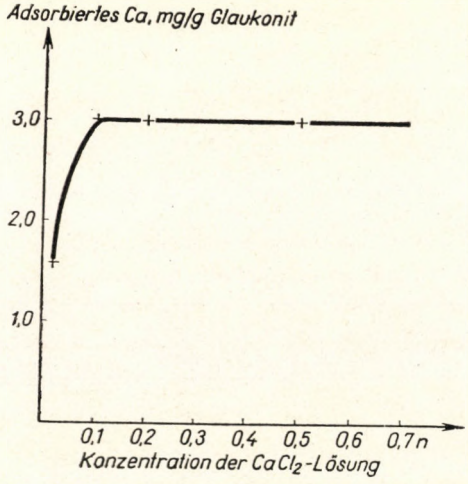


Abb. 2

konit-Zinkborat«, welches auch Boraxlösung enthielt, wurde fünfmal nacheinander mit destilliertem Wasser geschüttelt und bei jeder Schüttelperiode die Anfangskonzentration und die Gleichgewichtskonzentration an Borax ermittelt.

Das gebundene Borat wurde auf Einwirkung des destillierten Wassers stufenweise vom Glaukonit desorbiert. Beim ersten Schütteln ging etwa ein $^3/_4$-Teil des Borats in Lösung, sodann wurde das Tempo der Desorption schon langsamer. Inzwischen sank der pH-Wert des Waschwassers von 8,78 auf 6,70 (s. Tabelle II). Für das Sinken des pH-Wertes ist teils die graduelle Verdünnung der an den Glaukonitkörnchen haftenden Boraxlösung, teils die Borsäure verantwortlich, die infolge der auch als eine Hydrolyse annehmbaren Desorption in der Lösung erscheint. Die anfängliche stürmische

Desorption (Abb. 2) wurde ohne Zweifel durch den alkalischen pH-Wert hervorgerufen, der dem am Glaukonit haftenden Borax zuzuschreiben ist (Tabelle III).

Die durch Wasser hervorgerufene Desorption des Borats vom »Glaukonit-Zinkborat« führt zu einem Gleichgewichtszustand, für den folgende Relation gilt:

$$Gl—Zn—BO_2 + H^+ + OH^- \rightleftharpoons Gl—Zn—OH + HBO_2 \tag{1}$$

$$\frac{(Gl—Zn—OH) \cdot (HBO_2)}{(Gl—Zn—BO_2) \cdot (H^+) \cdot (OH^-)} = K_1 \tag{2}$$

$$(H^+) \cdot (OH^-) = K' \cdot (H_2O) = K' \tag{3}$$

$$\frac{(Gl—Zn—OH) \cdot (HBO_2)}{(Gl—Zn—BO_2)} = K \tag{4}$$

Das Desorptionsgleichgewicht des mit destilliertem Wasser in Berührung stehenden »Glaukonit-Zinkborats« wird daher durch das Verhältnis des Produktes der Konzentrationen des Glaukonit-Zinkhydroxids und der Metaborsäure zur Konzentration des Glaukonit-Zinkborats bestimmt.

Bei der Desorption werden annehmbar die Borationen durch Hydroxylionen ausgetauscht. Die Erhöhung der OH'-Konzentration verschiebt so das Gleichgewicht in Richtung der Desorption des Borats. Diese Feststellung stimmt mit unseren Meßergebnissen gut überein. Während nämlich die Desorptionslösung einen stärker alkalischen pH-Wert aufwies (Waschungen 1, 2), zeigte die Desorptionskurve einen steilen Fall (Abb. 2).

Nachdem in einer alkalischen Lösung die H^+-Konzentration im Verhältnis zur OH^--Konzentration vernachlässigt werden kann, ist folgender Gleichgewichtszustand anzunehmen:

$$Gl—Zn—BO_2 + OH^- \rightleftharpoons Gl—Zn—OH + BO_2^- \tag{5}$$

$$\frac{(Gl—Zn—OH) \cdot (BO_2^-)}{(Gl—Zn—BO_2) \cdot (OH^-)} = K \tag{6}$$

Die Desorption der Borationen wird in diesem Fall hauptsächlich durch die OH^--Konzentration bestimmt.

Aus den erhaltenen Resultaten folgt daher, daß die durch Kationen am Glaukonit gebundenen Borationen anfänglich bei einem höheren pH-Wert rascher, später jedoch — bei einer gleichzeitigen Verminderung des pH-Wertes der Lösung — schon langsamer desorbiert werden.

Beschreibung der Versuche

Herstellung des Natriumglaukonits

Aus Glaukonit von Bakonybél wurde nach einer Aufschlämmung mit Wasser die Fraktion von Korngröße 3600 (DIN) abgetrennt und mit ungefähr 2,5n Salzsäure bis zum Aufhören der Gasentwicklung verrührt. Nach Digerieren mit Salzsäure wurde die Substanz mit destilliertem Wasser so lange gewaschen, bis der pH-Wert der Waschflüssigkeit mit dem des destillierten Wassers übereinstimmte. Der auf diese Weise erhaltene Wasserstoffglaukonit wurde eine Stunde mit einer ungefähr zehnfachen Menge 10%iger Natriumchloridlösung auf der Schüttelmaschine geschüttelt, sodann die Natriumchloridlösung abgegossen und der Natriumglaukonit mit destilliertem Wasser chloridfrei gewaschen. Infolge Desaggregation des Glaukonits entstand beim Waschen mit Wasser eine grünliche Suspension. Daher wurden die Chloridbestimmungen nach Zentrifugieren der Suspension durchgeführt. Der erhaltene Natriumglaukonit wurde bei 110° getrocknet.

Aufnahme der Adsorptionsisotherme des Zinkglaukonits

Je 5 g des Natriumglaukonits wurden mit je 50,00 ml einer 0,01, 0,1, 0,2, 0,3, 0,5 und 1,0 n Zinkchloridlösung 1 Stunde bei Zimmertemperatur auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Die Menge des adsorbierten Zinkes wurde auf Grund der Änderungen der Zinkionkonzentration der einzelnen Lösungen bestimmt.

Die Bestimmungen wurden nach der komplexometrischen Methode im pH-Bereich 10—11 in Anwesenheit von Eryochromschwarz-T als Indikator durchgeführt [7]. Um die durch kleine Konzentrationsänderungen hervorgerufene Fehlerquelle zu beseitigen, wurden die zu titrierenden Lösungen aus einer Mikrobürette bei einer Nachflußdauer von 2 Minuten eingemessen. Die Titrationen wurden gleichfalls mit einer Mikrobürette mit Wartezeiten von 2 Minuten (als Nachflußzeit) durchgeführt.

Die Angaben über die Zinkadsorption des Natriumglaukonits bei Zinkchloridlösungen verschiedener Konzentration sind auf Abb. 1 dargestellt.

Adsorption des Zink-Glaukonit-Borats

Der nach der vorangehend beschriebenen Methode hergestellte Natriumglaukonit wurde 1 Stunde mit einer ungefähr zehnfachen Menge n Zinkchloridlösung auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach Sedimentieren wurde die Flüssigkeit von dem entstandenen »gesättigten« Zinkglaukonit abgesaugt und die Substanz mit destilliertem Wasser so lange gewaschen, bis die Waschflüssigkeit keine Chloridreaktion mehr aufwies. Sodann wurde der Zinkglaukonit bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und in einem Exsikkator aufbewahrt.

Je 10 g des »gesättigten« Zink-Glaukonits wurden 1 Stunde mit je 50 ml einer 0,01 und 0,1 n Boraxlösung auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach Sedimentieren wurden die Änderungen der Borkonzentration der Lösungen gemessen. Die Borbestimmungen wurden nach der Zweiindikatorenmethode, mit Mannit durchgeführt [8]. Das störende Kohlendioxid der Luft wurde durch kräftiges Kochen aus der zu titrierenden Lösung entfernt, und sowohl der Titrierkolben wie auch die Titrierbürette mit Natronkalkröhren abgeschlossen.

Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Desorption des Zinkglaukonitborats

10,0000 g des trockenen »gesättigten« Zinkglaukonits wurden mit 50,00 ml einer 0,1 n Boraxlösung auf der Schüttelmaschine eine Stunde geschüttelt, sodann zentrifugiert. Die Flüssigkeit oberhalb des Sedimentes wurde abgesaugt, das Sediment auf einer analytischen Waage gewogen und das Gewicht der am Sediment anhaftenden Flüssigkeit ermittelt. Das Waschen mit destilliertem Wasser wurde auf diese Weise bei derselben Substanz mehrmals wiederholt und der Boratgehalt jeder Waschflüssigkeit nach der angegebenen Methode bestimmt.

Auf Grund der erhaltenen Werte war es möglich die Mengen des Borats zu berechnen, die bei den einzelnen Waschvorgängen gelöst wurden.

Die Ergebnisse sind in Tab. II angeführt.

Untersuchung des Borbindungsvermögens von Natriumzinkglaukoniten verschiedener Zusammensetzung

Je 10,00 g des Natriumglaukonits wurden mit je 100,0 ml Zinkchloridlösung von verschiedener Zusammensetzung (0,01, 0,1, 0,2, 0,5 und 1,0 n) eine Stunde geschüttelt. Die entstandenen Natriumzinkglaukonite verschiedenen Sättigungsgrades wurden mit destilliertem Wasser so lange gewaschen, bis die Waschflüssigkeit keine positive Chloridreaktion mehr aufwies. Sodann wurde das Produkt bei 110° getrocknet.

Von Natriumzinkglaukoniten wurden je 2,50 g mit 25,00 ml einer 0,1 n Boraxlösung eine Stunde geschüttelt. Nach Sedimentieren wurden die Änderungen der Konzentrationen in den Boraxlösungen bestimmt. Die Borbestimmung erfolgte wie vorangehend beschrieben.

Die erhaltenen Resultate sind in Tab. III dargestellt.

Versuche mit Calciumglaukonit

Bei der Ermittlung der im Natrium-Calcium-Zyklus aufgenommenen Calciumadsorptions-Isotherme, bei der Herstellung von Natrium-Calciumglaukoniten verschiedenen Sättigungsgrades, ferner bei den Untersuchungen über deren Borataufnahme wurde ebenso vorgegangen, wie bei den Untersuchungen von Zinkglaukonit.

Die Isotherme der Calciumadsorption ist auf Abb. 2 dargestellt, während die Angaben in bezug auf das Boratbindungsvermögen der Natrium-Calciumglaukonite verschiedenen Sättigungsgrades in Tabelle IV zusammengefaßt sind.

Dank gebührt Herrn Prof. Dr. Á. Gerecs für seine wertvollen Ratschläge während der vorliegenden Arbeit.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Boratbindungsvermögen des Zinkglaukonits und des Calciumglaukonits wurde untersucht. Die Adsorptions-Isothermen des Zinks und des Calciums wurden im Natrium-Zink bzw. Natrium-Calcium-Zyklus ermittelt.

Es wurde festgestellt, daß Zink- und Calciumglaukonit fähig ist, aus einer Boraxlösung in Abhängigkeit von der Konzentration dieser Lösung Borat zu binden. Die Desorption des gebundenen Borats wird durch ein alkalisches Medium begünstigt.

Es wurde ferner gefunden, daß Borationen aus einer Boratlösung durch Zink- bzw. Calciumglaukonit in solchem Verhältnis gebunden werden, das einer Annahme entspricht, nach welcher die zweiwertigen Kationen mit einer ihrer Valenzen den Glaukonit, mit der anderen Valenz dagegen an die Borationen gebunden werden.

LITERATUR

1. W. J. Whittington: Fertiliser Feeding Stuff J. **47**, 69 (1957); ref. C. **129**, 2550 (1958).
2. W. M. Parschikow: Доп. Акад. Наук Укр. РСР. (Ber. Akad. Wiss. Ukr. SSR) **1957**, 602: ref. C. **129**, 10480 (1958).
3. N. R. Page, H. P. Cooper: J. agric. Food Chem. **3**, 222 (1955); ref. C. **128**, 11411 (1958).
4. K. Scharrer, H. Kühn, J. Lüttmer: Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde **73 (118)**, 40 (1956): ref. C. **128**, 13160 (1957).
5. K. K. Bamberg, M. M. Dudinsch: Извест. Акад. Наук Латв. ССР (Nachr. Akad. Wiss. LettSSR) **1956**, Nr. 9, 63: ref. C. **128**, 10591 (1958).

6. S. P. MITRA, D. PRAKASH : Z. anorg. allg. Chem. **291**, 143 (1957); C. **129**, 2059 (1958).
7. G. SCHWARZENBACH : Komplexon-Methoden. (Firma Siegfried A. G., Zofingen) 1953.
8. L. ERDEY : Bevezetés a kémiai analízisbe (Einführung in die chemische Analyse) (Tankönyvkiadó, Budapest) 1951. Bd. II. S. 60. (ungarisch).

BINDING OF BORATE IONS BY GLAUCONITE

O. LIBOR
(Department for Chemical Engineering, L. Eötvös University, Budapest)

Received November 25, 1958

Summary

In the course of investigations of the borate binding power of zinc and calcium glauconite, the adsorption isotherms of Zn and Ca in the cycles Na—Zn and Na—Ca, respectively, were established by the author.

Zinc and calcium glauconite proved to bind borate from a borax solution in correlation with the concentration of the solution. The desorption of adsorbed borate is encouraged by an alkaline solution.

It was further found, that the degrees of adsorption of borate ions by zinc and calcium glauconite in a borax solution are in accordance with the presumption that bivalent cations are linked to one of their valences to glauconite, whilst the other is attached to borate ions.

СВЯЗЫВАНИЕ ИОНА БОРОТА НА ГЛАУКОНИТЕ

О. ЛИБОР
(Кафедра химической технологии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт)

Поступило 25. ноября 1958 г.

Резюме

В процессе исследования способности цинк- и кальций-глауконита связывать борат, автор снял адсорпционные изотермы Zn и Ca в цикле Na—Zn и Na—Ca.

Установил, что из раствора буры цинк- и кальций-глауконит связывает борат в зависимости от концентрации раствора. Десорпции связанного бората способствует щелочная среда.

Затем автор показал, что цинк- и кальций-глауконит из раствора буры связывает борат в соотношении, соответствующем предположению, согласно которому двухвалентные катионы присоединяются одной валентностью к глаукониту, а второй к боратному иону.

Oszkár LIBOR; Budapest VIII. Múzeum körút 6.

VOLUMETRISCHE BESTIMMUNG DES ZIRKONIUMS, I.
PERMANGANOMETRISCHE METHODE

A. SCHNEER und H. HARTMANN

(Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 23. Januar 1959*

In den letzten Jahrzehnten erhöhte sich allgemein das Interesse bezüglich des Auffindens der Zirkoniumerze bzw. ihrer Herstellung, Reinigung und Untersuchung, hauptsächlich infolge der Anwendung dieses Metalles und seiner Verbindungen in der Atomindustrie.

Während der vergangenen Jahre wurden zahlreiche neue volumetrische Methoden zur Bestimmung des Zirkoniums in Vorschlag gebracht. Die amperometrische Zirkoniumtitration wurde sowohl mit verschiedenen organischen Reagenzien [1, 2, 3, 4, 5] wie auch mit Natriumfluorid [6], seine potentiometrische Titration ebenfalls mit Natriumfluorid [49], die komplexometrische Titration mit einer visuellen oder instrumentalen Endpunktanzeige [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 18] durchgeführt. Die auf die Fällung mit Phosphat beruhende indirekte radiochemische Methode [19] und die Titration mit Wismuthperchlorat nach der alkalischen Zerlegung des Phosphatniederschlages [20] wurden gleicherweise empfohlen.

In bezug auf Selektivität sind weder die oben genannten Verfahren, noch die früher vorgeschlagene Selenitmethode bzw. die in gewissen Fällen gut anwendbare jodometrische Titration des Zirkoniumjodates [22] hinreichend. Verwendet man eine Meßlösung 0,1m Konzentration der oben genannten [1—5, 7—18] organischen Reagenzien, so entspricht 1 ml dieser Lösungen 2,28—9,12 mg Zr, wogegen beim Selenitverfahren 1 ml 0,1n $Na_2S_2O_3$ 1,14 mg Zr bzw. bei der Titration des kristallinen Zirkoniumjodats 1 ml derselben Meßlösung 0,21 mg Zr äquivalent ist. Aus diesem Vergleich geht hervor, daß die Zirkoniumbestimmung bei wesentlich günstigeren Äquivalentverhältnissen durchführbar ist, wenn man mittels einer geeigneten Methode das an das Zirkonium gebundene Anion mißt.

Die Bestimmung des Zirkoniums auf Grund der Messung des an das Zirkonium gebundene Anion stellt zweifellos eine indirekte Methode dar. Daher kann sie nur dann herangezogen werden, wenn *a)* der Niederschlag über eine stöchiometrische Zusammensetzung verfügt, *b)* das System keine

* Vorgelegt von E. SCHULEK am 6. November 1959

solchen — infolge der gleichen Reaktion bzw. Mitfällung, Okklusion, Absorption vorhandene — Bestandteile enthält, die mit der angewandten Meßlösung ebenfalls reagieren, und durch einfaches Waschen nicht entfernt werden können, *c)* der Reagensüberschuß ohne irgendwelche Änderungen der Zusammensetzung des Niederschlages entfernt werden kann, und *d)* der abgetrennte Niederschlag in eine titrierbare Form umgewandelt werden kann, z. B. in einem Lösungsmittel löslich ist, das keine Meßlösung verbraucht. Ist das gewählte Reagens auch zum Abscheiden kleiner Mengen von Metallionen geeignet, so bedeutet dies einen besonderen Vorteil. Mandelsäure stellt ein Reagens dar, das allen diesen Anforderungen vollkommen entspricht [23, 24].

Bisher wurden Mandelsäure bzw. seine Halogenderivate hauptsächlich zur gravimetrischen Zirkoniumbestimmung [23, 25, 26, 24, 27, 28, 29, 30, 31], zur indirekten Bestimmung des Zirkoniums und Hafniums nebeneinander [32], ferner zur Trennung des Zirkoniums von seinen Begleitmetallen vor seiner komplexometrischen [9] bzw. photometrischen Bestimmung [33] verwendet. Es sind nur zwei solche Verfahren bekannt, bei welchen man die Bestimmung des Zirkoniums unmittelbar aus dem gefällten Niederschlag vornimmt. White [34] titriert alkalimetrisch das Zirkoniumtetramandelat (ZrM_4), während Verma und Paul [35] das p-brommandelsaure Zirkonium ($Zr(BrM)_4$ in konzentriertem Ammoniumhydroxid lösen, die durch Schwefelsäure angesäuerte Lösung mit Cerium(IV)sulfat reagieren lassen und den Überschuß an letzterem mit einer Eisen(II)-Meßlösung rücktitrieren. Unter solchen Umständen wird die p-Brommandelsäure mit zwei Äquivalenten zu p-Brombenzaldehyd oxydiert, wobei — dem jodometrischen Selenitverfahren ähnlich — 1 ml 0,1n Ce(IV)-Meßlösung 1,14 mg Zr entspricht.

Mit Rücksicht auf die geschilderten Erwägungen, setzten wir uns das Ziel, eine volumetrische Methode zur Bestimmung des Zirkoniums zu entwickeln, die auf der oxydimetrischen Messung der an das Zirkonium gebundenen Mandelsäure bzw. Halogenmandelsäure beruht. Wir waren bestrebt eine gut reproduzierbare, gegen die Versuchsumstände weniger empfindliche Methode zu finden, mittels welcher man die Bestimmung des Zirkoniums günstiger als die cerimetrische Messung durchführen kann.

Mandelsäure läßt sich bekanntlich mit Kaliumperjodat zu Benzaldehyd oxydieren. Man verwertete diese Reaktion zur Bestimmung der Mandelsäure in solcher Weise [36], daß das entstandene Benzaldehyd durch Wasserdampfdestillation abgetrennt und nach Fällung mit Phenylhydrazin gravimetrisch gewogen wird. Unseren Erfahrungen gemäß kann Mandelsäure auch durch Rücktitration des Überschusses an Meßlösung bestimmt werden. Diesbezügliche weitere Versuche schienen jedoch vorläufig unzweckmäßig zu sein, da diese Oxydation — ähnlich der cerimetrischen Messung [35] — nur mit zwei Äquivalenten verläuft. Günstigere Ergebnisse wurden bei der in stark alkalischem Medium mit Kaliumpermanganat, bzw. in einem Medium von konzen-

trierter Schwefelsäure mit Chromtrioxid und Cerium(IV)sulfat durchgeführten Oxydationen erwartet. Im ersten Fall wird die Mandelsäure auf eine reproduzierbare Weise zu Benzoesäure oxydiert, während in beiden letzteren Fällen die Produkte der Oxydation Kohlendioxid und Wasser sind. Über diese Erfahrungen berichteten wir bereits in einer vorläufigen Mitteilung [37].

Nachstehend beschreiben wir zuerst die in einem alkalischen Medium durchgeführte permanganometrische Titration der Mandelsäure, sodann die Bestimmung des Zirkoniums mit Hilfe der neu entwickelten Methode.

Kaliumpermanganat wird schon seit etwa hundert Jahren zur oxydimetrischen Bestimmung der Ameisensäure in alkalischem Medium angewandt [38]. Die anderen Fettsäuren widerstehen im allgemeinen der Einwirkung des alkalischen Kaliumpermanganats, während die Oxysäuren [39], wie auch die Zucker und die Phenolderivate — zahlreichen organischen Verbindungen anderen Typs ähnlich — zu Kohlendioxid und Wasser oxydiert werden [40]. In einem stark alkalischen Medium nehmen die MnO_4^--Ionen nur je ein Elektron auf und werden nur bis MnO_4^{2-}-Ionen reduziert.

Die permanganometrische Messung der Mandelsäure wird in den analytischen bzw. referierenden Zeitschriften nicht erwähnt, obwohl die Geschwindigkeit der in alkalischem Medium mit Kaliumpermanganat durchgeführten Oxydation der Mandelsäure schon untersucht wurde [41]. In der neuesten Auflage seines Buches über volumetrische Analyse [42] weist KOLTHOFF darauf hin, daß — falls man die Mandelsäure in einem Medium von 0,6—0,9m Natriumhydroxid 24 Stunden mit etwa 0,01m Kaliumpermanganat stehen läßt — eine Oxydation mit einem Äquivalentwert von 9,74 stattfindet. Der Vorgang wurde jedoch von ihm nicht näher untersucht. Der obige Wert wird auf Grund der Ergebnisse der in einer Dissertation beschriebenen Versuchsreihe angeführt [43].

Nach den Angaben von BEILSTEIN [44] und des Werkes: Organic Syntheses [45] wird Mandelsäure in einer eiskalten alkalischen Lösung durch Kaliumpermanganat mit einer Ausbeute von 50—67%, mit zwei Äquivalenten zu Phenylglyoxylsäure oxydiert. Außerdem ensteht Benzoesäure in einer Quantität, die ungefähr 5—10% der ursprünglichen Mandelsäuremenge entspricht.

Titration der Mandelsäure

Bei vorliegenden Untersuchungen beobachteten wir, daß die Mandelsäure in einem Medium von 1—2n Natriumhydroxid durch einen Überschuß an Kaliumpermanganat bei Zimmertemperatur innerhalb zehn Minuten mit ungefähr vier Äquivalentwerten oxydiert wird. Nach der Reaktionsgleichung

$$C_6H_5CH(OH)COOH + 2\ O = C_6H_5COOH + CO_2 + H_2O$$

soll Benzoesäure das Endprodukt der Reaktion sein. Daher untersuchten wir, ob Benzoesäure unter solchen Umständen tatsächlich kein Kaliumpermanganat verbraucht. In Übereinstimmung mit den Literaturangaben [40] fanden wir, daß unter den gegebenen Bedingungen die Benzoesäure nicht weiter oxydierbar ist.

Sodann untersuchten wir das Oxydationsprodukt der Mandelsäure in der titrierten Lösung nach folgendem Verfahren: 5—20 ml einer 0,1n Mandelsäurelösung wurden mit 20—50 ml 0,5n Kaliumpermanganatlösung und 10—20 ml einer 23 Gew. proz. Natriumhydroxidlösung versetzt. Nach einer Wartezeit von 10 Minuten wurde die Lösung mit 250—400 ml Wasser verdünnt, mit 15—25 ml 1 + 2 Schwefelsäure angesäuert, 20—50 ml 0,5n Oxalsäurelösung hinzugefügt, auf 60° erwärmt und mit 0,1n Kaliumpermanganatmeßlösung titriert. Das entstandene Oxydationsprodukt wurde dann aus der titrierten Lösung mit Äther extrahiert, der Äther abdestilliert und das Gewicht des Rückstandes ermittelt wie auch seine Qualität und Reinheit untersucht. Auf Grund seines Schmelzpunktes und azidimetrischen Äquivalentgewichtes wurde das Produkt als Benzoesäure identifiziert. Es gelang uns, auf diese Weise 93—97% des auf Grund der gewogenen Mandelsäure berechneten Gehaltes an Benzoesäure aus der Lösung zurückzugewinnen. Dieselben Untersuchungen wurden auch mit p-Brommandelsäure durchgeführt. Bei der Oxydation entstand die in Wasser schwer lösliche p-Brombenzoesäure.

Nach Klärung der Grundreaktion wurde der Vorgang genauer studiert. Der Gehalt an Mandelsäure einer aus Mandelsäure Merck puriss. bereiteten 0,1m Lösung wurde durch acidimetrische Titration kontrolliert. Bei diesen Titrationen wurden 1, 3, 5 bzw. 10 ml der Mandelsäurelösung angewandt. Das Verfahren war ähnlich dem bei den präparativen Versuchen angewandten. Bei der volumetrischen Bestimmung war auch eine Blindprobe nötig, nicht nur um den durch den eventuellen Permanganatverbrauch der angewandten Reagenzien verursachten Fehler auszugleichen, sondern auch um die relativen Konzentrationen der 0,5n $KMnO_4$ und 0,5n Oxalsäurelösungen zu kontrollieren. Die Kenntnis des Titers dieser Lösungen ist nicht notwendig. Es ist jedoch nötig, daß die Oxalsäure etwas konzentrierter sei als die 0,5n Kaliumpermanganatlösung. So verbleibt bei der Blindprobe ein — einigen zehntel ml 0,1n Kaliumpermanganat äquivalenter — Überschuß an titrierbarer Oxalsäure. Die heikelste Phase des Verfahrens besteht in der Abmessung des Volums der 0,5n Lösungen. Es ist zwar nicht notwendig, den absoluten Wert dieser Volumina genau zu kennen, nur ihre Reproduzierbarkeit ist wichtig. Bei vorliegenden Untersuchungen wurde die 0,5n Kaliumpermanganatlösung mit einer mit zwei Marken versehenen Vollpipette, die 0,5n Oxalsäurelösung mit einer 25 ml automatischen Bürette ausgemessen.

Bei vorliegenden Versuchen fanden wir, daß die Reaktion nicht immer innerhalb fünf Minuten vollkommen verläuft. Nach Wartezeiten von 10, 15,

20 bzw. 30 Minuten erhielten wir jedoch schon ganz gleiche Resultate. Des weiteren wurde vor der Verdünnung des Reaktionsgesmisches eine Wartezeit von 10 Minuten eingeschaltet. Nach den genauen Untersuchungen reagiert 1 Mol Mandelsäure mit etwa 11% mehr Kaliumpermanganat als die erwartete Menge, daher ist das Äquivalentverhältnis 1 : 4,44 statt 1 : 4. Solche, mit keiner ganzen Zahl gekennzeichnete Reaktionsverhältnisse sind auch bei der cerimetrischen Bestimmung von organischen Verbindungen bekannt [46]. Dieses Ergebnis war jedoch unerwartet, da das Endprodukt der Oxydation der Mandelsäure aus reiner, mit verhältnismäßig guter Ausbeute gewinnbarer Benzoesäure besteht. Wir verzichteten auf eine ausführlichere Untersuchung der hier verlaufenden Reaktion. Unser Zweck war nur die Entwicklung eines in der Praxis gut verwendbaren, unter den gegebenen Versuchsumständen wenig empfindlichen und gut reproduzierbaren Verfahrens.

Mit Rücksicht auf die später geplanten Zirkoniumbestimmungen, wurden die Titrationen der Mandelsäure mit einer alkalischen Kaliumpermanganatlösung auch in solchen Natriumhydroxidlösungen durchgeführt, die Ammoniak bzw. Kohlendioxid enthielten.

Benötigte Lösungen

1. Ungefähr 0,5n Kaliumpermanganatlösung (16 g $KMnO_4$ im Liter).
2. Oxalsäurelösung, etwas konzentrierter als 0,5n (34 g $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ im Liter).
3. 23 gew. %-ige Natriumhydroxidlösung (30 g NaOH in 100 ml Wasser gelöst).
4. Schwefelsäurelösung, etwa 50 gew. proz. (184 ml Wasser und 100 ml konz. H_2SO_4).
5. 0,1n $KMnO_4$ (mit bekanntem Titer).
6. Natriumcarbonatlösung, bei 25° gesättigt, ungefähr 5,4n (30 g Na_2CO_3 siccum in 100 ml Wasser).
7. Ammoniumhydroxid, aus analysenreinem konz. NH_4OH oder eine, aus NH_3-Gas frisch bereitete, gesättigte Lösung.

Stamm [40] schlägt die Anwendung einer 5proz. Lösung von $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ als Katalysator vor, unseren Erfahrungen gemäß ist diese jedoch nicht notwendig. In einem nur Natriumhydroxid enthaltenden Medium, das aufs Endvolum berechnet eine 1—2n NaOH- und 0,2—0,3n $KMnO_4$-Konzentration besitzt, wird die Mandelsäure innerhalb 10 Minuten mit einem Äquivalentwert von 4,44 oxydiert. Infolge des niedrigen Kaliumpermanganatverbrauchs des angewandten Natriumhydroxids ist es zweckdienlich, die Blindprobe auf die gleiche Weise wie die Bestimmung so durchzuführen, daß man statt der Mandelsäure ein gleiches Volumen Wasser einmißt, die alkalische Kaliumpermanganatlösung vor der Verdünnung und Rücktitration 10 Minuten lang stehen läßt, und die Natriumhydroxidlösung mit einem Meßzylinder oder Meßpipette ausmißt. Ein ungefähr 10proz. Schwanken des Volums der Natriumhydroxidlösung beeinflußte praktisch den Blindwert nicht, bzw. eine 50-proz. Schwankung desselben hatte auf das Oxydationsverhältnis innerhalb derselben Meßreihe keine Wirkung.

In einem Medium, welches nur Natriumcarbonat enthält, wird mehr Kaliumpermanganat von der Mandelsäure verbraucht und die Resultate sind nicht gut reproduzierbar. In Gegenwart von Ammoniak wird etwa 5% mehr Kaliumpermanganat verbraucht und die Ergebnisse weisen eine größere Streuung auf, als in einem Natriumhydroxidmedium. Daher verzichteten wir auf den Gedanken, das ZrM_4 vor der Titration in Ammoniumhydroxid zu lösen. Statt dessen untersuchten wir, wie die Oxydation der Mandelsäure in einem Gemisch von Natriumhydroxid und Natriumcarbonat vor sich geht. Wir fanden, daß diese Oxydation in einer gut reproduzierbaren Weise verläuft, wenn die Lösung — auf das Endvolum berechnet — folgende Normalitäten besitzt: Natriumhydroxid 0,6—1,6n, Natriumcarbonat 0,6—2,0n und Kaliumpermanganat 0,14—0,3n. Obwohl das Endprodukt aus reiner Benzoesäure bestand, war die Menge des verbrauchten Kaliumpermanganates — in Übereinstimmung mit jenen Messungen, bei welchen nur Natriumhydroxid anwesend war — um etwa 11% höher als der theoretische Wert. Dieser »Überverbrauch« ist offenbar der induzierten Selbstzerlegung des Kaliumpermanganates zuzuschreiben und da die Werte reproduzierbar sind, können sie bei der Berechnung berücksichtigt werden. Durch Messung einer reinen Mandelsäurelösung kann man nämlich ermitteln, wie viel Mandelsäure einem Verbrauch von 1 ml 0,1n Kaliumpermanganatmeßlösung entspricht. Die Verwendbarkeit des Verfahrens kann auf Grund der in Tabelle I angeführten Daten beurteilt werden. Aus ihr geht hervor, daß das Verfahren eine nur niedrige Streuung aufweist und daß die Ergebnisse gut reproduzierbar sind. Die in Tabelle I angeführten

Tabelle I

Titration von 75,0 mg Mandelsäure

Verbraucht 0,1n $KMnO_4$ ml	Abweichung vom Mittelwert	
	ml	%
21,92	+0,01	+0,04
21,96	+0,05	+0,2
21,88	—0,03	—0,1
21,92	+0,01	+0,04
21,83	—0,08	—0,3
21,97	+0,06	+0,2
21,83	—0,08	—0,3
21,96	+0,05	+0,2
21,94	+0,03	+0,1
21,93	+0,02	+0,09
21,91		

Standard-Abweichung: ±0,05 ml bzw. ±0,2%.

Resultate wurden bei der Titration von 75,0 mg Mandelsäure erhalten. Mengen von 10 bis 500 mg Mandelsäure sind mit ähnlicher Genauigkeit bestimmbar. Man muß jedoch darauf achten, daß bei der Oxydation der Mandelsäure nicht mehr als die Hälfte des Mn(VII) zu Mn(VI) reduziert werde.

1 ml 0,1n $KMnO_4$ entspricht 3,426 mg Mandelsäure.

Eine aus sorgfältig gereinigter p-Brommandelsäure bereitete Lösung bekannten Titers ist mit Kaliumpermanganat gleichfalls nach einem Oxydationsverhältnis 1 : 4,44 titrierbar.

Titration des Zirkoniums

Des weiteren wurde untersucht, wie die Zusammensetzung des ZrM_4 und die Vollkommenheit des Ausfällens durch die Umstände beeinflußt wird. Der Einfluß der Acidität der Lösung wurde durch HAHN [24] ausführlich studiert. Er stellte fest, daß ein ZrM_4-Niederschlag stöchiometrischer Zusammensetzung nur bei einer entsprechenden Acidität der Lösung erhalten wird. Beträgt die HCl-Konzentration der Lösung auf das Endvolum berechnet 5—8m, so fällt bei einer tropfenweisen Zugabe von 16proz. Mandelsäure tatsächlich ZrM_4 aus. Unseren Untersuchungen nach ist es notwendig, daß die Lösung auf das Endvolum berechnet, in bezug auf Mandelsäure etwa 5proz. sei. Die Zeitdauer eines praktisch vollkommenen Ausfällens des ZrM_4 hängt von der Konzentration des Zirkoniums und der begleitenden Ionen ab. Unseren Erfahrungen gemäß ist das Ausfällen von 5—20 mg Zirkonium als ZrM_4 aus 100—300 ml Lösung nach einer Wartezeit von 1 Stunde am Wasserbad und von 2 Stunden bei Zimmertemperatur noch unvollkommen. Es ist zweckmäßig — dies ist übrigens bei 1—5 mg Zirkonium unbedingt notwendig — die Flüssigkeit mit dem Niederschlag über Nacht stehen zu lassen. Als Waschflüssigkeit dient eine für solche Zwecke allgemein geeignete Mutterlauge, die man aus einer nur Zirkonium enthaltenden Lösung nach Abtrennen und Abfiltrieren des ZrM_4 erhält. Sodann wird der Niederschlag mit Äthanol und Äther gespült. Unserer Erfahrung gemäß beginnt das Abscheiden des p-brommandelsäuren Zirkoniums früher und endet in kürzerer Zeit, als das des ZrM_4. Der Niederschlag ist voluminöser, enthält weniger Zirkonium und ist in Wasser und in n Salzsäure kaum löslich. Auf einen 10 G 4 Filter übertragen führt jedoch das Auswaschen dieses Niederschlages zu größeren Fehlern, indem er z. B. infolge Waschens mit Äthanol durch den Filter geht. Daher verzichteten wir bei der Titration auf die Abtrennung des Zirkoniums mit p-Brommandelsäure und entwickelten das Verfahren auf Grund der permanganometrischen Messung des ZrM_4.

Bei der Untersuchung der Löslichkeit des Niederschlages ergab sich, daß er in konzentriertem Ammoniumhydroxid bzw. in Natriumhydrogen-

carbonat- und Natriumcarbonatlösungen entsprechender Konzentration leicht und klar [28,47] löslich ist. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde eine bei 25° gesättigte ungefähr 2,5—3,0 m Natriumcarbonatlösung angewandt.

Die Bestimmung des Zirkoniums wurde auf folgende Weise durchgeführt. Die 2—20 mg Zirkonium und andere fremde Kationen enthaltende salzsaure Lösung wurde — in Abhängigkeit von der Menge der fremden Kationen und des Zirkoniums — auf 20—100 ml eingeengt, mit 15—80 ml konz. Salzsäure versetzt und das Zirkonium bei 95° unter ständigem Rühren mit 15—80 ml tropfenweise zugefügter 16proz. Mandelsäurelösung ausgefällt. Das Reaktionsgemisch wurde dann einige Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt, von Zeit zu Zeit gerührt, über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen und der Niederschlag auf einen 10 G 4-Glasfilter übertragen. Als Waschflüssigkeit diente die Mutterlauge, die beim Ausfällen des ZrM_4 aus einer Lösung erhalten wurde, welche außer Zirkonium keine anderen Kationen enthielt. Die Spuren des Niederschlages wurden mit Äthanol auf den Filter gebracht, mit 3×10 ml Äthanol und 2×10 ml Äther gespült, sodann im Trockenschrank bei 110—120° 30 Minuten getrocknet.

Der Niederschlag wurde in einem entsprechenden Filtriergefäß (z. B. Jenaer G_i 628) mit 5—6n, auf 60° erwärmter Natriumcarbonatlösung gelöst und in einen 600—1000 ml Erlenmeyerkolben überführt. Dazu genügen 4×5 ml Natriumcarbonatlösung. Es ist nicht nötig den Niederschlag zu rühren, um das Auflösen zu fördern. Der erste Lösungsmittelanteil löst ihn innerhalb einiger Minuten, dann kann man das Saugen einschalten. Endlich spült man den Tiegel und die Wand des Filtertrichters mit 10—15 ml Wasser in den Titrierkolben. In diesen Kolben mißt man 10 ml 23 gew. proz. Natriumhydroxidlösung und 20,0 ml 0,5n Kaliumpermanganatlösung ein, spült die Wände des Kolbens mit einigen ml destilliertem Wasser, läßt den Kolben bedeckt 10 Minuten stehen, verdünnt mit 250—300 ml destilliertem Wasser, säuert mit 25 ml ungefähr 50 gew. proz. Schwefelsäure an, fügt 20,0 ml 0,5n Oxalsäurelösung hinzu und erwärmt auf 60°. Der Überschuß an Oxalsäure wird dann mit einer 0,1n Kaliumpermanganat-Meßlösung zurücktitriert. Parallel mit dieser Bestimmung wird ein Blindversuch mit gleichen Mengen aller angewandten Reagenzien durchgeführt. Die Differenz zwischen der Anzahl der ml 0,1n Kaliumpermanganatlösung, die bei diesen beiden Titrationen verbraucht wurde, ist der in der Lösung anwesenden Zirkoniummenge proportional.

Unseren Untersuchungen gemäß zeigt 1 ml 0,1n $KMnO_4$-Lösung 0,5136 mg Zr an.

Bereitet man frische Lösungen, so ist es zweckdienlich mit der Titration einer Probe von 5 ml 0,1m Mandelsäurelösung zu bestimmen, wie viel Mandelsäure bzw. Zirkonium unter den gegebenen Versuchsbedingungen 1 ml 0,1n $KMnO_4$-Lösung entsprechen.

ZrM_4 wurde aus einer Lösung mit bekanntem Zirkoniumgehalt ausgefällt, sodann sein Gewicht ermittelt und seine Zusammensetzung auf solche Weise untersucht, daß einige Teile des Niederschlages zu ZrO_2 ausgeglüht, während andere Teile nach Auflösen in einer Natriumcarbonatlösung mit einer Kaliumpermanganat-Meßlösung titriert wurden. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengefaßt.

Tabelle II

Messung des ZrM_4-Niederschlages und Bestimmung seines Gehaltes an ZrO_2
(Berechneter ZrO_2-Gehalt des Niederschlages: 17,71%)

ZrO_2 Einwaage	ZrM_4-Niederschlag		Abweichung		Gefundener ZrO_2-Gehalt des Niederschlages			
					durch Glühen		durch Titration	
	Ber.	Gef.						
	mg	mg	mg	%	%	Abw. %	%	Abw. %
2,74	15,5	15,4	—0,1	—0,6	—	—	17,7	—0,05
6,76	38,2	38,2	0,0	0,0	—	—	17,8	+0,5
6,81	38,5	—	—	—	17,73	+0,1	—	—
13,7	76,9	76,5	—0,4	—0,5	17,60	—0,6	17,5	—1,1
27,2	153,5	152,4	—1,1	—0,7	17,71	0,0	17,5	—1,1
67,8	382,6	382,0	—0,6	—0,15	17,67	—0,2	17,6	—0,6

Aus den Angaben der Tabelle II geht hervor, daß man durch den Mandelatniederschlag das Zirkonium sowohl gravimetrisch wie auch titrimetrisch gut bestimmen kann. Der erhaltene Niederschlag besitzt eine stöchiometrische Zusammensetzung. Unter entsprechenden Umständen verläuft die Abscheidung und Abtrennung des Zirkoniums quantitativ.

Wir untersuchten ferner, mit welcher Genauigkeit man das Zirkonium in nur Zirkonium enthaltenden Lösungen bzw. in Anwesenheit größerer Men-

Tabelle III

Analyse reiner Zirkoniumlösungen durch Titration des ausgefällten ZrM_4-Niederschlages

Zr Einwaage	Zr berechnet aus dem Gewicht des ZrM_4	Abweichung zwischen berechnetem und gefundenem Wert		Zr-Gehalt erhalten durch Titration	Abweichung vom berechneten Gehalt	
mg	mg	mg	%	mg	mg	%
2,027	2,019	—0,008	—0,4	2,02	—0,007	—0,3
5,005	5,005	0,000	0,0	5,02	+0,015	+0,3
10,09	9,99	—0,10	—1,0	10,09	0,0	0,0
20,13	19,90	—0,23	—1,1	19,92	—0,21	—1,0

gen fremder Kationen [wie Fe(III), Th, Ti, Al] bestimmen kann. Unsere Ergebnisse sind in Tabellen III und IV angeführt.

Tabelle IV

Zirkoniumbestimmung durch Titration eines ZrM_4-Niederschlages, der in Anwesenheit von 120 mg Fe/III/, 70 mg Th, 50 mg Ti und 40 mg Al ausgefällt wurde

Zr Einwaage	Zr aus dem Gewicht des ZrM_4 berechnet	Abweichung zwischen berechnetem und gefundenem Wert		Zr-Gehalt erhalten durch Titration	Abweichung vom berechneten Gehalt	
mg	mg	mg	%	mg	mg	%
2,027	2,20	+0,173	+8,5	1,99	—0,04	—1,8
5,005	5,05	+0,045	+0,8	4,95	—0,05	—1,0
10,09	10,20	+0,11	+1,0	10,1	+0,01	+0,1
20,13	20,15	+0,02	+0,1	20,0	—0,13	—0,6

Zwecks Vergleichs wurde in jedem Fall vor dem Auflösen auch das Gewicht des Niederschlages ermittelt. Es geht aus den Ergebnissen hervor, daß bei Ausfällen des Niederschlages in Anwesenheit fremder Ionen der positive Fehler des gravimetrischen Resultats mit dem Herabsetzen der Menge an Zirkonium erhöht wird. Die in Anwesenheit von fremden Ionen durchgeführten volumetrischen Bestimmungen besitzen den Vorteil, daß das Resultat der Titrationen durch die Anwesenheit von jenen Substanzen nicht beeinflußt wird, die mit dem Zirkoniumniederschlag ausgefällt und abfiltriert, jedoch in der Natriumcarbonatlösung nicht gelöst bzw. nicht oxydiert werden.

Analyse des Rotschlammes

Die von uns entwickelte Methode wurde mit gutem Erfolg bei der Analyse einiger Proben angewandt, die einen Zirkoniumgehalt von 0,1 bis 1,0% besaßen. In Tab. V sind die Analysendaten eines Rotschlammes dargestellt. Zum Vergleich sind hier auch die Gewichte des getrockneten ZrM_4-Niederschlages angeführt.

Die Analyse von Gesteinen wurden auf folgende Weise durchgeführt. Eine fein pulverisierte Durchschnittsprobe von 1—5 g wurde in einem 400 ml Becherglas niedriger Form mit wenig destilliertem Wasser benetzt, sodann mit 50 ml 1 + 1 Salzsäure verrührt, mit einem Uhrglas bedeckt, vorsichtig gekocht und zuerst auf dem Wasserbad, dann auf einem Sandbad zur Trockne eingedampft. Nach Benetzen des Rückstandes mit konzentrierter Salzsäure wurde er auf dem Sandbad wieder zur Trockne eingeengt, das Becherglas noch

Tabelle V

Analysendaten von 5,0 g Rotschlamm

ZrM_4 gewogen	Zr berechnet	Zr	0,1n $KMnO_4$ verbraucht	Zr berechnet	Zr
g	g	%	ml	mg	%
0,1048*	0,01370	(0,27)	10,65	5,47	0,109
0,0720*	0,00944	(0,19)	10,22	5,25	0,105
0,0369	0,00484	0,097	9,36	4,81	0,096
0,0416	0,00545	0,109	10,10	5,19	0,104
0,0420	0,00550	0,110	10,10	5,19	0,104
0,0401	0,00525	0,105	9,38	4,82	0,096
	Durchschnittswert: 0,105			Durchschnittswert: 0,102	

* Die Lösung enthielt vor Abfiltrieren des Niederschlages mit freiem Auge gut wahrnehmbare fremde Substanzen.

wenigstens eine halbe Stunde auf 150—160° erwärmt, der Rückstand mit ungefähr 40 ml 1 + 3 Salzsäure, mit einem Löffel (etwa 3 g) fester Mandelsäure und mit einem Stückchen Filterschleim-Tablette versetzt und bis zum Sieden erhitzt. Nach Auflösen der Hauptmenge der löslichen Verbindungen (Fe, Al usw.) wurde die Flüssigkeit mit dem Niederschlag einige Stunden stehen gelassen, sodann durch ein Filterpapier mittleren Porendurchmessers filtriert. Der Rückstand wurde mit einer, 2% Salzsäure und 5% Mandelsäure enthaltenden Lösung quantitativ auf das Filterpapier übertragen. Letzteres wurde samt dem Niederschlag ohne gründliches Waschen getrocknet und in einem Porzellantiegel verascht. Der Glührückstand enthielt den ganzen Gehalt an Zirkonium, da das gegebenenfalls in Lösung gegangene Zirkonium durch Zugabe von Mandelsäure ausgefällt wurde. Auf diese Weise wurden etwa 70% des Rotschlammes gelöst, die Lösung weggegossen, und der Glührückstand in einem Nickeltiegel mit einer zehnfachen Menge Natriumhydroxid aufgeschlossen. Die Schmelze nahm man mit so viel Wasser auf, daß die erhaltene Lösung in bezug auf Natriumhydroxid nicht stärker als 3proz. war. In einer konzentrierten Lauge ist nämlich die Gefahr des Auflösens von $ZrO_2 \cdot xH_2O$ größer. Beim Filtrieren soll man auf das Waschen des Filterpapiers, das den Niederschlag enthält, deshalb verzichten, damit beim Auslaugen der Schmelze eine genügende Menge an Fe(III) in der Lösung verbleibe, weil Fe(III) eine Kollektorwirkung auf $ZrO_2 \cdot x\,H_2O$ ausübt, ebenso wie das etwa vorhandene $TiO_2 \cdot x\,H_2O$ [48]. Die Flüssigkeit mit dem Niederschlag wird alkalisch abfiltriert. Bei der Untersuchung solcher Proben, die größere Mengen an Phosphat enthalten, soll der Niederschlag wieder getrocknet, verascht und mit Natriumhydroxid bzw. wenn die Proben auch Tantal oder Niobium enthalten, mit Kaliumhydroxid nochmals aufgeschlossen werden. Wurde die Schmelze wäh-

rend des Aufschlußes über die nötige Temperatur erhitzt und gelangte infolgedessen viel Nickel in den Niederschlag bzw. enthielt das Muster ursprünglich viel Wolfram, so soll man den alkalisch filtrierten Niederschlag des Aufschlußes durch das Filterpapier mit heißer 1 + 2 Salzsäure ins ursprüngliche Becherglas übertragen, mit Ammoniumhydroxid die Hydroxide des Zirkoniums (Eisens und Titans) ausfällen und letztere durch das vorher benützte Filterpapier filtrieren, das mit Ammoniumhydroxid neutralisiert wurde. Des weiteren löst man den Niederschlag durch das Filterpapier mit heißer 1 + 2 Salzsäure in einen reinen Becher (I. Anteil mit der Hauptmasse des Zirkoniums). Das Filterpapier wird zuerst mit Salzsäure, sodann mit Wasser gleichfalls in den Becher gewaschen, dann in einem Platintiegel verascht und mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen. Die Schmelze nimmt man möglichst im Tiegel mit wenig 1 + 3 Salzsäure auf. Diese Lösung soll vollkommen klar, ohne unaufgeschlossene Rückstände sein. In ein kleines Becherglas umgespült, nach Zugabe von einem Tropfen 1n Eisen(III)-chloridlösung werden jene Zirkoniummengen mit Ammoniumhydroxid ausgefällt, die beim Auflösen der Hydroxide des alkalischen Aufschlußes unaufgeschlossen blieben und nur jetzt in Lösung gingen, ferner jene Zirkoniumreste, die aus der Lösung durch das Filterpapier adsorbiert wurden. Letztere Menge ist unserer Erfahrungen gemäß ganz bedeutend. Nachdem ZrO^{2+} durch das Filterpapier stark adsorbiert wird, soll man den mit Ammoniumhydroxid erhaltenen geringen Niederschlag durch ein 12 G 4 Filter filtrieren, mit wenig Ammoniumchloridlösung waschen und mit heißer 1 + 1 Salzsäure in denselben Becher von ungefähr 400 ml überführen, der die Hauptmenge des Zirkoniums enthält. Der Glasfilter wird mit Salzsäure, sodann mit Wasser ebenfalls gründlich in denselben Becher gespült (II. Anteil). Dieser Niederschlag soll unbedingt durch einen Glasfilter filtriert werden, aus dessen Poren man das Zirkonium mit Salzsäure quantitativ (im Gegensatz zum Filterpapier) auslaugen kann. Die vereinigten Anteile I und II (die die Gesamtmenge das Zirkoniums enthalten) werden zunächst auf mindestens 80 ml eingeengt, die Lösung mit einem gleichen Volum konzentrierter Salzsäure versetzt, fast bis zum Sieden erwärmt und ein, der Salzsäure gleiches Volum 16proz. Mandelsäure langsam, unter stetigem Rühren zugetropft. Während des Zutropfens soll man die Temperatur der Lösung bei ungefähr 90° halten. Nach dem Ausfällen läßt man die Flüssigkeit 2 Stunden auf dem Wasserbad, sodann über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Nach dem Filtrieren, Waschen und Trocknen löst man den ZrM_4-Niederschlag und titriert ihn wie vorangehend beschrieben.

Das Verfahren eignet sich bestens für die Bestimmung von Zirkoniummengen von 2 bis 20 mg.

ZUSAMMENFASSUNG

In einer stark alkalischen Lösung wird die Mandelsäure durch Kaliumpermanganat innerhalb 10 Minuten zu Benzoesäure oxydiert. Bei dieser Reaktion werden ungefähr 11% mehr Kaliumpermanganat verbraucht, wie die berechnete Menge, die Ergebnisse sind jedoch gut reproduzierbar. Durch Rücktitration des Überschusses an Kaliumpermanganat kann man den Mandelsäuregehalt berechnen. Unter den angewandten Umständen zeigt 1 ml 0,1 n $KMnO_4$-Lösung 3,426 mg Mandelsäure an.

Ein aus einer sauren Lösung selektiv und mit stöchiometrischer Zusammensetzung ausgefällter und abgetrennter Zirkoniumtetramandelat-Niederschlag ist in einer gesättigten Natriumcarbonatlösung leicht löslich. Die Menge der an Zirkonium gebundenen Mandelsäure kann in der Lösung durch Titration ermittelt und der Zirkoniumgehalt der untersuchten Proben aus dem Kaliumpermanganatverbrauch berechnet werden. Den Untersuchungen der Verfasser nach zeigt 1 ml 0,1 n $KMnO_4$-Lösung 0,5136 mg Zr an. Die Methode eignet sich am besten zur Bestimmung von Zirkoniummengen von 2 bis 20 mg. Die Bestimmung wird durch Anwesenheit fremder Kationen nicht gestört.

LITERATUR

1. Ph. J. Elving, E. C. Olson: Analytic. Chem. **27**, 1817 (1955).
2. Ph. J. Elving, E. C. Olson: Analytic. Chem. **28**, 251, 338 (1956).
3. E. C. Olson, Ph. J. Elving: Analytic. Chem. **26**, 1747 (1954).
4. I. M. Kolthoff, R. A. Johnson: J. electrochem. Soc. **98**, 138 (1951).
5. R. F. Wilson, Th. Rhodes: Analytic. Chem. **28**, 1199 (1956).
6. G. Ye. Usatenko-Bekleschowa: Украин. хим. ж. (Ukrain. chem. J.) **20**, 690 (1951).
7. Ph. B. Sweetser, C. E. Bricker: Analytic. Chem. **26**, 195 (1954).
8. J. S. Fritz, M. O. Fulda: Analytic. Chem. **26**, 1206 (1954).
9. G. W. C. Milner, P. J. Phennah: Analyst **79**, 475 (1954).
10. G. W. C. Milner, J. W. Edwards: Analyst **80**, 879 (1955).
11. G. W. C. Milner, G. A. Barnett: Analytica chim. Acta **14**, 414 (1956).
12. J. S. Fritz, M. Johnson: Analytic. Chem. **26**, 1653 (1955).
13. G. Banerjee: Z. analyt. Chem. **147**, 105 (1953).
14. A. Musil, M. Theis: Z. analyt. Chem. **144**, 427 (1955).
15. I. Sajó: Magyar Kém. Foly. **62**, 56 (1956).
16. V. M. Vladimirowa: Завод. лаб. (Betriebslab.) **22**, 529 (1956).
17. V. G. Gorjuschina, E. V. Romanowa: Завод. лаб. (Betriebslab.) **23**, 781 (1957).
18. N. Poluektov, L. I. Kononjenko, T. A. Schuritschan: Завод. лаб. (Betriebslab.) **23**, 660 (1957):
19. I. P. Alimarin, I. J. M. Gibalo: Завод. лаб. (Betriebslab.) **22**, 635 (1956).
20. P. R. Subbaraman, M. S. Rajan: J. sci. Ind. **13B**, 31 (1954).
21. A. Claassen: Z. analyt. Chem. **117**, 252 (1939).
22. Ju. A. Tschernikow, T. A. Uspenskaja: Завод. лаб. (Betriebslab.) **9**, 276 (1950); **10**, 248 (1951).
23. A. A. Astanina, E. A. Ostroumow: Ж. анал. Хим. (J. analyt. Chem.) **6**, 27 (1951).
24. R. B. Hahn, E. S. Baginsky: Analytica chim. Acta **14**, 45 (1956).
25. R. Belcher, A. Sykes, I. C. Tatlow: Analytica chim. Acta **10**, 34 (1954).
26. G. Gavioli, E. Traldi: Metallurgia ital. **42**, 179 (1950).
27. R. B. Hahn: Analytic. Chem. **21**, 1579 (1949).
28. C. A Kumins: Analytic. Chem. **19**, 376 (1947).
29. R. E. Oesper, J. J. Klingenberg: Analytic. Chem. **21**, 1509 (1949).
30. R. A. Papucci, D. H. Fleischmann, J. J. Klingenberg: Analytic. Chem. **25**, 1758 (1953).
31. R. A. Papucci, J. J. Klingenberg: Analytic. Chem. **30**, 1062 (1958).
32. R. B. Hahn: Analytic. Chem. **23**, 1259 (1951).
33. C. E. Bricker, G. R. Waterbury: Analytic. Chem. **29**, 558 (1957).
34. I. C. White: Paper A-21, Anal. Inform. Meeting, Oak Ridge National Lab., 1953.
35. Verma Mulk Raj, Sukh Deo Paul: Nature **173**, 1237 (1954).
36. J. Courtois: Ann. pharmac. franc. **1**, 148 (1943).
37. A. Schneer, H. Hartmann: Magyar Kém. Foly. **63**, 295 (1957).
38. Péan de St. Gilles: Ann. Chem. et Phys. **55**, 388 (1859).

39. I. M. KOLTHOFF: Die Maßanalyse (Springer, Berlin) 1927 bzw. 1931. Bd. I. S. 206, Bd. II. S. 355.
40. G. JANDER: Neuere maßanalytische Methoden (H. Stamm) (Enke, Stuttgart) 1956. 4. Auflage, S. 108—118.
41. TRONOW-GRIGORJEWA: (Z. russ. physik. chem. Ges.) **61**, 635 (1959), zitiert in C. **1931**, II. 428.
42. I. M. KOLTHOFF, R. BELCHER: Volumetric Analysis (Interscience Publ., New York, London) 1957. Bd. III, S. 114.
43. J. G. IMHOF: Thesen, Utrecht, 1932.
44. BEILSTEIN: Bd. 10, S. 197.
45. H. GILMAN: Org. Syntheses, 1946. Bd. I., S. 241.
46. K. H. WILLARD, PH. JOUNG: J. Amer. chem. Soc. **52**, 132 (1930).
47. R. B. HAHN, L. WEBER: J. Amer. chem. Soc. **77**, 4777 (1955).
48. H. DEGENHARDT: Z. analyt. Chem. **153**, 327 (1956).
49. S. MEGREGIAN: Analytic. Chem. **29**, 1063 (1957).

DETERMINATION OF ZIRCONIUM BY VOLUMETRY, I.

Permanganometric method

A. SCHNEER and H. HARTMANN
(Institute of General and Inorganic Chemistry, L. Eötvös University, Budapest)

Received January 23, 1959

Summary

In a strongly alkaline medium, mandelic acid is oxidized in 10 minutes by potassium permanganate to benzoic acid. Although the quantity of potassium permanganate consumed in this reaction exceeds the theoretical amount by 11%, the results proved to be reproducible. On titrating excess potassium permanganate, the quantity of mandelic acid can be calculated. Under the conditions applied by the authors, 1 ml of 0,1 *N* $KMnO_4$ is equal to 3,426 mg of mandelic acid.

Zirconium mandelate of stoichiometric composition, selectively precipitated and separated from an acidic medium proved to be readily soluble in a saturated solution of sodium carbonate. In this solution, mandelic acid bound to zirconium can be titrated, and the content of zirconium of the sample can be calculated from the volume of $KMnO_4$ standard solution consumed. According to the measurements of the authors, 1 ml of 0,1 *N* $KMnO_4$ is equal to 0,5136 mg of Zr.

The method particularly lends itself to the determination of 2 to 20 mg of zirconium. Alien cations showed no interfering effect.

ОБЪЕМНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ, I.

перманганометрический метод

А. ШНЕР и Х. ХАРТМАН
(Институт общей и неорганической химии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт)

Поступило 23. января 1959 г.

Резюме

В сильно-щелочной среде миндальная кислота при действии перманганата калия окисляется в течение 10 минут в бензойную кислоту. В процессе реакции израсходуется примерно 11%-ми больше расчетного количества перманганата калия, но результаты воспроизводимы. Обратным титрованием избытка перманганата калия можно вычислить количество миндальной кислоты. В применяемых авторами условиях 1 мл 0,1 н $KMnO_4$ соответствует 3,426 мг миндальной кислоты.

Осадок тетраминдалята циркония, выделенного избирательно, соответственно стехиометрическому составу из кислой среды, в насыщенном растворе углекислого натрия легко растворяется. Связанная с цирконием миндальная кислота в растворе может быть оттитрованной, и на основании израсходованного титрованного раствора $KMnO_4$ вычисляется содержание циркония испытуемого образца. Согласно данным авторов 1 мл 0,1 н $KMnO_4$ соответствует 0,5136 мг Zr. Метод оказывается самым подходящим для определения 2—20 мг циркония. Посторонние катионы не мешают определению.

Dr. Anna Schneer
Dr. Hilda Hartmann
Budapest VIII. Múzeum körút 6—8.

POLYAMIN-METALLKOMPLEXE, I.

DESAMINATION DER KUPFERKOMPLEXE VON POLYAMINEN

J. NYILASI

(Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 29. Januar 1959, umarbeiteter Text eingegangen am 25. Juli 1959*

Auf dem Gebiet der Kupferaminkomplexe wurden durch Verfasser bisher die Kupferkomplexe der Aminosäuren vom kinetischem Gesichtspunkt systematisch untersucht [1]. Während dieser Untersuchungen wurde festgestellt, daß sich jene Aminosäuren, die bei den angegebenen Umständen das Kupfer in verschiedenem Maße in Komplexform halten können, mit verschiedener Geschwindigkeit desaminieren, wenn sie mit Luftsauerstoff in Berührung kommen. Diese Beobachtungen zeigen, daß einerseits ein Zusammenhang zwischen der Neigung zur Komplexbildung und der Stabilität, andererseits zwischen der Größe bzw. der Geschwindigkeit der Desamination bestehen muß. Es war z. B. zu beobachten, daß sich das mit dem Kupfer einen stabileren Komplex bildende α-Alanin [2] in bedeutendem Maße desaminiert, das schwächere komplexbildende β-Alanin [3] sich demgegenüber nicht zersetzt [4]. Es sei bemerkt, daß keine Ammoniakfreisetzung im Falle von Nitrilotriessigsäure [5] und Taurin [6] zu beobachten ist. Dies hängt damit zusammen, daß diese Verbindungen, unter den angegebenen Umständen, das Kupfer in Komplexform nicht halten können.

Werden z. B. die Ammoniakfreisetzungsgeschwindigkeiten des Ornithins $[H_2N-(CH_2)_3-CH(NH_2)-COOH]$ und Lysins $[H_2N-(CH_2)_4-CH(NH_2)-COOH]$ verglichen, so zeigt sich die größere Desamination beim Ornithin, bei dem die Umstände zur Komplexbildung — infolge der Kürze der Kohlenkette, die die NH_2 Gruppen trennt — angeblich günstiger sind.

In anderen Beziehungen zeigen sich gewisse Zusammenhänge auch zwischen der Struktur der an das asymmetrische Kohlenatom der Aminosäure gebundenen Gruppe und der Zerfallgeschwindigkeit des Komplexes.

Um weitere Angaben zur Erklärung der Zusammenhänge zwischen der Neigung zur Komplexbildung, bzw. der Komplexstruktur, weiterhin der Geschwindigkeit der Desamination zu sammeln, wurden die mit den Aminosäuren schon durchgeführten kinetischen Untersuchungen auch auf die Kupferkomplexe der Di-, bzw. Polyamine ausgedehnt.

* Vorgelegt von GY. BRUCKNER am 4. Dezember 1959.

Die Zerfallgeschwindigkeit der Komplexe wurde auch bei diesen Versuchen in einer 1n Natriumhydroxidlösung in Anwesenheit von Luftsauerstoff verfolgt u. zw. durch Bestimmung des Ammoniakstickstoffes, der bei 100° freigesetzt wurde. Diese Bestimmungen liefen parallel mit dem Fortschreiten der Reaktion. Bezüglich der Einzelheiten der Methodik sei auf die schon erwähnte Mitteilung verwiesen [1].

Die je 30 ml betragenden Gemenge waren auf die Diamine bezogen in jedem Falle 0,04 molar. (Die auf Polyamine bezüglichen Konzentrationsverhältnisse werden später erörtert.) Der Metallgehalt wurde so gewählt, daß ein Verhältnis von 1 Mol Diamin: 1,0; 0,5, bzw. 0,25 Grammatomgewicht Kupfer bestand. In solcher Weise war das Verhältnis von Cu : N bei den einzelnen Gemengen 1 Cu : 2 N; 1 Cu : 4 N, bzw. 1 Cu : 8 N. Man darf aber nicht außer acht lassen, daß sich diese Konzentrationsverhältnisse bloß auf die Einwaagen beziehen und sie können nicht in jedem Falle der Zusammensetzung des gelösten Komplexes entsprechen. Aus den die größten Kupfermengen enthaltenden Gemengen scheidet z. B. eine bedeutende Menge von Kupferhydroxidniederschlag schon bei Zimmertemperatur aus, der sich während des Kochens in schwarzes Kupfer(II)oxid umwandelt. Eine weitere Kupferausscheidung tritt auch beim Erwärmen der Gemenge auf 100° ein, da die höhere Temperatur die Oxidbildung begünstigt. Dies bestätigen die Ergebnisse der in Stickstoffatmosphäre ausgeführten Versuche. Wurde nämlich Stickstoffgas statt Luft durch die in ein Wasserbad von 100° eingesetzten Gemenge geblasen, so trat die oxydativartige Desamination gar nicht ein, auf Wirkung der Temperaturerhöhung schied jedoch ein Teil des Kupfers, das bei Zimmertemperatur noch in Komplexform gebunden war, als Oxid aus. Zum Schluß kann sich die Menge des in Komplexform gebundenen Metalls — infolge der Berührung mit Luftsauerstoff — auch mit dem Fortschreiten der Reaktion ändern, da infolge der Desamination dem Kupfer immer weniger Ligande zur Verfügung steht. Aus letzterem Gesichtspunkt soll aber auch jener Umstand in Rechnung gezogen werden, daß die Zerfallprodukte der Amine gegebenenfalls eine geringe Neigung zur Komplexbildung besitzen, demzufolge können sie das Verbleiben des Metalles in der Lösung fördern.

Aus dem Gesichtspunkt, in welchem Maße die untersuchten Di-, bzw. Polyamine unter gegebenen Umständen das Kupfer in Komplexform halten können, wurde auch die Extinktion der Lösungen gemessen. Die Messungen wurden in einem solchen Gemenge ausgeführt, das dem Verhältnis von 1 Cu: 4N entsprach, u. zw. derart, daß einerseits das bezügliche Gemenge nach dem Zusammengießen gleich filtriert (C. Schleicher & Schüll 589) und anderseits, daß der Niederschlag aus den mit dem Fortschreiten der Reaktion in bestimmten Zeiten entnommenen Proben ebenso mittels Filtrierens entfernt wurde. Die Extinktion der Lösungen wurde mit einem Pulfrichschen Photometer gemessen, das mit einer Ableseeinrichtung mit lichtelektrischem Objektiv (Mo-

dell Zeiss-Opton) versehen war. Zu den Messungen wurden Küvetten von 1 cm und — auf die Lage des Absorptionsmaximums der untersuchten Amine Rücksicht nehmend — die Farbenfilter S 57 E, bzw. S 72 E verwendet.

Es sei noch bemerkt, daß die betreffenden Amine auch in einem metallfreien Medium untersucht wurden, u. zw. aus dem Gesichtspunkt, ob sie unter den gegebenen Versuchsbedingungen einen mit Ammoniakfreisetzung verbundenen Zerfall erleiden oder nicht.

Der Stickstoffgehalt der Amine (ausgenommen des Hydrazins) wurde mittels der Mikro-Kjeldahlmethode kontrolliert.

I.

Bei den Diaminen wurden vor allem die Kupferkomplexe der homologen Diamine untersucht. In der folgenden Zusammenstellung sind außer den Namen und Formeln der einzelnen Amine auch die aus der Literatur bekannten Stabilitätskonstanten (log K) ihrer Kupferkomplexe angegeben, um diese mit den Angaben der Desaminationsgeschwindigkeiten vergleichen zu können:

Name*	Formel	log K	Literaturhinweis
Hydrazin	$H_2N—NH_2$		
Äthylendiamin	$H_2N—CH_2—CH_2—NH_2$	10, 55—10,75 19, 60—20, 10 ($k_1 \cdot k_2$)	[8, 9, 10, 11, 12]
Propylendiamin	$H_2N—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}—CH_2—NH_2$	10, 58 19, 66—20, 12 ($k_1 \cdot k_2$)	[9, 12]
Trimethylendiamin	$H_2N—(CH_2)_3—NH_2$	9, 62—9, 77 16, 62—16, 94 ($k_1 \cdot k_2$)	[3, 13, 14]
Tetramethylendiamin	$H_2N—(CH_2)_4—NH_2$		
Pentamethylendiamin	$H_2N—(CH_2)_5—NH_2$		
Hexamethylendiamin	$H_2N—(CH_2)_6—NH_2$		

* Von den, zu den Untersuchungen angewendeten Reagenzien wurden das Hydrazinsulfat und Äthylendiamindihydrochlorid von der Firma BDH, das Propylendiamin von der Firma L. Light, das Tri-, Tetra-, Penta- und Hexamethylendiamin von der Firma Fluka hergestellt.

Von den oben erwähnten Aminen konnte eine geringe Ammoniakfreisetzung in metallfreiem Medium nur beim Propylendiamin beobachtet werden. Vom Stickstoffgehalt wurden unter solchen Umständen nach 2 Stunden 1,4%; nach 4 Stunden 3,1%; nach 8 Stunden 4,3%; nach 16 Stunden 7,8% freigesetzt.

Betreffs der Größenordnung war eine Ammoniakbildung von gleichem Ausmaß auch in jenem Falle zu beobachten, in dem sauerstofffreies Stickstoff-

gas — in Anwesenheit von Kupfer (1 Cu : 4 N) — durch das System geblasen wurde. Dies schließt die Möglichkeit einer oxydativen Desamination aus. Es ist also wahrscheinlich, daß das Propylendiamin unter den gegebenen Verhältnissen in kleinem Maße hydrolytisch zerfällt.

Unter den kupferhaltigen Gemengen konnte die Freisetzung von Ammoniak im Falle von Hydrazin, weiterhin von Tetra-, Penta- und Hexamethylendiamin überhaupt nicht beobachtet werden. Äthylen-, Propylen- und Trimethylendiamin wurden hingegen in bedeutendem Maße desaminiert. Das zeigen die Angaben der Tabelle I und Abb. 1, die die Mengen des mit dem

Tabelle I

Stunden	Äthylendiamin		Propylendiamin		Trimethylendiamin	
	1 Cu : 2 N	1 Cu : 8 N	1 Cu : 2 N	1 Cu : 8 N	1 Cu : 2 N	1 Cu : 8 N
	Prozente					
1	12,3	14,0	12,8	14,2	8,7	9,0
2	24,0	25,1	26,3	26,7	16,1	17,5
3	33,1	33,0	35,9	35,0	22,0	23,6
4	41,9	40,2	43,7	42,1	27,5	27,9
5	48,0	45,1	49,8	46,5	32,5	31,8
6	53,5	48,9	54,9	50,0	36,1	35,0
7	57,6	52,8	59,0	53,9	39,2	37,5
8	61,5	55,0	62,1	56,4	42,5	39,9
9	64,9	57,9	64,8	59,0	44,2	41,6
10	67,6	60,2	67,7	61,2	46,0	43,0
11	69,9	62,4	69,6	63,5	47,7	44,7
12	72,0	64,2	71,8	66,0	48,2	46,3
13	73,8	66,0	73,4	67,5	50,1	47,5
14	76,1	68,0	75,0	69,2	51,3	48,7
15	77,0	69,6	76,4	70,4	51,9	49,6
16	78,2	70,8	77,5	71,8	52,4	50,1

Fortschreiten der Reaktion freigewordenen Ammoniakstickstoffs in Prozenten des Stickstoffgehaltes der einzelnen Diamine, in bezug auf die verschiedenen Cu: N Verhältnisse darstellen.

Auf Abb. 1 sind außer den, die Ammoniakstickstoffmengen darstellenden Kurven auch die gemessenen Extinktionsdaten (S 57 E) angegeben. Wird die Extinktion der Filtrate der noch bei Zimmertemperatur bereiteten Gemenge als 100% angenommen, so betragen die mit dem Fortschreiten der Reaktion gemessenen Werte bei Äthylendiamin 0,818, bei Propylendiamin 0,792 und bei Trimethylendiamin 0,800.

Im Zusammenhang mit diesen Versuchserfahrungen wurde Folgendes beobachtet:

Unter den erwähnten Diaminen — wie schon lange bekannt [15] — neigen jene zur Bildung eines Chelatkomplexes, bei denen sich fünf- bzw. sechsgliedrige Ringe bilden. Das Hydrazin würde mit dem Kupfer einen dreigliedrigen Chelatring ergeben, dies tritt jedoch infolge der großen Spannung

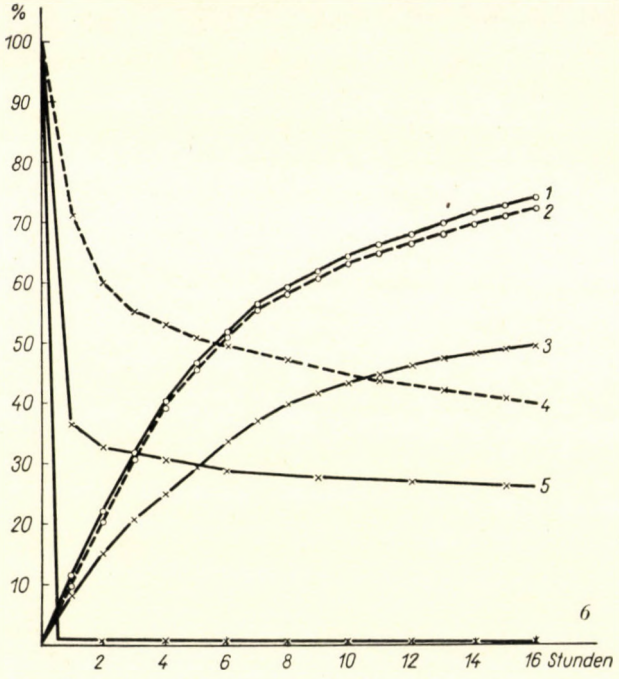


Abb. 1. Kurven der freigesetzten Mengen an NH_3-N bzw. der gemessenen Extinktionswerte; 1 Cu : 4 N

1: NH_3-N, freigesetzt aus dem Äthylendiaminkomplex, 2: NH_3-N, freigesetzt aus dem Propylendiaminkomplex, 3: NH_3-N, freigesetzt aus dem Trimethylendiaminkomplex, 4: Extinktionswerte bei dem Propylendiaminkomplex, 5: Extinktionswerte bei dem Äthylendiaminkomplex, 6: Extinktionswerte bei dem Trimethylendiaminkomplex

nicht ein [16]. Im Falle des Hydrazins kann keine Desamination beobachtet werden.

Der Kupferkomplex des Äthylen-, bzw. Propylendiamins ist fünfgliedrig, diese bilden von den hier erwähnten Diaminen den stabilsten Komplex. Aus dem Vergleich der Angaben der Abbildung, bzw. der Tabelle, geht hervor, daß nicht nur die Stabilitätskonstanten dieser Komplexe gleich sind, sondern, daß auch ihre Desaminationsgeschwindigkeiten annähernd übereinstimmen. In dieser Hinsicht sei darauf hingewiesen, daß ein wenig Ammoniak auch in Abwesenheit von Kupfer aus dem Propylendiamin freigesetzt wird.

Betreffs der Veränderung der Extinktion der Komplexlösungen kann festgestellt werden, daß sich die Extinktion des Kupferkomplexes des Äthylendiamins mit dem Fortschreiten der Reaktion in größerem Maße verringert, als die des Propylendiamins.

Das Trimethylendiamin bildet einen Chelatring mit sechs Gliedern. Die Stabilitätskonstante des Komplexes ist kleiner, als jene der vorher erwähnten Komplexe, und ebenso ist auch seine Zersetzungsgeschwindigkeit geringer. Das Trimethylendiamin kann bei 100° — wie dies die hochgradige Verminderung des Extinktionswertes zeigt — nur einen minimalen Teil des bei Zimmertemperatur gebundenen Kupfers in Lösung halten.

Diese kleine, in Komplexform anwesende Metallmenge genügt jedoch zur Abspaltung etwa der halben Menge des Stickstoffgehaltes in Form von Ammoniak.

Würde die Länge der die Aminogruppe trennenden Kohlenkette weiter erhöht, so müßte sich im Falle von Tetra-, Penta-, bzw. Hexamethylendiamin ein Chelatring mit 7, 8, bzw. 9 Gliedern bilden. Dies tritt aber nicht ein [17]

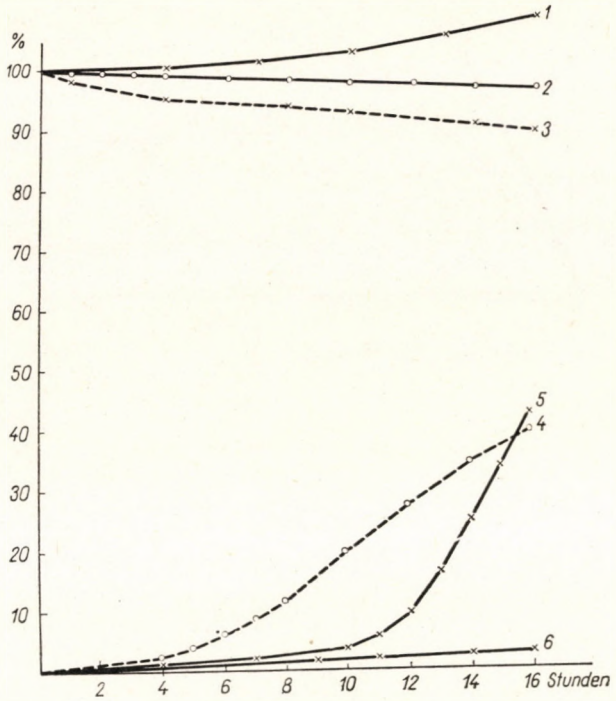


Abb. 2. Angaben über die Desaminationsgeschwindigkeit bzw. Extinktionsveränderung verschiedener Kupferkomplexe ; 1 Cu : 4 N

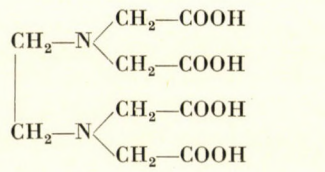
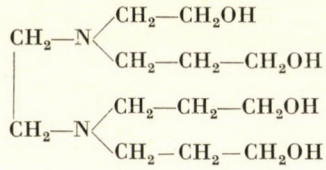
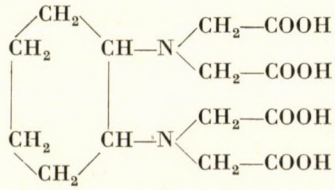
1 : Extinktionswerte des ÄDTE-Komplexes, 2 : Extinktionswerte des HÄD-Komplexes, 3 : Extinktionswerte des DCTE-Komplexes, 4 : NH_3-N, freigesetzt aus dem HÄD-Komplex, 5 : NH_3-N, freigesetzt aus dem ÄDTE-Komplex, 6 : NH_3-N, freigesetzt aus dem DCTE-Komplex

und gleichzeitig kann auch keine Desamination beobachtet werden. Die Herstellung solcher Komplexe ist nur unter wesentlich abweichenden Versuchsbedingungen möglich, wie dies die Beobachtungen von PFEIFFER und seinen Mitarbeitern zeigen [18].

Da die Desamination — wie aus obigen ersichtlich — nur bei jenen Diaminen eintritt, die das Kupfer in Komplexform binden können, so ist es auch offenbar, daß ein enger Zusammenhang zwischen der Komplexbildung und der oxydativen Desamination besteht. Weiterhin läßt sich feststellen, daß bei den Kupferkomplexen der homologen Diamine auch die Desaminationsgeschwindigkeit mit der ständigen Verminderung der Stabilitätskonstante abnimmt.

II.

Im weiteren Teile vorliegender Untersuchungen wurde die Zersetzung folgender Diamine geprüft:

Name*	Formel	log K	Literaturhinweis
Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTE)		18,3—18,8	[19, 20]
Monohydroxyäthyltrihydroxylpropyläthylendiamin (HÄD)			
Diaminocyclohexantetraessigsäure (DCTE)		21,3	[21]

* Die Äthylendiamintetraessigsäure wurde von der Firma Chinoin, das Monohydroxyäthyl-trihydroxy-propyl-äthylendiamin von der Firma Visco, die Diaminocyclohexatetraessigsäure von der Firma Fluka hergestellt.

Die auf die Desaminationsgeschwindigkeit bzw. die Extinktionsveränderung ihrer Kupferkomplexe bezüglichen Angaben sind auf Abb. 2 bzw. in Tab. II dargestellt.

Tabelle II

Stunden	Äthylendiamin-tetraessigsäure		Monohydroxyäthyl-trihydroxypropyl-äthylendiamin		Diaminocyclohexan-tetraessigsäure	
	1 Cu : 2 N	1 Cu : 8 N	1 Cu : 2 N	1 Cu : 8 N	1 Cu : 2 N	1 Cu : 8 N
	Prozente					
1	0,1	0,1	0,9	0,2	0,0	0,0
2	0,4	0,3	1,3	0,7	0,3	0,0
3	0,8	0,5	1,9	1,0	0,5	0,0
4	1,0	0,6	3,4	1,5	0,6	0,1
5	1,4	0,9	5,5	2,1	0,6	0,2
6	2,0	1,1	7,6	3,3	0,7	0,2
7	2,9	1,3	9,5	4,5	0,8	0,3
8	3,4	1,5	12,0	6,2	1,0	0,3
9	3,8	1,7	14,0	8,0	1,2	0,3
10	4,1	2,2	16,1	10,3	1,7	0,5
11	5,2	2,4	18,0	12,0	1,9	0,6
12	8,3	2,6	20,1	13,9	2,1	0,6
13	14,5	2,8	21,9	15,5	2,5	0,6
14	20,7	3,0	24,8	17,5	3,0	0,6
15	25,2	3,3	26,5	19,2	3,4	0,6
16	32,4	3,4	28,7	21,2	3,9	0,6

Aus dem Vergleich der Angaben der Abb. 2 bzw. der Tabelle II kann vor allem festgestellt werden, daß die Desaminationsgeschwindigkeit bei diesen Komplexen verhältnismäßig gering ist. Der Anfangsteil der die Freisetzungsgeschwindigkeit des Ammoniaks darstellenden Kurven war im Falle der Kupferkomplexe der bisher behandelten Amine steil und ihr Ablauf exponentiell, bei den die tertiären Stickstoffatome enthaltenden ÄDTE- und HÄD-Komplexen aber zeigt sich eine verhältnismäßig lange Induktionsperiode. Im Zusammenhang mit der Zersetzung des Kupferkomplexes von ÄDTE wurde schon früher angenommen [5], daß sie in zwei aufeinander folgenden Teilreaktionen verläuft. Von diesen wäre die erste, verhältnismäßig langsame Reaktion die Bildung des Äthylendiamins, darauf würde die raschere Desamination des gebildeten primären Amins folgen. Es kann angenommen werden, daß ein gleicher Fall auch bei dem Kupferkomplex von HÄD besteht.

Der Kupferkomplex von DCTE, dessen Stabilitätskonstante von den hier beschriebenen Komplexen die größte ist, zersetzt sich kaum.

Bei der Bestimmung der Extinktion der Komplexlösung wurde der Farbenfilter S 72 E verwendet. Die Extinktion der bei Zimmertemperatur

bereiteten und filtrierten Lösungen wurde bei ÄDTE 0,715, bei HÄD 1,390 und bei DCTE 1,240 gemessen.

Aus den Angaben, die sich auf die Extinktionsveränderungen beziehen, kann man die auffallende Tatsache feststellen, daß sich die Extinktionswerte beim Kupferkomplex von ÄDTE mit dem Fortschreiten der Reaktion nicht vermindern, sondern sich im Gegenteil in geringem Maße noch erhöhen. Dies ist um so überraschender, da ja auch gleichzeitig eine nicht unbedeutende Desamination verläuft. Sucht man die Erklärung dieses scheinbaren Widerspruches, so könnte man vorerst denken, daß sich durch Einwirkung des Luftsauerstoffes unter den gegebenen Verhältnissen vorübergehend vielleicht ein sogenannter sauerstofftragender Komplex bildet, dessen Extinktion größer ist, als die des normalen Komplexes. Solche sauerstofftragende Komplexe sind jedoch hauptsächlich aus dem Gebiet der Kobaltkomplexe bekannt [22]. Obwohl bei diesen beobachtet wurde [23], daß die Extinktion des Komplexes durch die Sauerstoffaufnahme bedeutend erhöht wird, ist es doch unwahrscheinlich, daß diese Erscheinung bei dem Kupferkomplex von ÄDTE bestehe. Die Extinktionserhöhung kann vielleicht eher auf den früher erwähnten Umstand zurückgeführt werden, daß sich in der ersten Stufe der oxydativen Desamination ein Äthylendiaminkomplex aus dem ÄDTE-Komplex bildet, dessen Lichtabsorption von der des vorherigen abweicht.

Bei dem Kupferkomplex von HÄD kann keine Extinktionserhöhung beobachtet werden, obwohl bei der früheren Betrachtung des Mechanismus der Desamination angenommen wurde, daß vorübergehend auch in diesem Fall ein Äthylendiaminkomplex entsteht. Vergleicht man aber die Desaminationsgeschwindigkeit von ÄDTE- und HÄD-Komplexen, so kann festgestellt werden, daß die Ammoniakfreisetzung bei dem letzteren Komplex rascher beginnt. Hierbei verläuft die Zersetzung des Äthylendiamins — vielleicht infolge des autokatalytischen Charakters der Reaktion — rascher, daher ist die Extinktion des vorübergehend gebildeten Komplexes weniger augenfällig. Außerdem kann auch jener Umstand nicht außer acht gelassen werden, daß die bei 0 Stunde gemessene Extinktion des Kupferkomplexes von HÄD bedeutend größer ist, als jene des ÄDTE Komplexes. Auch ist festzustellen, daß die Extinktion der Komplexlösung nur mit kaum 8% vermindert wird, obwohl sich mehr als 40% des Stickstoffgehaltes von HÄD nach 16 Stunden als Ammoniak abspalten. Alle diese Umstände weisen darauf hin, daß die auf ÄDTE bezüglichen früheren Überlegungen auch auf das Kupferkomplex von HÄD bezogen werden können.

III.

Außer den Kupferkomplexen von Diaminen und Diaminderivaten wurden auch folgende Polyamine untersucht:

Name	Formel	log K	Literaturhinweis
Diäthylentriamin (DÄTA)*	$H_2N—(CH_2)_2—NH—(CH_2)_2—NH_2$	15,63—16,11 20,85—21,30 $(k_1 \cdot k_2)$	[12, 21, 24]
Triäthylentetramin (TÄTA)*	$NH—(CH_2)_2—NH_2$ $(CH_2)_2$ $NH—(CH_2)_2—NH_2$	20,50—20,60	[26, 26]

* Das Diäthylentriamin wurde von der Firma Schuchardt, das Triäthylentetramin von der Firma Fluka hergestellt.

Damit der Metallgehalt der Gemenge, bzw. das auf die Einwaagen bezügliche Cu: N-Verhältnis mit dem der Diamine gleich sei, wurde die Konzentration von DÄTA 0,0266 molar, die von TÄTA 0,02 molar gewählt. Bezüglich

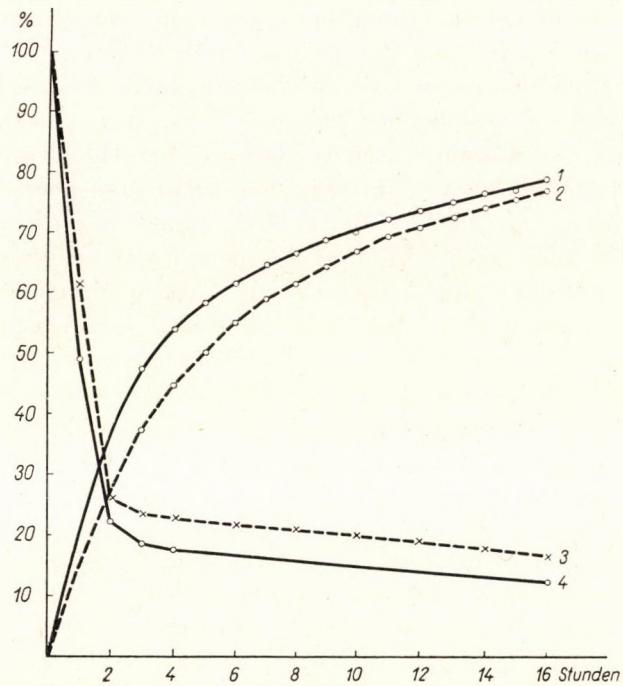


Abb. 3. Angaben über die oxydative Desaminationsgeschwindigkeit bzw. Extinktionsveränderung verschiedener Kupferkomplexe; 1 Cu : 4 N
1 : NH_3-N, freigesetzt aus dem DÄTA-Komplex, 2: NH_3-N, freigesetzt aus dem TÄTA-Komplex, 3 : Extinktionswerte des TÄTA-Komplexes, 4 : Extinktionswerte des DÄTA-Komplexes

des DÄTA sei erwähnt, daß es sich auch in metallfreiem Medium unter Ammoniakentwicklung in geringem Maße zersetzte. Aus seinem Stickstoffgehalt werden nach 2 Stunden 1,4%, nach 10 Stunden 6,9% und nach 16 Stunden 8,7% frei. Praktisch war die Ammoniakabspaltung aus DÄTA auch in jenem Falle von gleichem Maße, wenn Kupfer (1 Cu : 4 N) zugegen war und durch die Komplexlösung anstatt Luft Stickstoffgas geblasen wurde.

Die auf die Geschwindigkeit der oxydativen Desamination bezüglichen Daten sind auf Abb. 3, bzw. in Tabelle III angegeben. Aus ihnen geht hervor, daß die Desaminationsgeschwindigkeit bei den untersuchten Konzentrationen vom Cu—N-Verhältnis kaum abhängt, und in jedem Falle die Ammoniakabspaltung bei dem Kupferkomplex von DÄTA größer ist. Dies hängt offenbar

Tabelle III

Stunden	Diäthylentetramin		Triäthylentetramin	
	1 Cu : 2 N	1 Cu : 8 N	1 Cu : 2 N	1 Cu : 8 N
	Prozente			
1	19,6	26,0	12,1	14,0
2	37,4	43,6	26,0	28,7
3	48,0	50,2	35,3	38,1
4	53,1	54,0	42,1	44,0
5	56,8	57,3	48,0	48,2
6	60,1	59,6	53,4	51,9
7	62,5	62,0	56,7	55,4
8	64,0	64,7	59,5	58,5
9	66,8	66,0	62,0	61,0
10	68,4	67,5	64,1	63,4
11	70,2	69,6	66,2	65,6
12	72,1	71,7	67,7	67,5
13	73,9	72,6	69,0	69,3
14	76,0	74,0	71,3	71,1
15	77,4	75,6	72,8	72,7
16	78,5	77,8	74,0	74,2

mit dem früher erwähnten Umstand zusammen. Es sei noch bemerkt, daß sich keine Induktionsperiode bei der Zersetzung dieser untersuchten Polyaminkomplexe zeigt. Die Extinktionsabnahme ist besonders in den ersten zwei Stunden bedeutend, in den weiteren nimmt sie ab.

Aus dem Vergleich der Kurven, die die Desaminationsgeschwindigkeit der Kupferkomplexe von Äthylen- und Propylendiamin, weiterhin von DÄTA und TÄTA darstellen, kann festgestellt werden, daß sie nicht bedeutend von-

einander abweichen, ebenso unterscheiden sich ihre Stabilitätskonstanten nicht wesentlicher. Auch ist zu beobachten, daß die Zersetzung dieser Komplexe in den ersten Stunden mit großer Geschwindigkeit beginnt und nachdem etwa 50% des Stickstoffgehaltes als Ammoniak abgespaltet wurden, die Geschwindigkeit der Desamination in bedeutendem Maße abnimmt. Dies kann einerseits dadurch erklärt werden, daß Zersetzungsprodukte von Inhibitorenwirkung während der Reaktion entstehen, wodurch der Ablauf der Reaktion verhindert wird. Es scheint aber doch wahrscheinlicher, daß die Spaltung der C : N-Bindung an den zu den Kupferatomen koordinierten Stickstoffatomen nicht mit gleicher Geschwindigkeit verläuft. Wurde z. B. aus dem Kupferkomplex ein Stickstoffatom des Äthylendiamins als Ammoniak schon abgespaltet, so wird das entstandene, jedoch bloß eine Aminogruppe enthaltende Produkt das Kupfer als Komplex nur in viel geringerem Maße in Lösung halten, daher wird auch die Desaminationsgeschwindigkeit des letzteren geringer. Diese letztere Annahme kann vor allem durch die auf die Extinktion bezüglichen Angaben bestätigt werden, laut welcher die prozentuale Verminderung der Extinktion in den ersten Stunden im allgemeinen viel größer ist, als dies durch die Geschwindigkeit der Desamination begründet werden könnte.

Anderseits sei erwähnt, daß sich z. B. das Äthanolamin, das als ein Zersetzungsprodukt des Äthylendiamins aufgefaßt werden kann, in Anwesenheit von Kupfer — unter den schon oben besprochenen gleichen Bedingungen — mit wesentlich geringerer Geschwindigkeit zersetzt, als es die hier angegebenen Daten zeigen [6].

Dank gebührt auch an dieser Stelle Frau ANIKÓ TELEGDY-SZEKERES für ihre sehr wertvolle Hilfe bei der Durchführung der Versuche.

LITERATUR

1. J. NYILASI: Magyar Kém. Foly. **64,** 474 (1958).
2. M. KEEFER: J. Am. Chem. Soc. **68,** 2329 (1946); **70,** 476 (1948);
   L. MALEY, D. P. MELLOR: Austral. J. Sci. Res. **2,** 579 (1948); Nature **165,** 453 (1950);
   N. C. LI, E. DOODY: J. Am. Chem. Soc. **72,** 1891 (1950);
   A. ALBERT: Biochem. J. **46,** XXXIX (1950); **47,** 531 (1950);
   C. B. MONK: Trans. Faraday Soc. **47,** 285 (1951).
3. H. IRVING, R. J. P. WILLIAMS, D. J. FERRETT, A. E. WILLIAMS: J. Chem. Soc. **1954,** (4385), 3494.
4. J. NYILASI: Magyar Kém. Foly. **64,** 160 (1958); Acta Chim. Hung. **17,** 265 (1958).
5. J. NYILASI: Magyar Kém. Foly. **64,** 57 (1958); Acta Chim. Hung. **16,** 131 (1958).
6. J. NYILASI: Acta Phys. et Chem. Szeged **4,** 57 (1958).
7. H. M. HAENDLER: J. Am. Chem. Soc. **64,** 686 (1942);
   J. BJERRUM, E. J. NIELSEN: Acta Chem. Scand. **2,** 297 (1948);
   H. B. JONASSEN, T. H. DEXTER: J. Am. Chem. Soc. **71,** 1553 (1949);
   H. B. JONASSEN, W. MEIBOHM: J. of Phys. Coll. Chem. **55,** 726 (1951).
8. J. BJERRUM, E. J. NIELSEN: Acta Chem. Scand. **2,** 297 (1948).
9. G. A. CARLSON, J. P. MCREYNOLDS, F. H. VERHOEK: J. Am. Chem. Soc. **67,** 1334 (1945).
10. J. BJERRUM, E. J. NIELSEN: Dansk. Videnskab. Selskab. **22,** 1 (1945).
11. H. ACKERMANN, J. E. PRUE, G. SCHWARZENBACH: Nature **163,** 723 (1949).

12. H. A. LAITINEN, E. J. ONSTOTT, J. C. BAILAR, SH. SWANN : J. Am. Chem. Soc. **71,** 1550 (1949).
13. H. IRVING : Nature **167,** 434 (1951).
14. G. B. HARES, W. FERNELIUS, B. E. DOUGLAS : J. Am. Chem. Soc. **78,** 1816 (1956); W. NIELSCH, G. BÖLTZ : Z. anal. Chem. **143,** 1 (1954).
15. L. TSCHUGAEFF : Ber. **39,** 3190 (1906); J. Prakt. Chem. **75,** 153 (1907).
16. G. SCHWARZENBACH, A. ZOBRIST : Helv. Chim. Acta **35,** 1291 (1952); G. SCHWARZENBACH : Helv. Chim. Acta **35,** 2344 (1952).
17. A. WERNER : Ber. **40,** 15 (1907); P. PFEIFFER, E. LÜBBE : J. Prakt. Chem. **136,** 321 (1933); P. PFEIFFER, E. BREITH, E. LÜBBE, T. TSUMAKI : Liebigs Ann. Chem. **503,** 97 (1933); G. SCHWARZENBACH, G. ANDEREGG : Z. für anorg. und allg. Chem. **282,** 286 (1955).
18. P. PFEIFFER : Naturwiss. **35,** 190 (1948); P. PFEIFFER, E. SCHMITZ, A. BÖHM : Z. anorg. und allg. Chem. **270,** 287 (1952).
19. G. SCHWARZENBACH, E. FREITAG : Helv. Chim. Acta **34,** 1503 (1951).
20. G. SCHWARZENBACH, R. GUT, G. ANDEREGG : Helv. Chim. Acta **37,** 937 (1954).
21. J. E. PRUE, G. SCHWARZENBACH : Helv. Chim. Acta **33,** 985 (1950).
22. A. E. MARTELL, M. CALVIN : Chemistry of the Metal Chelate Compounds. (New York) 1953, 337—359.
23. M. BECK, I. BÁRDI, S. GÖRÖG : Magyar Kém. Foly. **64,** 272 (1958).
24. H. B. JONASSEN, R. B. LE BLANC, R. M. ROGAN : J. Am. Chem. Soc. **72,** 4968 (1950).
25. G. SCHWARZENBACH : Helv. Chim. Acta **33,** 974 (1950).
26. H. B. JONASSEN, A. W. MEIBOHM : J. of Phys. Coll. Chem. **55,** 726 (1951).

METAL COMPLEXES OF POLYAMINES, I.

Deamination of the copper complexes of polyamines

J. NYILASI

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

Received January 29, 1959

Summary

The rates of decomposition of various diamines, diamine derivatives and polyamines were investigated by the author at 100° C in the presence and in the absence of copper. On one hand, the quantity of ammonia liberated during the reaction, whilst on the other hand, the extinction values of the complexes in metal-containing solutions were measured.

It was found that under the effect of air oxygen in the presence of copper only those compounds of the homologue diamine series suffer deamination which are capable of binding copper as complex (*e. g.* ethylene diamine, propylene diamine and trimethylene diamine). Higher homologues (as *e. g.* tetra-, penta- and hexamethylene diamine) where the carbon chain separating the amino groups is longer and thus the trend to form chelate complexes is suppressed, did not suffer deamination. These observations support the close correlation of deamination with complex formation.

The copper complexes of the examined diamine derivatives (ethylenediamine tetraacetic acid, monohydroxy-ethyl-trihydroxypropyl-ethylene diamine, diamino-cyclohexane-tetraacetic acid) disclosed lower rates of decomposition than that of diamines. A relatively long induction period is characteristic of this reaction. In addition to the conditions of stability of the complexes, the rate of deamination presumably depends here to a marked extent on the structural peculiarities of the ligands. Thus *e. g.* practically no liberation of ammonia takes place with the copper complex of diaminocyclohexane-tetraacetic acid. This may be due to the fact that the splitting of the bond C—N is inhibited by the cyclohexane ring of electron repulsing nature.

The copper complexes of polyamines (diethylene triamine, triethylene tetramine) show rates of decomposition similar to that of diamines. No induction period appears at the beginning of the reaction with these complexes, either.

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ПОЛИАМИНОВ, I. ДЕЗАМИНИРОВАНИЕ МЕДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИАМИНОВ

Я. НИЛАШИ

(Институт общей и неорганической химии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт)

Поступило 29 января 1959 г.

Р е з ю м е

Автор изучал скорость разложения различных диаминов, производных диаминов и полиаминов в среде 1 н. раствора NaOH при 100°, в присутствии и в отсутствии меди. С одной стороны определял количество освободившегося в процессе реакции аммиака, а с другой стороны — в случае растворов содержащих металл — измерял экстинкцию комплексов.

Установил, что при влиянии кислорода атмосферы, в приустствии меди из гомологических диаминов только те соединения перетерпевают дезаминирование, которые способны удержать медь во виде комплекса (этилендиамин, пропилендиамин и триметилендиамин). Высшие гомологи, как например тетра-, пента- и гексаметилендиамины, у которых углеродная цепь отделяющая аминные группировки, является более длинной и таким образом они несклонны к образованию хелатных комплексов, не дезаминируются. Следовательно, эти наблюдения доказывают, что дезаминирование находится в тесной связи с образованием комплексов.

Скорость разложения исследуемых производных диаминов (этилендиамин-тетрауксусной кислоты, моногидроксиэтил-тригидроксипропил-этилендиамина, диамино-циклогексан-тетра-уксусной кислоты) оказывается меньшей, чем у диаминов. Реакция характеризуется относительно более длинным индукционным периодом. Скорость дезаминирования помимо условий стабильности комплексов, здесь предположительно в значительной степени зависит и от особенностей строения радикалов-лигандов. Так например, у медного комплекса диаминоциклогексан-тетрауксусной кислоты практически нет освобождения аммиака, что может объясняться тем, что циклогексановое кольцо вследствие своего отталкивающего электроны характера препятствует разрыву связи C—N.

Скорость разложения медных комплексов полиаминов (диэтилентриамина, триэтилен-тетрамина) похожа на скорость разложения диаминов. Индукционного периода в начале реакции у этих комплексов тоже не наблюдается.

Dr. János Nyilasi; Budapest VIII. Múzeum körút 6—8.

DETERMINATION OF MINUTE AMOUNTS OF BARIUM BY FLAME PHOTOMETRY

M. DZUBAY

(South-Hungarian Agricultural Research Institute, Szeged)

Received February 5, 1959

The flame photometric method, which recently developed to a remarkable extent, readily lends itself to the quick determination of alkali metals and earth alkali metals. The present communication reports the determination of barium by following similar principles. Flame photometric methods, up to the present, made use mainly of three wave-lengths of the spectrum of barium: 4554, 4900 and 5535,5 Å [2, 4], whilst recently barium was determined by PUNGOR and HEGEDÜS [5] at 7500 and 8700 Å. The method suggested in this communication measures the amount of barium on the basis of the lines appearing around 7700 Å. It is known that also two lines characteristic of potassium can be found in this spectral region. Determinations of potassium carried out at this wave-length showed the interfering effect of barium [3]. Just this observation gave us the idea of attempting the determination of barium at this wave-length.

Experimental

Measurements were carried out with the technique proposed by LUNDEGÅRDH, using a Zeiss fog-chamber flame photometer with filter K 77. The pressure of air ranged 0,4 atm./sq. cm., that of acetylene, in turn, was equal to that of a 30 mm water column.

Analytical grade barium chloride served as model substance. Aliquots of a stock solution of suitable concentration were analysed parallel by gravimetry and by flame photometry, respectively. The amount of barium varied from 10^{-3} to 10^{-2} mole/l.

Discussion of results

The obtained results are presented in Table I. On the basis of these data, the mean error of the mean values ranged on using the gravimetric method 0,12% and the flame photometric measurements 0,5%, whereas the mean error of the single measurements was 0,41 and 1,6%, respectively, on using the gravimetric and flame photometric methods. The calibration curve is shown in Fig. 1 (curve *a*).

* Presented December 4, 1959 by Á. KISS.

The determination is affected by the presence of certain ions [2] as has already been pointed out by PUNGOR and ZAPP [6] who mentioned the interfering action of aluminium due to the emission weakened by the formation of barium aluminate. In order to eliminate this error, the mentioned authors

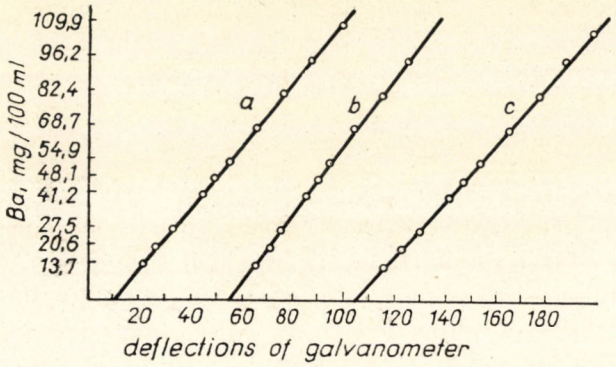


Fig. 1

added an appreciable amount of aluminium salt, both to the standard and to the test solutions.

Table I

Weighed, $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ mg	Calcd. Barium mg	Barium, calcd. from gravimetric result mg	Δ%, by gravimetry	Barium, calcd. from flame photometric result mg	Δ% by flame photometry
24,4	13,7	13,6	—0,7	13,7	0
36,6	20,6	20,7	+0,5	19,7	—4,4
48,9	27,5	27,5	0	27,7	+0,7
73,3	41,2	41,3	+0,2	41,4	+0,5
85,5	48,1	48,1	0	47,8	—0,6
97,7	54,9	55,3	+0,7	54,9	0
122,1	68,7	68,6	—0,2	68,6	—0,2
146,6	82,4	82,3	—0,1	82,4	0
171,0	96,2	96,3	+0,1	96,2	0
195,4	109,9	110,0	+0,1	111,6	+1,5

The interfering effect of calcium and magnesium is of particular importance in practical analysis. Emission is strengthened by the presence of salts of any of these elements as both calcium and magnesium show spectral lines at the wave-length in question [1]. However, the interfering action can be eli-

Table II

Weighed $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ mg	Calcd. Barium mg	Barium, calcd. from gravimetric results, precipitated in the presence of 2,5% $CaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ mg	Δ% by gravimetry	Barium calcd. from flame photometric results, precipitated in the presence of 2,5% $CaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ mg	Δ% by flame photometry
24,4	13,7	13,8	+0,7	13,4	—2,2
36,6	20,6	20,7	+0,5	21,3	+3,4
48,9	27,5	27,2	—1,1	27,6	+0,1
73,3	41,2	41,4	+0,5	42,7	+3,6
85,5	48,1	47,8	—0,6	48,8	+1,5
97,7	54,9	54,0	—1,6	55,4	+0,9
122,1	68,7	68,2	—0,7	67,9	—1,2
146,6	82,4	82,6	+0,2	82,7	+0,4
171,0	96,2	96,9	+0,7	96,4	+0,2

minated by adding to the standard and also to the test solutions $CaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ and $MgCl_2 \cdot 2\,H_2O$ in quantities necessary to raise their concentration in the solution to 2,5%. (When the calcium content of the solution slightly deviated from this value, the results were still unobjectionable.)

The results obtained in the presence of calcium are presented in Table II and in Fig. 1 (curve *b*). Curve *c* of Fig. 1 shows the values measured in the presence of magnesium.

On the basis of the data in Table II, the mean error of the mean value of gravimetric analyses ranges 0,29%, that of flame photometric analyses, in turn, 0,72%, whilst the mean error of the single measurements is 0,87% and 2,05%, respectively, for gravimetric and flame photometric analysis.

The application of the suggested method for the investigation of soil extracts will be presented in a later communication.

Thanks are due to Miss E. BÉVÁRDI for her valuable assistance in the required investigations for the present study.

SUMMARY

The determination of barium by the Lundegårdh technique was successfully evolved by the author to a wave-length not utilised so far. Namely, it was found that at the wave-length 7700 Å barium can reliably be measured in the presence of great amounts of calcium as well. The presence of magnesium also strengthened the emission.

LITERATURE

1. J. D'ANS, E. LAX: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. (Springer, Berlin) 1949 p. 1530.
2. H. LUNDEGÅRDH: Die quantitative Spektralanalyse der Elemente. (G. Fischer, Jena) 1929. Table II.
3. A. MEHLICH: Soil Science (Baltimore) **66,** 443 (1948).
4. R. L. MITCHELL, The Spectrographic Analysis of Soils, Plants and Related Materials, (Commonwealth Bureau of Soil Science, Harpenden) 1948. p. 42.
5. E. PUNGOR, A. HEGEDÜS: Magyar Kém. Foly. **61,** 309 (1956).
6. E. PUNGOR, E. ZAPP: Magyar Kém. Foly. **63,** 190 (1957).

ÜBER DIE FLAMMENPHOTOMETRISCHE BESTIMMUNG KLEINER MENGEN BARIUMS

M. DZUBAY
(Südtiefländische Landwirtschaftliche Versuchsanstalt, Szeged)

Eingegangen am 5. Februar 1959

Zusammenfassung

Die von LUNDEGÅRDH zur Bariumbestimmung entwickelte Methode wurde vom Verfasser für eine bisher noch nicht verwendete Wellenlänge ausgearbeitet. Auf diese Weise ist es möglich Barium auch neben großen Calciummengen (siehe Abb. 1, Kurve b) bei der Wellenlänge um 7700 Å (Abb. 1, Kurve a) vorzüglich zu bestimmen. In Gegenwart von Magnesium erhöht sich auch die Emission (Abb. 1, Kurve c). Die vorliegenden Versuche wurden mit Lösungen von analysenreinem Bariumchlorid, bei Konzentrationen von 10^{-3}—10^{-2} Mol/l durchgeführt.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛОГО КОЛИЧЕСТВА БАРИЯ ПЛАМЕННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

М. ДЗУБАИ
(Южно-альфельдский сельскохозяйственный исследовательский институт, г. Сегед)

Поступило 5 февраля 1959 г.

Резюме

Метод, разработанный Люндегардом для определения бария, автор применял при длине волны, до сих пор еще не применявшейся для этой цели. Таким образом стало возможным определение бария, даже и в присутствии большого количества кальция (см. кривую *b* на рисунке 1), при длине волны около 7700 Å (см. кривую *a* на рисунке 1). В присутствии магния эмиссия тоже возрастает (см. кривую *c* на рисунке 1). Данные опыты проводились с растворами аналитически чистого препарата хлористого бария при концентрациях 10^{-3}—10^{-2} моль/л.

Miklós DZUBAY; Szeged, Alsó kikötősor 5.

ÜBER DIE MÖGLICHKEIT, DIE DISSOZIATIONSKONSTANTE STICKSTOFFHALTIGER ORGANISCHER VERBINDUNGEN DURCH KATALYTISCHE WELLEN POLAROGRAPHISCH ZU ERMITTELN

(KURZE MITTEILUNG)

E. PUNGOR und E. ROKOSINYI-HOLLÓS

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 25. Februar 1959

Die Untersuchung der katalytischen polarographischen Wellen bot zahlreiche analytische Anwendungsmöglichkeiten, gleichzeitig ist aber die Prüfung der Entstehung der katalytischen Wellen auch ein wichtiges elektrochemisches Problem. Auf diesem letzteren Gebiet wirkte KNOBLOCH [2] in Weiterentwicklung der bekannten Brdička-Reaktion [1] bahnbrechend. Auf Grund seiner geistreich durchgeführten Versuche stellte er nämlich fest, daß die polarographischen katalytischen Wellen in gewissen Fällen zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten katalysierender schwacher Säuren bzw. Basen geeignet sind. Diese Voraussetzung wurde durch jene seiner Beobachtung unterstützt, nach welcher die Höhe der katalytischen Welle bei Nikotinsäureamid und bei anderen Pyridinderivaten der Konzentration der protonhaltigen Form proportional ist.

Zum Beweis obiger Annahme wandte dieser Autor das Nikotinsäureamid als Beispiel an und stellte fest, daß es möglich ist, auf der Elektrode die Dissoziationskonstante der reduzierten Form einer schon bei einem niedrigeren Potential reduzierbaren Verbindung zu messen. Nachdem außer der Logik dieses Gedankenganges auch das Verfahren besonders einfach ist, tauchte der Gedanke der Verwendbarkeit dieses Prinzips auf einem breiteren Gebiet auf.

Unsere auf Silberjodidoberflächen durchgeführten Untersuchungen [3] widersprachen jedoch einer solchen Anwendbarkeit der Methode. Wir stellten nämlich fest, daß die Dissoziationskonstante eines durch die Oberfläche adsorbierten schwachen Elektrolyts in beträchtlichem Maße von der Qualität und Quantität der in der Adsorptionsschicht anwesenden Komponenten abhängt. Untersucht man den Zahlenwert der Dissoziationskonstante bei verschiedenen Ionenzusammensetzungen, so geht hervor, daß sich die Konstante mit mehreren Größenordnungen verändern kann.

Diese Befunde sprachen gegen die Entwicklung eines solchen polarographischen Messungsprinzips, welches geeignet wäre die Dissoziationskonstante eines schwachen Elektrolyts auf Grund einer auf der Oberfläche der Elektrode oder in ihrer unmittelbaren Umgebung verlaufenden chemischen Reaktion zu bestimmen. An der Oberfläche des bei den polarographischen Untersuchungen verwendeten Quecksilbers spielt, abweichend von unseren vorher genannten Untersuchungen, auch das angewandte elektrische Potential eine Rolle, u. zw. hauptsächlich auf solche Weise, daß die Komponenten der Lösung in der Entwicklung der Doppelschicht auf der Elektrodenoberfläche in unterschiedlichem Maße teilnehmen. Nachdem die katalytische Welle bei stark negativen Potentialen erscheint, kommen positive Ionen in einer großen Menge in der im Wasser liegenden Armatur der elektrischen Doppelschicht vor. Unter solchen Umständen sind die in diesem Bereich gelangenden stickstoffhaltigen organischen Basen einer veränderten Lösungsmittelwirkung ausgesetzt, die zu gleicher Zeit auch zu einer Änderung ihrer Dissoziationskonstante führen kann. Auf Grund dieses Gedankenganges kann man erwarten, daß die polarographisch meßbare Dissoziationskonstante gleichfalls eine Veränderung erleiden wird.

Um die vorangehenden Erwägungen zu beweisen, führten wir Versuche einerseits mit Nikotinsäureamid (welches wir als wichtig hielten, da KNOBLOCH seine erwähnte Annahmen durch Untersuchungen mit dieser Verbindung unterstützte), andererseits mit Methylenblau durch, dessen starkes Adsorptionsvermögen allgemein bekannt ist.

Beschreibung der Versuche

Unsere Versuche wurden mit einem Polarographen System Heyrovsky Typ V 301 durchgeführt. Die polarographische Zelle enthielt während der Messungen im allgemeinen eine Quecksilber-Gegenelektrode von großer Oberfläche, es wurden jedoch Untersuchungen auch mit einer Kalomel-Gegenelektrode durchgeführt.

Bei unseren Untersuchungen arbeiteten wir derart, daß zuerst die Abhängigkeit der katalytischen Stufe vom pH-Wert bei einer gegebenen Konzentration der katalysierenden Substanz ermittelt wurde. Sodann wurden in der Lösung gleichen pH-Wertes und gleicher Pufferkapazität (im Falle des Methylenblaus veränderten wir die Pufferkapazität) solche Salze in verschiedener Konzentration gelöst, die den pH-Wert nicht veränderten. Unter diesen Umständen wurde die Abhängigkeit der katalytischen Welle vom pH-Wert nochmals bestimmt. Die angewandten Konzentrationswerte sind in der Tabelle zusammengefaßt. Die pK-Werte wurden nach der von KNOBLOCH vorgeschlagenen Methode bestimmt. Sowohl bei Nikotinsäureamid wie auch bei Methylenblau dienten gleicherweise Kaliumbromid und Tetraäthylammoniumbromid als indifferente Elektrolyte.

Tabelle

Name des Katalysators m/l	Konzentration	Konzentration des Britton-Robinsonschen Puffers m/l	Name des der Lösung zugefügten Salzes m/l	Konzentration	pK-Wert
Methylenblau	10^{-6}	0,04	—	—	6,17
Methylenblau	10^{-6}	0,01	Tetraäthyl-ammoniumbromid	10^{-1}	6,18
Methylenblau	10^{-5}	0,04	—	—	5,85
Methylenblau	10^{-5}	0,01	Tetraäthyl-ammoniumbromid	10^{-1}	6,31
Methylenblau	10^{-5}	0,01	Kaliumbromid	10^{-1}	5,86
Methylenblau	10^{-4}	0,04	—	—	5,91
Methylenblau	10^{-4}	0,01	Tetraäthyl-ammoniumbromid	10^{-1}	6,94
Methylenblau	10^{-4}	0,01	Kaliumbromid	10^{-1}	5,91
Nikotinsäureamid	$5 \cdot 10^{-5}$	0,01	—	—	4,58
Nikotinsäureamid	$5 \cdot 10^{-5}$	0,01	Tetraäthyl-ammoniumbromid	10^{-1}	4,34
Nikotinsäureamid	$5 \cdot 10^{-5}$	0,01	Kaliumbromid	10^{-1}	4,40

Übersicht der Ergebnisse

Wie aus den in der Tabelle dargestellten Untersuchungsergebnissen hervorgeht, verändern sich die Dissoziationskonstanten mit den der Lösung zugefügten und so auf der Oberfläche bzw. auch in ihrer Umgebung variierten Ionenkonzentrationen.

Unserer Untersuchungen gemäß kann daher die Dissoziationskonstante von stickstoffhaltigen organischen Verbindungen durch Polarographie in jenem Sinne nicht bestimmt werden, wie man es nach der Mitteilung von KNOBLOCH erwartete. Wir sind jedoch der Meinung, daß jene Feststellung von KNOBLOCH richtig sei, nach welcher man im Falle der erwähnten Verbindungen die Disso-

ziationskonstante durch die katalytische Wasserstoffwelle bestimmen kann. Die auf diese Weise ermittelte Dissoziationskonstante ist aber der in einer homogenen Phase meßbaren Konstante nicht gleich, ihr Wert wird durch die in der Umgebung der Elektrodenoberfläche herrschenden Verhältnisse beeinflußt.

LITERATUR

1. R. Brdička: Chem. Listy **25**, 115 (1941).
2. E. Knobloch: Collect. czechoslov. chem. Commun. **12**, 407 (1947).
3. E. Pungor, E. Schulek: Z. analyt. Chem. **150**, 166 (1956).

Dr. Ernő Pungor
Frau E. Rokosinyi-Hollós } Budapest VIII. Múzeum körút 4/b.

INVESTIGATIONS ON CATALYSTS, XXXIII.*

INVESTIGATIONS ON RANEY NICKEL CATALYSTS, VIII.

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF COBALT SALTS ON THE ACTIVITY AND EFFECTIVENESS OF RANEY NICKEL

Z. CSŰRÖS, J. PETRÓ and J. HEISZMANN

(Institute of Organic Chemical Technology, Technical University, Budapest)

Received May 28, 1959

Introduction

Only a few investigations are known in literature regarding the changes in the hydrogenation activity of Raney nickel in the presence of alien salts. The effect of nickel, copper and manganese salts was discussed by us in an earlier communication [1]. As, however, favourable alterations were observed on alloying Raney nickel with cobalt [2] and introducing this alloy into a combined catalyst, it seemed practical also to elucidate the effect of various cobalt salts (various anions, complexes) during the function of the concentration of these salts.

Earlier investigations

No communication was found in literature as regards the action of cobalt salts. Other data of literature were already listed in an earlier communication [1].

Experimental technique

Same as the previously described [4, 2]. The present experiments were conducted in an apparatus equipped with a magnetic stirrer, at ordinary pressure and at room temperature. Throughout 1 ml of Raney nickel served as catalyst, the total volume always being complemented to 14 ml.

The model compounds contained aliphatic double bond (eugenol), ketone group (acetone, acetophenone, benzophenone), aldehyde group (acetaldehyde), nitrile group (benzyl cyanide) and nitro group (nitrobenzene), respectively. Of these compounds, as much as required was weighed for a calculated hydrogen uptake of 0,01 mole (244,5 ml), *i. e.* 0,005 mole in the case of benzyl cyanide, 0,0033 mole in the case of nitrobenzene and 0,01 mole of all other compounds. The amount of added salts is given as moles referring to the substrate. The salts were applied as solutions in 1 ml of water.

* Z. CSŰRÖS, J. PETRÓ : Investigations on Catalysts, XXXII. Acta Chim. Hung. **20,** 129 (1959).

Own experiments

1. Preparation of catalyst and added salts

The method of preparing the catalyst was already described in an earlier communication [6]. The complexes hexamine cobalt(II) chloride $[Co(NH_3)_6] \cdot Cl_2$, hexamine cobalt(III) chloride $[Co(NH_3)_6] \cdot Cl_3$, potassium hexacyanocobaltate(III) $K_3[Co(CN)_6]$ and sodium hexanitritocobaltate(III) $Na_3[Co(NO_2)_6]$ were prepared according to BRAUER [7].

2. Investigation of salt effects on model substances

The following cobalt salts were applied as additions: $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $CoSO_4 \cdot 6\,H_2O$, $[Co(NH_3)_6] \cdot Cl_2$, $[Co(NH_3)_6] \cdot Cl_3$, $K_3[Co(CN)_6]$ and $Na_3[Co(NO_2)_6 \cdot]$

The rate of hydrogenation of *acetone* was not raised by the addition of various cobalt salts. Even concentrations as low as 0,01, 0,001 or 0,0001 mole proved to be inhibiting. This action, in general, increased with higher concentrations.

The inhibitor action of various anions decreased in the following order: sulfate > nitrate > chloride > (Fig. 1a).

Of the complex salts of cobalt, hexamine cobalt(II) chloride and hexamine cobalt(III) chloride proved to inhibit in concentrations of 0,01 mole, whilst on applying them in concentrations of 0,001 mole, the activity and also the effectiveness of the catalyst improved. A similar situation exists with sodium hexanitritocobaltate(III) which raised the activity to a 3,3-fold value. An essential difference was found with complexes containing cobalt as a cation and with those where cobalt is present as anion. Namely, the former showed in a concentration of 0,01 mole an inhibitor effect and in lower concentrations raised the uptake of hydrogen. The latter, in turn, were more active in both respects (cf. Fig. 1b).

On hydrogenating *acetophenone*, the effectiveness of the catalyst was improved only to a small extent by the addition of chloride or nitrate. The activity, together with the effectiveness of catalyst, were reduced by concentrations of 0,01 and 0,001 mole of cobalt sulfate (Fig. 2a).

Both the activity and the effectiveness of catalyst were increased by the use of any complex salts investigated, on applying them in a concentration of 0,001 mole. In a concentration of 0,01 mole, however, only the activity was reduced (with the exception of potassium hexacyanocobaltate(III), whilst no significant change was observed in effectiveness (Fig. 2b).

With *benzophenone*, the activity and effectiveness of catalyst increased by applying any of the three cobalt salts in a concentration of 0,0001 mole. In the case of cobalt nitrate, this effect also appeared by using a 0,01 molal

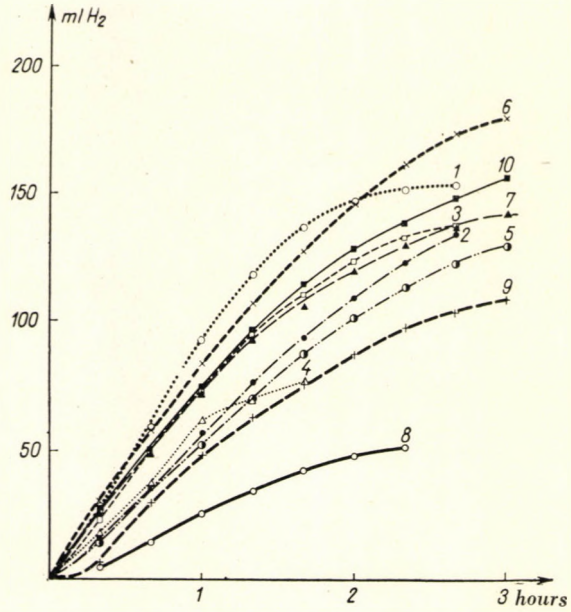


Fig. 1a. Hydrogenation of acetone in the presence of various cobalt salts

1: without any additions, 2: 0,01 mole of cobalt chloride ($CoCl_2 \cdot 6\ H_2O$), 3: 0,001 mole of cobalt chloride, 4: 0,0001 mole of cobalt chloride, 5: 0,01 mole of cobalt nitrate ($Co(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$), 6: 0,001 mole of cobalt nitrate, 7: 0,0001 mole of cobalt nitrate, 8: 0,01 mole of cobalt sulfate ($CoSO_4 \cdot 7\ H_2O$), 9: 0,001 mole of cobalt sulfate, 10: 0,0001 mole of cobalt sulfate

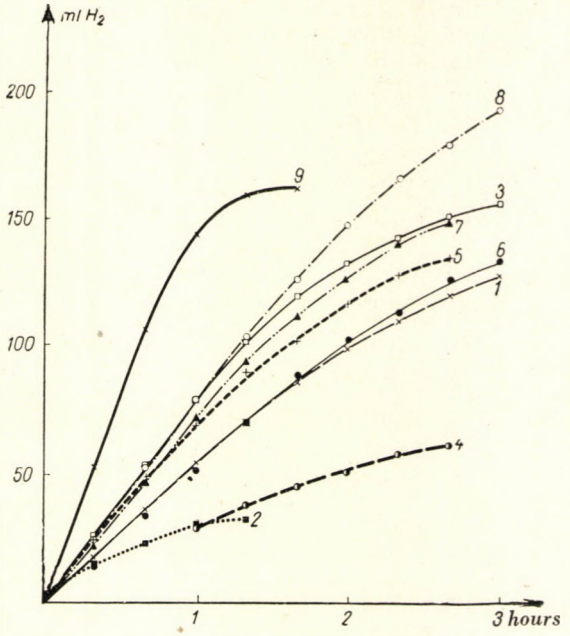


Fig. 1b. Hydrogen uptake of acetone in the presence of various cobalt complexes

1: without any additions, 2: 0,01 mole of $[Co(NH_3)_6] \cdot Cl_2$, 3: 0,001 mole of $[Co(NH_3)_6] \cdot Cl_2$, 4: 0,01 mole of $[Co(NH_3)_6] \cdot Cl_3$, 5: 0,001 mole of $[Co(NH_3)_6] \cdot Cl_3$, 6: 0,01 mole of $K_3[Co(ON)_6$. 7: 0,001 mole of $K_3(Co(CN)_6]$, 8: 0,01 mole of $Na_3[Co(NO_2)_6]$, 9: 0,001 mole of $Na_3[Co(NO_2)_6]$

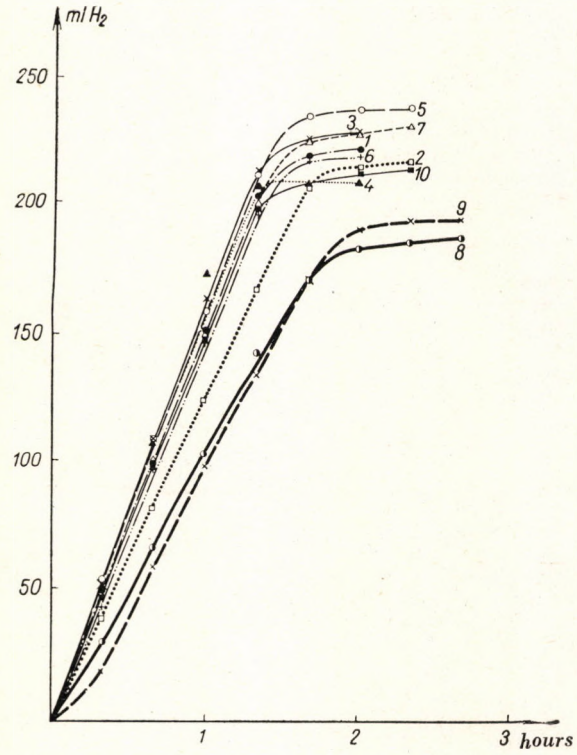


Fig. 2a. Hydrogenation of acetophenone in the presence of various cobalt salts
1: without any addition, 2: 0,01 mole of cobalt chloride, 3: 0,001 mole of cobalt chloride, 4: 0,0001 mole of cobalt chloride, 5: 0,01 mole of cobalt nitrate, 6: 0,001 mole of cobalt nitrate, 7: 0,0001 mole of cobalt nitrate, 8: 0,01 mole of cobalt sulfate, 9: 0,001 mole of cobalt sulfate, 10: 0,0001 mole of cobalt sulfate

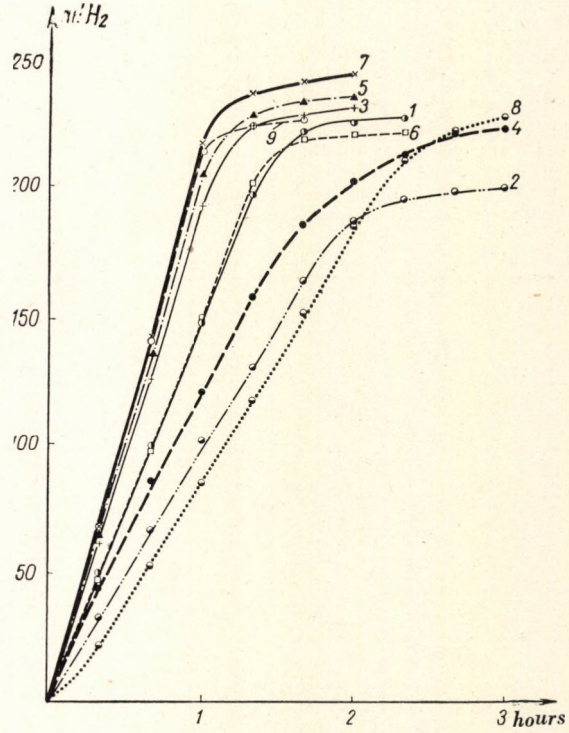


Fig. 2b. Hydrogen uptake of acetone in the presence of various cobalt complexes
1: without any additions, 2: 0,01 mole of $[Co(NH_3)_6] \cdot Cl_2$, 3: 0,001 mole of $[Co(NH_3)_6] \cdot Cl_2$, 4: 0,01 mole of $(Co(NH_3)_6] \cdot Cl_3$, 5: 0,001 mole of $[Co(NH_3)_6] \cdot Cl_3$, 6: 0,01 mole of $K_3[Co(CN)_6]$, 7: 0,001 mole of $K_3[Co(CN)_6]$, 8: 0,001 mole of $Na_3[Co(NO_2)_6]$, 9: 0,001 mole of $Na_2[Co(NO_2)_6]$

concentration. On applying the cobalt salts in concentrations of 0,01 and 0,001 mole, the activity was reduced parallel to an increase in activity with the exception of cobalt sulfate which had a strongly inhibiting effect (Figs. 3a and 3b).

On summarizing the effect of various anions, it appears from Figs. 1 to 3 that the hydrogenation of compounds containing keto-groups is markedly inhibited by the presence of sulfate in concentrations of 0,01 or even 0,001 mole. The activity of catalyst was, in turn, increased by complex salts in a concentration of 0,001 mole, similarly to the case of acetophenone, whilst concentrations of 0,01 mole did not cause essential changes in activity.

According to the experimental results, one of the complex salts applied, namely sodium hexanitrito-cobaltate(III), in a concentration of 0,001 mole, raised the activity of catalyst in the case of compounds containing keto-group to a maximum extent.

In comparing the hydrogenation capabilities of these three ketones it appears that acetone, in contrast to both the other models, does not take up the calculated amount of hydrogen (from the gas phase). Besides, it was observed that the effect of added salts mainly manifests itself with acetone and benzophenone (symmetric ketones), whilst with acetophenone the effects were markedly weaker.

In the case of *benzaldehyde*, in contrast to the former mentioned three models, the activity and effectiveness of catalyst increased by applying any concentration of the examined cobalt salts. It is striking that the maximum effect (Fig. 4a) is disclosed by cobalt sulfate (0,01 mole) although this salt proved to be an inhibitor with the previous models.

Activity together with effectiveness were raised by 0,001 mole concentrations of the complex salts as well. Some reduction of activity was observed in the case of 0,01 mole concentration of hexamine cobalt(III) chloride and sodium hexanitrito-cobaltate(III) although the latter slightly increased effectiveness (Fig. 4b).

In the case of *nitrobenzene*, 0,0001 mole of chloride or sulfate proved to raise activity, whilst effectiveness was mainly increased by chloride. Also 0,001 mole of nitrate raised effectiveness to a smaller extent. Concentration of 0,01 mole was, in this instance, of inhibiting effect also.

Of complex salts, only hexamine cobalt(II) chloride disclosed inhibitor effects in a concentration of 0,01 mole. Hexamine cobalt(III) chloride was able to markedly increasing activity, under simultaneous reduction of effectiveness. Concentrations of 0,001 mole of any of the complex salts tested increased both the activity and the effectiveness (Fig. 5b).

In the case of *benzyl cyanide*, activity and effectiveness were raised by any concentration of the examined salts, particularly by 0,001 and 0,0001 mole of chloride (Fig. 6a).

Acta Chim. Hung. Tomus 22. 1960

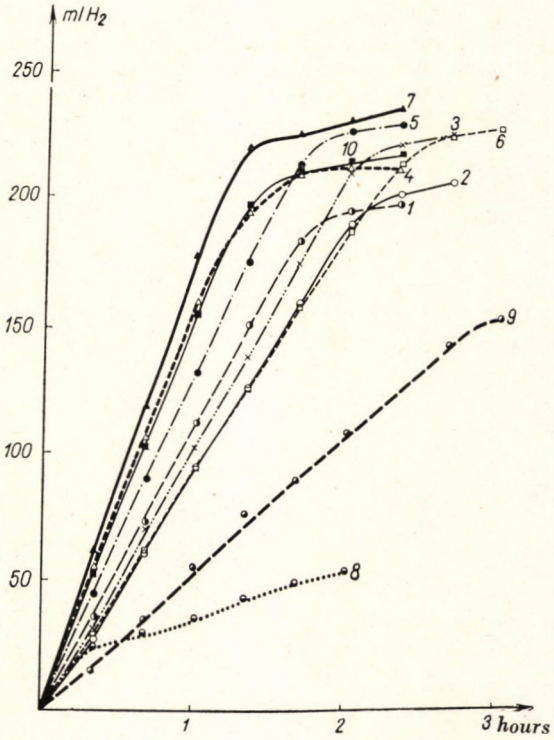


Fig. 3a. Hydrogenation of benzophenone in the presence of various cobalt salts
1: without any additions, 2: 0,01 mole of cobalt chloride, 3: 0,001 mole of cobalt chloride, 4: 0,0001 mole of cobalt chloride, 5: 0,01 mole of cobalt nitrate, 6: 0,001 mole of cobalt nitrate, 7: 0,0001 mole of cobalt nitrate, 18: 0,0 mole of cobalt sulfate, 9: 0,001 mole of cobalt sulfate, 10: 0,0001 mole of cobalt sulfate

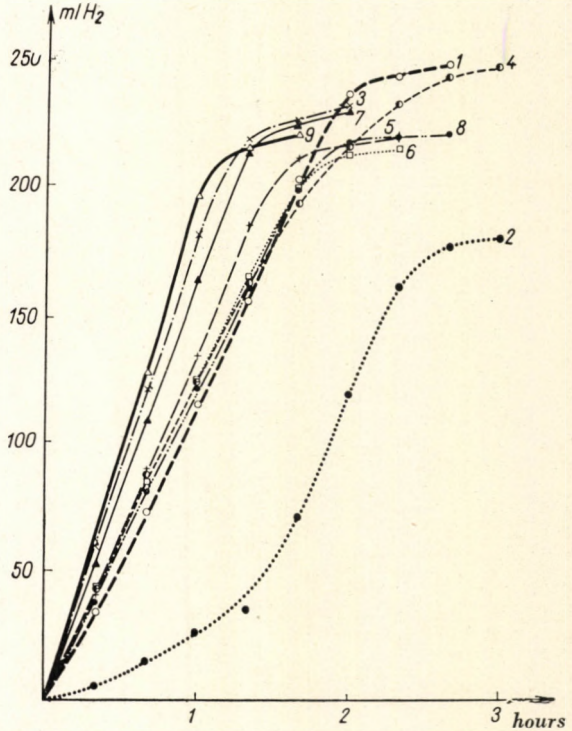


Fig. 3b. Hydrogen uptake of benzophenone in the presence of various cobalt complexes
1: without any additions, 2: 0,01 mole of $[Co(NH_3)_6] \cdot Cl_2$, 3: 0,001 mole of $[Co(NH_3)_6] \cdot Cl_2$, 4: 0,01 mole of $[Co(NH_3)_6] \cdot Cl_3$, 5: 0,001 mole of $[Co(NH_3)_6] \cdot Cl_3$, 6: 0,01 mole of $K_3[Co(CN)_6]$, 7: 0,001 mole of $K_3[Co(CN)_6]$, 8: 0,01 mole of $Na_3[Co(NO_2)_6]$, 9: 0,001 mole of $Na_3[Co(NO_2)_6]$

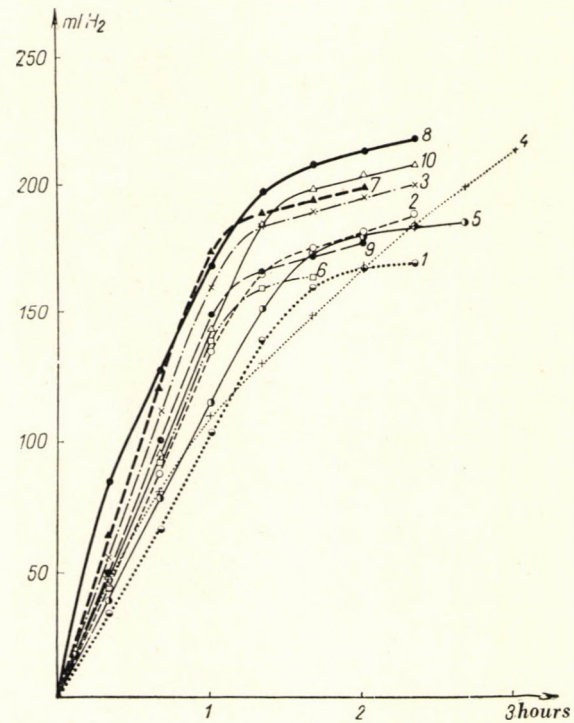


Fig. 4a. Hydrogenation of benzaldehyde in the presence of various cobalt salts

1: without any additions, 2: 0,01 mole of cobalt chloride, 3: 0,001 mole of cobalt chloride, 4: 0,0001 mole of cobalt chloride, 5: 0,01 mole of cobalt nitrate, 6: 0,001 mole of cobalt nitrate, 7: 0,0001 mole of cobalt nitrate, 8: 0,01 mole of cobalt sulfate, 9: 0,001 mole of cobalt sulfate, 10: 0,0001 mole of cobalt sulfate

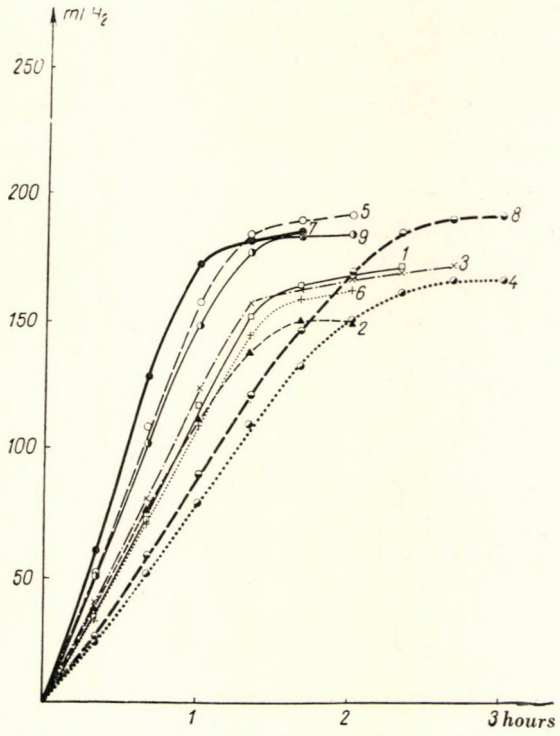


Fig. 4b. Hydrogen uptake of benzaldehyde in the presence of various cobalt complexes

1: without any additions, 2: 0,01 mole of $[Co(NH_3)_6] \cdot Cl_2$, 3: 0,001 mole of $[Co(NH_3)_6] \cdot Cl_2$, 4: 0,01 mole of $[Co(NH_3)_6] \cdot Cl_3$, 5: 0,001 mole of $[Co(NH_3)_6] \cdot Cl_3$, 6: 0,01 mole of $K_3[Co(CN)_6]$, 7: 0,001 mole of $K_3[Co(CN)_6]$, 8: 0,01 mole of $Na_3[Co(NO_2)_6]$, 9: 0,001 mole of $Na_3[Co(NO_2)_6]$

Acta Chim. Hung. Tomus 22. 1960

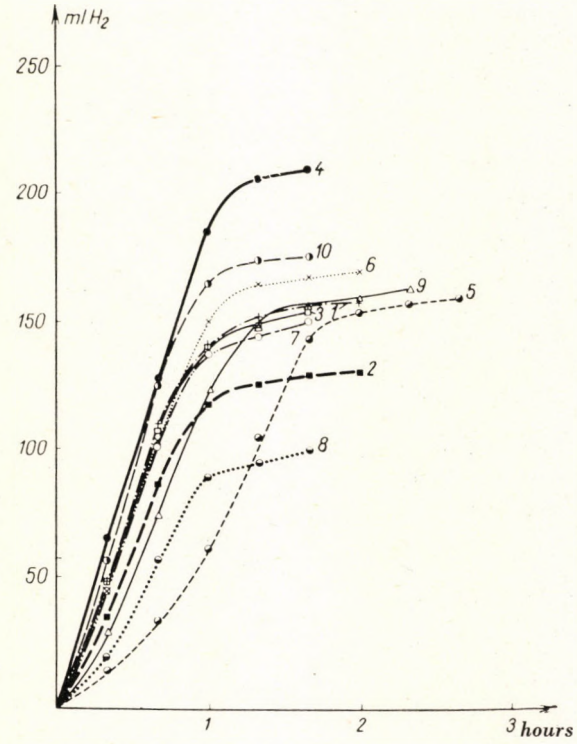


Fig. 5a. Hydrogenation of nitrobenzene in the presence of various cobalt salts

1: without any additions, 2: 0,01 mole of cobalt chloride, 3: 0,001 mole of cobalt chloride, 4: 0,0001 mole of cobalt chloride, 5: 0,01 mole of cobalt nitrate, 6: 0,001 mole of cobalt nitrate, 7: 0,0001 mole of cobalt nitrate, 8: 0,01 mole of cobalt sulfate, 9: 0,001 mole of cobalt sulfate, 10: 0,0001 mole of cobalt sulfate

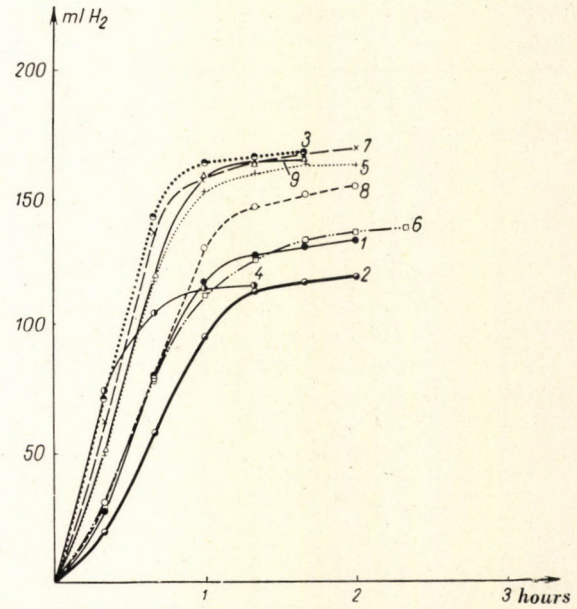


Fig. 5b. Hydrogen uptake of nitrobenzene in the presence of various cobalt complexes

1: without any additions, 2: 0,01 mole of $[Co(NH_3)_6] \cdot Cl_2$, 3: 0,001 mole of $[Co(NH_3)_6] \cdot Cl_2$, 4: 0,01 mole of $[Co(NH_3)_6] \cdot Cl_3$, 5: 0,001 mole of $[Co(NH_3)_6] \cdot Cl_3$, 6: 0,01 mole of $K_3[Co(CN)_6]$, 7: 0,001 mole of $K_3[Co(CN)_6]$, 8: 0,01 mole of $Na_3[Co(NO_2)_6]$, 9: 0,001 mole of $Na_3[Co(NO_2)_6]$

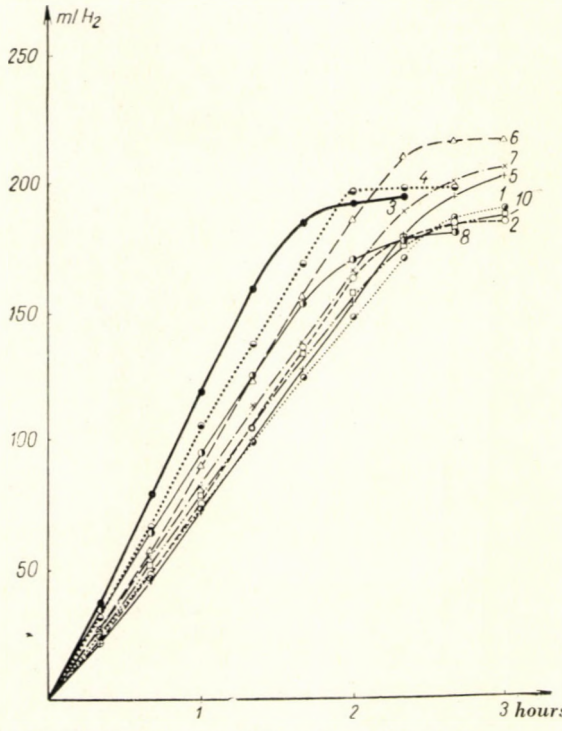


Fig. 6a. Hydrogenation of benzyl cyanide in the presence of various cobalt salts

1: without any additions, 2: 0,01 mole of cobalt chloride, 3: 0,001 mole of cobalt chloride, 4: 0,0001 mole of cobalt chloride, 5: 0,01 mole of cobalt nitrate, 6: 0,001 mole of cobalt nitrate, 7: 0,0001 mole of cobalt nitrate, 8: 0,01 mole of cobalt sulfate, 9: 0,001 mole of cobalt sulfate, 10: 0,0001 mole of cobalt sulfate

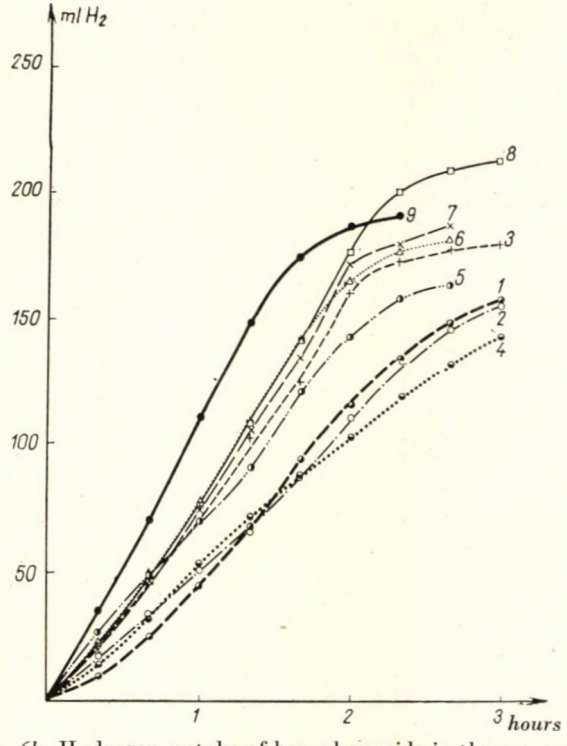


Fig. 6b. Hydrogen uptake of benzyl cyanide in the presence of various cobalt complexes

1: without any additions, 2: 0,01 mole of $[Co(NH_3)_6] \cdot Cl_2$, 3: 0,001 mole of $[Co(NH_3)_6] \cdot Cl_2$, 4: 0,01 mole of $[Co(NH_3)_6] \cdot Cl_3$, 5: 0,001 mole of $[Co(NH_3)_6] \cdot Cl_3$, 6: 0,01 mole of $K_3[Co(CN)_6]$, 7: 0,001 mole of $K_3[Co(CN)_6]$, 8: 0,01 mole of $Na_3[Co(NO_2)_6]$, 9: 0,001 mole of $Na_3[Co(NO_2)_6]$

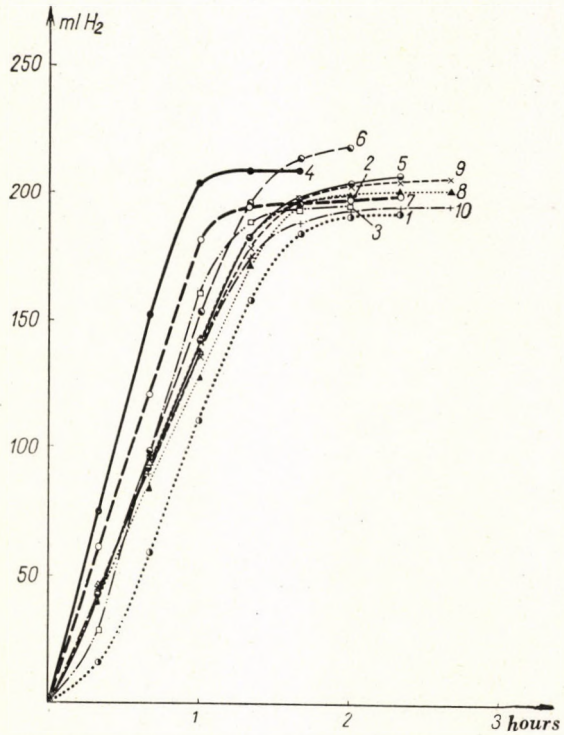


Fig. 7a. Hydrogenation of eugenol in the presence of various cobalt salts
1: without any additions, 2: 0,01 mole of cobalt chloride, 3 : 0,001 mole of cobalt chloride, 4: 0,0001 mole of cobalt chloride, 5: 0,01 mole of cobalt nitrate, 6: 0,001 mole of cobalt nitrate, 7: 0,0001 mole of cobalt nitrate, 8: 0,01 mole of cobalt sulfate, 9: 0,001 mole of cobalt sulfate, 10: 0,0001 mole of cobalt sulfate

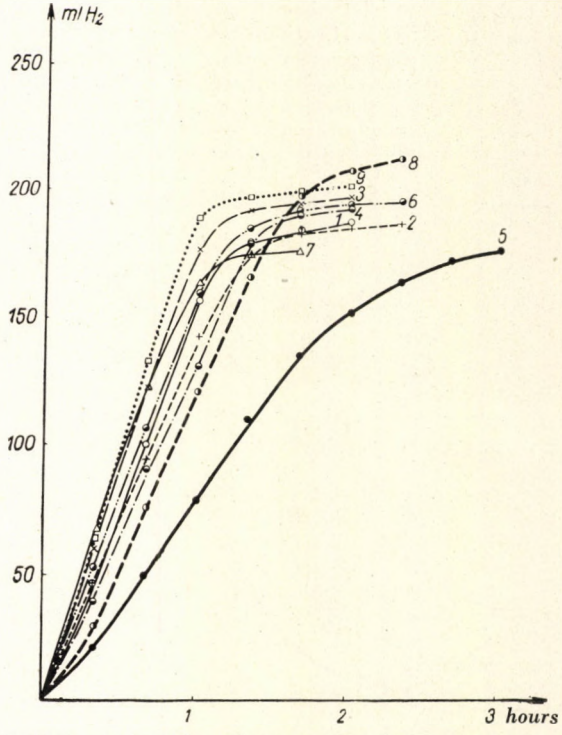


Fig. 7b. Hydrogen uptake of eugenol in the presence of various cobalt complexes
1: without any additions, 2: 0,01 mole of $[Co(NH_3)_6] \cdot Cl_2$, 3: 0,001 mole of $[Co(NH_3)_6] \cdot Cl_2$, 4: 0,01 mole of $[Co(NH_3)_6] \cdot Cl_3$, 5: 0,001 mole of $[Co(NH_3)_6] \cdot Cl_3$, 6: 0,01 mole of $K_3[Co(CN)_6]$, 7: 0,001 mole of $K_3[Co(CN)_6]$, 8: 0,01 mole of $Na_3[Co(NO_2)_6]$, 9: 0,001 mole of $Na_3[Co(NO_2)_6]$

On the whole, a similar situation exists with complex salts too. As in the case of the previous model compounds, sodium hexanitritocobaltate(III) showed the best effects (Fig. 6b).

In the case of *eugenol*, the results were similar to those with benzyl cyanide, in that activity and effectiveness could be increased throughout (Fig. 7a).

Of complex salts, 0,001 mole of sodium hexanitritocobaltate(III) also disclosed here the most favourable effects. The situation is the same with hexamine cobalt(III) chloride as well (Fig. 7b).

Evaluation of the experimental results

The object of our work was to establish the effect of cobalt salts on the hydrogenation and effectiveness of Raney nickel. Within the limits of this task we also attempted to elucidate the effect of anions.

The present experiments led to the following results.

The effect of added salts mainly depends on their concentration. Amounts of 0,01 mole or in some instances also of 0,001 mole, referred to the substrate, proved to be of inhibitor effect which manifested itself by a decrease of activity (and sometimes of effectiveness as well). In contrast to that, both activity and effectiveness of catalyst were raised to a smaller or greater extent by minute concentrations of added salts.

The effect of salts, although to a smaller extent, depends on the anions as well. In the case of models containing keto group, sulfate proved to be of strongly inhibiting effect, whilst it disclosed the best effects with compounds containing aldehyde, nitro or cyanide groups. In accordance with our earlier investigations, the present experiments confirmed that, in general, nitrate is the best or at least one of the best promoters.

Low concentrations of complex salts were throughout able to increase activity, along with effectiveness. This effect was more favourable when cobalt was present in the anion.

The effect of added salts is also affected by the nature of substrate. Of the three ketone models, the symmetric ones (as acetone, benzophenone) proved to be the more sensitive, whilst the asymmetric ones (acetophenone) less sensitive to added salts. Benzaldehyde may also be classified into this latter group as regards its structure and behaviour. On hydrogenating the bond C—C (eugenol) and the nitrile group (benzyl cyanide), quite in accordance with our earlier investigations, only favourable effects of added salts were observed, inhibitor effects were not disclosed.

On comparing the effect of cobalt salts with that of nickel, copper and manganese salts examined by us earlier [1] no essential differences appear

between their effects, although the best results were attained by cobalt salts, cobalt complexes and manganese salts.

It is striking that all of the examined salts (cf. also [1]) had favourable effects in the hydrogenation of benzyl cyanide and almost none of them in that of acetone.

Continuation of the experiments is planned in order to elucidate the mechanism of salt effects.

SUMMARY

In the course of the present experiments, various model compounds (acetone, acetophenone, benzophenone, benzaldehyde, nitrobenzene, benzyl cyanide, eugenol) were hydrogenated and the effectof added cobalt salts on the activity and effectiveness of Raney nickel was investigated.

It was found that the examined salts act on certain concentrations as inhibitors whilst they are able to increase the effectiveness and activity of catalysts in given (generally very minute) limits of concentration. As regards effects, essential differences exist between anions. Of the salts thus far examined, salts of cobalt and manganese, further nitrate anion, respectively, proved to disclose the best effects.

LITERATURE

1. Z. CSŰRÖS, J. PETRÓ: Acta Chim. Hung. **20,** 129 (1959).
2. Z. CSŰRÖS, J. PETRÓ, J. HEISZMANN: Acta Chim. Hung. **17,** 309 (1958).
3. Z. CSŰRÖS, J. PETRÓ: Acta Chim. Hung. **19,** 229 (1959).
4. Z. CSŰRÖS, Á. FARAGÓ LENGYELNÉ: Hung. Acta Chim. **1,** (1) 45 (1949).
5. Z. CSŰRÖS, J. PETRÓ, J. VÖRÖS: Periodica Polytechnica (Ch) **1**, 155 (1957).
6. G. BRAUER: Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, I—III. (Enke, Stuttgart) 1951.

UNTERSUCHUNGEN MIT KATALYSATOREN, XXXIII.

Untersuchungen mit Raney-Nickel Katalysatoren, VIII.

Untersuchung der Wirkung von Kobaltsalzen auf die Aktivität und Wirksamkeit des Raney-Nickels

Z. CSŰRÖS, J. PETRÓ und J. HEISZMANN

(Institut für Organisch-Chemische Technologie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 28. Mai 1959

Zusammenfassung

Im Laufe der Versuche wurden verschiedene Modellverbindungen (Aceton, Acetophenon, Benzophenon, Benzaldehyd, Nitrobenzol, Benzylcyanid, Eugenol) hydriert, und die Einwirkung der Zugabe verschiedener Kobaltsalze auf die Aktivität und Wirksamkeit des Raney-Nickels untersucht.

Es wurde festgestellt, daß die erwähnten Salze über einer gewissen Konzentration eine Inhibitorwirkung aufweisen, obwohl sie fähig sind, bei gegebenen — im allgemeinen sehr niedrigen — Konzentrationen die Aktivität und Wirksamkeit der Katalysatoren auch zu erhöhen. Betreffend der Wirkung ergaben sich wesentliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Anionen. Von den bisher untersuchten Salzen wurden die günstigsten Wirkungen bei Kobalt- und Mangansalzen bzw. bei Nitratanionen beobachtet.

КАТАЛИЗАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ, XXXIII

Исследования с катализаторами никеля Ренея, VIII
Изучение влияния кобальтовых солей на активность и эффективность никеля Ренея

З. ЧЮРОШ, Й. ПЕТРО и Й. ХЕЙСМАНН

(Институт органо-химической технологии Технического Университета, г. Будапешт)

Поступило 28 мая 1959 г.

Р е з ю м е

Авторы в процессе исследований проводили гидрогенизацию различных соединений-моделей (ацетон, ацетофенон, бензофенон, бензальдегид, нитробензол, бензилцианид, эвгенол) и изучали влияние прибавок никелевой соли на активность и эффективность катализатора никеля Ренея.

Установили, что соли выше известной концентрации оказывают тормозящее действие, но при определенных — вообще очень небольших — концентрациях способны повышать эффективность и активность катализаторов. Между анионами наблюдается существенная разница в отношении эффекта. Самое благоприятное действие из изучаемых до сих пор соединений оказывают соли кобальта и марганца, собственно анион нитрата.

Prof. Dr. Zoltán Csűrös
József Petró
József Heiszmann

Budapest, XI. Műegyetem.

INVESTIGATIONS ON CATALYSTS, XXXIV.*

INVESTIGATIONS ON RANEY NICKEL CATALYSTS, IX.

INVESTIGATION OF THE BEHAVIOUR OF VARIOUS SUBSTRATES WITH THE BOUND HYDROGEN OF RANEY NICKEL

Z. CSŰRÖS and J. PETRÓ

(Institute of Organic Chemical Technology, Technical University, Budapest)

Received May 28, 1959

Introduction

It is known that different compounds with relatively great amounts of hydrogen bound by Raney nickel behave in different ways. Rather obscure or contradictory data can be found in literature as regards this problem. Therefore, we set the aim to elucidate the question by investigations in detail.

Earlier investigations

On subjecting the problem to a thorough investigation, first the quantity and the form of bond of hydrogen bound by Raney nickel were to be elucidated. A great amount of literature data are available on this subject. Examinations can be carried out by physical or chemical methods. Of the numerous data of literature, only a few are mentioned here as being closely connected with our work.

Thus *e. g.* SMITH and CHADWELL [1] removed hydrogen from Raney nickel by heating it in a vacuum and found that the sample of Raney nickel examined by them contains 92 to 157 ml of hydrogen per gram. The activity of catalyst, as measured by the hydrogenation of benzene at 80°, proved to be in proportion to its hydrogen content. On removing hydrogen, first, also the surface of catalyst proportionally decreased, then, after removing 70 % of hydrogen, the decrease was rapid. Desorption of hydrogen was found to be very quick. Recombination of hydrogen atoms is combined with a vigorous heat development which may lead to explosions in closed systems (*e. g.* in an autoclave).

The different behaviour of various substrates with hydrogen bound by Raney nickel was first pointed out explicitly by FREUNDLIN and ZIMINOVA [2]. Their results may also be extended to the evaluation of the hydrogen

* Z. CSŰRÖS, J. PETRÓ: Investigations on Catalysts, XXXIII. Acta Chim. Hung. 22, 73 (1960).

content of Raney nickel and of the strength of hydrogen bond. The hydrogen content was examined by chemical methods. The investigation was based on the principle that, on shaking various reducible organic compounds with Raney nickel in an inert gas atmosphere, Raney nickel partially or completely loses its hydrogen content. It was possible to find compounds (as nitrobenzene) which are capable of removing the total amount of hydrogen bound by the catalyst in an appropriate reaction period. The completeness of hydrogen removal was accepted by these authors, on finding that the amount of hydrogen removed did not increase further by any changes in the conditions of reaction (concentration of substrate, increase of temperature or duration of reaction). Raney nickel lost its pyrophoric property and proved to be inefficient in subsequent experiments.

Sharp quantitative differences were observed, by the mentioned authors, in the forms of hydrogen bond on the catalyst. In their opinion, the major part of hydrogen (about 175 ml per 2,3 g of Raney nickel) are present in an adsorbed state. The activity of catalyst depends on this portion. On partially removing this portion, the activity of the catalyst and its capability of taking up further amounts of hydrogen from the gas phase decrease, and on completely removing hydrogen, both properties together with the pyrophoric nature) disappear. The smaller part of hydrogen (about 50 ml per 2,3 g Raney nickel) present in an adsorbed state do not affect the activity of catalyst and its capability of taking up hydrogen from the gas phase. The catalyst is capable of delivering this latter portion of hydrogen in a reversible way without any decrease of its activity, and to replace it, by taking up fresh amounts of hydrogen from the gas phase. It was observed that some of the substrates cannot take up any absorbed hydrogen during hydrogenation, even when the gas phase contains nitrogen and the concentration of substrate exceeds the hydrogen content of the catalyst. On hydrogenating substrates of this nature, the activity of catalyst does not show any decrease during the process (substrates of type "A" *e.g.* styrene). Another group of substrates (*e.g.* nitrobenzene) also vigorously react with absorbed hydrogen. During this reaction the activity of catalyst, depending on the ratio of substrate to catalyst, decreases or completely disappears (substrates of type "C"). There are, however, also compounds which are capable of consuming only a portion of absorbed hydrogen (substrates of type "B").

Similar experiments were carried out by SOKOLSKY and BEZVERKOVA [3] who completed their investigation by measuring the potential of catalysts. It appeared that first of all the major portion of adsorbed hydrogen leaves the surface of catalyst and the dissolved hydrogen follows after. In contrast to FREUNDLIN and ZIMINOVA, SOKOLSKY and BEZVERKOVA claim that the amount of adsorbed hydrogen much exceeds that of absorbed hydrogen, the excess amounting to from 200 to 500 %, depending on the nature of the quantity of

solvent (the ratio ranged 5 : 1 in 0,1 *N* sodium hydroxide, 3,1 in water and 2,1 in ethanol).

The measurements of conductance and magnetochemistry, respectively, carried out by BAKER, JENKINS and RIDEAL [4] further by SELWOOD [5] with nickel films and catalysts showed that although at room temperature both strongly and weakly bound types of hydrogen exist, both types can be considered as chemisorbed hydrogen.

The *d* shell of nickel is probably gradually saturated with the electrons of hydrogen and the adsorption of hydrogen becomes weaker later, corresponding to its saturation degree.

Own experiments

Two types of Raney nickel catalysts prepared at various temperatures (50 and 105° C) [6] were investigated with different substrates. The schematic course of examinations was as follows. The catalyst brought by pre-hydrogenation to a standard condition was shaken in a nitrogen atmosphere with the various substrates, maintaining, in general, the same ratio of catalyst to substrate. Samples were taken at given intervals and the degree of saturation was determined in a micro-hydrogenation apparatus. After shaking for a given period (about 3 hours), the substrate was removed from the catalyst by repeated decantation and the subsequent hydrogen uptake of catalyst was measured. Our model substances included those with various functional groups : acetophenone, benzophenone, benzaldehyde, benzyl cyanide, eugenol and nitrobenzene. The experiments were carried out in a medium of anhydrous ethanol and toluene. The reaction flask of the micro-hydrogenation apparatus was modified somewhat in that — in contrast to the original flask described in literature [7] — the flask was equipped with a side tube and tap through which the substrate could be added to the catalyst.

The investigations were conducted according to the following procedure. With the use of an accurately calibrated weighing pipette, 1 ml of Raney nickel was transferred into the flask, the pipette washed with 5 ml solvent and the catalyst pre-hydrogenated to standard condition (generally for 15 minutes; hydrogen uptake ranged from 1,0 to 1,5 ml). A certain amount of substrate (preferably of a hydrogen uptake of 0,01 mole) was then added to the pre-treated catalyst and the volume of solution complemented with the solvent to 10 ml. Then the solution was shaken in a nitrogen atmosphere using a machine (90 shakes per minute). Shaking was periodically suspended, the catalyst allowed to sediment and samples of this sediment were hydrogenated in a micro-hydrogenation apparatus with carbon black containing 10 % of palladium.

Investigations on model compounds

First of all we desired to elucidate how the initial concentration of substrate affects the rate of hydrogen loss of catalyst, and, respectively, which ratios are shown by the quantities of hydrogen taken up from the catalyst

and by the quantities of hydrogen partially taken up from the gas phase during subsequent hydrogenation when the amount of hydrogen removed from the catalyst is systematically increased. These investigations were carried out on eugenol (Fig. 1). It was found that on raising the initial concentration, also the quantity of hydrogen taken up and the rate of uptake increased and attained peak values at a concentration of 1 mole/l (Fig. 2a). The higher

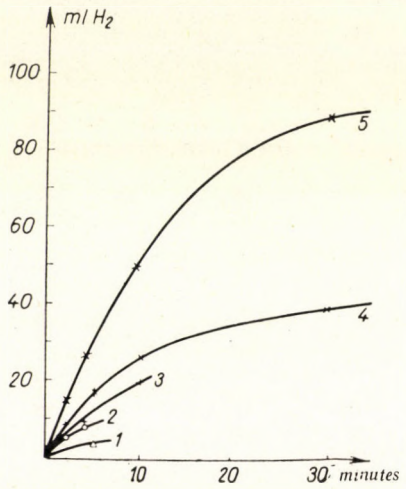


Fig. 1. Hydrogen uptake of various amounts of eugenol from Raney nickel catalyst prepared by extraction at 50°

1: $2{,}26 \cdot 10^{-2}$ mole/l of eugenol, 2: $4{,}52 \cdot 10^{-2}$ mole/l of eugenol, 3: $9{,}04 \cdot 10^{-2}$ mole/l of eugenol, 4: $15{,}05 \cdot 10^{-2}$ mole/l of eugenol, 5: 1,0 mole/l of eugenol

the amount of hydrogen taken up from the catalyst was, the less the complementary uptake from the gas phase and the slower the hydrogen uptake from the gas phase during post-treatment was (Figs. 2b, 2c and Table I).

In our further experiments as much substrate was weighed as required per 1 ml of catalyst to attain a theoretical hydrogen uptake of 0,01 mole (244 ml). The data of experiments carried out with a catalyst prepared at 50° in a medium of anhydrous ethanol are shown in Figs. 3 and 4. It is striking that nitrobenzene discloses great affinity to the hydrogen of the catalyst (Fig. 4). This value is more than double of the mean of the hydrogen quantities taken up by other substrates examined. Thus, nitrobenzene is capable of practically completely removing the gas from the catalyst during an appropriately long reaction time.

According to the above presumption, the examined 1 ml (about 1,6 g) of catalyst prepared at 50° contained 256 ml of hydrogen. The other models consumed less hydrogen : eugenol disclosing a consumption of 118 ml, aceto-

Table I

Hydrogen uptake of eugenol of various initial concentrations from 1 ml of Raney nickel

Number	Concentration		Quantity of H_2 taken up from the catalyst			Quantity of H_2 taken up during post-hydrogenation		
	absolute	relative	during minutes	ml	rate	during minutes	ml	rate
1.	$2{,}26 \cdot 10^{-2}$	1	5	3,65	0,73			
2.	$4{,}52 \cdot 10^{-2}$	2	2	5,3	1,70			
			4	7,7		2	5	2,5
3.	$9{,}04 \cdot 10^{-2}$	4	2	8,8	2,46			
			4	9,4				
			10	19,1		3	2,5	0,83
						18	7,5	
4.	$15{,}05 \cdot 10^{-2}$	6,65	5	16,4	3,30			
			10	25,6				
			30	38,2				
5.	1,0	44,1	10	50	6,1			
			30	88				
			180	120		6	2,5	0,41
						18	7,1	
						90	30	
							135	

phenone 100 ml, benzaldehyde 80 ml, benzyl cyanide 75 ml and benzophenone 45 ml (Fig. 5).

The content of reversibly removable hydrogen of the catalyst represents another problem of importance. FREUNDLIN and ZIMINOVA [2] found this value ranging 50 ml/2,3 g of catalyst. According to their opinion, substances of type "A" are capable of taking up this amount from the catalyst and the catalyst is capable of replacing it from the gas phase. The results of our investigations of this type are presented in Figs. 3 and 4. Quantities of hydrogen taken up during post-treatment of catalyst are shown by broken lines. It can be seen that neither of the compounds attains the characteristics of type "A", although they are best approximated by benzophenone. Namely, this latter took up 45 ml of hydrogen. However, the catalyst took up only half of this amount during post-hydrogenation. With other model compounds, ratios of quantities of hydrogen taken up from the catalyst and during post-hydrogenation are less favourable. Namely, the greater the difference between two

curves, the stronger the compounds shift into the region of type "C". This effect is very striking in the case of nitrobenzene. The quantity of hydrogen taken up from the catalyst ranged from 45 to 256 ml, whilst during post-hydrogenation of various substrates 10 to 60 ml of hydrogen was taken up. In general, hydrogen uptake from the catalyst was quicker than the hydrogen uptake during post-treatment.

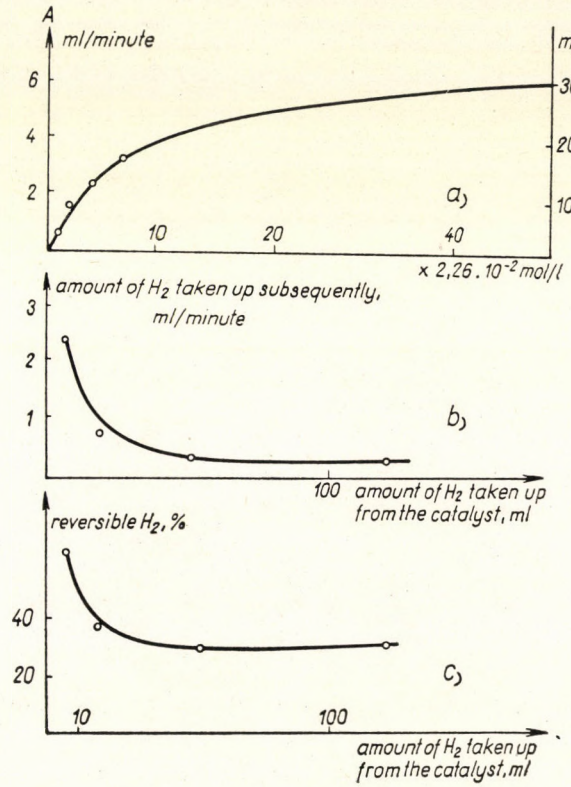


Fig. 2

a) Rate of hydrogen uptake of eugenol from catalyst prepared by extraction at 50°, plotted against concentrations of substrate, *b*) rate of post-hydrogenation of eugenol with catalyst prepared by extraction at 50°, plotted against amounts of hydrogen taken up, *c*) quantities of reversibly removable hydrogen plotted against the amounts of hydrogen taken up

The same series of measurements were also carried out in a toluene medium with catalyst prepared at 105°. The results are disclosed by Figs. 6, 7 and 8. These series of measurements were necessary mainly to compare our values with the data of literature [2]. Besides, it is possible in this way to examine how the temperature of extraction affects the content of bound hydrogen of the catalyst. On comparing the values obtained in the case of catalyst prepared at 105° with those of catalyst prepared at 50° we found that almost

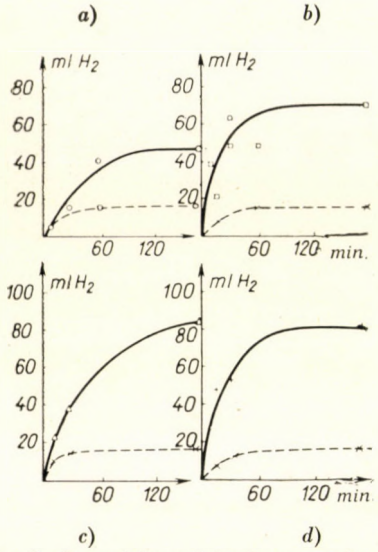


Fig. 3. Quantities of hydrogen taken up from Raney nickel catalyst prepared by extraction at 50°: by various substrates (continuous line) and on post-hydrogenation of catalyst (broken line)

a) benzophenone; *b*) benzyl cyanide; *c*) benzaldehyde; *d*) acetophenone

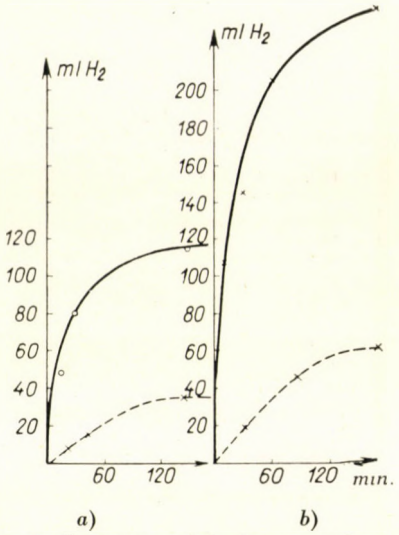


Fig. 4. Quantities of hydrogen taken up from Raney nickel catalyst prepared by extraction at 50°: by various substrates (continuous line) and on post-hydrogenation of catalyst (broken line)

a) eugenol; *b*) nitrobenzene

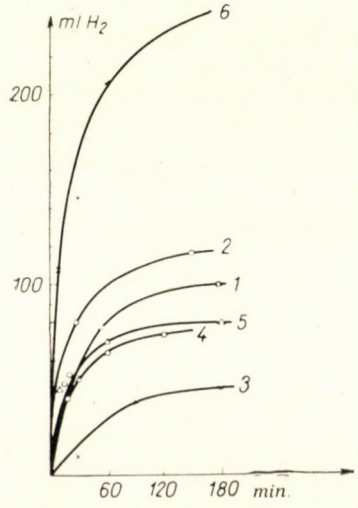


Fig. 5. Quantities of hydrogen taken up by various substrates from Raney nickel catalyst prepared by extraction at 50°

6: nitrobenzene; *2*: eugenol; *1*: acetophenone; *5*: benzaldehyde; *4*: benzyl cyanide; *3*: benzophenone

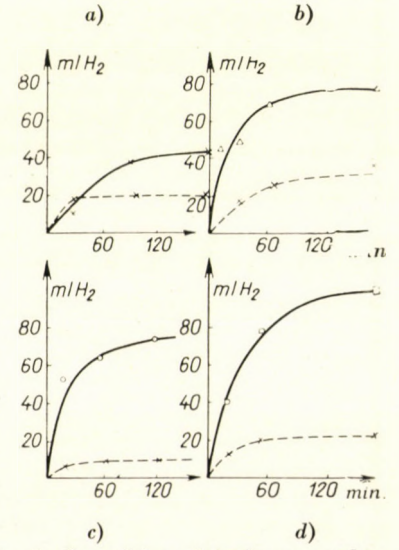
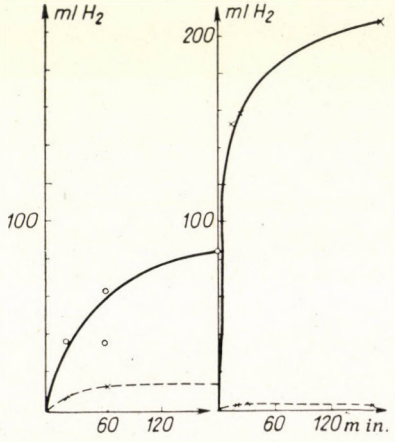


Fig. 6. Quantities of hydrogen taken up from Raney nickel catalyst prepared by extraction at 105°: by various substrates (continuous line) and on post-hydrogenation of catalyst (broken line)

a) benzophenone; *b*) benzaldehyde; *c*) acetophenone; *d*) eugenol

no differences appear in the rates of hydrogen uptake and in the quantities of hydrogen taken up by various substrates (all substrates taking up about 80 ml of hydrogen) — with the exception of nitrobenzene and benzophenone which best approximate the extreme types ("C" and "A", respectively). Quantities of hydrogen taken up during post-hydrogenation by the catalyst show differences of the order of magnitude of 0,5 to 2,0 ml (excepting nitrobenzene). In the case of nitrobenzene, the nature of type "C" of nitrobenzene distinctly manifests itself in that only 2 ml of hydrogen were taken up during



a) b)

Fig. 7. Quantities of hydrogen taken up from Raney nickel catalyst prepared by extraction at 105°: by various substrates (continuous line) and on post-hydrogenation of catalyst (broken line)
a) benzyl cyanide; *b*) nitrobenzene

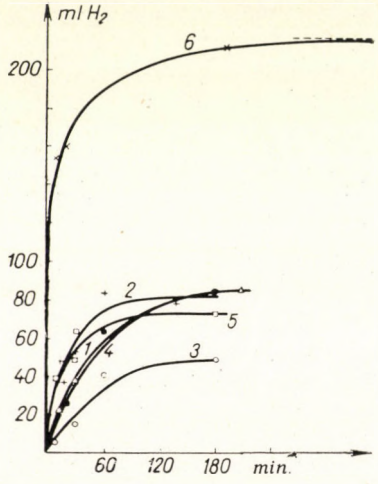


Fig. 8. Quantities of hydrogen taken up by various substrates from Raney nickel catalyst prepared by extraction at 105°
1: acetophenone, *2*: eugenol, *3*: benzophenone, *4*: benzyl cyanide, *5*: benzaldehyde, *6*: nitrobenzene

the 2 hours period of post-hydrogenation and apparently an equilibrium state formed. The total quantity of hydrogen taken up by nitrobenzene during 12 hours of treatment ranged 218 ml, *i.e.* less than that observed with the catalyst prepared at 50° (256 ml).

Evaluation of experimental results

It appears from the data of our investigations that the behaviour of various substrates with bound hydrogen of the catalyst (*i.e.* its affinity to this bound hydrogen) is different. This phenomenon can readily be observed when different substrates are shaken with the catalyst in a nitrogen atmosphere. Namely, the various model compounds are capable of removing different quan-

tities of hydrogen at different rates. The amount of hydrogen removed from the same substrate also depends on the ratio of substrate to catalyst. However, this correlation is not linear, and on raising the concentration of substrate, the rate of hydrogen uptake approximates a limit value (Fig. 2a). Similar correlations are also obtained for the rates of post-hydrogenation of the catalyst (Fig. 2c) and for the quantities of hydrogen taken up during this post-hydrogenation (Fig. 2b).

The quantity of hydrogen taken up during the post-hydrogenation of the catalyst was always less than that taken up by the substrate from the catalyst. On this basis, the substrates used by us can be classified into types "B" and "C", respectively [2]. The behaviour of the various substrates with bound hydrogen of the catalyst is different, fluctuating within certain limits according to the hydrogen content of the catalyst. Of the two types of Raney nickel prepared in different ways, that extracted at 50° (which in our earlier investigations [6] showed the maximum activity) contained more hydrogen (256 ml) than that extracted at 105° (218 ml). The comparison of the curves of hydrogen uptake established with both types of catalysts (Figs. 3, 4 and 6, 7, respectively) shows that — with the exception of benzophenone — hydrogen uptakes were, in general, greater with all substrates in the case of the catalyst prepared at 50°, that containing more hydrogen. In the case of benzophenone, the hydrogen uptake was the same with both types of catalysts. Differences become more striking when the quantities taken up during post-hydrogenation were compared. Namely, on applying catalyst prepared at 105°, practically no differences in hydrogen uptakes of various substrates were perceptible (with the exception of nitrobenzene), and the amount of the uptake was small (generally 18 ml). In contrast to that, on using catalyst prepared at 50°, the value of hydrogen uptake during post-hydrogenations depended, to a great extent, on the nature of substrates (Figs. 3 and 4) and their level was generally higher. This should mean that catalysts which also originally contain higher quantities of hydrogen, are capable of taking up greater amounts of hydrogen during post-hydrogenation. The behaviour of nitrobenzene should be discussed separately. In the case of catalyst prepared at 105°, nitrobenzene behaves just the same as a catalyst of type "C" (Fig. 7) in that it takes up only 2 ml of hydrogen during post-hydrogenation. With catalyst prepared at 50°, in turn, the reversible uptake of hydrogen already ranges 40 ml, indicating that the behaviour of nitrobenzene with this latter catalyst slightly shifts to the domain of compounds of type "B".

In hydrogenations carried out in a hydrogen atmosphere, these conditions alter to a certain extent. The hydrogenation curves of our model compounds, established in a hydrogen atmosphere, in an ethanolic medium with catalyst prepared at 50° are presented in Fig. 9. From a comparison of these curves with those in Fig. 5, the following conclusions can be drawn.

A part of the compounds which proved to be of type "B" in a nitrogen atmosphere (as eugenol or acetophenone) behaved, in a hydrogen atmosphere, like catalysts of type "A" in that the calculated quantities of hydrogen were taken up from the gas phase. Another part (as benzaldehyde, benzyl cyanide, benzophenone) behaved as catalysts of type "B" also in a hydrogen atmosphere. On adding the quantity of hydrogen removed from the catalyst in a

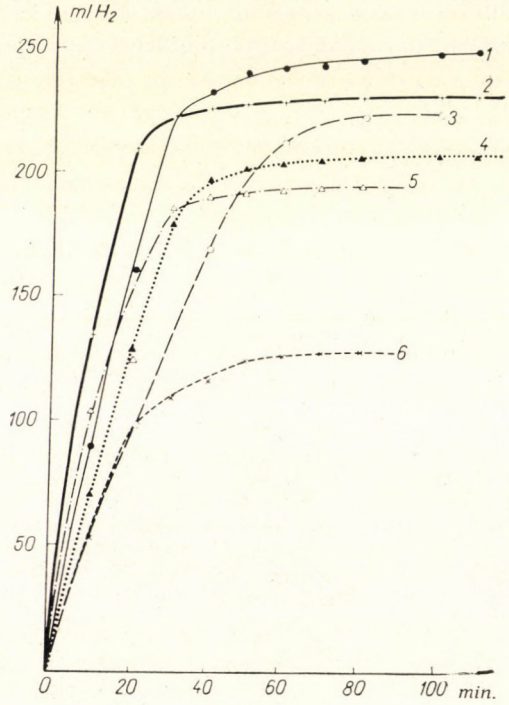


Fig. 9. Hydrogen uptake of model compounds, in hydrogen atmosphere in a medium of anhydrous ethanol, with Raney nickel catalyst prepared by extraction at 50°
1: acetophenone, *2*: eugenol, *3*: benzophenone, *4*: benzyl cyanide, *5*: benzaldehyde, *6*: nitrobenzene

reversible way to the quantity of hydrogen taken up by the latter group of catalyst from the gas phase (Fig. 3), the sum will be generally equal to the calculated amount of hydrogen uptake. This means that the latter group of compounds is capable of taking up from the catalyst the amount of reversibly removable hydrogen in a hydrogen atmosphere also. In other words, while a part of the compounds of type "B" convert in a hydrogen atmosphere without any extern effect into type "A", another part retain their original properties. Nitrobenzene should be separately discussed in this case as well. Namely, this compound takes up, under the conventional conditions of hydrogenation, only half of the calculated amount (Fig. 9). On considering the afore-mentioned,

it is to be expected that nitrobenzene will completely be reduced also in this case, as it can take up the lacking amount of hydrogen directly from the catalyst. Our control tests in this field supported this interpretation.

In certain cases this phenomenon may explain the observation known from laboratory and industrial practice, namely, that certain compounds can only be hydrogenated with Raney nickel at given ratios of substrate to catalyst. It seems probable that compounds of type "C" are concerned in such cases. With these compounds, on using smaller amounts of catalysts, it may occur that all the hydrogen content of the catalyst is removed, thus rendering the catalyst inactive, and the process of hydrogenation comes to an end. As nitrobenzene is a characteristic member of the group of catalysts of type "C", with respect to the extreme case, our above-discussed results may be of an informative nature on choosing the proper ratio of substrate to catalyst.

Finally, we wish to emphasize that our conclusions refer to hydrogenations carried out at room temperature throughout. Investigations at higher temperature and under higher pressure are in progress.

SUMMARY

The behaviour of various substrates with bound hydrogen of catalyst was investigated by the method suggested by FREUNDLIN and ZIMINOVA [2]. The model compounds were classified into types. Changes in the quantity of hydrogen reversibly removable from the catalyst by the substrates and the effect of concentration on the rate of hydrogen uptake of a given substrate were subjected to examination. The behaviour of the model substrates, on comparing them with two catalysts of different hydrogen content, proved that the substrates take up greater amounts of catalysts with such catalysts which contain more hydrogen.

On studying the conditions during hydrogenations carried out in a hydrogen atmosphere, it was found that a part of the compounds belonging to type "B" of catalysts behaves, in a hydrogen atmosphere, as those of type "A" whilst the other part throughout retains the properties of type "B". With Raney nickel catalyst of higher content of hydrogen (extracted at 50° C), also nitrobenzene which behaves otherwise (in a nitrogen atmosphere) as catalyst of type "C" acts in a hydrogen atmosphere as catalyst of type "B".

LITERATURE

1. H. A. SMITH, A. J. CHADWELL: J. Phys. Chem. **59,** 850 (1955).
2. L. H. FREUNDLIN, N. I. ZIMINOVA: Dokl. Akad. Nauk SSSR **74,** 955 (1950).
3. D. V. SOKOLSKY, S. T. BEZVERKOVA: Dokl. Akad. Nauk SSSR **94,** 493 (1954).
4. M. MC. D. BAKER, G. J. JENKINS, E. K. RIDEAL: Trans. Faraday Soc. **51,** 1592 (1955).
5. P. W. SELWOOD: J. Am. Chem. Soc. **78,** 249 (1955).
6. Z. CSŰRÖS, J. PETRÓ, J. VÖRÖS: Periodica Polytechnica (Ch) **1,** 153 (1957).
7. A. N. PRATER: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **12,** 705 (1940).

UNTERSUCHUNGEN MIT KATALYSATOREN, XXXIV.

Untersuchungen mit Raney-nickel Katalysatoren, IX. Über das Verhalten verschiedener Substrate mit dem gebundenen Wasserstoff des Raney-Nickels

Z. CSŰRÖS und J. PETRÓ

(Institut für Organische-Chemische Technologie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 28. Mai 1959

Zusammenfassung

Das Verhalten verschiedener Substrate mit dem gebundenen Wasserstoff des Katalysators wurde mit der Methode von FREUNDLIN und ZIMINOVA [2] untersucht. Die angewandten Modellverbindungen wurden in verschiedene Typen eingereiht. Die Änderungen der Wasserstoffmenge, die durch verschiedene Substrate dem Katalysator reversibel entzogen werden kann, wie auch die Wirkung der Konzentration auf die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme, wurde bei einem gegebenen Substrat studiert. Aus einem Vergleich des Verhaltens der untersuchten Substrate mit zwei Katalysatoren unterschiedlichen Wasserstoffgehaltes ging hervor, daß die Substrate von einem Katalysator mit höherem Wasserstoffgehalt mehr Wasserstoff aufnehmen.

Bei der Untersuchung der Hydrierungsumstände in einer Wasserstoffatmosphäre wurde festgestellt, daß sich ein Teil der Verbindungen des Typs »B« in einer Wasserstoffatmosphäre wie ein Katalysator des Typs »A« benimmt, während der andere Teil immer als Katalysator des Typs »B« wirkt. Mit einem Raney-Nickel Katalysator von höherem Wasserstoffgehalt (extrahiert bei 50° C) verhält sich in einer Wasserstoffatmosphäre auch das Nitrobenzol wie ein Katalysator des Typs »B«, obwohl es übrigens (in einer Stickstoffatmosphäre) als ein Katalysator des Typs »C« wirkt.

КАТАЛИЗАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ, XXXIV.

Исследования с катализаторами никеля Ренея, IX. Поведение различных субстратов с связанным водородом никеля Ренея

З. ЧЮРОШ и И. ПЕТРО

(Институт органо-химической технологии Технического Университета, г. Будапешт)

Поступило 28. мая 1959 г.

Резюме

Методом Фрейндлина и Зиминовой [2] авторы изучали поведение различных субстратов в отношении связанного водорода катализатора. Установили типы применяемых ими соединений-моделей. При помоши различных субстратов изучали изменение количества водорода, обратимо устранимого субстратами из катализатора, а также влияние концентрации данного субстрата на скорость присоединения водорода. Провели сравнение поведения этих субстратов в отношении катализаторов с двумя различными содержаниями водорода и установили, что в случае катализатора с более высоким содержанием водорода субстраты присоединяют больше водорода.

Изучали также гидрогенизацию в водородной среде и установили, что часть соединений типа «В» в водородной среде ведет себя как соединения типа «А», а вторая их часть остается типом «В». В случае катализатора никеля Ренея с большим содержанием водорода (обработанного щелочью при 50° С), в водородной среде нитробензол ведет себя как соединение типа «В», несмотря на то, что в остальных случаях (азотная среда) он является соединением типа «С».

Prof. Dr. Zoltán CSŰRÖS
József PETRÓ
Budapest XI. Műegyetem.

ÜBER DIE BROMCHLORADDITION EINIGER UNGESÄTTIGTER ORGANISCHER VERBINDUNGEN

E. SCHULEK und K. BURGER

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 21. August 1959

Im Laufe früherer Versuche [1] gelang es uns ein einfaches und schnelles Verfahren zur Herstellung von Bromchlorlösungen mit ziemlich konstantem Titer auszuarbeiten. Im Besitze dieses Verfahrens untersuchten wir das chemische Verhalten des Bromchlors und zwar in erster Linie einige seiner Oxydations- [2] und bei einigen aromatischen Verbindungen seiner Substitutionsreaktionen [3]. Wir konnten dabei feststellen, daß das Bromchlor in wäßriger Lösung bei den durch uns untersuchten Substitutionsreaktionen ausschließlich bromierend wirkt.

In Lösungsmitteln mit großer Dielektrizitätskonstante (Wasser, E=81) dissoziiert nämlich das Bromchlor heterolytisch (zu Br^+ und Cl^-) und das gebildete Bromkation reagiert dann (als elektrophiles Agens) mit dem aromatischen Reaktionspartner. Es soll jedoch erwähnt werden, daß neben der dominanten heterolytischen, auch eine geringfügige homolytische Dissoziation in wäßriger Lösung nachgewiesen werden kann [4]. In Anbetracht dessen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Bromierung mit Bromchlor [5, 6] bedeutend höher ist als die der Bromierung mit elementarem Brom, und besonders als die der Chlorierung, übt die erwähnte geringgradige homolytische Dissoziation auf die Zusammensetzung des Reaktionsprodukts keine Wirkung aus. Die Abnahme der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels begünstigt die homolytische Dissoziation des Bromchlors. Durch Versuche in dieser Richtung konnte nachgewiesen werden, daß die durch BENNETT und SHARPE [7] auf die aromatischen Substitutionsreaktionen des Jodchlors ausgearbeitete Theorie — *mutatis mutandis* — auch auf das chemische Verhalten des Bromchlors gültig ist.

In Kenntnis des chemischen Verhaltens der Bromchlorlösungen entwickelten wir die Methoden der analytischen Anwendung des Bromchlors [1, 2, 3, 6, 8].

Ziel unserer weiteren Forschungen war nun die Untersuchung der Bromchloradditıon ungesättigter organischer Verbindungen und der Hydrolyse der entstandenen Bromchlorderivate. Dabei mußte berücksichtigt werden, daß das Bromchlor — wie schon oben erwähnt wurde — nur in Lösungsmitteln

mit großer Dielektrizitätskonstante (in erster Linie in Wasser) eindeutig als Bromchlor ($Br^+ Cl^-$) reagiert. Es mußte daher ein wasserlöslicher Reaktionspartner gewählt werden, dessen Bromchloraddition in wäßriger Lösung in homogener Phase untersucht werden konnte. Für diesen Zweck erwiesen sich die kurzkettigen ungesättigten organischen Alkohole und Säuren als geeignet. Zu den Modellversuchen wurden folgende Verbindungen verwendet: Allylalkohol, Diallylbarbitursäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Citraconsäure. Zu den Versuchen verwendeten wir zweierlei Bromchlorlösungen. Die eine wurde durch Vermischen von äquivalente Mengen Brom bzw. Chlor enthaltenden Brom- bzw. Chlorwasseranteilen mit dem Bromchlorapparat nach SCHULEK [9] hergestellt. Diese Lösung enthält das Bromchlor in stöchiometrischer Zusammensetzung. Die andere Lösung erhielten wir aus Bromat und Bromid [1] in Gegenwart von überschüssiger Salzsäure. In dieser liegt das Bromchlor als Chloridkomplex vor.

In jeder Versuchsserie wurde das Produkt der Bromchloraddition isoliert, analysiert und die Geschwindigkeit der Bromchloraddition im Vergleich mit der Anlagerung von elementarem Brom untersucht. Schließlich untersuchten wir auch, in welcher Reihenfolge die beiden Halogenatome bei der Hydrolyse des durch Addition gebildeten Bromchlorderivats abgespalten werden. Das perspektivische Ziel unserer Untersuchungen ist, diese Reaktionen nach Klärung der Umstände der Bromchloraddition durch ungesättigte organische Verbindungen, für analytische Zwecke nutzbar zu machen.

Die Bromchloraddition des Allylalkohols

Die Bromadditionsreaktion des Allylalkohols ist aus der Literatur bekannt [10, 11]. Bekannt ist auch, daß dabei eines der Bromatome des in der ersten Phase der Reaktion gebildeten Dibromderivats unter Bildung von Bromhydrin autolytisch abgespalten wird. Der Verlauf der Reaktion kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden.

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + Br_2 = \begin{array}{l} CH_2{-}Br \\ | \\ CH{-}Br \\ | \\ CH_2{-}OH \end{array} \xrightarrow{+H_2O} \begin{array}{l} CH_2{-}Br \\ | \\ CH{-}OH \\ | \\ CH_2{-}OH \end{array} \text{ und } \begin{array}{l} CH_2{-}OH \\ | \\ CH{-}Br + HBr \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

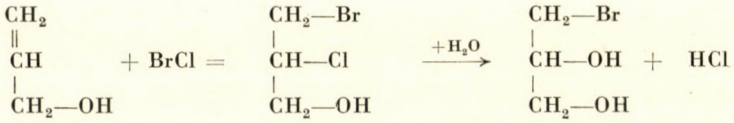
Die Reaktion spielt sich mit großer Geschwindigkeit quantitativ ab. Die Menge des Allylalkohols kann entweder auf Grund des Bromverbrauchs oder aus der Menge der gebildeten Säure ermittelt werden [12].

Literaturangaben bezüglich der Bromchloraddition des Allylalkohols sind — unseres Wissens — nicht bekannt.* Ziel unserer Untersuchungen war

* Erwähnt sei hier der Versuch von FRANCIS [13], der Äthylen mit chloridhaltigem Brom reagieren ließ und dabei feststellen konnte, daß das Reaktionsprodukt neben Dibromäthan auch Chlorbromäthan enthielt.

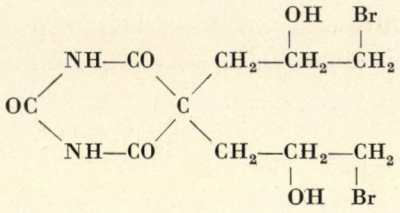
nun festzustellen, ob sich auch die Bromchloraddition nach dem erwähnten Schema abspielt und welches Halogen unter Bildung eines Halogenidions abgespalten wird.

Etwa 10 ml einer 0,1m wäßrigen Allylalkohollösung wurden mit der äquivalenten Menge Bromchlorlösung versetzt. Mit Rücksicht darauf, daß die Isolation des Reaktionsprodukts auf sehr große Schwierigkeiten stößt, sein Halogengehalt jedoch — unseren Versuchen nach — mit Silberionen nicht reagiert, wurde zuerst das in der Reaktion gebildete Halogenidion mit Silbernitrat gefällt und dieser Niederschlag weiter untersucht. Die Zusammensetzung des Silberhalogenidniederschlages untersuchten wir mit der indirekten analytischen Methode. In gleichen Anteilen der nach Beendigung der Bromchloraddition erhaltenen Stammlösung wurde dann der Gehalt an gebildeten Halogenidionen gravimetrisch und nach der Volhardtschen Methode bestimmt. Aus den Ergebnissen der beiden Bestimmungen läßt sich das Bromid-Chlorid-Verhältnis im Niederschlag errechnen. Unseren Untersuchungen nach besteht der erhaltene Niederschlag quantitativ aus Silberchlorid. *Die Endprodukte der Bromchloraddition sind also das Bromderivat und Chloridionen.* Die Bromchloraddition des Allylalkohols spielt sich nach folgender Gleichung ab:



Die Bromchloraddition der Diallylbarbitursäure

Zur eingehenden Untersuchung der Bromchloraddition des Allylradikals mußte das Reaktionsprodukt isoliert und analysiert werden. Da dies beim Allylalkohol nur sehr schwierig durchführbar gewesen wäre, wurde zu den weiteren Versuchen Diallylbarbitursäure verwendet. Aus dieser Verbindung läßt sich mit Natronlauge das wasserlösliche Natriumsalz herstellen. Etwa 10 ml einer 0,1m Lösung dieses Salzes wurde mit der äquivalenten Menge (20 ml 0,1 m) Bromchlorlösung versetzt. Nach Entfärbung des Reaktionsgemisches wurde das Bromierungsprodukt aus der sauren Lösung mit 3×50 ml Äther ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels blieb eine Substanz von honigartiger Konsistenz zurück, die aus Wasser umkristallisiert in Form eines weißen Pulvers erhalten werden konnte. Nach alkalischer Mineralisation wurde der Brom- und eventuelle Chlorgehalt der Verbindung bestimmt. Den Untersuchungsergebnissen nach enthält die Verbindung überhaupt kein Chlor. Ihre Strukturformel ist folgende:



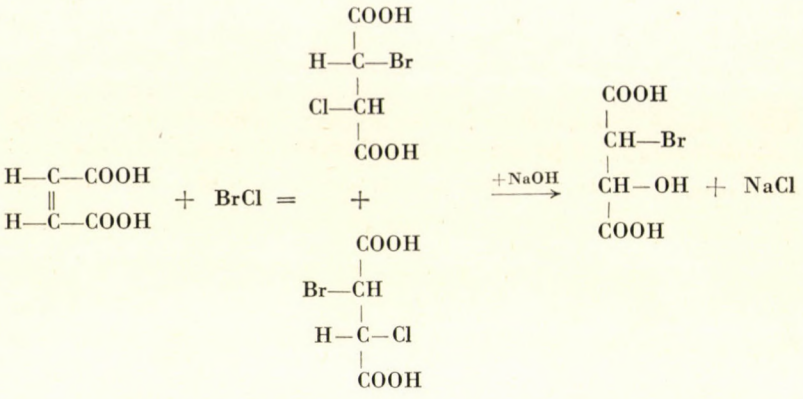
Es konnte also festgestellt werden, daß das Chlor aus dem bei der Bromchloraddition des Allylradikals gebildeten Brom-Chlor-Produkt in Form von Chlorid spontan abgespalten (hydrolysiert) und durch eine Hydroxylgruppe ersetzt wird.

Die Bromchloraddition der Maleinsäure

Im Laufe der weiteren Versuche sollte nun die Bromchloraddition einer solchen ungesättigten Verbindung untersucht werden, in der die beiden Kohlenstoffatome der Doppelbindung einander gleichwertig sind. Unter Berücksichtigung der — einleitend bereits erwähnten — Löslichkeitsanforderungen schien zu diesem Zweck die Maleinsäure am besten geeignet zu sein. Die Untersuchung der Bromchloraddition dieser Verbindung ist um so mehr von Interesse, zumal die Bromaddition der Maleinsäure bekanntlich eine so langsam verlaufende Reaktion ist, daß sie zu analytischen Bestimmungen nicht verwendet werden kann. Dabei ist zu erwähnen, daß die quantitative Bestimmung der Maleinsäure und des Maleinsäureanhydrids ein wichtiges Problem in der Kunststoffindustrie darstellt.

Wir ließen die Maleinsäure mit etwa der äquivalenten Menge Bromchlorlösung reagieren. Das Reaktionsgemisch wurde nach der Entfärbung (nach etwa 2 Stunden) mit 3×50 ml Äther ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt eine weiße, feste Masse zurück. Nach Bestimmung des Schmelzpunktes (die Substanz zersetzt sich bei 170° ohne zu schmelzen) wurde nach alkalischer Mineralisation der Brom- und Chlorgehalt des Rückstandes bestimmt. Den Untersuchungsergebnissen nach handelt es sich um die razeme Chlorbromweinsäure (niedrigschmelzend, Fp. nach Literaturangaben 170°), die mit wenig (3—5%) Bromäpfelsäure verunreinigt ist. Die Substanz wurde in Laugeüberschuß gelöst (etwa 0,15 g in 5 ml 20proz. Natronlauge), etwa 30 Minuten hindurch am Rückflußkühler gekocht und nach Ansäuern mit 3×50 ml Äther ausgeschüttelt. Das nach Abtreiben des Lösungsmittels zurückbleibende weiße Pulver wurde auf die oben beschriebene Weise analysiert. Das Reaktionsprodukt bestand größtenteils aus Bromäpfelsäure die mit wenig (10—20%) Bromchlorweinsäure verunreinigt ist. Die wäßrige Phase enthielt der Bromäpfelsäure äquivalente Mengen von Chloridionen.

Die Bromchloraddition der Maleinsäure und die darauffolgende alkalische Hydrolyse kann also durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:

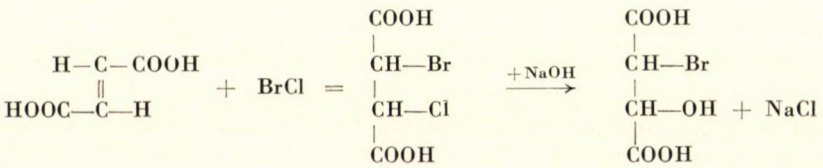


Im weiteren wurde nun die Geschwindigkeit der Bromchloraddition der Maleinsäure untersucht. Zu den Untersuchungen wurde die — auch als analytische Meßlösung gebräuchliche — salzsäurehaltige Bromchlorlösung verwendet. Es konnte festgestellt werden, daß sich die Reaktion in saurer Lösung unter analytischen Bedingungen im Verlaufe von 2 Stunden quantitativ abspielt [15] (während derselben Zeit verläuft die Bromaddition nur bis zu 5% ab). Die Kinetik dieser Reaktion soll an anderer Stelle besprochen werden.

Die Bromchloraddition der Fumarsäure

Die Untersuchung wurde nach der bei der Maleinsäure beschriebenen Methode durchgeführt. Das Reaktionsprodukt zersetzt sich bei etwa 210° und besteht aus mit Bromäpfelsäure verunreinigter meso-Chlorbromweinsäure (hochschmelzend, Fp. nach Literaturangaben 235°). Beim Kochen mit Alkalien spaltet auch diese Verbindung Chloridionen ab.

Die Reaktion kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:



Bei der Untersuchung der Geschwindigkeit dieser Reaktion konnte festgestellt werden, daß zum quantitativen Ablauf der Bromchloraddition der Fumarsäure — unter analytischen Bedingungen — (bei Raumtemperatur) 6 Stun-

den notwendig sind. [15]. (Während der gleichen Zeit erreicht die Bromaddition nicht ganz 8%).

Die Bromchloraddition der Citraconsäure

Nach der bereits beschriebenen Methode untersuchten wir auch die Bromchloraddition der Citraconsäure und die darauf folgende Hydrolyse.

Es zeigte sich, daß aus dem primär gebildeten Bromchlorderivat, ebenso wie bei den vorher erwähnten Verbindungen beim Kochen mit Alkalien auch hier Chloridionen abgespalten werden, wobei sich gleichzeitig das Bromderivat bildet.

Auf Grund der oben beschriebenen Untersuchungen kann also die Gültigkeit jener durch uns aufgestellten Regel [14], wonach in Medien mit großer Dielektrizitätskonstante (Wasser) bei den unter Bildung von Halogenidionen verlaufenden Reaktionen der Interhalogene, das Halogenidion immer aus der stärker elektronegativen Komponente gebildet wird, auch auf die Hydrolyse der gemischten organischen α,β-Halogenderivate ausgedehnt werden. Die Halogenabspaltung aus den gemischten organischen α,β-Halogenderivaten in wäßriger Lösung geschieht also in der Reihenfolge der Elektronegativität.

ZUSAMMENFASSUNG

Verfasser stellten im Laufe der Untersuchung der in wäßriger Lösung verlaufenden Bromchloraddition ungesättigter organischer Verbindungen (Allylalkohol, Diallylbarbitursäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Citraconsäure) und der Hydrolyse der entstandenen Reaktionsprodukte fest, daß die Abspaltung des Halogens in Form von Halogenidionen aus den bei der Addition gebildeten gemischten Halogenderivaten in der Reihenfolge der Elektronenaffinität der Halogene vor sich geht, wie dies übrigens auf Grund der Analogie der Haloidionen-Reaktionen der Interhalogene auch zu erwarten war. Bei den untersuchten Bromchlorderivaten war das gebildete Halogenidion — gleichviel, ob es als Ergebnis einer autogenen (spontanen) Wasserstoffhalogenidabscheidung oder bei alkalischer Verseifung gebildet wurde — immer das stärker elektronegative Chloridion.

Weiters konnte festgestellt werden, daß die Anwendung des Bromchlors die Geschwindigkeit der Additionsreaktionen stark steigert. Dadurch wird die analytische Bestimmung solcher ungesättigter Verbindungen ermöglicht, die auf Grund ihrer Halogenaddition — zufolge der geringen Geschwindigkeit dieser Reaktion — bisher nicht gemessen werden konnten.

LITERATUR

1. E. Schulek, K. Burger: Talanta **1,** 219 (1958).
2. E. Schulek, K. Burger: Talanta **1,** 344 (1958).
3. E. Schulek, K. Burger: Talanta **1,** 147 (1958).
4. E. Schulek, K. Burger: Talanta **2,** 280 (1959).
5. E. Silov, A. Kaniaev: Докл. Акад. Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) **24,** 890 (1939).
6. E. Schulek, K. Burger: Talanta **1,** 224 (1958).
7. F. W. Bennett, A. G. Sharpe: J. Chem. Soc. **1950,** 1383.
8. E. Schulek, K. Burger: Acta Pharm. Hung. **28,** 96 (1958)
9. E. Schulek, E. Pungor: Anal. Chim. Acta **5,** 137 (1951).

10. STRITAV: Monatshefte für Chemie **39,** 617.
11. SMITH, LANDON: Ber. **66,** 900 (1933).
12. E. SCHULEK, I. BAYER: Acta Pharm. Intern. **1,** 177 (1950).
13. FRANCIS: J. Am. Chem. Soc. **47,** 2347 (1925).
14. E. SCHULEK, E. PUNGOR: Anal. Chim. Acta **7,** 402 (1952).

ADDITION OF BROMINE CHLORIDE TO CERTAIN UNSATURATED ORGANIC COMPOUNDS

E. SCHULEK and K. BURGER
(Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, L. Eötvös University, Budapest)

Received August 21, 1959.

Summary

During the course of investigation of the addition of bromine chloride to unsaturated organic compounds (as allyl alcohol, diallyl barbituric acid, maleic acid, fumaric acid and citraconic acid) in aqueous medium, and of the hydrolysis of the formed reaction products, the authors found that the splitting of halogens from the mixed haloid derivatives formed by addition, takes place in form of haloid ions, in the sequence of the electron affinities of haloids. This is quite in accordance with expectations on the basis of the analogy of haloid ion reactions of interhaloid compounds. With the examined bromine chloride derivatives, the stronger electronegative cloride ion is always formed, when a spontaneous splitting of hydrogen haloid yielded this ion and when it was developed as a result of alkaline saponification.

Further, it was observed that the application of bromine chloride markedly raises the rate of addition reactions. In this way, it is possible to carry out the analytical determination of unsaturated compounds which so far could not be measured by their haloid addition, due to the slow rate of this latter's reaction.

ПРИСОЕДИНЕНИЕ БРОМХЛОРА К ОТДЕЛЬНЫМ НЕПРЕДЕЛЬНЫМ ОРГАНИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЯМ

Э. ШУЛЕК и К. БУРГЕР
(Институт неорганической и аналитической химии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт)

Поступило 21. августа 1959 г.

Резюме

В процессе изучения присоединения бромхлора в водной среде к непредельным соединениям (аллиловый алкоголь, диаллилбарбитуровая, малеиновая, фумаровая и цитраконовая кислоты), и гидролиза образующихся реакционных продуктов авторы установили, что из образующихся в результате присоединения смешанных галоидных производных галоиды отщепляются в виде галоидных ионов, а именно в порядке их электронного сродства. Это находится в согласии с ожиданием, сформировавшимся на основании аналогии ионных реакций галогенов в междугалоидных соединениях. У изучаемых производных бромхлора образуется всегда более электро-отрицательный ион хлорид, независимо от того, предоставляет-ли ион самопроизвольное расщепление водородного галоида, или-же щелочное омыление.

Авторы затем установили, что применение бромхлора в значительной степени увеличивает скорость реакций присоединения. Таким образом становится возможным аналитическое определение даже и таких непредельных соединений, количество которых до сих пор нельзя было определить на основании присоединения галоидов вследствие очень небольшой скорости реакции.

Prof. Dr. Elemér SCHULEK
Kálmán BURGER
Budapest VIII. Múzeum körút 4/b.

ABSORPTIONSSPEKTREN DER o-PHENANTHROLIN- UND CYANOKOMPLEXE DES NICKELS

(VORLÄUFIGE MITTEILUNG)

J. CSÁSZÁR und E. HORVÁTH

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

Eingegangen am 10. September 1959

In früheren Arbeiten wurde die Lichtabsorption der o-Phenanthrolin- und α,α'-Dipyridyl- [1—3] bzw. Cyanokomplexe [4] von Übergangselementen eingehender besprochen. Es wurde gezeigt, daß die, im Sichtbaren und im nahen Ultraviolett erscheinenden Banden des paramagnetischen tris-Ni(II)-o-Phenanthrolinkomplexes — wie auch bei anderen paramagnetischen Ni(II)-Komplexen [5] — den Übergängen $^3A_{2g}(^3F) \rightarrow {}^3T_{2g}(^3F)$, $^3A_{2g}(^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}(^3F, {}^3P)$ und $^3A_{2g}(^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}(^3P, {}^3F)$ zuzuordnen sind [2]. Im Spektrum des diamagnetischen [6] $[Ni(CN)_4]^{2-}$ erscheinen Banden mit großer Intensität nur im Ultraviolett [4], die nach quantenmechanischen Berechnungen [7, 8] der erlaubten Übergänge zwischen gebundenen Ligand und Zentralion gehören. Die bei 268 mμ liegende Hauptbande kann man dem $^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$ Übergang zuordnen [9].

SCHILT [10] stellte die Verbindung $[Ni(o\text{-}Phen)_3][Ni(CN)_4] \cdot 4H_2O$ her und studierte ihr Infrarotspektrum ausführlich. Auf Grund vorläufiger Untersuchungen der im Ultraviolett im Sichtbaren und im nahen Infrarot erhaltenen Lichtabsorption dieser Verbindung kann man folgendes feststellen: Der aus einem oktaedrischen und paramagnetischen Kation und einem planar-tetragonalen und diamagnetischen Anion zusammengesetzte Komplex ist mit 2,19 BM paramagnetisch [10]. In seiner, in Äthanol—Wasser Gemisch (1:1) ausgemessene Kurve (cc: 0,000552) (Abb. 1, K. 1), wie auch bei $[Ni(o\text{-}Phen)_3]^{2+}$ [2], erscheinen die, das hydratisierte Ni(II)-Ion und andere paramagnetische Ni(II)-Komplexe charakterisierende Termaufspaltungsbanden bei 870 mμ (1,14), 530 mμ (1,26) und $\sim$400 mμ (1,95). Diese Kurve steht mit jener, aus der Lichtabsorption der $[Ni(o\text{-}Phen)_3]^{2+}$ und $[Ni(CN)_4]^{2-}$ Komplexen, die auf Grund ihrer Extinktionsadditivität errechnet wurden, in gutem Einklang (Abb. 1, K. 2). Diese Übereinstimmung zeigt, daß zwischen dem komplexen Kation und Anion — wenigstens in Lösungen — keine stärkere Wechselwirkungen stattfinden. Dieses Resultat wird durch die Daten der Infrarotspektroskopie unterstützt, nach welchen die Lichtabsorption des Doppelkomplexes mit jener von $[Ni(o\text{-}Phen)_3]^{2+}$ und $[Ni(CN)_4]^{2-}$ übereinstimmt [10].

Man kann das Ni(II)-Ion des $[Ni(CN)_4]^{2-}$ Komplexes mit Na-Amalgam

[11, 12] oder Na-Borohydrid zu Ni(I) reduzieren. Der so entstehende Ni(I)CN-Komplex ist dimer [13, 14], diamagnetisch [13]. Die Struktur des $[Ni_2(CN)_6]^{4-}$ ist nach den Resultaten der Infrarotspektroskopie folgende [15]:



Die Ni—Ni Bindung wurde auch durch polarographischen Untersuchungen von VLČEK [16] bestätigt. Nach seinen Resultaten wird das, bei der rever-

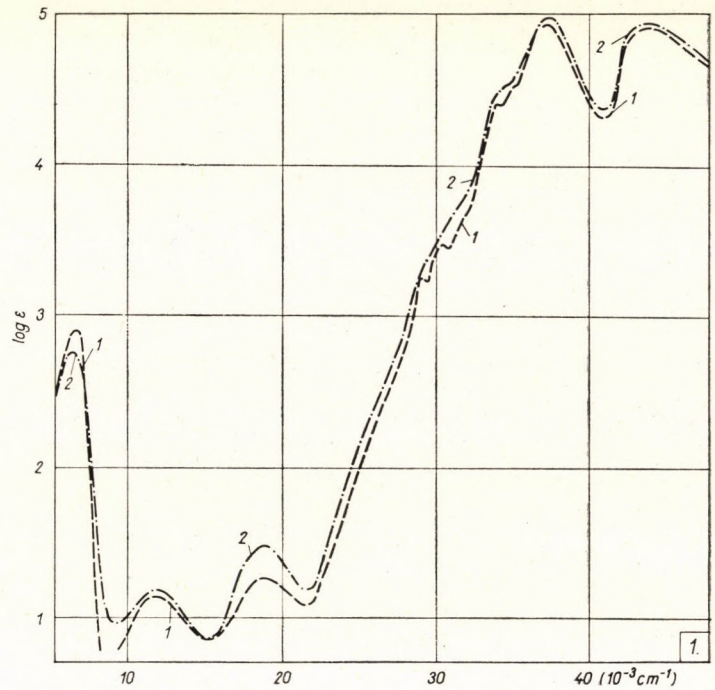


Abb. 1. Kurve 1: $[Ni(o\text{-}Phen)_3]$ $[Ni(CN)_4] \cdot 4\ H_2O$ (im Äthanol-Wasser Gemisch); Kurve 2: Dasselbe, berechnet.

sibilen Reduktion des $[Ni(CN)_4]^{2-}$ entstehende $[Ni(CN)_4]^{4-}$ nach folgender Gleichung sofort oxydiert:

$$2\,[Ni(CN)_4]^{4-} + 2\,H_2O = [Ni_2(CN)_6]^{4-} + 2\,CN^- + 2\,OH^- + H_2.$$

Das $[Ni_2(CN)_6]^{4-}$ wird schon mit viel geringerer Geschwindigkeit weiteroxydiert. Die Lösung des $[Ni_2(CN)_6]^{4-}$ ist in innerter Atmosphäre stabil, so kann

man sein Spektrum reproduzierbar ausmessen. In der in wässeriger Lösung gemessenen Kurve des $[Ni_2(CN)_6]^{4-}$ erscheint bei 480 mμ eine Bande mit mäßiger Intensität, sonst ist die Kurve jener des $[Ni(CN)_4]^{2-}$ ganz ähnlich (Abb. 2, K. 3). Die Bande bei 480 mμ, deren Intensität sich mit der Kon-

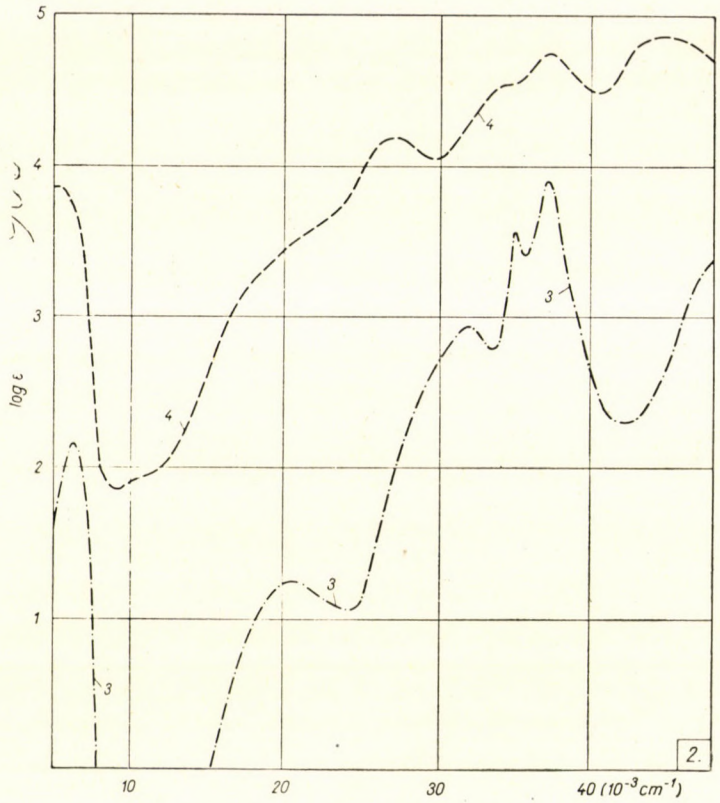


Abb. 2. Kurve 3: $[Ni_2(CN)_6]^{4-}$ (im Wasser, reduziert mit Na-Borohydrid); Kurve 4: $[Ni(o\text{-}Phen)_3]\ [Ni(CN)_4] \cdot 4\ H_2O$ (im Äthanol—Wasser Gemisch, reduziert mit Na-Borohydrid)

zentration in kleinem Maße ändert, wäre ihrer Lage und Höhe nach, den Elektronenübergängen zuzuschreiben, die im Termsystem des Ni(I)-Zentralions vor sich gehen. Dies widerspricht aber den Resultaten der infraroten und polarographischen Untersuchungen [15, 16], nach welchen die Elektronenzahl $3d^9$ unwahrscheinlich ist. Zur Klärung dieser Frage sind noch weitere Untersuchungen nötig.

Bei der Reduktion des $[Ni(o\text{-}Phen)_3][Ni(CN)_4] \cdot 4H_2O$ in Äthanol-Wasser Gemisch mit Na-Borohydrid erhält man eine intensiv braunrote Lösung. In der Kurve dieser Lösung (Abb. 2, K. 4) sind die Banden bei 870, 530 und 400 mμ ganz verwischt, nur bei 530 mμ erscheint eine breite Inflexion, wahr-

scheinlich infolge des Verschmelzens der erwähnten Banden. Bei 268 und 224 mμ befinden sich die charakteristischen Banden des o-Phenanthrolins, bei 366 mμ tritt eine Bande mit großer Intensität auf. Da in diesem Doppelkomplex nur das komplexe Anion reversibil reduzierbar ist, werden in der Lösung die Komplexe von Ni(II)- und Ni(I)-Ionen vorhanden sein. Es ist anzunehmen, daß das Erscheinen der Bande bei 366 mμ bzw. die Verwischung der Struktur der Kurve, mit dem Elektronenübersprung bzw. mit der Wechselwirkung zwischen den sich in verschiedenen Oxydationsstufen befindenden Metallionen zu erklären ist (Resonanzspektrum). Es ist jedoch schwer verständlich, wie der Elektronenübersprung zwischen Ionen mit oktaedrischer bzw. planar-tetragonaler Anordnung vor sich gehen kann.

Dank gebührt Herrn Prof. Á. KISS für die ständige, gefällige Unterstützung unserer Arbeit.

LITERATUR

1. J. CSÁSZÁR, E. HORVÁTH, L. LEHOTAI: Acta Phys. Chem., Szeged **2,** 49 (1956).
2. J. CSÁSZÁR, E. HORVÁTH: Acta Chim. Hung., Im Druck.
3. J. CSÁSZÁR: Acta Phys. Chem., Szeged, Im Druck.
4. Á. KISS, J. CSÁSZÁR, L. LEHOTAI: Acta Chim. Hung. **14,** 225 (1958).
5. Á. KISS: Acta Chim. Hung. **17,** 225 (1958).
6. A. E. MARTELL, M. CALVIN: Chemistry of the Metal Chelate Compounds (New York) 1952.
7. M. I. BÁN: Acta Chim. Hung. **19,** 459 (1959).
8. S. KIDA, J. FUJITA, K. NAKAMOTO, R. TSUCHIDA: Bull. Chem. Soc. Japan **31,** 79 (1958).
9. M. I. BÁN: Privatmitteilung.
10. A. A. SCHILT: J. Am. Chem. Soc. **81,** 2966 (1959).
11. I. BELLUCCI, R. M. CORELLI: Z. anorg. allg. Chem. **86,** 88 (1914).
12. I. BELLUCCI: Gazz. chim. ital. **49,** (II) 70, 285 (1919).
13. D. P. MELLOR, D. P. CRAIG: Proc. Roy. Soc., N. S. W. **76,** 281 (1942).
14. R. S. NYHOLM: Internat. Symposium on the Chemistry of the Coordination Compounds (Roma) 1958.
15. M. F. A. EL-SAYED, R. K. SHELINE: J. Am. Chem. Soc. **78,** 702 (1956).
16. A. A. VLČEK: Collection Czechoslov. Chem. Communs. **22,** 948 (1957).

Dr. József CSÁSZÁR
Erzsébet HORVÁTH } Szeged, Rerrich Béla tér.

О ТЕРМИЧЕСКОМ РАСШИРЕНИИ ПРОСТЫХ КРИСТАЛЛОВ, II.

О. М. Тодес и Г. Шай

(Институт Горючих Ископаемых Академии Наук СССР, Москва и Центральный Химический Исследовательский Институт Академии Наук Венгрии, Будапешт)

Поступило 10. октября 1959

Коэффициент термического расширения кристаллической решетки был оценен Я. Френкелем [1] исходя из ангармоничности колебаний двух соседних элементов решетки. В последствии одним из нас [2] была рассмотрена более естественная модель из трех соседних элементов, колебания которых рассматривались как чисто гармонические, а изменение среднего расстояния рассчитывалось методами статистической физики. Представляет интерес объединить оба метода, рассматривая в качестве основной структурной единицы кристалла три соседних элемента и учитывая расширение этой модели за счет ангармоничности колебаний, аналогично методу Френкеля.

Потенциальная энергия трех соседних элементов имеет вид :

$$U = -C_n\left[(x_2 - x_1)^{-n} + (x_3 - x_2)^{-n}\right] + C_m\left[(x_2 - x_1)^{-m} + (x_3 - x_2)^{-m}\right] \qquad (1)$$

Используя неподвижность центра инерции

$$x_1 + x_2 + x_3 = 0 \qquad (2)$$

можно привести U к виду

$$U = -C_n\left[(-2x_1 - x_3)^{-n} + (2x_3 + x_1)^{-n}\right] + C_m\left[(-2x_1 - x_3)^{-m} + (2x_3 + x_1)^{-m}\right] \qquad (3)$$

Исследование на абсолютный минимум

$$\frac{\partial U}{\partial x_1} = 0; \frac{\partial U}{\partial x_3} = 0 \qquad (4)$$

дает, что при равновесии

$$(2x_3 + x_1)^{n-m} = (-2x_1 - x_3)^{n-m} = \frac{n\,C_n}{m\,C_m} = r_0^{n-m} \qquad (5)$$

Отсюда равновесные значения координат будут

$$x_1 = -r_0;\ x_2 = 0;\ x_3 = +r_0 \tag{6}$$

Полагая

$$x_1 = -r_0 + y_1;\ x_2 = y_2;\ x_3 = r_0 + y_3;\ y_1 + y_2 + y_3 = 0 \tag{7}$$

где y_1, y_2, y_3 — смещения атомов от положений равновесия, легко привести выражение для потенциальной энергии к виду :

$$U = -\frac{C_n}{r_0^n}\left[\left(1 - \frac{2y_1 + y_3}{r_0}\right)^{-n} + \left(1 + \frac{y_1 + 2y_3}{r_0}\right)^{-n}\right] + \\ + \frac{C_m}{r_0^m}\left[\left(1 - \frac{2y_1 + y_3}{r_0}\right)^{-m} + \left(1 + \frac{y_1 + 2y_3}{r_0}\right)^{-m}\right] \tag{8}$$

Для большей ясности дальнейших расчетов введем симметричную

$$X = \frac{1}{2}(y_3 - y_1) \tag{9}$$

и антисимметричную

$$Y = \frac{1}{2}(y_3 + y_1) \tag{10}$$

деформации системы. При $X = 0$ общая всего структурного элемента

$$2r_0 + y_3 - y_1 = 2r_0 + 2X$$

остается неизменной. Из (9) и (10) следует, что

$$\left.\begin{aligned} y_1 &= Y - X;\ y_2 = -2Y;\ y_3 = Y + X; \\ 2y_1 + y_3 &= 3Y - X;\ y_1 + 2y_3 = 3Y + X \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Подставляя (11) в (8) получаем окончательно

$$U = -\frac{C_n}{r_0^n}\left[\left(1 + \frac{X - 3Y}{r_0}\right)^{-n} + \left(1 + \frac{X + 3Y}{r_0}\right)^{-n}\right] + \\ + \frac{C_m}{r_0^m}\left[\left(1 + \frac{X - 3Y}{r_0}\right)^{-m} + \left(1 + \frac{X + 3Y}{r_0}\right)^{-m}\right] \tag{12}$$

Разлагая это выражение для энергии в ряд до членов 3-го порядка включительно и учитывая (8) находим:

$$U = -\frac{2(m-n)C_n}{m r_0^n} + \frac{(m-n)n C_n}{r_0^n} \cdot \frac{X^2 + 9Y^2}{r_0^2} - \\ - \frac{(m-n)(m+n+3)n C_n}{r_0^n} \cdot \frac{X^3 + 27XY^2}{r_0^3} \tag{13}$$

Кинетическая энергия колебательного движения в новых координатах имеет вид:

$$T = \frac{M}{2}(\dot{y}_1^2 + y_2^2 + \dot{y}_3^2) = \frac{2M\dot{X}^2}{2} + \frac{6M\dot{Y}^2}{2} \tag{14}$$

Составляя уравнение движения с точностью до членов 2-го порядка

$$\left.\begin{aligned} 2M\ddot{X} &= -\frac{2(m-n)n C_n}{r_0^{n+2}} X \\ 6M\ddot{Y} &= -\frac{18(m-n)n C_n}{r_0^{n+2}} Y \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

и находя их решение

$$X = A\cos\omega t; \quad Y = B\cos\Omega t \tag{16}$$

определяем собственные частоты

$$\omega = \sqrt{\frac{(m-n)n C_n}{M r_0^{n+2}}}; \quad \Omega = \sqrt{\frac{3(m-n)n C_n}{M r_0^{n+2}}} = \sqrt{3}\,\omega \tag{17}$$

Заменяя

$$\frac{(m-n)n C_n}{r_0^n} = M\omega^2 r_0^2 \tag{18}$$

перепишем выражение (13) в виде:

$$U = U_0 + M\omega^2(X^2 + 9Y^2) - \frac{m+n+3}{3} M\omega^2 \frac{X^3 + 27XY^2}{r_0} \tag{19}$$

Средняя потенциальная энергия гармонического вибратора равна

$$M\omega^2\overline{X}^2 = 9M\omega^2\overline{Y}^2 = \frac{1}{2}kT \tag{20}$$

Для учета ангармоничности следует приравнять нулю среднюю силу

$$\overline{F}_x = -\frac{\partial\overline{U}}{\partial X} = -2M\omega^2\overline{X} + (m+n+3)\frac{M\omega^2}{r_0}(\overline{X}^2 + 9\overline{Y}^2) = 0 \tag{21}$$

Используя (20) можно отсюда найти среднее смещение X и коэффициент линейного расширения

$$\beta = \frac{1}{T}\frac{\overline{X}}{r_0} = \frac{m+n+3}{2}\cdot\frac{k}{M\omega^2 r_0^2} \tag{22}$$

Для оценки величины β воспользуемся соотношением Линдемана, вводя температуру плавления T_0 как такую, при которой амплитуда колебаний достигает 0,1 от T_0. Тогда из (20)

$$M\omega^2 \cdot 0{,}01\, r_0^2 = kT_0 \tag{23}$$

подставляя (23) в (22) окончательно ($m = 3$; $n = 1$) получим:

$$\beta = \frac{m+n+3}{200\,T_0} = \frac{3{,}5\cdot 10^{-2}}{T_0} \tag{24}$$

Для калия $T_0 = 335{,}7°$ K и согласно (24) $\beta_K = 10^{-4}$ град$^{-1}$ в то время как опытное значение $0{,}8\cdot 10^{-4}$ град$^{-1}$.

РЕЗЮМЕ

Авторами приведен новый теоретический расчет термического расширения кристаллической решетки. При этом в качестве основной структурной единицы кристалла рассматриваются три соседних элемента. Термическое расширение этой модели, аналогично методу Френкеля, приписывается ангармоничности колебаний элементов.

Расчитанное авторами значение коэффициента линейного расширения в случае калия ($\beta_K = 10^{-4}$ град$^{-1}$) находится в хорошем согласии с экспериментальным значением ($0{,}8\cdot 10^{-4}$ град$^{-1}$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Френкель: Введение в теорию металлов. 1948. стр. 120.
2. G. Schay: Acta Chim. Hung. 2, 175 (1952).

THERMAL EXPANSION OF SIMPLE CRYSTALS

O. M. TODES and G. SCHAY

(Fuel Institute of the Academy of Sciences, USSR, Moscow, and Central Research Institute for Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest)

Received October 10, 1959

Summary

The calculation of thermal expansion of simple crystal lattices has been performed by a new method. Three neighbouring elements were considered to form the minimal basic structural unit of the crystal lattice, in contrast with the two-centered model used by FRENKEL, which is considered to be inadequate because it cannot account for both symmetrical and antisymmetrical vibrations. In the case of potassium the calculated value of the linear expansion coefficient ($\beta_K = 10^{-4}$ degree^{-1}) is in very good agreement with the experimental one ($\beta_K = 0{,}8 \cdot 10^{-4}$ degree^{-1}).

ÜBER DIE THERMISCHE AUSDEHNUNG EINFACHER KRISTALLE

O. M. TODES und G. SCHAY

(Institut für Erdöl und Kohle der Akademie der Wissenschaften, UdSSR, Moskau, und Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 10. Oktober 1959

Zusammenfassung

Zur Berechnung der thermischen Ausdehnung einfacher Kristallgitter wurde eine neue Methode ausgearbeitet. Drei benachbarte Elemente werden dabei als grundlegend für die Bildung der strukturellen Einheit des Kristallgitters betrachtet, abweichend von dem von FRENKEL gebrauchten Zweizentren-Modell, das nicht hinreicht, um symmetrische und antisymmetrische Schwingungen gleichzeitig zu erfassen. Für den Fall von Kalium weist der berechnete Wert des linearen Ausdehnungskoeffizienten ($\beta_K = 10^{-4}$ Grad^{-1}) eine gute Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen auf ($\beta_K = 0{,}8 \cdot 10^{-4}$ Grad^{-1}).

Prof. O. M. TODES; Leningrad 2, Zagorodni Pr. 28.
Prof. Dr. Géza SCHAY; Budapest XIV. Hungária körút 114.

ÜBER DIE STRUKTUR DER PAPRIKAFARBSTOFFE

(VORLÄUFIGE MITTEILUNG)

L. CHOLNOKY und J. SZABOLCS

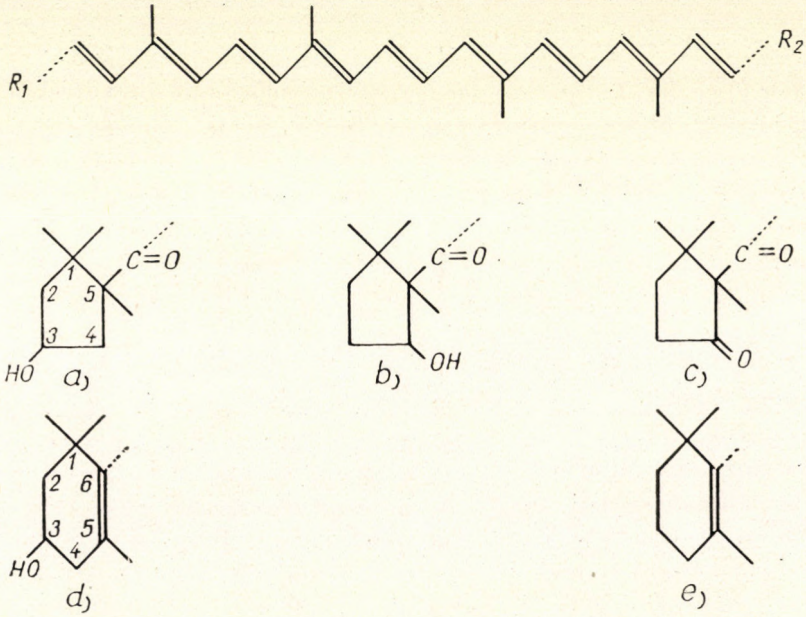
(Chemisches Institut der Universität, Pécs)

Eingegangen am 29. März 1960.

Vor etwa drei Jahren konnten wir feststellen, daß die korrekte Bruttoformel des Capsanthins und des Capsorubins $C_{40}H_{56}O_3$ bzw. $C_{40}H_{56}O_4$ ist [1]. Diese Feststellung diente ENTSCHEL und KARRER [2], sowie BARBER, JACKMAN, WARREN und WEEDON [3] als Ausgangspunkt zur Aufstellung der Strukturformeln von Capsanthin ($R_1 = a$, $R_2 = d$) und Capsorubin (R_1 und $R_2 = a$). Unsere Befunde stimmen bezüglich des Kohlenstoffskeletts mit denen von ENTSCHEL und KARRER, sowie WEEDON und Mitarbeiter vollkommen überein. Im Gegensatz zu den erwähnten Autoren wurde jedoch festgestellt, daß sich die Hydroxylgruppen des Capsanthins ($R_1 = b$, $R_2 = d$) in Stellung 3 und 4′, die des Capsorubins (R_1 und $R_2 = b$) in Stellung 4 und 4′ befinden. Die Strukturformel des von uns entdeckten Kryptocapsins wurde von WEEDON und Mitarbeitern aus den von uns angegebenen Eigenschaften und der Bildungsweise aus β-Kryptoxanthin weitgehend vorausgesagt ($R_1 = a$, $R_2 = e$) ; diese Voraussage darf man wohl als eine Stütze unserer Theorie über die Bildungsweise dieser Farbstoffe betrachten [4]. Die experimentelle Untersuchung der Struktur des Kryptocapsins bestätigte weitgehend die Annahme WEEDONS, jedoch befindet sich die Hydroxylgruppe auch im Kryptocapsin ($R_1 = b$, $R_2 = e$) in Stellung 4′. Die Richtigkeit unserer Strukturformeln wurde unter anderem durch Oxydation nach OPPENAUER erwiesen. Bei dieser bildeten sich aus Capsanthin Capsanthon ($R_1 = c$, $R_2 = d$; Schmp. 158°), aus Capsorubin Capsorubon (R_1 und $R_2 = c$; Schmp. 206°) und aus Kryptocapsin Kryptocapson ($R_1 = c$, $R_2 = e$; Schmp. 171°). Die Extinktionsmaxima (in Benzol) der bei der Oxydation entstandenen Farbstoffe liegen im Bereich längerer Wellen als die der Mutterfarbstoffe:

Capsanthin	λ_{max} = 486 mμ,	ε = 112.900
Capsanthon	λ_{max} = 491 mμ,	ε = 107.800
Kryptocapsin	λ_{max} = 486 mμ,	ε = 111.900
Kryptocapson	λ_{max} = 491 mμ,	ε = 107.600
Capsorubin	λ_{max} = 522 mμ,	ε = 119.100
	λ_{max} = 487 mμ,	ε = 129.800
	λ_{max} = 463 mμ,	ε = 89.200
Capsorubon	λ_{max} = 527 mμ,	ε = 102.400
	λ_{max} = 494 mμ,	ε = 113.000
	λ_{max} = 467 mμ,	ε = 78.200

Es müssen daher die bei der Oppenhauerschen Oxydation neugebildeten Carbonylgruppen aller drei Farbstoffe mit der Chromophorgruppe im Wechselwirkung treten. Diese Befunde können nur mit dem von uns aufgestellten Strukturformeln in Einklang gebracht werden. Unsere Versuchsergebnisse wurden bisher nicht veröffentlicht, da wir die Beziehungen zwischen der Bildung der Keto-Farbstoffe und den anderen Farbstoffen der roten Paprika klären wollten. Diese Untersuchungen führten zu folgender Modifikation



unserer Theorie über die Bildung dieser Farbstoffe [4] : Capsanthin bildet sich aus 3,4′-Dihydroxy-β-carotin über sein Monoepoxyd, Capsorubin entsteht aus 4,4′-Dihydroxy-β-carotin (iso-Zeaxanthin) [5] über sein Diepoxyd, und Kryptocapsin aus 4-Hydroxy-β-carotin (iso-β-Kryptoxanthin) [6] über sein Monoepoxyd. Es wurde nachgewiesen, daß rote Paprika neben β-Kryptoxanthin auch ein Spur von iso-β-Kryptoxanthin enthält. Es erscheint uns wahrscheinlich, daß auch das Zeaxanthin der roten Paprika aus mehreren Komponenten und zwar aus 3,3′-Dihydroxy-β-; carotin, 3,4′-Dihydroxy-β-carotin und 4,4′-Dihydroxy-β-carotin besteht Anfangsergebnisse sprechen dafür, doch muß das Problem noch eingehender untersucht werden. Wahrscheinlich kommen so iso-β-Kryptoxanthin wie das iso-Zeaxanthin in der Natur öfters vor, entgingen jedoch wegen der geringen Menge dem Nachweis. Wahrscheinlich entstehen auch Echinenon

(4-Keto-β-carotin) und Canthaxanthin (4,4′-Diketo-β-carotin) durch Oxydation aus den genannten Farbstoffen. Bestimmung der Schmelzpunkte: durch Mikroheiztisch nach Kofler. Extinktionswerte: Beckman DU Spektrophotometer.

LITERATUR

1. L. Cholnoky, D. Szabó, J. Szabolcs: Liebigs Ann. Chem. **606**, 194 (1957).
2. R. Entschel, P. Karrer: Helv. chim. Acta **43**, 89 (1960).
3. M. S. Barber, L. M. Jackman, C. K. Warren, B. C. L. Weedon: Proc. Chem. Soc. **1960**, 19.
4. L. Cholnoky, K. Györgyfy, E. Nagy, M. Pánczél: Acta Chim. Hung. **6**, 143 (1955); Nature (London) **178**, 410 (1956).
5. O. Isler, H. Lindlar, M. Montavon, R. Rüegg, P. Zeller: Helv. chim. Acta **39**, 449 (1956).
6. L. Wallcave, L. Zechmeister: J. Amer. chem. Soc. **75**, 4495 (1953).

Prof. László Cholnoky
József Szabolcs
Pécs, Rákóczi út 80.

DR. ERNST EBERIUS: Wasserbestimmung mit *Karl Fischer*-Lösung

Monographie Nr. 65 zu »Angewandte Chemie« und »Chemie-Ingenieur-Technik«. 2. erweiterte Auflage.

Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstr.; 178 Seiten, Preis kart. DM 19,60.

Nach einer kurzen historischen Übersicht der Karl Fischer-Titrationen werden vom Verfasser die Methoden zur Reinigung der zur Herstellung der Lösungen benötigten Substanzen, ferner zur Darstellung der Karl Fischer-Lösung, der getrennten Karl Fischer-Lösung bzw. der A. Johansson-Lösung beschrieben. Nach BELCHER und WEST werden die Vorteile der Br_2—SO_2—$CHCl_3$-Lösung bei der Wasserbestimmung angeführt, sodann alle Modifizierungen kurz zusammengefaßt, die von den verschiedenen Autoren in Verbindung mit der Karl Fischer-Lösung vorgeschlagen wurden. Es wird ferner das Problem des Regenerierens der benützten Chemikalien und ihrer Wiederanwendung zur Herstellung neuer Lösungen behandelt.

Der zweite Abschnitt des Werkes beschäftigt sich mit den, zur Fischer-Titration gehörigen theoretischen Erwägungen. Die Änderungen im Titer werden drei Faktoren zugeschrieben: a) der Einführung von Wasser ins System, b) der Empfindlichkeit des Schwefeldioxids in Pyridinlösung gegen Luftsauerstoff, und c) hauptsächlich der Gegenwart von verschiedenen Homologen (wie Picolin, Lutidin und Collidin) im Pyridin.

Der chemische Mechanismus der der Karl Fischer-Titration als Grundlage dienenden Reaktion wird nach Literaturangaben dargestellt. Die Rolle des Verhältnisses Wasser: Jod, welche beide an der Reaktion teilnehmen und der Faktoren, die dieses Verhältnis beeinflussen, wird betont. Sodann gibt der Verfasser praktische Anweisungen zur Durchführung der Titration.

Den praktischen Sinn DR. EBERIUS' zeigen besonders jene Hinweise, die er in Verbindung mit der Karl Fischer-Methode den jungen Analytikern vorschlägt. Man soll sich nämlich bei der Wasserbestimmung — statt Herstellen wunderbarer glastechnischer Geräte und Ankauf kostspieliger Instrumente — durch persönliche Beobachtung der visuellen Endpunktanzeige, bzw. durch experimentelle Befunde vom Einfluß der Luftfeuchtigkeit überzeugen, um die Karl Fischer-Methodik tatsächlich kennen zu lernen. Das Heranziehen visueller Verfahren wird natürlich dadurch erschwert, daß bei regelmäßiger Zugabe des Reagens im Endpunkt der Titration keine plötzliche Farbänderung eintritt, sondern — im Gegensatz zu den üblichen Farbenindikatormethoden — der Endpunkt verlängert erscheint. Bei richtiger Arbeitsweise soll man die Titration bis zu einem Farbton zwischen gelb und braun fortsetzen. Dieser Nachteil der visuellen Methode wird durch den Vorschlag von E. FISCHER nicht allzusehr beseitigt, daß man die Umschlagsfarbe mittels Methylenblaus auf dunkelgrün/braungrün umwandle. Die

Genauigkeit der Bestimmung hängt natürlich auch von der Menge des zu bestimmenden Wassers ab. Je mehr Wasser man in der zu prüfenden Lösung bestimmen muß, um so ungenauer wird die Beobachtung des Endpunktes. Die Beobachtung des Farbenüberganges wird nämlich mit der Erhöhung des Wassergehaltes immer schwerer.

Im folgenden Abschnitt behandelt EBERIUS die dem visuellen Verfahren nahe stehenden objektiven Endpunktbeobachtungen. Die Beobachtung der Lichtabsorption der zu titrierenden Lösung mit Spektrophotometer ist jedoch bei der Untersuchung farbiger Substanzen unbrauchbar. In diesem Falle ist die Anwendung der »dead-stop« Methode bevorzugt. Außerdem wurden noch andere elektrometrische Verfahren zur Endpunktanzeige vorgeschlagen. ALMY und Mitarbeiter wandten die sogenannte Bimetallmethode mit einem Pt-W Elektrodenpaar an. In diesem Fall ist die Bestimmung in der Weise durchzuführen, daß man die zu prüfende wasserhaltige Substanz mit einem Überschuß an Karl Fischer-Lösung reagieren läßt und dann die überschüssige Lösung mit sogenanntem Titermethanol von bekanntem Wassergehalt zurücktitriert.

Nach diesem Teil des Werkes folgt eine kurze schematische Beschreibung der anzuwendenden Instrumente, wie auch Hinweise des Verfassers bezüglich Einstellen des Titers.

Die beiden letzten Abschnitte bilden die wertvollsten Teile des Buches.

Vor den praktischen Anwendungsgebieten der Karl Fischer-Methode gibt der Verfasser eine kurze Übersicht über die drei allgemein meist benützten Verfahren der Wasserbestimmung, sodann folgt ein kritischer Vergleich des Trocknens und Glühens, bzw. der azeotropen Destillation und der Karl Fischer-Methode.

Vor der Behandlung von Problemen bezüglich der Wasserbestimmung anorganischer Verbindungen betont EBERIUS die Wichtigkeit der richtigen Musterentnahme, und beschreibt die Probenahmetechnik bei Gasen, Flüssigkeiten bzw. festen Körpern. Die Probleme der anorganischen Chemie werden gruppenweise behandelt, z. B. die Bestimmung des adsorptiv gebundenen Wassers, des Kristallwassers, des in Säure bzw. Baseanhydriden gebundenen Wassers, sowie des Wassers in Sulfonaten neben Säuren. Die Ermittlung des Sauerstoffgehaltes der Oxide wird neben vielen Literaturangaben dargestellt.

Die Bestimmungsmethoden des Wassergehaltes organischer Verbindungen sind ähnlich den anorganischen Substanzen in verschiedene Gruppen eingeteilt. Außer der Ermittlung des Wassergehaltes ist die Karl Fischer-Lösung auch bei der Analyse von funktionellen Gruppen gut anwendbar. Nach der schematischen Beschreibung der Bestimmung der einzelnen Verbindungsgruppen beschäftigt sich Verfasser mit den industriellen Anwendungsmöglichkeiten der Karl Fischer-Lösung, und mit ihrem Gebrauch bei der Analyse natürlicher Substanzen, Für den praktischen Chemiker werden ausgehend von der Erzanalyse über Untersuchungen von Materialien der Lack- und Kunststoffindustrie bis zur Anwendung in der Arzneimittelindustrie zahlreiche Beispiele der Verwendbarkeit angeführt.

Der letzte wertvolle und mit vielen Tabellen ergänzte Abschnitt des Werkes ist der Bestimmung des Wassergehaltes von natürlichen Substanzen (Lebensmittel, Holz, Zellulose, Textilien und Papier, ferner von Mineralölen, Teer und Kohlen) gewidmet. Zum Schluß wird die Anwendung der Karl Fischer-Titration in der Lederindustrie und bei der Prüfung von Explosivstoffen behandelt.

Das Buch von EBERIUS stellt ein besonders gut gelungenes Glied der Serie »Angewandte Chemie« und »Chemie-Ingenieur-Technik« dar.

Der praktische Gedankengang des Verfassers ist aus jedem Abschnitt ersichtlich. Die Bestimmungsmethoden sind auf Grund der Beschreibungen leicht reproduzierbar. Die einzelnen Verfahren sind durch tabellenmäßig zusammengefaßte Versuchsangaben gut übersichtlich.

E. PUNGOR

A. G. JONES: Analytical Chemistry. Some New Techniques.

Butterworths Scientific Publications, London; Academic Press, Inc., New York. 1959. pp. 268. Price 40*s*.

Of the great number of new techniques recently evolved in the field of analytical chemistry, eight topics were chosen by the author for discussion in detail: flame photometry, differential spectrophotometry, gas chromatography, ion exchangers, acid-base titrations in non-aqueous media, coulometric titrations, differential refractometry, and the determination of oxygen and hydrogen in metals. Each chapter is provided with a list of references to literature which enables senior chemists to enter into deeper studies of subjects of particular interest. In addition to the principles of the applied methods, also the required equipment is described in detail and the possible sources of error are disclosed. In this way, the book enables the reader to dispense with original literature when introducing some of the new techniques into his laboratory procedures.

In the chapter dealing with flame photometry, the general principles of the method are presented and complemented by a discussion of the factors influencing performance, of the types of atomizers of recent design, of methods of reducing errors and of recent trends in flame photometry.

From the part devoted to differential spectrophotometry, using the ultra-violet and visible regions of the spectrum, the author draws the conclusion that by taking the necessary care, it is possible to obtain results with the differential method which are more precise than those obtained by the absolute method.

The chapter on gas chromatography comprises the parts discussing gas-liquid chromatography, some typical applications of it, gas-solid chromatography and some typical examples of the latter. With respect to routine analyses by gas chromatography, JONES emphasizes that although they are rapid, they always must be checked by careful research, in order to be successful. The technique is here extremely flexible and analysts are advised to use individual schemes rather than adhere to rigid cook-book instructions.

As regards the analytical use of ion exchangers, besides the preliminary treatment of resins, the various ways of ion exchange proper, the technique of separating the ions having closely similar properties, and future possibilities in this field are discussed in detail.

The part devoted to acid-base titrations in non-aqueous media includes a few examples of typical titrations, together with advices on the selection of solvents, titrants and methods of end-point detection. Micro-titrations and the use of chelating agents are briefly mentioned as well.

The fields of application of coulometric titrations are disclosed in a list, including the essential data of the techniques recommended in literature. In the opinion of the author, it is still too soon to predict how far automatic titrators based on coulometry will find application in laboratory or plant work.

In many cases, it is not the actual refractive index itself of interest but the difference between the refractive indexes of the sample and of a standard. Thus, differential refractometry may be a technique just suitable for solving problems of quality control in a plant. Ways for the use of this method, practical details and standard solutions for calibration purposes are described in a separate chapter.

The last part of the book deals with the determination of oxygen and hydrogen in metals. In addition to the vacuum fusion methods, also other procedures (as the vacuum extraction method, spectrographic methods, conversion of the metal to halogen compounds) are presented and practical instructions are given, to facilitate the application of the techniques.

With a view to the relatively small volume of the book, it presents the reader extremely well with the essential knowledge of the treated techniques. It is hoped that a next edition will also include some other techniques of increasing interest as derivative thermogravimetry, complexometry etc.

I. FINÁLY

Beiträge zur Physik und Chemie des 20. Jahrhunderts. — LISE MEITNER, OTTO HAHN, MAX VON LAUE zum 80. Geburtstag. Herausgegeben von O. R. FRISCH, F. A. PANETH, F. LAVES, P. ROSBAUD.

Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1959. 285 Seiten, Preis geb. DM 29,50.

Dieses außerordentlich schöne Buch bringt Beiträge von Freunden und Mitarbeitern der drei Jubilare, die sich mit den verschiedensten Zweigen der Kernphysik, Kernchemie und Kristallchemie befassen. Es gibt unter ihnen einige Artikel, die persönliche Erinnerungen wachrufen (K. PRZIBRAM, K. E. ZIMEN, P. P. EWALD, A. FLAMMERSFELD, W. L. BRAGG), aber auch die meisten anderen Artikel sind stark historisch eingestellt.

Der Beitrag von S. ROSENBLUM *(Spectres magnétiques des particules alpha)* geht von der Theorie des α-Zerfalls (GAMOW, GURNEY und CONDON, LAUE) aus und behandelt die experimentellen Arbeiten mit Hilfe der gewaltigen magnetischen Spektrographen in mehreren Ländern. W. HEITLER *(The penetration of gamma-rays through matter and the development of radiation theory)* beginnt mit der berühmten Diracschen relativistischen Wellengleichung und der Klein—Nishina-Gleichung, die durch L. MEITNER und HUPFELD an der Streuung der Th C″ γ-Strahlen an Kohlenstoff quantitativ bestätigt wurde; die Bedeutung des »*cut-off*« und des »*finite-size model*« sowie die Notwendigkeit weiterer Untersuchungen wird betont.

W. GENTNER bringt unter dem Titel »Einiges aus der frühen Geschichte der Gamma-Strahlen« eine sehr lesenswerte Zusammenfassung der Gamma-Strahlenforschung bis auf die neuesten Ereignisse.

Einen der interessantesten Beiträge gibt C. S. WU *(History of beta decay)*, in dem die Überraschungen und Feinheiten dieses Gebietes glänzend zusammengefaßt sind. Die fünf Formen der Wechselwirkung (skalar, vektoriell, tensoriell, axial vektoriell und pseudoskalar) können gemäß ihrer Auswahlregeln in zwei Typen klassifiziert werden, u. zw. Gamow—Teller-Typ und Fermi-Typ. Beide Typen kommen in der Natur vor. Dies war die Lage bis 1956, als unerwartet die Rechts-Links-Symmetrie, die bis dahin in der Physik als vollständig gültig angesehen wurde, fraglich erschien. LEE und YANG griffen dieses Problem 1956 auf, welches dann WU, AMBLER, HAYWARD, HOPPES und HUDSON 1957 an polarisierten β-Strahlen des ^{60}Co untersuchten, mit dem Ergebnis, daß eine große β-Asymmetrie unzweifelhaft festgestellt wurde. Der ^{60}Co-Kern hat einen linksgerichteten Spin. Die Parität bewährt sich also bei dem β-Zerfall nicht. Daraus gingen eine neue, vereinfachte Theorie des Neutrinos, das Gesetz der Erhaltung der Leptonen und noch andere wichtige Erkenntnisse hervor.

A. C. PAPPAS diskutiert in seinem Beitrag »*Radiochemical studies and short-lived fission products*« die radioaktiven Isotope der Kernspaltung. Es entstehen bei der Spaltung von ^{235}U etwa 500 Isotope der 35 Elemente von ^{30}Zn bis ^{64}Gd, etwa die Hälfte dieser ist identifiziert worden. Die Arbeit bespricht die radiochemische Trennung der kurzlebigen Sb- und Sn-, weiterhin Te-Isotope. G. T. SEABORG berichtet unter dem Titel »Early radiochemical investigations of plutonium« über die hochwichtigen Arbeiten, die zur Entdeckung des Plutoniums (durch Bombardierung von Uranoxid mit 16-MeV Deuteronen) geführt haben. Das erste

Experiment wurde am 14. Dezember 1940 durchgeführt und der Bericht erfolgte schon am 28. Januar 1941, ist aber erst fünf Jahre nachher erschienen. Die Darstellung und die Chemie der Elemente 93 und 94 wurden 1941 und 1942 studiert, bald wurde auch die Spaltungsfähigkeit des Plutoniums entdeckt. Der nur vor kurzem publizierte Wismutphosphat-Prozeß diente zur industriellen Separierung großer Plutoniummengen. Sonderbarerweise sind Wismutphosphat und Plutonium(IV)-Phosphat nicht isomorph und der Mechanismus der Mitfällung ist unbekannt.

G. v. HEVESY berichtet über »Einige Anwendungen des radioaktiven Eisens« für physiologische bzw. medizinische Zwecke. H. BADDENHAUSEN, H. GÖTTE und L. WIESNER beschreiben »Die Herstellung radioaktiv markierter Farbstoffe, ausgehend von Benzol, das aus ^{14}C-Azetylen gewonnen ist«.

Im kurzen Beitrag von W. L. BRAGG »*The diffraction of Röntgen rays by crystals*« ist eine äußerst eindruckvolle Figur enthalten, welche den Stand der Kristallstrukturanalyse in vier Zeitabschnitten zeigt: a) 1915—25: einfachste Typen, wie NaCl, ZnS, usw., b) 1925—35: Silikate, wie Beryll usw., c) 1940—50: kompliziertere organische Verbindungen, wie Penicillin usw. und d) 1950: Nukleinsäure als Bestandteil der Zellkerne. Der Fortschritt ist mehr als erstaunlich!

F. LAVES gibt eine Übersicht »Kristallstruktur und Kristallchemie von Elementen und metallischen Verbindungen«, welche systematisch die Hauptprobleme der Kristallchemie metallischer Stoffe behandelt u. zw. die Begriffe der Koordinationszahl und des Bauzusammenhanges, danach die geometrischen Prinzipien und Regeln, ableitbar aus den Elementstrukturen, ferner die geometrischen Prinzipien und Regeln, beobachtbar bei metallischen Verbindungen (hier werden auch die merkwürdigen Kasperschen Polyeder in Betracht gezogen.) Dem strukturtypbedingenden Einfluß heteropolarer Kräfte folgt die Erörterung der Hume—Rotheryschen Phasen und der »*electron-compounds*«. Drei geometrische Prinzipien: hohe Koordinationszahlen, hohe Symmetrie und Bauzusammenhänge hoher Dimension bestimmen die wichtigsten metallischen Strukturtypen. Diesen wirken die individuellen Eigenschaften der Komponenten entgegen, über welche wir aber sehr wenig sagen können.

A. GUINIER schildert in seiner Arbeit »*L'étude des structures cristallines imparfaites par les rayons X*« äußerst elegant die Abweichungen der Realkristalle von der idealen Ordnung. Die »ideal imperfekten« Kristalle und die »fast perfekten« Kristalle werden klar, kurz und bündig beschrieben. H. JAGODZINSKI schreibt über »Struktur- und Phasenbegriff in Mischkristallen«. Statistischen Betrachtungen über den zufälligen Mischkristall folgt die Behandlung des eindimensionalen kooperativen- und des mehrdimensionalen kooperativen Systems. Zur Veranschaulichung der gegebenen Erläuterungen wird die Monte-Carlo-Methode benutzt und Abbildungen von statistischen Versuchen werden gegeben. Das Problem der Entmischung wird an dem Beispiel von gewissen Spinellen behandelt, es wird u. a. festgestellt, daß die sichere Festlegung der Natur einer Phasenumwandlung im endlichen System im strengen Sinne unmöglich ist, da die Singularitäten dem Experiment nicht zugänglich sind. Besondere Schwierigkeiten bereitet die Frage, ob ein System thermodynamisch homogen oder heterogen sei. KATHLEEN LONSDALE berichtet über »*Vibrating Atoms in crystals*«. Die Bedeutung der Wärmebewegung der Atome wird am Beispiel des Cs_3Sb gezeigt. Die diffusen Reflexionen der Laue-diagramme von gewissen organischen Kristallen rühren von der thermischen Bewegung der Atome her. Viele andere Effekte können auch durch Wärmebewegungen erklärt werden, so z. B. gewisse magnetische und ferroelektrische Erscheinungen und der Schmelzprozeß.

W. HOPPE gibt eine Übersicht über »Organische Moleküle und Röntgenstrahlen«, hauptsächlich die Ergebnisse der Fourieranalyse an den Beispielen des Phthalocyanins, des B_{12}-Vitamins und des Hämoglobins, welche neuerdings mittels einer dreidimensionalen Fourieranalyse (zwar mit einer ziemlich geringen Auflösung von 6 Å) vollkommen gelungen ist. Der Beitrag von J. M. BIJVOET: »*Anomalous scattering in the determination of phase and of absolute*

configuration« berichtet u. a. über die Ermittlung der absoluten Konfiguration. R. HOSEMANN schreibt über »Struktur von Atomen und Atomaggregaten« und verbindet die Atomstruktur mit »*Cluster*«-Strukturen sowohl mathematisch, wie auch an Hand von Modellversuchen. Endlich zeigt G. BORRMANN unter dem Titel »Röntgenwellenfelder«, daß Interferenzfelder im Kristall, die sich bei ihrer Ausbreitung immer wieder selbst hervorrufen, auch zur Lösung praktischer Aufgaben, z. B. zur Bestimmung der Zahl der Versetzungslinien in Kristallen benutzt werden können.

Den Jubilaren wird durch dieses reichhaltige Buch ein Spiegelbild der vielfältigen Gebiete, auf denen sie tätig waren, gegeben. I. NÁRAY-SZABÓ

DR. JÓZSEF MIKA: Die Methoden der Mikromaßanalyse. Zweite, neu bearbeitete Auflage.

F. Enke, Stuttgart, 1958. 375 Seiten, Preis geb. DM 66,—

Dieses umfangreiche, mit Abbildungen und Tabellen reichlich versehene Buch ist die zweite Auflage des Werkes desselben Verfassers, das i. J. 1939 unter dem Titel »Die exakten Methoden der Mikromaßanalyse« in der Reihe Böttger »Die chemische Analyse« erschien und den Bereich der volumetrischen Mikroanalyse als erstes vollkommen und ausführlich behandelte.

Wie der Verfasser in seinem Vorwort zur neuen und auch im Titel veränderten Auflage betont, war auf dem Gebiet der Mikromaßanalyse während der letzten zwanzig Jahre ein so bedeutender Fortschritt wahrnehmbar, daß die Ausgabe einer neuen, umgearbeiteten und erweiterten Auflage des Werkes als ein dringendes Bedürfnis erschien.

Es ist eine unbestreitbare Tatsache, daß die Mikroanalyse — obwohl in einem langsameren Tempo als die Makroanalyse — eine bemerkenswerte Entwicklung hauptsächlich in jener Beziehung aufwies, die bestrebt war für die Serienuntersuchungen je schnellere und einfachere Methoden heranzuziehen. Zu diesem Zweck eignen sich zweifellos die maßanalytischen Verfahren am besten. Die rasche Entwicklung ist noch verständlicher, wenn man bedenkt, daß die praktische Entfaltung dieses Bereiches der Wissenschaft nicht nur vom Gesichtspunkt der theoretischen Forschung und der Industrie, sondern — durch die medizinischen bzw. biologischen Laboratorien — auch von dem der Hygiene und Therapie als besonders wichtig erschien.

Der richtige Weg der praktischen Entwicklung eines solchen Bereiches der Wissenschaft kann jedoch nur in dem Falle vollkommen gesichert werden, wenn auch die Klärung der theoretischen Probleme in ähnlichem Tempo fortschreitet. Das vorliegende Werk Professors MIKA entspricht in dieser Beziehung gleichfalls den Anforderungen, ohne aber die praktische Anwendbarkeit durch ein Übermaß an theoretischen Darlegungen nachteilig zu beeinflussen.

Der — im Gegensatz zur ersten Auflage beinahe verdoppelte — Umfang des Buches besteht aus einem allgemeinen und einem speziellen Teil. Im ersteren werden — nach einer Einführung in die Mikromaßanalyse und einer Darlegung der Grundbegriffe — die zur Bestimmung des Äquivalenzpunktes der Titration dienenden Verfahren behandelt. Dieser Abschnitt ist besonders für jene Leser wertvoll, die die Methoden der Maßanalyse im Mikromaßstab anwenden wollen, da es nicht möglich ist, die üblichen Methoden der Endpunktanzeige der Makromaßanalyse ohne weiteres auf das Mikromaß zu verkleinern, Es sind ganz spezifische Verfahren hiezu nötig. Neben den Methoden der Endpunktanzeige mit Farbstoffindikatoren werden die bei Mikrotitrationen angewandten Modifikationen der potentiometrischen-, der amperometrischen-, der auf der Leitfähigkeit beruhenden und der Hochfrequenz-Endpunkt-

anzeige ausführlich beschrieben. Abschnitt III des allgemeinen Teiles ist der Messung der Menge an Meßlösung gewidmet, die bei der Titration verbraucht wird. Dieses Problem ist bei den Mikrotitrationen von entscheidender Bedeutung, da man oft das Volum von 0,01—0,1 ml Meßlösung mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}1\%$ bestimmen muß. In diesem Abschnitt werden auch die in der Mikromaßanalyse angewandten besonderen Büretten ausführlich, und durch Abbildungen illustriert, behandelt. Abschnitt IV beschäftigt sich mit den theoretischen Problemen des Wirkungsgrades der Meßlösungen, während Abschnitt V die Fragen der Messung der zu titrierenden Lösung behandelt.

Der spezielle Teil des Werkes beschäftigt sich in einer bei der Maßanalyse üblichen Reihenfolge mit den praktischen Problemen der Mikrotitration. Nach der Alkali- bzw. Azidimetrie werden die Oxydations-Reduktionstitrationen, die mit Komplexbildung verbundenen Titrationen und endlich jene Probleme der Fällungstitrationen behandelt, die in der Mikromaßanalyse von besonderem Interesse oder in praktischer Beziehung von Bedeutung sind. Vom praktischen Gesichtspunkt besitzt dieses Kapitel den bemerkenswerten Vorteil, daß die Ausführung einiger wichtigeren Bestimmungsmethoden durch viele Beispiele sehr eingehend beschrieben wird. In dieser Gruppe sind die Beispiele aus der organischen Mikroanalyse in verhältnismäßig kleiner Zahl vorhanden.

Das hervorragende Werk kann — als das einzige Handbuch dieses Bereiches in der wissenschaftlichen Weltliteratur — sicher mit einem bedeutenden Erfolg rechnen. Es wird dieses spezifisch ungarische Wissenschaftsgebiet auch im Ausland in einer würdigen Weise repräsentieren.

L. MÁZOR

Dipl. Chem. FRIEDRICH OEHME: Dielektrische Meßmethoden zur quantitativen Analyse und für chemische Strukturbestimmungen.

Monographie Nr. 70 zu »Angewandte Chemie« und »Chemie-Ingenieur-Technik«.

Verlag Chemie GmbH. Weinheim/Bergstr. 1958. 134 Seiten, Preis kart. DM 15,80.

Das Buch von OEHME ist einem unter den physikalischen Meßmethoden der chemischen Analytik etwas vernachläßigten Verfahren, der Messung der Dielektrizitätskonstante, des dielektrischen Verlustes und der mit diesen verbundenen Kennzahlen, wie auch der Erklärung der Meßresultate und ihrer Verwertung an Hand praktischer Aufgaben gewidmet. Es ist zweckdienlich das Interesse auf diese Methoden zu lenken, obwohl die Meßergebnisse in bezug auf die einzelnen Komponenten des zu messenden Systems unspezifisch sind und Kennzahlen für das gesamte System liefern. Unter entsprechend gewählten Versuchsbedingungen sind jedoch die Meßresultate von wissenschaftlichem und praktischem Gesichtspunkt gleicherweise brauchbar.

Im ersten Abschnitt werden vom Verfasser die theoretischen Grundlagen der Meßmethode kurz dargelegt. Im späteren wird auf diese öfters hingewiesen. Von der Theorie der dielektrischen Erscheinungen teilt der Verfasser nur so viel mit, als zum Kennenlernen der Meßmethoden und der erforderlichen Berechnungen unbedingt nötig ist. Er beschäftigt sich ferner mit beiden Haupttypen der Dipolassoziation, mit den bei den Mischungen bestehenden Regelmäßigkeiten, mit der Bestimmung des Dipolmomentes teils durch die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante, teils durch das dielektrische Inkrement. Es wird außerdem auch die Dispersion der Dielektrizitätskonstante und damit in Verbindung die

Relaxationszeit, die kritische Frequenz und die Berechnungsmethode der Dielektrizitätskonstante behandelt.

Die Grundbegriffe der dielektrischen Meßtechnik werden von OEHME gleichfalls im Anfangsteil des Buches behandelt. Die verschiedenen Messungsprinzipen sind den Chemiker-Lesern in äußerst geschickter Weise vorgeführt. Eine ausführliche Beschreibung wird vermieden, obwohl Verfasser die vom Gesichtspunkt der Messungen besonders wichtige Instrumentjustierung eingehend schildert.

Bei der Besprechung der Eichungsmethoden werden die verschiedenen Verfahren zur Messung der Dielektrizitätskonstanten bzw. der dielektrischen Verluste von Flüssigkeiten, festen Körper, Folien und Filmen beschrieben. Bestimmt man die dielektrischen Daten von Flüssigkeiten, so bedeutet die Anwesenheit größerer Mengen an Elektrolyt besonders schwierige Messungsverhältnisse. Für diesen Fall schlägt Verfasser die Anwendung der von HALL und Mitarbeitern empfohlenen Methode vor. Die Dielektrizitätskonstante fester Körper kann man mit der Immersionsmethode bzw. mit der Pulvermethode messen. Im ersten Fall bezweckt die Messung die Bestimmung der »Isodielektrizitätskonstante«, während im zweiten Fall das Messungsergebnis unter gegebenen Versuchsumständen unmittelbar bei der Berechnung der Dielektrizitätskonstante angewandt werden kann.

Der dielektrische Verlust fester Körper ist nur mit dem Immersionsverfahren meßbar. Im Falle von Flüssigkeiten reagiert jedoch der dielektrische Verlust empfindlicher auf Änderungen im Lösungsmittel als die Dielektrizitätskonstante selbst.

Nach Übersicht obiger Darlegungen zeigt Verfasser die praktische Anwendung der Messung der dielektrischen Kennzahlen an einigen Beispielen. Die Molekulargewichtbestimmung biologischer Substanzen wird erwähnt (die Molekulargewichte der Nukleinsäuren wurden z. B. durch JUNGER und ALLGÉN auf diese Weise ermittelt). Bei Fettsäuren und Fettsäurehomologen wird auf den Zusammenhang zwischen der Zahl der Kohlenstoffatome und der Dielektrizitätskonstante hingewiesen.

Die Anwendung der Messung der Dielektrizitätskonstante bei kinetischen Untersuchungen ist besonders interessant. Die Esterifikationsreaktion des Äthanols mit Essigsäureanhydrid, wobei es AXTMANN gelang, die kinetische Konstante zweiter Ordnung auf diese Weise mit einer fast unglaublichen Genauigkeit (0,12%) zu ermitteln, wird als ein kennzeichnendes Beispiel erwähnt. Die Bestimmung der dielektrischen Konstante als eine Anwendungsmöglichkeit bei kinetischen Untersuchungen wird an zahlreichen Beispielen von den Autoxydationsreaktionen über die Alterungsuntersuchungen von ätherischem Öl bis zur Verfolgung der Chlorierungs-, Decarboxylierungs- und Polymerisationsprozesse, sowie der cis-trans Umwandlungen der Stereoisomere gezeigt. Die kinetische Verfolgung der Polymerisationsprozesse mit Hilfe der Bestimmung der Dielektrizitätskonstante hat eine besonders große Bedeutung.

Den dielektrischen Eigenschaften der Kolloide wird vom Verfasser ein besonderer Abschnitt gewidmet. Es ist zwar unverständlich, warum OEHME hier von Kolloiden und von Emulsionen spricht. In die Gruppe der Kolloide werden z. B. die entsprechenden Lösungen der Gelatine und der Stärke eingereiht, während z. B. die Emulsion des Transformatorenöls oder die des Quecksilbers in Vaselin bzw. Paraffinöl in die Gruppe der Emulsionen eingeteilt wird. Bei diesen Gruppen werden die auch in den dielektrischen Eigenschaften bemerkbaren Wirkungen der Solbildung und der Thixotropie bzw. die Theorie der Wagnerschen inhomogenen Dielektrika kurz behandelt. Bei den Kolloiden herrscht demgemäß eine Verwirrung der Begriffe.

Bei den dielektrischen Eigenschaften der biologischen Systeme werden die Untersuchungsmethoden des Blutes, des Blutserums und der Pflanzenorgane erörtert.

Die letzten etwa 30 Seiten bilden den von praktischem Geschichtspunkt bedeutendsten Teil des Werkes. Hier wird durch OEHME die analytische Anwendung der Messung der dielek-

trischen Konstante hauptsächlich bei der Ermittlung des Reinheitsgrades von Substanzen behandelt. Die verfeinerte Destillationsanalyse wird kurz erwähnt, und die Bedeutung des dielektrischen Destillationskoeffizienten nach EBERT behandelt. In gewissen Fällen kann die Untersuchung der Reinheit aus der Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante bestehen.

Infolge ihrer besonderen Bedeutung erhielten die Methoden der Wasserbestimmung einen vornehmen Platz im OEHMES Buch. Das Exluanverfahren, wobei das mit Wasser unbegrenzt mischbare Dioxan herangezogen wird, ist klar und leicht verständlich dargestellt. Statt Dioxan können Lösungsmittelgemische, wie Dioxan-Essigsäureanhydrid (bei der Bestimmung des Kristallwassers) bzw. Dioxan-Äthylglykol (bei der Ermittlung des Wassergehaltes der Fleischwaren) als Wasserentziehungsmittel gleichfalls angewendet werden.

Außer dem Exluanverfahren stehen zur Ermittlung des Wassergehaltes noch andere dielektrische Methoden zur Verfügung, z. B. die Differenzmethode, ferner die unmittelbare Wasserbestimmung. In diesen Fällen sind jedoch die Versuchsumstände besonders genau einzuhalten.

Der folgende Abschnitt des Werkes beschäftigt sich mit der dielektrischen Analyse von Systemen aus zwei bzw. mehreren Komponenten. Vom praktischen Gesichtspunkt sind die Untersuchungen des γ-Isomers des Hexachlorcyclohexans wie auch die des p-p′-DDT interessant. Bei den binären Systemen kann die resultierende Dielektrizitätskonstante, abweichend vom idealen Fall, durch Annäherungen berechnet werden. Zu diesem Zweck zitiert Verfasser einige Formeln aus der Literatur. Bei Systemen mehrerer Komponenten wird die Ermittlung der scheinbaren Dielektrizitätskonstante und ihre Anwendung an praktischen Aufgaben erörtert.

Verfasser beschreibt sodann kurz andere praktische Anwendungen der Messung der Dielektrizitätskonstante, wie Indikation chromatographischer Säulen, Bestimmung der Füllhöhe von Stoffen in Behältern, usw. Es werden auch Einrichtungen angeführt, die zur kontinuierlichen Verfolgung von Veränderungen der Dielektrizitätskonstante geeignet sind.

Die mit der Messung der dielektrischen Verluste verbundenen Probleme und die dadurch lösbaren Aufgaben werden auf einigen Seiten behandelt. Dieses Gebiet gehört größtenteils zu den Hochfrequenztitrationen. Die infolge des erhöhten Leitungsvermögens, als Einwirkung inhomogener Dielektrika eintretenden Verluste und die Dipolverluste werden besonders betrachtet. OEHME weist hier darauf hin, daß man durch den dielektrischen Verlust verschiedene, in kleineren Mengen anwesende Komponenten meist viel empfindlicher nachweisen kann, als mit Hilfe der Dielektrizitätskonstante. Endlich wird noch die Hochfrequenz-Papierchromatographie erwähnt und das Werk mit dem Problem des dielektrischen Verlustes der organischen Hochpolymere beendet.

Zusammenfassend, OEHMES Buch stellt die dielektrischen Erscheinungen auf eine gut übersehbare Weise dar. Der Wert des Buches wird keineswegs durch des Verfassers Unsicherheit bei den Kolloiden bzw. durch den Umstand herabgesetzt, daß bei den elektrischen Daten kein einheitliches Maßsystem angewandt wurde. Letzterer Umstand wird jedoch auch vom Verfasser erwähnt, indem er darauf hinweist, daß die Anwendung der Maßsysteme immer der Zweckdienlichkeit gemäß erfolgte.

E. PUNGOR

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor
A kézirat nyomdába érkezett: 1960. II. 8. — Terjedelem: 11,50 (A/5) ív, 39 ábra

1960.50809 — Akadémiai Nyomda Budapest. — Felelős vezető: Bernát György

The Acta Chimica publish papers on chemistry, in English, German, French and Russian.

The Acta Chimica appear in volumes consisting of four parts of varying size, 4 volumes being published a year.

Manuscripts should be addressed to

Acta Chimica
Budapest 62, Postafiók 440.

Correspondence with the editors should be sent to the same address.

The rate of subscription is 110 forints a volume. Orders may be placed with "*Kultúra*" Foreign Trade Company for Books and Newspapers (Budapest VI., Népköztársaság útja 21. Account No. 43-790-057-181) or representatives abroad.

Les Acta Chimica paraissent en français, allemand, anglais et russe et publient des mémoires du domaine des sciences chimiques.

Les Acta Chimica sont publiés sous forme de fascicules. Quatre fascicules seront réunis en un volume (4 volumes par an).

On est prié d'envoyer les manuscrits destinés à la rédaction à l'adresse suivante:

Acta Chimica
Budapest 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 «*Kultúra*» (Budapest VI., Népköztársaság 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, французском, английском и немецком языках.

«*Acta Chimica*» выходят отдельными выпусками разного объема. 4 выпусков составляют один том. 4 томов публикуются в год.

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 «*Kultúra*» (Budapest VI., Népköztársaság útja 21. Текущий счет № 43-790-057-181) или его заграничные представительства и уполномоченные.

32,— Ft

INDEX

ANORGANISCHE UND ANALYTISCHE CHEMIE. POLAROGRAPHIE. — INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY. POLAROGRAPHY. — НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ПОЛЯРОГРАФИЯ

O. Libor: Über die Bindung von Borationen an Glaukonit. — *О. Либор:* Связывание иона бората на глауконите 27

A. Schneer und H. Hartmann: Volumetrische Bestimmung des Zirkoniums, I. — *А. Шнер* и *Х. Хартманн:* Обьемный метод определения циркония, I. 35

M. Dzubay: Determination of Minute Amounts of Barium by Flame Photometry. — *М. Дзубаи:* Определение малого количества бария пламенно-фотометрическим методом 65

E. Pungor und E. Rokosinyi-Hollós: Über die Möglichkeit, die Dissoziationskonstante stickstoffhaltiger organischer Verbindungen durch katalytische Wellen polarographisch zu ermitteln (Kurze Mitteilung). — *Э. Пунгор* и *Э. Рокошини-Холлош:* Измеряемая-ли постоянная диссоциации азотистых органических соединений при помощи каталитических волн полярографическим путем? (Короткее сообшение) 69

PHYSIKALISCHE CHEMIE. KATALYSE — PHYSICAL CHEMISTRY. CATALYSIS — ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КАТАЛИЗ

Z. Csűrös, J. Petró and J. Heiszmann: Investigations on Catalysts, XXXIII. — *З. Чюрош, Й. Петро* и *Й. Хейсманн:* Катализаторные исследования, XXXIII. 73

Z. Csűrös and J. Petró: Investigations on Catalysts, XXXIV. — *З. Чюрош* и *Й. Петро:* Катализаторные исследования, XXXIV. 87

J. Császár und E. Horváth: Absorptionsspektren der o-Phenanthrolin- und Cyanokomplexe des Nickels (Vorläufige Mitteilung). — *Й. Часар* и *Э. Хорват:* Спектры поглошения никельных комплексов о-фенантролина и циан (Предварительное сообщение) 107

О. М. Тодес и *Г. Шай:* О термическом расширении простых кристаллов, II. — O. M. Todes and G. Schay: Thermal Expansion of Simple Crystals 111

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHIMISTRY — ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

J. Nyilasi: Polyamin-Metallkomplexe, I. — *Я. Нилаши:* Металлические комплексы полиаминов, I. 51

E. Schulek und K. Burger: Über die Bromchloraddition einiger ungesättigter organischer Verbindungen. — *Э. Шулек* и *К. Бургер:* Присоединение бромхлора к отдельным непредельным органическим соединениям 99

L. Cholnoky und J. Szabolcs: Über die Struktur der Paprikafarbstoffe (Vorläufige Mitteilung). — *Л. Чолноки* и *Й. Саболч:* О строении красителей растения перца (Предварительное сообщение) 117

CHEMISCHE TECHNOLOGIE — CHEMICAL ENGINEERING — ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

B. Lőcsei: New Experimental Data of the Effect of Mineralisers and of Composition at the Crystallisation of Fused Silicates. — Б. *Лёчеи:* Новые экспериментальные данные об условиях минерализатора и состава, связанных с кристаллизацией силикатных плавов 1

Buchbesprechungen — Book Reviews — Рецензии книг 121

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, GY. HARDY, Á. KISS, M. KORACH, S. LENGYEL, F. NAGY, K. POLINSZKY, J. PROSZT, E. SCHULEK, Z. SZABÓ, L. VARGHA

REDIGIT

Z. CSŰRÖS

TOMUS 22. FASCICULUS 2.

AKADÉMIAI KIADÓ BUDAPEST

1960

ACTA CHIM. HUNG.

ACTA CHIMICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK

KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI

CSŰRÖS ZOLTÁN

TECHNIKAI SZERKESZTŐ

FINÁLY ISTVÁN

BUDAPEST XI., MAGYARI ISTVÁN U. 10.

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

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

A közlésre szánt kéziratok a technikai szerkesztő címére küldendők.

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

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

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

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

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

Acta Chimica
Budapest 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 »*Kultúra*« (Budapest VI., Népköztársaság útja 21. Bankkonto No. 43-790-057-181) oder bei seinen Auslandsvertretungen und Kommissionären.

DETERMINATION OF URANIUM BY CHROMATOGRAPHY, I.

PAPER CHROMATOGRAPHIC METHOD

T. PALÁGYI

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

Received December 20, 1958*

Paper chromatography was first applied in 1949 for the detection and determination of uranium [1]. Since then several communications were published in this field. However, the suggested methods require special and difficultly available solvents, as *e.g.* the mixture of 2-methyl-tetrahydrofurane or tetrahydropyrane and nitric acid [2], or solvent mixtures where the results are affected by relatively small amounts of alien ions, as a mixture of butanol and nitric acid [3], or butanol and hydrochloric acid [4]. In another communication [5], the mixture of ethanol and 4 *N* sulphuric acid is suggested as a solvent. This is, however, disadvantageous in various points of view: it can only be applied in concentrations of uranium above 0,5%; the ions of alkali and earth alkali metals interfere with the separation, and 20 hours are required for the development of the chromatogram. In a recent paper [6], a mixture of ether, ethanol, and nitric acid is suggested. The spot of uranium is, however, not satisfactorily compact, can be fairly separated only in the presence of iron, and the lower limit of the determination is 5 μg of uranium.

The scope of the present investigations was to evolve a paper chromatographic technique suitable for the rapid and semi-quantitative determination of uranium amounts of 1 μg as well.

Experimental

1. Qualitative investigations

At first the suitability of various solvents was investigated.

Measuring cylinders of 500 ml served as chromatographic vessels. Paper strips of 34×2 cm were suspended on the stoppers of the cylinders. Ascending technique was applied, running heights generally ranging 20 cm from the starting line. The distance between starting line and lower end of paper strip was 3 cm.

Chromatograms were dried with an electric drying machine at about 50°, then developed with a 5% solution of hexacyanoferrate (II). In the case of ions giving no colour reaction with hexacyanoferrate (II), other reagents of suitable nature were applied.

On calculating the R_f values, distances between the starting line and the centre of spot were considered.

* Presented November 6, 1959 by G. SCHAY.

The experiments were throughout carried out at a temperature of 20 ± 1° C.

Organic acids, alcohols, esters, ethers, and ketones were tested as solvents. Knowing the solubility of uranyl nitrate in organic solvents containing nitric acid, all the solvents were tested with additions of 2,5, 10 and 20 per cent by volume of nitric acid of sp. gr. 1,64, in order to obtain informations, at least as regards the orders of magnitude, on the suitable concentrations of nitric acid as well. In the case of solvents not completely miscible with nitric acid, the upper phase separating after shaking was used.

The suitability of solvents was examined by running solutions containing U, V, Fe (III), Cu, Co, and Ni ions as nitrates. In the case of solvents which proved to be favourable with respect to the separation of uranium from these ions, the R_f values also of the following ions were determined, both in the presence and in the absence of uranium: Ag, Pb, Tl, Hg, Cd, Mn, Al, Cr, Zn, Th, Ca, Ba, Mg, Na, K, NH_4. It was found that none of these ions interfere with the separation of uranium.

R_f values showed slight fluctuations depending on the temperature, the acid content and contaminations of the solvent, the inhomogeneities of paper and the presence of alien ions. These, however, did not interfere with the separation and semi-quantitative determination, respectively, of uranium by paper chromatography as a satisfactory separation of UO_2 ions was achieved.

On applying identical solvents, the R_f values of metal ions are known to vary with the acid concentration [7]. Using ketones as solvents, the R_f values of uranium proved to be practically independent of the acid concentration and amounted to 1,0 even in the presence of minute additions of acid. In contrast to that, the R_f values definitely depended on the concentration of acid in the case of esters as solvents. On raising the acid concentration, a parallel increase of R_f values was observed. At a low acid concentration, this increase proved to be markedly smaller with esters of a greater number of carbon atoms than with those of fewer carbon atoms. The esters of alcohols having a branched chain gave with identical amounts of nitric acid lower R_f values than the similar esters of linear alcohols of the same number of carbon atoms. This observation was utilized with success at the separation of uranium by column chromatography.

On examining the effect of the number of carbon atoms on the R_f values of metal ions in mixtures of various alcohols and hydrochloric acid, LEDERER found [8] that the R_f values of uranium decrease with the rise of the number of carbon atoms of the alcohol. In our investigations, R_f values of uranium were studied in mixtures of alcohols and nitric acid. In the case of methanol and ethanol, R_f values were lower than 0,9 whilst with alcohols of three or more carbon atoms they equalled 0,99—1,0.

Also the size and compactness, respectively, of the spot were affected by the concentration of acid. In the case of uranium, the compactness of the spot improved with rising acid concentrations. Thus, on separating uranium from other ions by paper chromatography, it appears practical to apply higher acid concentrations (over 10%); nitric acid content of 15 per cent by volume was found to be most favourable. On separating uranium by chromatography on cellulose column, in turn, lower acid concentrations (2 to 5%) gave better results because with higher acid concentrations also the migration rates of accompanying ions increase (see part II of this communication).

On evaluating the quality of solvent, the compactness of the uranium spot at a certain concentration of nitric acid served as a base. Namely, it occurred with many solvents that, although the R_f value of uranium approximated 1,0, after development a faint brown colouration appeared on a large area behind the compact spot and this colouration interfered with the quantitative evaluation. At an identical acid concentration, the distance between the uranium spot and the spots of other ions served as another base for the qualitative evaluation of the solvent.

Also the effect of various solvent mixtures and of various additives, as *e. g.* benzoyl acetone was examined. On applying solvents easily dissolving uranyl nitrate, the effect of the addition of solvents tending to reduce the solubility of uranyl nitrate was studied. It was found that the possibility of evaluating the chromatograms was not increased by any of the alternatives as the spot of uranium merged with the spots of accompanying ions (mainly of iron ions) or the borders of the uranium spot became indistinct and thus the quantitative evaluation was rendered difficult.

On investigating the effect of various anions, in the case of ester and ketone solvents it was proved that the separation of uranium was not affected by the presence of chloride, sulphate, and phosphate ions.

The R_f values of uranium were not altered by raising the amount of accompanying cations, while those of the other ions changed only to a small extent.

On considering the above aspects, methyl ethyl ketone proved to be best suited. However, also butyl acetate and isobutyl acetate as well as methyl isobutyl ketone and methyl propyl ketone were found to be satisfactory.

In the experiments carried out with the aim of choosing the solvent with the optimum effect, filter paper Whatman 1 was used. Also Whatman 4, Macherey 214, and Schleicher and Schüll 2043b papers were tested for suitability in quantitative investigations.

2. Quantitative determination of uranium

In the paper chromatographic experiments aimed at the quantitative determination of uranium, the ester and ketone solvents were used which, in the previous tests for choosing the solvent of optimum effect, proved to be the best suited.

The quantitative evaluation was performed with paper strips into which, for the sake of comparison, also drops of solutions containing rising amounts of uranium were transferred besides the uranium spot to be tested. The volume of these drops was 0,02 ml. When such a drop did not contain uranium ions in amounts satisfactory for detection, one or more further drops were transferred onto the paper, after the complete drying of the preceding drop. A micropipet of 0,001 ml scale was used for transferring the drops. The Macherey paper No. 214 was found to be best suited for quantitative determinations in that the spots were markedly compact and readily evaluable on this type of paper.

A glass vessel of larger dimension ($21 \times 26 \times 32$ cm) was used in the quantitative determinations. The glass boat with the solvent containing nitric acid and the glass dish with water serving for the production of an area saturated with water vapour were placed in the bottom of this vessel. The upper flange of the vessel was coated with a rubber ring and this latter was covered with a glass plate to attain an airtight sealing.

The paper strips were hanged using glass hooks on a glass rod located over the glass boat.

During the quantitative investigations care was taken to maintain identical conditions throughout the experiments (*i. e.* identical diameter of spots transferred onto the front line, identical depth of immersion of paper into the solvent, identical temperature and height of running, etc.).

There are three possibilities of quantitatively evaluating paper chromatograms: 1) evaluation of the coloured compound on the paper itself, 2) evaluation by one of the conventional analytical methods (as photometry, fluorimetry, polarography, gravimetry, etc.), subsequent to elution by an appropriate solvent, 3) evaluation by measuring the light absorption of the spot, using a negative made of the chromatogram. Although both latter methods are more accurate, they have the drawback of being markedly more cumbersome and slower. Evaluation on the paper itself can be carried out extremely quickly and simply. However, this latter method is only semi-quantitative.

Evaluation of chromatograms

It is known that the quantitative evaluation of chromatograms is possible on the basis of the size and colour intensity of the spot. The size of the spot is proportionate to the logarithmic value of the concentration [9].

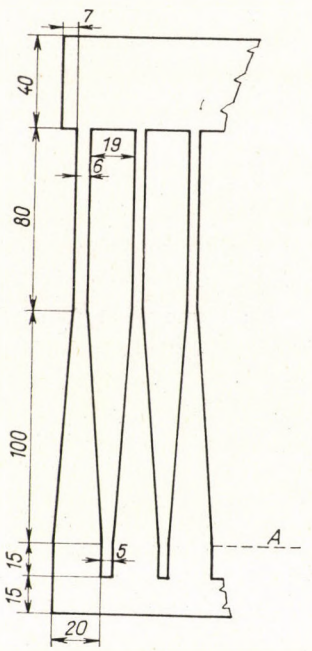


Fig. 1. Shape of paper strip used for the semi-quantitative determination of amounts of uranium below 5 μg

However, this correlation generally serves as an appropriate base for evaluation only at higher concentrations (over 5 μg), as in the case of smaller quantities of uranium ions, the boundaries of spots are indistinct or the intensity of colour is not homogeneous on the whole area of the spot. Thus, papers of a

special shape were used. Here, the distance of the starting line from the lower end of the paper was 3 cm, while the width of the strips was 2 cm at the starting line and their length was 20 cm. The width of strips decreased from 2 cm (20 mm) to 6 mm as shown in Fig. 1. Running heights were chosen so as to locate the front onto the 6 mm wide section of the strip.

When chromatograms obtained on strips of the suggested shape are evaluated, the correlation between the size and area, respectively, of the spot and the concentration cannot be utilized, however, the colour intensity of the spot can thus be increased also in the case of low uranium concentrations to an extent which makes possible to carry out the evaluation and to extend the lower limits of determination down to very small amounts of uranium (below 1 μg).

The use of paper strips of the suggested shape is necessary only at smaller amounts of uranium (below 5 μg), while in the case of uranium amounts over 5 μg it is practical to use strips of a uniform width of 20 mm, separating the single strips by cuts of 5 mm width.

Suggested technique

For semi-quantitative determinations of uranium the following technique is suggested.

The sample of mineral or ore to be tested is processed by one of the conventional methods. In the majority of cases it is satisfactory and quickly performable to boil the sample with a mixture of nitric acid and manganese dioxide. Another, similarly suitable method consists in processing the sample in a platinum dish with a mixture of nitric and hydrofluoric acids, transferring the substance with water into a beaker and evaporating it with nitric acid. When no platinum dish is available, boiling with hydrochloric acid and with subsequently added nitric acid can be performed in a beaker, followed by evaporation to dryness and by two evaporations with nitric acid.

The solution obtained by digestion is filtered and the pH value raised to about 3 by dropwise adding a solution of sodium hydroxide. The solution is transferred into a measuring flask. Then one drop (0,02 ml) of this solution or, if necessary, after the complete drying of the first drop, one or two further drops are transferred onto the paper. Beside the spot of the test solution, drops of standard solutions serving as references are transferred for the quantitative evaluation.

Chromatograms are developed with methyl ethyl ketone or butyl acetate containing 15% by volume of nitric acid, until the front migrates 16 cm away from the starting line.

Chromatograms are dried and sprayed as already described.

The semi-quantitative evaluation can be carried out between the concentration limits 0,5 and 200 μg with an error of about $\pm 20\%$. The accuracy of the method can be increased by transferring the uranium spots of the reference chromatogram with slight differences in uranium contents, within the range of concentration corresponding to the expected uranium content.

About 75 minutes are required to carry out a semi-quantitative analysis.

The foregoing technique of determination was also tested in the presence of the ions mentioned in connection with the experiments performed for choosing the best suited solvent. None of the ions interfered with the quantitative evaluation. The presence of accompanying ions did not affect the size and colour intensity, respectively, of the uranium spot. Thus, it is not necessary to add any complementing ions to the standard solutions or to the test solution.

The correlation between the percentage of uranium content of the examined mineral or ore sample and the quantity of uranium determined on the basis of the colour intensities of the spots appearing after developing the paper chromatograms is expressed by the formula

$$U\% = \frac{m \cdot v_n}{G \cdot v \cdot 10^4}$$

where m is the amount of uranium observed on the paper strip in μg, v the volume of the test solution in ml, v_n the volume of the used measuring flask in ml, and G the weight of the substance in g.

By this method, it is possible to analyse with good result minerals or ores containing more than 0,004% of uranium.

The suitability of the method is confirmed by the data in Table I. The analyses presented in Table I were carried out by transferring the digested

Table I

Results of determinations of uranium carried out by the direct evaluation of paper chromatograms

Sample weighed	Amount of U added	Content of U in sample	Volume of solution transferred onto the paper*	Amount of U determined by comparison of spots on the paper	Content of U determined by chromatography	Error of the determination
g	mg	%	ml	μg	%	%
1,9518	50	2,5	0,02	12	3	+20
0,9838	15	1,5	0,02	3	1,5	0
4,9522	50	1,0	0,04	24	1,2	+20
1,9928	18	0,9	0,04	6	0,75	−17
2,0021	1,2	0,06	0,04	0,5	0,06	0
4,9976	2	0,04	0,06	1	0,033	−18

* The digested solution of the sample was transferred into a 100 ml measuring flask.

solution of the samples listed in column 1, into 100 ml measuring flasks. This solution was then complemented by the amounts of uranium given in column 2*. The results show that the error of the determination did not exceed 20%.

SUMMARY

A paper chromatographic technique was evolved for the determination of uranium amounts of 0,5 to 200 μg, with an error not exceeding 20%. Methyl ethyl ketone or butyl-acetate containing 15% by volume of nitric acid serves as a running solvent. On using paper strips of the shape presented in Fig. 1, the running height is 16 cm, and about 75 minutes are required to carry out a determination. Accompanying ions do not interfere with the method.

LITERATURE

1. T. V. Arden, F. H. Burstall, R. P. Linstead: J. Chem. Soc. **1949,** 311.
2. T. V. Arden, F. H. Burstall, R. P. Linstead: Compt. rend. **230,** 1176 (1950); Z. anal. Chem. **132,** 432 (1951).
3. W. R. Walker, M. Lederer: Anal. Chim. Acta **5,** 191 (1951).
4. B. Sarma: Sci. and Culture (Calcutta) **16,** 165 (1950).
5. A. Weiss, S. Fallab, H. Erlenmeyer: Helv. Chim. Acta **35,** 1588 (1952).
6. G. Almássy, M. Vigvári: Acta Chim. Hung. **11,** 1 (1957).
7. F. H. Burstall, G. R. Davies, R. P. Linstead, R. A. Wells: J. Chem. Soc. **1950,** 516.
8. M. Lederer: Anal. Chim. Acta **5,** 185 (1951).
9. F. Cramer: Papierchromatographie 3. Aufl. (Verlag Chemie, Weinheim) 1954. p. 40.

CHROMATOGRAPHISCHE BESTIMMUNG DES URANS, I.

Papierchromatographisches Verfahren

T. PALÁGYI

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

Eingegangen am 20. Dezember, 1958

Zusammenfassung

Das vom Verfasser entwickelte papierchromatographische Verfahren ermöglicht die Bestimmung von Uranmengen zwischen 0,5 und 200 μg mit einem Fehler innerhalb 20%. Methyläthylketon oder Butylacetat mit einem Gehalt von 15 Vol.% Salpetersäure werden als Lauflösungsmittel verwendet. Bei Anwendung von Papierstücken in der auf Abb. 1 angeführten Form beträgt die Laufhöhe 16 cm bzw. die Gesamtdauer der Bestimmung ungefähr 75 Minuten. Es wurde keine Störwirkung der begleitenden Metallionen beobachtet.

* As rock samples containing uranium were not available, known amounts of a solution of uranyl nitrate were added to the processed solutions. The minerals used in the present tests contained, in a decreasing sequence, the cations Mg, Al, Ca, Si, Na, Fe, Mn, Ti, Be, Cu, Tl and Ni.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРАНА, I.
Метод бумажной хроматографии

Т. ПАЛАДИ

(Центральный химический исследовательский институт АН Венгрии, г. Будапешт)

Поступило 20. декабря 1958 г.

Р е з ю м е

Автор разработал метод бумажной хроматографии, при помощи которого удается определить количества урана от 0,5 до 200 микрограммов, в пределах 20% точности. Раствор для разгонки-метилэтилкетон или бутилацетат, содержащий 15 объемных % азотной кислоты. На бумаге, вырезанной в показанном на рисунке 1. виде, высота разгонки 16 см, длительность определения примерно 75 минут. Посторонние ионы металлов не мешают определению.

Tivadar PALÁGYI; Budapest XI. Kende u. 12.

VOLUMETRISCHE BESTIMMUNG DES ZIRKONIUMS, II.*

CHROMATOMETRISCHE METHODE

A. SCHNEER und H. HARTMANN

(Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 30. Januar 1959**

In unserer früheren Mitteilung [1] über die Entwicklung eines Verfahrens zur Bestimmung von Mandelsäure und durch Mandelsäure auch von Mengen von mehr als 2 mg Zirkonium mittels einer permanganometrischen Titration in alkalischem Medium haben wir bereits erwähnt, daß unseren Untersuchungen gemäß die Mandelsäure in einem konzentrierten schwefelsauren Medium sowohl mit Cr(VI) wie auch mit Ce(IV) zu Kohlendioxid und Wasser oxydiert wird. Nachfolgend beschreiben wir die für die chromatometrische Bestimmung der Mandelsäure und des Zirkoniumtetramandelats (ZrM_4) in einem konzentrierten schwefelsauren Medium entwickelte Methode. Über die Anwendbarkeit dieses Verfahrens berichteten wir in einer vorläufigen Mitteilung [2]. Im Vergleich zu der erwähnten permanganometrischen Titration bietet das chromatometrische Verfahren den Vorteil, daß bei der letzteren Reaktion die Mandelsäure nach der Gleichung

$$C_6H_5CHOHCOOH + 17\,O = 8\,CO_2 + 4\,H_2O$$

mit einem Äquivalentwert von 34 zu Kohlendioxid und Wasser oxydiert wird. Nachdem das Äquivalentgewicht des Zirkoniums nur den 1/136sten Teil seines Atomgewichtes beträgt, läßt sich die letztere Titration bei einem wesentlich günstigeren Äquivalentgewichtsverhältnis durchführen. Infolgedessen können mit diesem Verfahren niedrigere Zirkoniummengen bestimmt werden als mit anderen volumetrischen Meßmethoden.

Chromschwefelsäure wird für die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes von organischen und anorganischen Verbindungen seit langer Zeit angewandt. Bei diesem Verfahren wird entweder das Volumen des entstandenen Kohlendioxids gemessen [3] oder der Überschuß an Cr(VI) rücktitriert [4]. Zur Bestimmung von Alkoholen verwendet man diese Methode seit etwa 100

* A. SCHNEER, H. HARTMANN: Volumetrische Bestimmung des Zirkoniums, I. Acta Chim. Hung. **22**, 35 (1960).

** Vorgetragen auf der 50jährigen Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, am 12. Mai 1958.

Vorgelegt von E. SCHULEK am 6. November 1959.

Jahren [5], sie wurde jedoch auch zur Bestimmung von Glycerin [6] und anderen organischen Verbindungen [7] vorgeschlagen.

Die Oxydation ist aber — abgesehen davon, daß gewisse Verbindungen gar nicht, andere nur bis zu Zwischenprodukten oxydierbar sind — oft infolge der Kohlenmonoxydentwicklung keineswegs eindeutig. SIMON [8] beschäftigte sich ausführlich mit diesem Problem und es gelang ihm mittels Ag^+-Katalysators teils die Kohlenmonoxydentwicklung zu verhindern, teils gewisse, bisher nicht reagierende Substanzen wie z. B. Essigsäure auch zu oxydieren.

Die Oxydation wurde im allgemeinen in einem Medium von 65 Gew.% oder verdünnterer Schwefelsäure durchgeführt. Neuerdings wurde dieses Verfahren von einigen Autoren [9, 10] zur Bestimmung des »Sauerstoff«-Verbrauches von Abwässern herangezogen. Interessant ist eine Mitteilung von CARDONE [11], in der erwähnt wird, daß Diäthylenglykol in Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration stufenweise oxydiert werden kann, wobei in Schwefelsäure von 12,5, 25 bzw. 50 Vol.% ein Äquivalentwert von 14, 16 bzw. 20 aufgewiesen wird. Es wurde versucht eine vollkommene Oxydation — ähnlich den Versuchen von SIMON [8] — durch Zugabe von Silbersulfat als Katalysator zu sichern [10]. Der Fortschritt der Oxydation des Cr(VI) wurde auch durch Photometrie verfolgt [12], indem die Änderungen der Absorption der Lösung bei einer Wellenlänge von 349 mμ gemessen wurden. FELLENBERG und SNETHLAGE [13, 14] arbeiteten in einem schwefelsauren Medium von einer Konzentration über 50 Vol.%. Die Bestimmung des Methanols und Äthanols nebeneinander wurde von FELLENBERG entwickelt, während SNETHLAGE feststellte, daß die Reaktion am raschesten in Schwefelsäure von etwa 80 Gew.% verläuft [15]. Über die Bestimmung von Mandelsäure fanden wir keine Literaturangaben.

Titration der Mandelsäure

Bei vorliegenden Untersuchungen entwickelten wir zuerst die chromatometrische Messung der Mändelsäure. Unseren Vorversuchen nach wurde die Mandelsäure bei einer Temperatur von etwa 100° durch CrO_3 in einem schwefelsauren Medium höherer Konzentration (70 bis 90 Gew.%) innerhalb 10—20 Minuten mit einem Äquivalentwert von 34 zu Kohlendioxid und Wasser oxydiert. Der Überschuß an Cr(VI) wurde früher mit einer Fe(II)-Lösung in Anwesenheit eines äußeren Indikators [4], später jodometrisch [13, 14] oder aber nach Zugabe von überschüssigem Fe(II)-Salz permanganometrisch [7] titriert, während man ihn neuerdings durch Titration mit einer Fe(II)-Meßlösung in Gegenwart von Phosphorsäure bestimmt, wobei Diphenylamin [16] oder Ferroin [9] als Indikator dienen. Bei vorliegenden Messungen verwendeten wir eine $FeSO_4$-Meßlösung und Ferroin als Indikator.

Die Wirkung der Schwefelsäure- und Dichromatkonzentration, ferner des Erwärmens auf die Vollkommenheit und Dauer der Reaktion wurden untersucht. Hier wollen wir uns nicht mit dem übrigens sehr interessanten Mechanismus dieser Reaktion beschäftigen. Bei vorliegenden Untersuchungen war unsere Zielsetzung diejenigen Versuchsumstände festzustellen, unter welchen nicht nur der eindeutige Verlauf der Reaktion gesichert wird, sondern auch die Reaktionsgeschwindigkeit ein befriedigendes Maß erreicht.

Angewandte Reagenzien

1. $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2\,H_2O$ puriss.
2. $K_2Cr_2O_7$ p. a., bei 150° getrocknet.
3. H_2SO_4 p. a., sp. Gew.: 1,84.
4. Destillierte Schwefelsäure (nach der Vorschrift des Pharm. Hung. V., S. 276, aus 3. bereitet).
5. $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ puriss.
6. Mandelsäure puriss. Merck.
7. 1/40 m Ferroinlösung.

Bereitete Lösungen

8. Etwa 0,1n $Na_2Cr_2O_7$ in konz. Schwefelsäure: 5 g 1. in 5 ml Wasser gelöst und mit 1000 ml 3. vermischt, sodann durch einen 17 G 3-Glasfilter filtriert.
9. Etwa 0,25n $Na_2Cr_2O_7$ in konz. Schwefelsäure: 12,5 g 1. in 12 ml Wasser gelöst, mit 1000 ml 3. vermischt und durch einen 17 G 3-Glasfilter filtriert.
10. 0,1n wäßrige $K_2Cr_2O_7$-Lösung: 4,9036 g 2. auf 1000 ml gelöst (f = 1,000).
11. 0,1m wäßrige Mandelsäurelösung: 1,5214 g 6. auf 100,00 ml gelöst.
12. 0,01m wäßrige Mandelsäurelösung: 10,00 ml der Lösung 11. auf 100,00 ml verdünnt.
13. 0,01m Mandelsäurelösung in konz. Schwefelsäure: 0,1521 g 6. in 4. auf 100,00 gelöst.
14. 0,1n $FeSO_4$-Lösung: 28,5 g 5. in 100 ml 10 vol.%iger Schwefelsäure gelöst und mit Wasser auf 1000 ml verdünnt.
15. Etwa 0,3n $FeSO_4$-Lösung: 90 g 5. in 100 ml 10 vol. %iger Schwefelsäure gelöst und mit Wasser auf 1000 ml verdünnt.

Der Titer der schwefelsauren Lösungen 8. und 9. vermindert sich allmählich infolge von Oxydation der Verunreinigungen der zum Bereiten verwendeten Schwefelsäure. Bei Zimmertemperatur wird daher dieser Titer nur nach einigen Wochen Wartezeit konstant. Man kann jedoch die frisch bereitete Lösung durch einige Stunden Erwärmen in einem 115°igen Luftbad stabilisieren. Der durch Titration mit einer frisch eingestellten $FeSO_4$-Lösung in Anwesenheit von Ferroin-Indikator in ungefähr 2m schwefelsaurem Medium ermittelte Titer der Lösung blieb 8 Monate lang unverändert, wenn man sie vor Feuchtigkeit und Staub geschützt, in einem mit doppelt geschliffenem Deckel versehenen Glas aufbewahrte.

Der Titer der $FeSO_4$-Lösung wurde durch Titration mit einer 0,1n wäßrigen $K_2Cr_2O_7$-Meßlösung in einem 1—2m schwefelsauren Medium in Anwesenheit von Ferroin als Indikator ermittelt. Man kann aber auch auf solche Weise verfahren, daß gleichzeitig mit der Bestimmung ein Blindversuch mit der gleichen Menge $Na_2Cr_2O_7$ durchgeführt wird. In diesem Fall muß

man nur den Titer der $FeSO_4$-Lösung kennen. Dieser soll täglich neu bestimmt werden, oder man soll die Lösung aus einer Reduktorbürette [17] zutropfen lassen. Wurde jedoch der Titer der stabilisierten $Na_2Cr_2O_7$-Lösung schon einmal bestimmt, so wird durch Anwendung des Blindversuches eine separate Bestimmung der Konzentration der $FeSO_4$-Lösung vermieden.

Bei der Untersuchung der Oxydierbarkeit der Mandelsäure beobachteten wir, daß — wenn man eine wäßrige Mandelsäurelösung zur konz. schwefelsauren $Na_2Cr_2O_7$-Lösung zufügt, und sich die Lösung infolgedessen auf 80—100° erwärmt — die Oxydation während einiger Sekunden des Vermischens schon bis zu 90% fortschreitet. Durch Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbad untersuchten wir die für den vollkommenen Verlauf der Reaktion nötige Zeitdauer. Die Reaktion wurde auf solche Weise durchgeführt, daß man das Gemisch aus Mandelsäure, Wasser und 25 ml 0,1n konz. schwefelsaurer $Na_2Cr_2O_7$-Lösung in einem mit Uhrglas bedeckten Erlenmeyerkolben bei einer gegebenen Temperatur für bestimmte Zeitdauer stehen ließ, sodann nach Abkühlen die Lösung mit 100—150 ml Wasser verdünnte und den Überschuß an Cr(VI) durch Fe(II)-Meßlösung rücktitrierte.

Tabelle I

Einfluß der Wartezeit und des Erwärmens auf die Oxydation der Mandelsäure
Einwaage: 1,543, 7,635 bzw. 9,177 mg Mandelsäure

Temperatur °C*	Dauer der Wartezeit Minuten	Menge der durch Titration gefundenen Mandelsäure					
			Abweichung		Abweichung		Abweichung
		mg	%	mg	%	mg	%
20	1,5	1,461	−5,3	—	—	—	—
20	30	1,508	−2,3	—	—	—	—
85	5	1,503	−2,6	7,481	−2,0	8,962	−2,3
85	10	1,538	−0,3	7,482	−2,0	8,983	−2,1
85	15	1,518	−1,6	7,503	−1,7	9,025	−1,7
85	20	1,531	−0,7	7,528	−1,3	9,050	−1,4
85	60	1,539	−0,3	7,568	−0,9	9,050	−1,4

* Die sich infolge Vermischens erwärmte Lösung stand bei Zimmertemperatur bzw. auf dem Wasserbad.

Aus Tabelle I geht hervor, daß die Mandelsäure bei 85° innerhalb 20 Minuten bis zu 98—99% zu Kohlendioxid und Wasser oxydiert wird. Ein weiteres Erwärmen führte zu keinem besseren Resultat.

Bei der Untersuchung des Einflusses der Säurekonzentration erwies sich, daß die Reaktion in einem schwefelsauren Medium von 70 bis 90 Gew.% bei 85° innerhalb 20 Minuten bis zu 98—99% der verlaufenden Oxydation

mit einem theoretischen Äquivalentwert von 34 fortschreitet. In schwefelsauren Lösungen von Konzentrationen unter 70 Gew.% vermindert sich die Reaktionsgeschwindigkeit in solchem Maße, daß man sie durch die oben geschilderte Arbeitsweise nicht bestimmen kann. Wird zwecks der Förderung der Reaktionsgeschwindigkeit die Temperatur des Gemisches statt 85° auf 115° erhöht, so verläuft der Vorgang innerhalb 20 Minuten auch in einem schwefelsauren Medium von einer 1 + 1 Verdünnung bzw. von Konzentrationen über 90 Gew.%

Unserer Meinung nach ist es bei der indirekten chromatometrischen Bestimmung des Zirkoniums zweckdienlich den Mandelatniederschlag (ZrM_4) in konzentrierter Schwefelsäure zu lösen. Daher führten wir Untersuchungen mit einer Mandelsäurelösung in konzentrierter Schwefelsäure durch, wobei wir beobachteten, daß sich Mandelsäure in konzentrierter Schwefelsäure klar, mit gelblicher Farbe löst. Später ändert sich dieser Farbton zu violettbräunlich, der CrO_3-Verbrauch der Lösung bleibt aber monatelang unverändert. Weder die frische noch die länger aufbewahrte Lösung roch nach Benzaldehyd, wie dies in einigen Handbüchern angegeben wird [18].

Beim Vermischen einer konz. schwefelsauren Mandelsäurelösung und einer $Na_2Cr_2O_7$-Lösung verläuft die Oxydation im schwefelsauren Medium von etwa 98 Gew.% Konzentration innerhalb 28—30 Minuten nur bei einer Temperatur von 115°. Dies ist einerseits darauf zurückzuführen, daß sich die Lösung beim Vermischen nicht erwärmt, andererseits aber darauf, daß die Verringerung der Aktivität des Wassers die Reaktion verlangsamt. Der Einfluß der Dauer der Wartezeit und des Erwärmens auf die Vollkommenheit der Oxydation, die in einem schwefelsauren Medium von 98% Konzentration verläuft, wird in Tabelle II dargestellt.

Tabelle II

Titration von 3 ml 0,01m konz. schwefelsaurer Mandelsäurelösung (4,557 mg Mandelsäure) in einem Medium von 98 Gew.% Schwefelsäurekonzentration

Temperatur °C	Dauer der Wartezeit Minuten	Mandelsäure gefunden	Abweichung	
		mg	mg	%
20	2	2,36	−2,20	−48
20	120	3,00	−1,56	−34
85	20	4,24	−0,32	−7,1
85	30	4,48	−0,26	−5,7
85	110	4,48	−0,08	−1,7
85	300	4,49	−0,09	−1,5
115	20	4,46	−0,10	−2,1
115	60	4,48	−0,08	−1,7
115	120	4,48	−0,08	−1,7

Die vorliegenden Untersuchungen wurden im allgemeinen bei einer Anfangskonzentration von 0,06—0,08n $Na_2Cr_2O_7$ durchgeführt. Der Einfluß der $Na_2Cr_2O_7$-Konzentration der Lösung auf die Vollkommenheit der Oxydation unter verschiedenen Versuchsbedingungen wurde einem Studium unterworfen. Es wurde festgestellt, daß — obwohl sich die Reaktionsgeschwindigkeit in einem 1 + 1 schwefelsauren Medium mit dem Ansteigen der Cr(VI)-Konzentration erhöht — die Oxydation der Mandelsäure bei 85° innerhalb 20 Minuten auch in einer 0,32n $Na_2Cr_2O_7$-Lösung nur 95%ig war. In einem gleichfalls 1 + 1 schwefelsauren Medium verlief die Oxydation bei 115° innerhalb 20 Minuten nur dann, wenn die Anfangskonzentration der Lösung an $Na_2Cr_2O_7$ 0,06n oder mehr betrug. In einer Lösung, die in bezug auf Schwefelsäure 98%ig und in bezug auf $Na_2Cr_2O_7$ 0,04—0,08n war, verlief die Oxydation bei 115° innerhalb 20 Minuten bis zu 94—98%, innerhalb 25—30 Minuten bis zu 98—99%.

Mit Rücksicht auf die Ergebnisse dieser Untersuchungen führten wir die titrimetrische Bestimmung der Mandelsäure unter verschiedenen Umständen durch. Unsere diesbezüglichen Resultate sind in den Tab. III und IV zusammengefaßt. Die Titrationsergebnisse wurden durch Zufügen von Silbersulfat nicht beeinflußt.

Tabelle III

Titrimetrische Bestimmung der Mandelsäure in einem Medium von etwa 80 Gew.% Schwefelsäurekonzentration bei 85°; Wartezeit 20 Minuten

Einwaage Mandelsäure		Verbraucht 0,1n $Na_2Cr_2O_7$-Lösung	Gefunden, Mandelsäure, Durchschnittswert	Abweichung vom Sollwert		Standardabweichung	
ml 0,01 m	mg	ml	mg	mg	%	ml	%
1,014	1,543	3,37 3,40 3,44 3,42 3,43 3,44 3,43	1,530	−0,013	−0,8	±0,023	±0,69
Durchschnittswert:		3,42					
2,995	4,557	9,93 9,91 10,02 9,93 10,03 10,01 10,01	4,466	−0,09	−2,0	±0,047	±0,47
Durchschnittswert:		9,98					

Aus den Angaben der Tabellen III und IV geht hervor, daß obwohl die Messungsdaten eine nur geringe Streuung aufweisen (mit einer Standard-

abweichung von $\pm 0{,}5\%$), die Abweichung vom Sollwert konsequent -1 bis -2% beträgt. Diesen konstanten negativen Fehler soll man bei der Bestimmung der Mandelsäure bzw. des Zirkoniums als Korrektion berücksichtigen. 1 ml 0,1n $Na_2Cr_2O_7$ entspricht 0,447 mg Mandelsäure (ohne Korrektion).

Tabelle IV

Titration einer Mandelsäurelösung

Einwaage, Mandelsäure mg	Verbraucht, 0,1n $Na_2Cr_2O_7$-Lösung ml	Gefunden, Mandelsäure mg	Abweichung		Bemerkung
			mg	%	
1,543	3,35	1,502	−0,041	−2,7	Wäßrige Mandelsäure-Lösung; 85° C; 20 Minuten; 70—90% H_2SO_4
	3,43	1,535	−0,008	−0,5	
3,069	6,81	3,05	−0,02	−0,6	
4,557	10,13	4,53	−0,03	−0,6	
	10,09	4,51	−0,05	−1,1	
	10,13	4,53	−0,03	−0,6	
7,634	16,86	7,55	−0,08	−1,1	
	16,82	7,53	−0,10	−1,4	
	16,79	7,51	−0,12	−1,6	
9,177	20,23	9,05	−0,13	−1,4	
	20,24	9,05	−0,13	−1,4	
	20,22	9,05	−0,13	−1,4	
4,557	10,00	4,48	−0,08	−1,7	Mandelsäurelösung in konz. Schwefelsäure; 115°; 30 Minuten; 98% H_2SO_4
	9,98	4,47	−0,09	−1,9	
	10,02	4,49	−0,07	−1,7	

Titration des Zirkoniums

Die indirekte titrimetrische Bestimmung des Zirkoniums wurde so vorgenommen, daß man in der konz. schwefelsauren Lösung des unter geeigneten Umständen quantitativ und in stöchiometrischer Zusammensetzung ausgefällten Zirkoniumtetramandelat-Niederschlages die Menge der an Zirkonium gebundenen Mandelsäure mittels Chromatometrie ermittelte. Nach den Angaben der Literatur [19] löst sich das Zirkoniumtetramandelat in 25%ige Schwefelsäure, unseren Erfahrungen gemäß kann man jedoch dieses Lösen nur durch konzentrierte Schwefelsäure verläßlich durchführen. Mit der Untersuchung der Zusammensetzung dieses Niederschlages, mit den Bedingungen des Ausfällens und mit dem Waschen beschäftigten wir uns ausführlich in einer früheren Mitteilung [1]. Die vorliegende chromatometrische Methode eignet sich zur Bestimmung von Zirkoniummengen von 0,1 bis 5,0 mg. Das Äquivalentgewicht des Zirkoniums beträgt den 1/136sten Teil seines Atomgewichtes.

Auf die Vollkommenheit des Ausfällens wie auch des Filtrierens von so geringen Mengen (0,8 bis 40,0 mg) ZrM_4 soll man besonders achten.

Die Dauer des praktisch vollkommenen Ausfällens des Zirkoniumtetramandelates ist von der Konzentration des Zirkoniums und der begleitenden Ionen abhängig. So war unseren Beobachtungen gemäß die Abscheidung einer Zirkoniummenge von etwa 5 mg unvollkommen, wenn wir das Zirkoniumtetramandelat aus einer 1 + 1 salzsauren und 5%igen mandelsauren Lösung von 100—250 ml Volum nach einstündigem Digerieren auf dem Wasserbad und nach einer Wartezeit von zwei Stunden bei Zimmertemperatur ausfällten. Auch in diesem Fall ist es zweckmäßig — was übrigens bei Zirkoniummengen von 1 bis 5 mg unbedingt nötig ist — die Flüssigkeit mit dem Niederschlag über Nacht stehen zu lassen. Die Abscheidung von 0,2—0,5 mg Zirkonium erfolgt in zwei Tagen, während die von nur 0,1 mg Zirkonium — besonders wenn aus einem Volum von 30—70 ml neben mehrhundertfachen Mengen an fremden Kationen (Fe, Al, Ti, Th) ausgefällt wird — drei Tage erfordert. Das Filtrieren und Trocknen des Niederschlages wurde nach den Methoden der Mikrotechnik durchgeführt. Die während der Wartezeit auskristallisierende Mandelsäure stört die Bestimmung nicht, weil sie in Äthanol leicht löslich und auf diese Weise entfernbar ist.

Der Niederschlag wurde mittels einer U-förmigen dickwändigen Kapillare, die in die obere Öffnung einer Saugglocke gesetzt war, auf einen 12 G 4-Filtertrichter gesammelt. Die bei der Fällung von Zirkoniummandelat aus einer solchen Lösung erhaltene Mutterlauge, die keinen fremden Ionen enthielt, diente als Waschflüssigkeit. Diese mit Zirkoniummandelat gesättigte Lösung war in bezug auf Salzsäure 6n und auf Mandelsäure 5%ig.

Die Spuren des Niederschlages wurden abwechselnd mit Äthanol, mit einigen Tropfen der Mutterlauge auf der Oberfläche der Flüssigkeit gesammelt und auf den Filter gesaugt, endlich wurde der Überschuß an Ausfällmittel aus dem Niederschlag mit 3×3 ml Äthanol und 2×3 ml Äther entfernt. Sodann setzte man den Trichter in einem auf 120° erwärmten kupfernen Mikroblock und entfernte die organische Waschflüssigkeit durch einen Luftstrom innerhalb 10 Minuten. Die Anwendung eines Filtertrichters vom Typ 12 G 4 war wegen der Gewichtskontrolle auf der Mikrowaage nötig. Dies war auch deshalb zweckmäßig, weil dadurch das Lösen des Niederschlages in konzentrierter Schwefelsäure erleichtert wurde. Der Trichter, welcher den getrockneten Niederschlag enthielt, wurde dann ins Filtergefäß zurückgesetzt. Zu diesem Zweck diente ein Vakuumexsikkator, in dessen obere Öffnung der 12 G 4-Trichter eingepaßt war. Der Niederschlag wurde mit 15—20 ml kalter konzentrierter, durch Destillation gereinigter Schwefelsäure (Reagens 4) portionsweise gelöst und durch Saugen mit 10—25 ml 0,25n konz. schwefelsaurer $Na_2Cr_2O_7$-Lösung vereinigt, die in einen 300—500 ml Erlenmeyerkolben eingemessen war. Wir beobachteten nämlich, daß man den Mandelsäuregehalt

des Zirkoniumtetramandelat-Niederschlages viel genauer bestimmen kann, wenn — statt Vermischens der schwefelsauren Lösung mit der 0,1n ebenfalls konz. schwefelsauren Meßlösung— die Zirkoniumtetramandelatlösung durch Saugen zu einer konzentrierten Natriumbichromatlösung gegeben wird (s. Tabelle V). Der Filtertrichter und die Wand des Kolbens werden mit so viel Wasser (etwa 10 ml) gespült, daß die Konzentration der Schwefelsäure 75—85%

Tabelle V

Titration des Zirkoniumtetramandelats mit Chromsäure
Oxydation in einem schwefelsauren Medium von 98 Gew.% Konzentration

Nr.	Zirkoniumtetramandelat Einwaage	Gefunden	Abweichung	Bemerkung
	mg	mg		
1	8,150	7,740	−5,5	+20 ml konz. H_2SO_4+ +25 ml 0,1n konz. schwefelsaure $Na_2Cr_2O_7$-Lösung; 25 Minuten; 115°
	6,940	6,377	−8,0	
2	7,555	7,358	−2,5	+20 ml konz. H_2SO_4+ +10 ml konz. schwefelsaure 0,25n $Na_2Cr_2O_7$-Lösung; 25 Minuten; 115°
	5,625	5,489	−2,4	
	6,410	6,324	−1,3	
	7,150	7,026	−1,7	
3	8,360	8,202	−1,9	+25 ml 0,1n konz. schwefelsaure $Na_2Cr_2O_7$-Lösung; 30 Min.; 115°
	7,885	7,764	−1,5	

betrage. Die Lösung wird geschüttelt, sodann mit einem Uhrglas bedeckt 20 Minuten in ein Luftbad (Trockenschrank) von 115° gestellt. Bei einer ohne Wasserzugabe durchgeführten Messung hält man das Gemisch 30 Minuten bei 115°. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit 150—200 ml Wasser verdünnt, 3 Tropfen Ferroin-Indikator zugefügt und der Natriumbichromatüberschuß — in Abhängigkeit von der Menge des anwesenden Zirkoniums — mit 0,1n oder 0,3n $FeSO_4$-Lösung rücktitriert. Je 1 ml der bei dieser Oxydation verbrauchten 0,1n Meßlösung zeigt 67,07 μg Zr an. Unsere Meßergebnisse sind in Tabelle VI zusammengefaßt.

Zwecks Vergleichs wurde bei unseren Zirkoniumbestimmungen auch das Gewicht des ausgefällten Zirkoniumtetramandelat-Niederschlages vor dem Lösen bzw. vor der Titration ermittelt. Diese Werte sind ebenfalls in Tabelle VI angeführt. Besonders bemerkenswert sind die zwischen den gravimetrischen und titrimetrischen Bestimmungen bei Zirkoniummengen von 100 μg bzw. bei Anwesenheit von Wolfram- und Tantalverbindungen beobachteten Unterschiede. Aus den Angaben der Tabelle VI geht ferner hervor, daß im Falle von Zirkoniummengen von 0,5 mg oder unter diesem Wert die Resultate — statt

Tabelle VI

Titration des Zirkoniums mit Chromsäure in einem schwefelsauren Medium von 80 Gew. % Konzentration

115°; 20 Minuten

Einwaage Zr	Durch Titration gefunden, Zr	Abweichung		Bemerkung	Aus dem Gewicht des ZrM_4 berechnet, Zr	Abweichung	
mg	mg	mg	%		mg	mg	%
3,010	2,95	−0,06	−2,0		3,00	−0,01	−0,3
	2,96	−0,05	−1,7		3,00	−0,01	−0,3
	2,94	−0,07	−2,3		3,03	+0,02	+0,6
2,027	2,00	−0,03	−1,4		1,99	−0,04	−1,9
	1,98	−0,05	−2,4		2,00	−0,03	−1,4
1,019	1,004	−0,015	−1,4		1,004	−0,015	−1,4
	0,990	−0,029	−2,8		0,998	−0,021	−2,0
	0,996	−0,023	−2,2		1,021	+0,002	+0,2
	0,998	−0,021	−2,0		1,013	−0,006	−0,5
	1,004	−0,015	−1,5		1,024	+0,005	+0,5
	0,993	−0,026	−2,5		1,021	+0,002	+0,2
	1,003	−0,016	−1,6		1,017	−0,002	−0,2
0,5045	0,507	+0,002	+0,4		0,506	+0,001	+0,2
	0,501	−0,004	−0,8		0,510	+0,005	+0,9
	0,501	−0,004	−0,8		0,511	+0,006	+1,0
0,2027	0,194	−0,009	−4,4	Stand vor dem Filtrieren eine kurze Zeit	0,186	−0,017	−8,6
	0,184	−0,019	−9,3		0,182	−0,021	−10,3
	0,195	−0,008	−3,9		0,186	−0,017	−8,6
0,102	0,110	+0,008	+8		0,117	+0,015	+15
	0,110	+0,008	+8		0,123	+0,021	+21
3,010	2,93	−0,08	−2,6	Abscheidung neben je 30 mg Fe + Ti + Al + + Th	3,01	0,00	0,0
	2,96	−0,05	−1,7		3,03	+0,02	+0,6
	2,94	−0,07	−2,3		3,01	0,00	0,0
0,102	0,098	−0,004	−4	Abscheidung neben je 10 mg Fe + Ti + Al	0,100	−0,002	−2
	0,098	−0,004	−4		0,102	0,000	0
	0,089	−0,013	−13		0,101	−0,001	−1
3,010	2,92	−0,09	−3,0	Abscheidung neben Ta	3,67	+0,660	+22
3,010	3,10	+0,09	+3,0	Abscheidung neben je 6 mg Sn(IV) + W			
3,025	2,90	−0,12	−4,1	Abscheidung neben 18 mg W	9,022	+5,997	+200

des bei der Mandelsäure beobachteten 1—2%igen negativen Fehlers — oft um 2—3% höher oder niedriger sind als die Sollwerte. Bei Bestimmung kleinerer Zirkoniummengen (z. B. 0,1 mg) kommen auch Abweichungen von ±10% vor. Berücksichtigt man, daß dieser Fehler von ungefähr 10 μg bei einer Analyse vorkam, die in etwa 100 ml Volum in Anwesenheit von einer mehrhundertfachen Menge fremder Ionen durchgeführt wurde, so ist festzustellen, daß die vorgeschlagene Methode bei der Analyse von Zirkoniummengen um 100 μg nicht genauer ist als die durchschnittlichen kolorimetrischen Messungen, sie bietet jedoch den Vorteil, daß keine besonderen Abtrennungsverfahren nötig sind. Im Vergleich mit den mikrogravimetrischen Bestimmungen besitzt die Titration — abgesehen davon, daß man auf eine Mikrowaage verzichten kann — den unbedingten Vorteil, auch in Anwesenheit kleiner Mengen solcher Verbindungen durchgeführt werden zu können, die übrigens vor einer gravimetrischen Bestimmung jedenfalls zu entfernen wären, z. B. Si, Ta, Nb, W. Größere Mengen dieser Verbindungen stören die Bestimmung, da sie den Filter verstopfen und so das Filtrieren und Lösen des Niederschlages verlangsamen. Die Abscheidung von Oxidhydrat wurde auch in Anwesenheit von größeren Mengen an Sn(IV) und Ti beobachtet, die Bestimmung von Zirkonium war jedoch in diesem Fall gleichfalls mit gutem Ergebnis durchführbar. Bei der Analyse von größeren Zirkoniummengen (0,5 bis 5,0 mg) soll man eine Korrektion von +2% anwenden, um den bei der chromatometrischen Titration der Mandelsäure vorkommenden negativen Fehler zu kompensieren. So gibt das Verfahren bis zu ±1% genaue und reproduzierbare Resultate.

Die Methode wurde mit gutem Erfolg bei der Analyse von Gesteinen mit einem Zirkoniumgehalt von 0,01 bis 0,1% angewandt [20,21]. Einige bei der Analyse eines Rotschlammes erhaltene Daten sind in Tabelle VII dargestellt

Tabelle VII

Analyse eines Rotschlammes

Einwaage Rotschlamm g	Gewogen ZrM_4 mg	Berechnet, Zr mg	Zr %	Verbraucht, 0,1n $Na_2Cr_2O_7$ ml	Ber. Zr mg	Zr %
1	7,850	1,03	0,103	14,62	0,98	0,098
2	16,8	2,2	0,110	31,58	2,12	0,106
2	18,3	2,4	0,120	32,67	2,18	0,109
2	17,6	2,3	0,115	34,21	2,29	0,114
				Durchschnittswert:		0,106

Berücksichtigt man die Korrektion von +2%, so ergibt sich der Zirkoniumgehalt des untersuchten Rotschlammes zu 0,11%. Dieses Resultat stimmt

befriedigend mit dem durch permanganometrische Titration erhaltenen Wert [1] überein. Die beträchtlichen Abweichungen der einzelnen Meßergebnisse vom Durchschnittswert können nicht der Ungenauigkeit der Titration zugeschrieben werden, sie wurden eher durch Zirkoniumverluste während des Aufschlusses und Aufarbeitens der Proben verursacht.

Der Verlauf der Analyse bzw. die Vorbereitung des Zirkoniumtetramandelat-Niederschlages für die Titration erfolgten auf die in unserer früheren Mitteilung [1] beschriebene Weise, jedoch mit dem Unterschied, daß vom Rotschlamm statt 5 g nur 1—2 g eingewogen wurden, der Zirkoniumtetramandelat-Niederschlag in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit der vorbereiteten 0,25n Natriumbichromatlösung vereinigt wurde. Sodann erfolgte die Titration auf die übliche Weise.

Die Methode eignet sich am besten zur Bestimmung von Zirkoniummengen von 0,1 bis 3,0 mg.

ZUSAMMENFASSUNG

Für die Bestimmung des Zirkoniums wird folgende chromatometrische Methode vorgeschlagen. Nach Lösen des abgetrennten Zirkoniumtetramandelat-Niederschlages in konzentrierter Schwefelsäure gibt man eine bekannte Menge einer konz. schwefelsauren Natriumbrichromat-Meßlösung und so viel Wasser hinzu, daß die erhaltene Lösung in bezug auf Schwefelsäure 70—90 gew.%ig und in bezug auf Natriumbichromat ungefähr 0,06n sei. Die Mandelsäure wird 20 Minuten in einem Luftbad von 115° erwärmt und quantitativ zu Kohlendioxid und Wasser oxydiert. Der Überschuß an Natriumbichromat wird dann durch Titration mit einer $FeSO_4$-Lösung in Anwesenheit von Ferroin als Indikator gemessen, wobei 1 ml 0,1n $Na_2Cr_2O_7$-Lösung 0,447 mg Mandelsäure, bzw. 67,07 μg Zirkonium anzeigt. Wird eine Korrektion von +2% angewandt, so kann man Zirkoniummengen von 0,5 bis 5,0 mg mit einem Fehler von ±1% bestimmen, während bei Zirkoniummengen von 0,1 bis 0,5 mg ein größerer Fehler vorkommt. Das Verfahren eignet sich besonders zur Analyse von Gesteinen mit einem Zirkoniumgehalt von 0,01% oder mehr. Die durch die vorgeschlagene Methode erhaltenen Angaben sind an Hand einer Rotschlammanalyse dargestellt. Die Methode ist auch dann verwendbar, wenn solche Verbindungen anwesend sind, die aus einem sauren Medium als Oxidhydrate ausfallen.

LITERATUR

1. A. Schneer, H. Hartmann: Acta Chim. Hung. **22,** 35 (1960).
2. A. Schneer, H. Hartmann: Magyar Kém. Foly. **63,** 295 (1957).
3. Übersicht s. Z. analyt. Chem. **76,** 295 (1929).
4. H. Cordebard: Ann. Chim. analyt. Chim. appl. **3,** 49 (1921).
5. Reinschauer: Dinglers polytechn. J. **165,** 451 (1862);
   O. Richard: Ann. Falsificat. Fraudes **50,** 8 (1957) in Z. analyt. Chem. **159,** 308 (1958);
   E. Schulek, P. Rózsa: Z. analyt. Chem. **117,** 400 (1939).
6. O. Hehner: Analyst **12,** 44 (1887).
7. N. F. Schulz: Analytic. Chem. **25,** 1762 (1953).
8. L. J. Simon: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **170,** 154, 734 (1920); **174,** 1706 (1922); **175,** 167. 525, 768, 1070 (1922); **178,** 755, 1816 (1924); **179,** 975 (1924); **180,** 637, 833, 1405 (1925).
9. W. A. Moore, R. C. Kroner, C. C. Ruchhoft: Analytic. Chem. **21,** 953 (1949).
10. W. A. Moore, F. J. Ludsak, C. C. Ruchhoft: Analytic. Chem. **23,** 1297 (1953);
    A. I. Medalia: Analytic. Chem. **23,** 1318 (1951).
11. M. J. Cardone, J. W. Compton: Analytic. Chem. **25,** 1869 (1953).
12. M. J. Cardone, J. W. Compton: Analytic. Chem. **24,** 1903 (1952).
13. Th. v. Fellenberg: Mitt. Lebensmitteluntersuch. Hyg. **18,** 290 (1927).
14. H. C. S. Snethlage: Z. analyt. Chem. **102,** 321 (1935).

15. H. C. S. SNETHLAGE: Recueil Trav. chim. Pay-Bas **56,** 873 (1937).
16. I. M. KOLTHOFF, R. BELCHER: Volumetric Analysis (Interscience Publ., New York, London) 1957. Bd. III, S. 170.
17. L. ERDEY, I. BUZÁS, E. BODOR: Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **6,** 97 (1955).
18. J. D'ANS, E. LAX: Taschenbuch für Chemiker und Physiker (Springer, Berlin) 1949. S. 504.
19. G. W. C. MILNER, P. J. PHENNAH: Analyst **79,** 475 (1954).
20. A. SCHNEER: Kernenergie **2,** 1119 (1959).
21. A. SCHNEER: Chemia Analityczna (Warszava) **5,** 79 (1960).

DETERMINATION OF ZIRCONIUM BY VOLUMETRY, II.

Chromatometric method

A. SCHNEER and H. HARTMANN

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

Received January 30, 1959

Summary

On dissolving the separated precipitate of zirconium mandelate in concentrated sulphuric acid, a known volume of sodium dichromate standard solution in concentrated sulphuric acid and as much water was added as wanted to obtain a solution of 70—90% by weight with respect to H_2SO_4 and of about 0,06 *N* with respect to $Na_2Cr_2O_7$. Mandelic acid quantitatively oxidizes to carbon dioxide and water when heated at 115° C for 20 minutes in an air bath. Excess sodium dichromate was measured by titration with a solution of ferrous sulphate in the presence of ferroin as indicator. 1 ml of 0,1*N* $Na_2Cr_2O_7$ is equal to 0,447 mg of mandelic acid or to 67,07 μg of Zr. On applying a correction of +2%, amounts of 0,5 to 5,0 mg of zirconium can be determined with an error of ±1%, whilst higher errors appear with 0,1 to 0,5 mg of zirconium. The method particularly lends itself to the analysis of rocks and alloys with 0,01% or more zirconium. The data obtained by the evolved procedure are illustrated by the actual analysis of a sample of red silt. The method can also be applied in the presence of compounds precipitating from an acidic medium as oxide hydrates.

ОБЪЕМНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ, II.

Хроматометрический метод

А. ШНЕР и Х. ХАРТМАН

(Институт общей и неорганической химии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт.)

Поступило 30. января 1959 г.

Резюме

Осадок тетраманделята циркония растворяют в крепкой серной кислоте, добавляют к нему титрованный раствор $Na_2Cr_2O_7$ в крепкой серной кислоте и смешивают с и таким количеством воды, чтобы раствор содержал 70—90 весовых % серной кислоты, имел концентрацию примерно 0,06 н считая на $Na_2Cr_2O_7$. При нагревании на воздушной бане при температуре в 115 °C в течение 20 минут, миндальная кислота количественно окисляется в двуокись углерода и воду. Избыток бихромата натрия оттитровывают титрованным раствором $FeSO_4$ в присутствии индикатора ферроина. 1 мл 0,1 н раствора $Na_2Cr_2O_7$ соответствует 67,07 микрограммам Zr. При количестве 0,5—5 мг циркония, применяя корректив + 2%, можно провести определение с погрешностью ± 1%; в случае количества циркония приблизительно 0,1—0,5 мг, погрешность более значительная. Метод оказывается самым подходящим при анализе горных пород или сплавов, содержащих 0,01% или больше циркония. Результаты, полученные в процессе разработки метода, авторы приводят на примере красного шламма. Метод может применяться также и в присутствии соединений, выделяющихся из кислой среды в виде оксигидрата.

Dr. Anna SCHNEER
Dr. Hilda HARTMANN } Budapest VIII. Múzeum körút 6—8.

RELATIONS ENTRE L'ÉNERGIE DU RÉSEAU CRISTALLIN ET LA POLARISATION DES IONS DANS LES COMPOSÉS HÉTÉROPOLAIRES

D. Cht. Guerdjikov

Reçu le 31 janvier 1959, le texte révisé le 20 juillet 1959.

Les données concernant la réfraction des molécules, des atomes et des ions nous permettent d'établir la structure des composés inorganiques, organiques et complexes. Les constantes réfractométriques sont aussi, en outre, en corrélation avec les données physico-chimiques correspondantes des équations déduites par voie théorique et trouvées expérimentalement [1].

Des tableaux annexes l'on peut tirer la conclusion qu'entre l'énergie des réseaux cristallins des «composés analogues» (U) et la polarisation des ions il existe le rapport suivant:

$$U_n = A + B \lg \frac{a_\omega}{a_n} \tag{1}$$

Sous «composés analogues» nous comprenons les composés dont les cations ont la même valence et appartiennent au même groupe du système périodique, leurs anions étant identiques. A et B sont les constantes du groupe donné des «composés analogues». A représente la valeur du réseau cristallin du dernier composé appartenant au groupe des «composés analogues». Dans le groupe nous avons arrangé les composés d'après la valeur de U. Le dernier des composés possède la plus petite valeur de U. L'on peut calculer B d'après les données, par exemple avec l'aide de l'équation (2)·a_n est la constante de polarisation du cation du métal d'ordre n du groupe des «composés analogues», tandis que a_ω se rapporte au dernier membre du groupe.

Il s'ensuit de l'équation (1) que la différence entre l'énergie du réseau cristallin de deux composés du même groupe est

$$\Delta U = U_m - U_n = B \lg \frac{a_n}{a_m} \tag{2}$$

Dans les tableaux 1, 2, 3 et 4 nous donnons les énergies des réseaux cristallins mesurés; ainsi que les énergies des réseaux cristallins calculées d'après l'équation

$$Q - U + J - E - S - 1/2\, D = 0 \tag{3}$$

en partant du cycle BORN—HABER et des données expérimentales concernant la chaleur de formation, la chaleur de sublimation, la chaleur de dissociation, l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique. Dans l'équation (3) U = l'énergie du réseau cristallin, Q = la chaleur de formation, S = la chaleur de sublimation, J = l'énergie d'ionisation, D = la chaleur de dissociation et E = l'affinité électronique. Comme nous ne possédons que très peu de dates concernant D et E (surtout dans le cas des anions à beaucoup d'atomes), nous nous n'en sommes pas servis pour le calcul de l'énergie du réseau cristallin, mais puisque dans un groupe donné des «composés analogues» la composition de l'anion de tous les composés est la même, cela n'est pas indispensable non plus.

Tableau I

	Chaleur de formation [3] Cal	Chaleur de sublimation [4] Cal	Energie d'ionisation [5] Cal	Energie du réseau cristallin (observée) Cal	Constante de polarisation du cation $\alpha \cdot 10^{24}$ cm³	$\lg \frac{\alpha_\omega}{\alpha_n}$	Energie du réseau cristallin (calculée) Cal
ClLi	97,5	38	123,8	259,3	0,025 [2]	1,973	259,3
ClNa	98,2	26	118	242,2	0,17 [2]	1,14	240,3
ClK	104,3	21,5	99,7	225,5	0,80 [2]	0,47	225,1
ClRb	105,2	20,5	95,9	221,6	1,42 [6]	0,22	219,4
ClCs	106,2	18,8	89,4	214,4	2,35 [2]	0	214,4

$A = 214{,}4 \quad B = 22{,}75$

Tableau II

	Chaleur de formation [3] Cal	Energie du réseau cristallin (observée) Cal	Energie du réseau cristallin (calculée) Cal
SO_4Li_2	341,5	665,1	665,1
SO_4Na_2	330,5	618,5	621,3
SO_4K_2	342,6	585,0	586,0
SO_4Rb_2	344,5	577,3	572,9
SO_4Cs_2	344,9	561,3	561,3

$A = 561{,}3 \quad B = 52{,}6$

L'énergie du réseau cristallin se rapporte à la température standard, comme Q et S s'y rapportent aussi. Exception fait l'énergie d'ionisation étant indépendante de la température, si celle-ci n'est pas trop élevée.

Dans les tableaux nous avons admis les composés des métaux alcalins et des métaux alcalino-terreux. C'est concernant les constantes thermiques de ces éléments et composés qu'on trouve le plus de dates, et leur détermination

Tableau III

	Chaleur de formation [3] Cal	Chaleur de sublimation [4] Cal	Energie d'ionisation [5] Cal	Energie du réseau cristallin (observée) Cal	Constante de polarisation du cation $\alpha \cdot 10^{24}$ cm³ [2]	$\lg \frac{\alpha_{\omega}}{\alpha_n}$	Energie du réseau cristallin (calculée) Cal
BeO	147,3	76,5	631,1	854,9	0,007	2,15	854,9
MgO	144,0	35,9	520,8	700,7	0,1	1,0	699,3
CaO	151,9	46,0	412,9	610,8	0,54	0,27	600,4
SrO	141,0	39,2	383,7	563,9	1,0	0	563,9

$A = 563{,}9 \quad B = 135{,}35$

Tableau IV

	Chaleur de formation [3] Cal	Chaleur de sublimation [4] Cal	Energie d'ionisation [5] Cal	Energie du réseau cristallin (observée) Cal	Constante de polarisation du cation $\alpha \cdot 10^{24}$ cm³	$\lg \frac{\alpha_{\omega}}{\alpha_n}$	Energie du réseau cristallin (calculée) Cal
Al_2O_3	400	$2 \times 75 = 150$	$2 \times 1223 = 2446$	2996	0,053 [2]	1,02	2996
Sc_2O_3	407	$2 \times 93 = 186$	$2 \times 1018{,}5 = 2037$	2630	0,29 [6]	0,28	2604,2
Y_2O_3	441	$2 \times 103 = 206$	$2 \times 904{,}5 = 1809$	2456	0,55 [6]	0	2456

$A = 2456 \quad B = 529{,}4$

Tableau V

	Energie du réseau cristallin (observée) [7] Cal	Constante de polarisation du cation $\alpha \cdot 10^{24}$ cm³ [6]	$\lg \frac{\alpha_{\omega}}{\alpha_n}$	Energie du réseau cristallin (calculée) Cal
FLi	244,4	$F' = 1{,}04$	0,83	244,4
ClLi	201,4	$Cl' = 3{,}65$	0,29	201,6
BrLi	191,7	$Br' = 4{,}77$	0,17	192,1
JLi	178,6	$J' = 7{,}10$	0	178,6

$A = 178{,}6 \quad B = 79{,}3$

est aussi très précise. L'on peut même déterminer d'une manière très précise les constantes de polarisation de leurs ions correspondants [2].

Dans les autres groupes du système périodique l'on peut s'attendre à certaines divergences avec les valeurs obtenues par les équations (1) et (2) respectivement, à cause du caractère plus compliqué de ces composés. Dans certains groupes du système périodique — dans la première ligne et quelque peu aussi dans la dernière — les éléments ont peu de tendance à former des liaisons ioniques.

Dans le dernier tableau nous avons réuni les données concernant l'énergie du réseau cristallin des composés contenant le même cation et des anions différents mais de propriétés similaires.

La différence entre les énergies des réseaux cristallines de deux composés contenant le même cation et des anions différents, mais de propriétés similaires, est donnée par l'équation suivante:

$$\Delta U = U_m - U_n = B \lg \frac{\alpha_n}{\alpha_m} \tag{4}$$

où α_n et α_m sont les coefficients de polarisation des anions des composés correspondants, B est la constante du groupe de composés donné, qu'on peut calculer d'après l'équation.

En calculant selon l'équation (2) l'énergie du réseau cristallin des divers composés des métaux alcalins et alcalino-terreux l'on voit que dans le cas des composés du sodium les valeurs calculées ne diffèrent, tout au plus, que de 4 Cal en moyenne de $\pm$2,4 kcal, des valeurs expérimentales (moyenne de 14 composés); dans le cas des composés potassiques la différence est au maximum 5 kcal, en moyenne $\pm$2,6 kcal (moyenne de 12 composés), et pour les composés du magnésium la différence est 10 kcal au maximum et en moyenne $\pm$4,4 kcal (moyenne de 8 composés).

En appliquant l'équation (4) aux composés halogéniques des alcalis, les différences entre les valeurs observées et calculées sont très petites, tout au plus 1,6 kcal (moyenne de 20 composés). Cela se rapporte aussi aux halogénides des métaux alcalino-terreux et d'autres halogénides.

RÉSUMÉ

Des tableaux présentés par l'auteur l'on peut tirer la conclusion qu'entre l'énergie des réseaux cristallins des «composés analogues» (U) et la constante de polarisation des ions des «composés analogues» il existe le rapport suivant:

$$U_n = A + B \lg \frac{\alpha_\omega}{\alpha_n}$$

où A et B sont les constantes du groupe donné des «composés analogues», et α_n et α_ω sont les constantes de polarisation des ions d'un composé d'ordre n et des ions d'un composé analogue du groupe des «composés analogues» avec la valeur minimale d'énergie des réseaux cristallins.

Sous «composés analogues» nous comprenons composés dont les ions (cations ou anions) sont en partie identiques et les autres ions ont de propriétés similaires.

BIBLIOGRAPHIE

1. B. Joffe: Руководство по рефрактометрии для химиков (Introduction à la réfractométrie pour des chimistes) Издат. Ленинград. Унив. (Édition de l'Univ. de Léningrad) 1956.
2. J. Mayer, M. Mayer: Phys. Rev. **43**, 605 (1933).
3. O. Kubashevsky, E. Evans: Metallurgical Thermochemistry (London) 1951; *О. Кубашевский, Э. Эванс:* Термохимия в металлургии (Издат. иностр. лит., Москва) 1954.

4. T. Cottrell: The Strengths of Chemical Bonds (London) 1954; *T. Коттрелл:* Прочности химических связей (Издат. иност. лит., Москва) 1956.
5. E. Bricke, A. Kapustinsky et autres: Термические константы неорганических веществ. (Constantes thermiques des composés inorganiques) (Издат. Акад. Наук СССР, Москва) (Édition de l'Acad. Sci. Soviétiques, Moscou) 1949.
6. L. Pauling: Proc. Roy. Soc. (London) **A 114,** 181 (1927).
7. N. Baron, E. Kviat et autres: Краткий справочник физико-химических величин. (Petit manuel des constantes physico-chimiques) (Госхимиздат, Москва) (Édition Chimique, Moscou) 1957.]

CORRELATION BETWEEN THE ENERGY OF THE CRYSTAL LATTICE AND THE POLARIZATION OF IONS IN HETEROPOLAR COMPOUNDS

D. SHT. GUERDJIKOV

Received January 31, 1959.

Summary

An empirical equation was evolved to express the correlation between the energy of the crystal lattice and the polarization constants of ions in "analogous compounds". In the equation

$$U_n = A + B \lg \frac{\alpha_\omega}{\alpha_n}$$

A and B are constants of a given group of "analogous compounds", while α_n and α_ω are polarization constants of the ion of a given compound of n order and, respectively, of the ion of a corresponding compound in the group of "analogous compounds" of the lowest value of crystal lattice energy.

By the term "analogous compounds" such compounds are denoted which consist of partly identical ions (cations or anions), the other ions having similar properties.

ЗАВИСИМОСТЬ ЭНЕРГИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК И ПОЛЯРИЗАЦИИ ИОНА В ГЕТЕРОПОЛЯРНИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Д. ШТ. ГЕРДЖИКОВ

Поступило 31. января 1959 г.

Резюме

Дано эмпирическое уравнение, которое выражает зависимость энергии кристаллических решеток «подобных соединений» от коэффициентов поляризации соответствующих ионов следующим образом:

$$U_n = A + B \lg \frac{\alpha_\omega}{\alpha_n},$$

где A и B — константы данной группы «подобных соединений», α_n и α_ω — коэффициенты поляризации иона данного соединения (n) и соответственно иона соединения с наименьшей стоимостью энергии кристаллических решеток группы «подобных соединений».

«Подобные соединения» имеют отчасти одинаковые ионы (катионы или анионы), а другие их йоны с подобными свойствами.

Dimitar Cht. Guerdjikov ; 6, rue San Stefano, Pomorié, Bulgarie

AMPHOTERIC PROPERTIES OF ETHYLENEDIAMINE-TETRAACETIC ACID AND THE STABILITY OF ITS METAL COMPLEXES

M. T. BECK and S. GÖRÖG

(Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, University of Szeged, Szeged, Hungary)

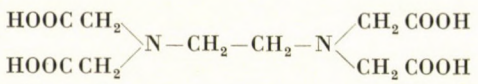
Received February 28, 1959*

Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) is one of the most important complex forming agents. It is surprising that in spite of wide-spread investigations an essential insufficiency can be found. Namely, among the six functional groups of EDTA, each of which takes or may take part in complex formation, only the acidic dissociation constants of the four carboxyl groups were so far used for calculations, although in strongly acidified medium (pH 3), the basic character of the two tertiary N must also be taken into account.

The acidic dissociation constants of EDTA determined by SCHWARZENBACH and ACKERMANN [1] at 20°C in 0,1 *M* KCl solution are the following:

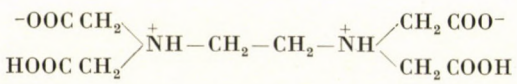
$$pK_1 = 1{,}996; \qquad pK_2 = 2{,}672; \qquad pK_3 = 6{,}161; \qquad pK_4 = 10{,}262$$

It is striking, that while the difference between the first two constants is rather little, between the second and third constants there is a difference of more than four orders of magnitude. This fact seems to contradict the quite symmetric structure of EDTA.



I

The electrically neutral EDTA can also be written in form of "zwitter ion":

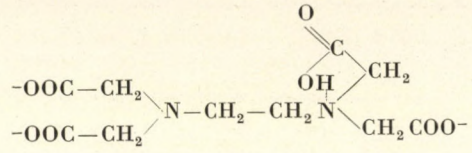


II

According to CARINI and MARTELL [2] the great difference between the third and fourth acidic dissociation constants may be ascribed to the

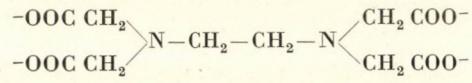
* Presented December 4, 1959 by Z. G. SZABÓ.

hydrogen bridge bond formed between one of the carboxyls and tertiary N:



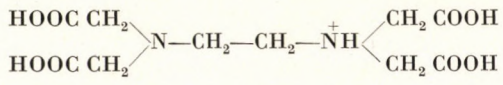
III

The structure of fully dissociated EDTA is represented in formula IV:

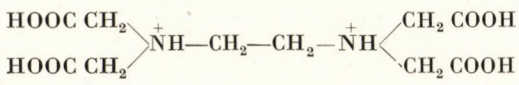


VI

In weakly acidified neutral and caustic solutions it is sufficient to take into account only the existence of these ions. However, in strongly acidified solutions the appearance of ions characterized by formulae **V** and **VI** must also be considered.



V



VI

Recently TILLOTSON and STAVELEY [3] pointed out the existence of **V** and determined the value of acidic dissociation constant: $pK_0 = 1{,}55 \pm 0{,}1$. The most striking evidence for the existence of **V** and **VI** comes from the study of the solubility of EDTA as a function of pH.

During our previous experiments it was observed that although the solubility of EDTA decreases on increasing the acidity, it still increases at high values of acidity. Meanwhile MECHELYNCK and SCHIETECATTE's [4] paper was published which deals with the dependence of the solubility of EDTA on pH values. According to them, the solubility of EDTA above pH 5 is practically constant, under pH 5 rapidly decreases with decreasing pH values, shows a minimum at pH 1,8 and increases again with the further decrease of pH. They did not carry out experiments in stronger acidic media.

The solubility behaviour can only be interpreted, by considering that on increasing the acidity, protonized ions, characterized by formulae **V** and **VI**, form at appreciable concentrations, the solubility of which, due to their electric charge, is greater than that of the electrically neutral free acid.

The aim of our work was to calculate dissociation constants of the ion types **V** and **VI** on the basis of solubility data, further to study the solubility of EDTA in strongly acidified solutions, and on the basis of our results to draw conclusions on the behaviour of the metal complexes of EDTA. For this purpose the partial decomposition of the iron(III)-EDTA complex, caused by the effect of acid, was studied in detail.

Experimental

1. During the course of our experiments the solubility of EDTA was determined in perchloric acid of different concentrations. Solutions always contained EDTA in a great excess. The solutions were placed in a Hoeppler ultrathermostat (20° C) and vigorously stirred for two hours. During this time the solubility equilibrium sets in fully. EDTA was determined in aliquots of the filtered, in the case of more concentrated perchloric acid solutions of centrifuged, solution by titration with zinc sulphate. The greater part of the acid was neutralized by adding solid sodium hydroxide, then the pH of the solution was adjusted to 6 with hexamethylenetetramine. Xylenol orange was applied as indicator. In the experiments Merck puriss. perchloric acid (60%) and Chinoin c. p. ethylenediaminetetraacetic acid (Selecton B) were used.

2. The decomposition of the iron(III)-EDTA complex on the effect of acid was spectrophotometrically determined. In the solutions the concentration of iron(III) was $2{,}1 \cdot 10^{-3}$, that of EDTA $3 \cdot 10^{-3}$ mole/l. The concentrations of perchloric acid ranged from 0,5 to 1,2 mole/l. The absorbancy of solutions was determined with a Beckman B spectrophotometer in a 1 cm cuvette at 375 mμ.

Results and discussion

a) *Solubility of EDTA in the range pH* 0—2. Fig. 1 presents the solubility of EDTA in the pH range 0—7.

Together with our own data, also those of MECHELYNCK and SCHIETECATTE are plotted. As it can be seen from Fig. 1, the solubility of EDTA shows a minimum at pH 1,8 and near the isoelectric point the curve is totally symmetrical.

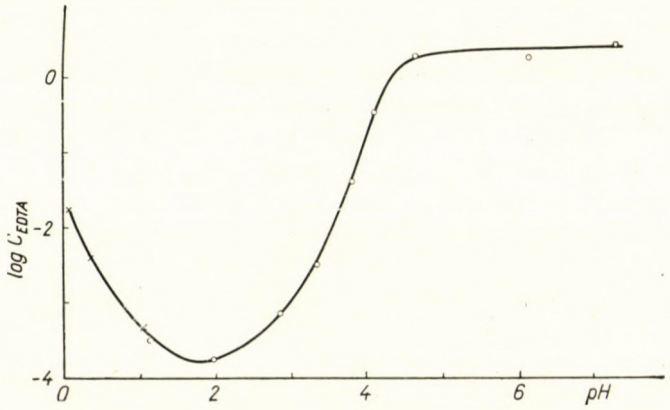


Fig. 1. The solubility of EDTA plotted against pH values
o o MECHELYNCK and SCHIETECATTE's data
× × our measurements

b) *Solubility of EDTA in 0,1—10 mole/l perchloric acid.* The data in Fig. 2 and Table I show that on increasing the concentration of perchloric acid, the quantity of dissolved EDTA rapidly increases.

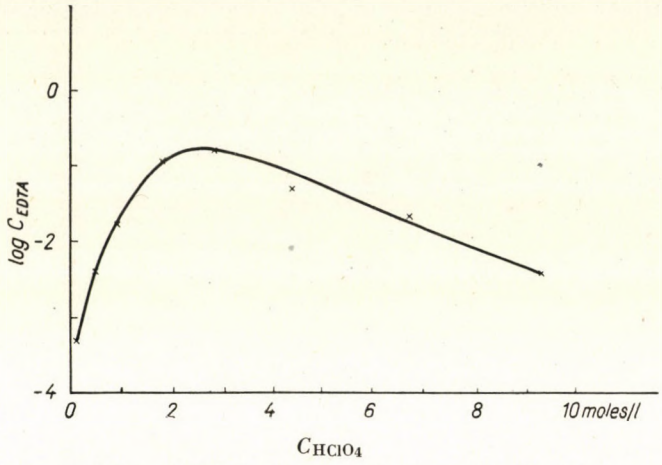


Fig. 2. The solubility of EDTA plotted against perchloric acid concentrations

Table I

The solubility of EDTA in perchloric acid

C_{HClO_4}, mole/l	C_{EDTA}, mole/l
0,093	0,0005
0,474	0,0039
0,915	0,017
1,763	0,120
2,780	0,159
4,385	0,0518
6,700	0,0212
9,273	0,0037

The solubility value shows a maximum in a perchloric acid solution of 2,5 mole/l acid, then, on further increasing the concentration of perchloric acid, gradually decreases.

The decrease of solubility, observed at higher acidity, *i. e.* the solubility maximum at higher perchloric acid concentration can be interpreted by the formation of electrically neutral $EDTA \cdot HClO_4$ or $EDTA \cdot 2\ HClO_4$. It was observed that on treating EDTA with concentrated perchloric acid, a grease-like substance is obtained. The greasy precipitate was washed with 96%

ethanol to free it from physically bound perchloric acid and the precipitate was dried at 60° C. In the dust-like white substance the amount of strong acid was determined (methylred indication) and EDTA was titrated with zinc sulphate. These measurements showed that the number of equivalents of titratable strong acid are four times higher than that of EDTA. This fact, taking into account that only two carboxyls of EDTA behave as strong acids, proves that the composition of the substance, obtained by treating with concentrated perchloric acid is: EDTA · 2 $HClO_4$. This substance has a very interesting behaviour in regard to solubility. On dissolving some tenth gramm material in 10 ml of distilled water, the substance rapidly dissolves. After a few minutes the solution becomes turbid and a white precipitate of EDTA separates. This behaviour can be interpreted as follows: the hydroperchlorate of EDTA dissolves easily in water but in a diluted solution it immediately decomposes to EDTA and perchloric acid, then EDTA, which dissolves rather poorly, precipitates from the solution.

c) *Calculation of dissociation constants of the ion types* **V** *and* **VI**. The solubility of EDTA, the minimum of which is shown at pH 1,8 proves that in solutions of greater acidity the existence of ionic species **V** and **VI** must also be considered. The quantitative evaluation of data renders the approximate determination of the corresponding dissociation constants possible. These latter were calculated by considering the symmetrical structure of EDTA, furthermore that the curve near the solubility minimum is also symmetrical, we supposed further that the ratio of the dissociation constants belonging to H_6Y^{2+}(**VI**) and H_5Y^{+}(**V**) coincides with the ratio of constants belonging to H_3Y^{-} and H_2Y^{2-} dominating in the direction of increasing pH. The isoelectric point calculated by using six dissociation constants must agree with the value experimentally found. Taking into consideration the single dissociation equilibria

$$H_6Y^{2+} = H_5Y^{+} + H^{+} \quad (K_I) \tag{1}$$

$$H_5Y^{+} = H_4Y + H^{+} \quad (K_{II}) \tag{2}$$

$$H_4Y = H_3Y^{-} + H^{+} \quad (K_1) \tag{3}$$

$$H_3Y^{-} = H_2Y^{2-} + H^{+} \quad (K_2) \tag{4}$$

$$H_2Y^{2-} = HY^{3-} + H^{+} \quad (K_3) \tag{5}$$

$$HY^{3-} = Y^{4-} + H^{+} \quad (K_4) \tag{6}$$

the mole fraction of electrically neutral EDTA

$$\alpha_{H_4Y} = \frac{K_I K_{II}[H^+]^4}{K_I K_{II} K_1 K_2 K_3 K_4 + K_I K_{II} K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_I K_{II} K_1 K_2 [H^+]^2 + K_I K_{II} K_1 [H^+]^3 + K_I K_{II}[H^+]^4 + K_I [H^+]^5 + [H^+]^6} \tag{7}$$

The mole fraction of H_4Y in the isoelectric point being maximal, the value of $d[H_4Y]/d[H^+]$ is at this hydrogen ion concentration equal to zero. Carrying out the differentiation and neglecting what is permissible at the given pH we get the following equation:

$$2[H^+] + K_I [H^+]^3 - K_I K_{II} K_1 [H^+] - 2 K_I K_{II} K_1 K_2 = 0 \qquad (8)$$

The pair of constants calculated by the above equation:

$$K_I = 1{,}2 \cdot 10^{-1}$$

$$K_{II} = 2{,}4 \cdot 10^{-2}$$

Using the six dissociation constants, the mole fractions of different EDTA ionic species were calculated as a function of pH. These values naturally differ from those calculated considering the four dissociation constants under pH 3 only. Fig. 3 represents the changes of mole fraction of H_6Y^{2+}, H_5Y^+, H_4Y, H_3Y^- and H_2Y^{2-} in range pH 0—3.

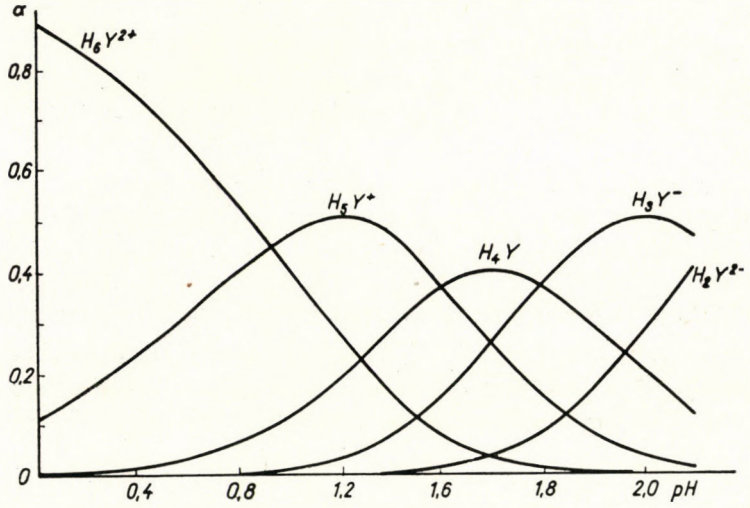


Fig. 3. The change of the mole fraction of the ion types of EDTA plotted against pH values

The calculation of the mole fraction of Y^{4-} is very important. Taking the six constants into consideration it is quite natural that we find a value rather lower than when using only four constants. As Fig. 4 shows, the difference in this case becomes significant also under pH 3.

For the calculation of the stability constants of metal complexes the value of Y^{4-} is required:

$$K_{MeY} = \frac{[MeY]}{[Me][Y^{4-}]}$$

Therefore in cases when the determination of stability constant is made in strongly acidic medium, leaving out of consideration the existence of H_6Y^{2+}

and H_5Y^+, and using only four dissociation constants for the calculation of the actual concentration of Y^{4-}, a considerable error may show itself. As this problem has so far not arisen this error actually exists with the data of literature. The necessity of this revision is supported by the deviation of complex stability constants obtained at greater acidity from those obtained at greater pH. KOLTHOFF and AUERBACH's paper on the stability of complex $Fe(III)Y^-$ may serve as an example.

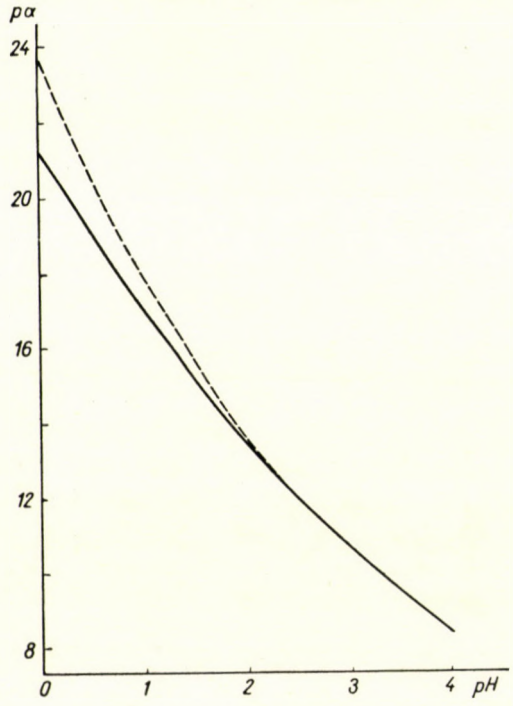


Fig. 4. The change of mole fraction of Y^{4-} plotted against pH values
——————— calculated by considering four acidic dissociation constants
---------- calculated by considering six acidic dissociation constants

d) *Determination of the stability constant of* FeY^-. KOLTHOFF and AUERBACH determined the stability constant of the Fe(III)-EDTA complex by the spectrophotometric determination of the partial decomposition of the complex caused by acid. The obtained value ($5{,}5 \cdot 10^{23}$) differs from that determined by SCHWARZENBACH and HELLER [6] ($1{,}3 \cdot 10^{25}$) by almost two orders of magnitude. KOLTHOFF and AUERBACH attributed this deviation to differences in the experimental conditions. According to our opinion, the main cause of the great deviation is the negligence of the basic property of tertiary nitrogens of EDTA and the formation of protonated complex(es). We recalculated

KOLTHOFF and AUERBACH's data using six acidic dissociation constants. The value in 1 mole nitric acid is $1{,}2 \cdot 10^{26}$. This value qualitatively agrees with that calculated by SCHWARZENBACH and HELLER as the direction of the deviation corresponds to the formation of the protonated complexes. For quantitative calculations the decomposition of the FeY^- complex caused by acid was investigated at 20° C. The experimental data and the values of apparent stability constants obtained with the use of four and six acidic dissociation constants, respectively, are shown in Table II.

Table II

$[H^+]$	E	$C_{complex} \cdot 10^3$	$[Fe^{3+}] \cdot 10^3$	$[Y^{4-}]^* \cdot 10^{21}$	$K_9^* \cdot 10^{-23}$	$[Y^{4-}] \cdot 10^{27}$	$K_9 \cdot 10^{-26}$
pH 3	1,090	2,102	0		—		—
0,523	0,984	1,806	0,194	12,99	7,16	112,8	0,83
0,613	0,896	1,644	0,356	7,865	5,92	51,7	0,89
0,715	0,774	1,420	0,580	5,056	4,84	25,1	0,98
0,778	0,687	1,261	0,739	3,899	4,38	16,2	1,05
0,887	0,540	0,991	1,009	2,666	3,69	8,60	1,14
0,984	0,413	0,758	1,242	1,966	3,10	5,27	1,16
1,037	0,348	0,639	1,361	1,681	2,79	4,09	1,15
1,135	0,252	0,462	1,538	1,261	2,38	2,58	1,16
1,241	0,187	0,343	1,657	0,925	2,24	1,59	1,31

The values marked with asterisks were calculated by considering only four dissociation constants

One of the basic presumptions of the calculations is that at a given wave length the absorbancy of the complexes FeY^- and FeHY is the same. This presumption seems to be proved by the fact that the light absorption of the solutions does not change on reducing the pH value from 3 to 1, although the formation of FeHY must be taken into account, while the concentration of free Fe^{3+} can still be neglected.

Using six acidic dissociation constants, the stability constants of FeY^- and FeHY complexes can be calculated in the following manner:

The total complex concentration directly obtained from spectrophotometric measurements is

$$C_{complex} = [FeY^-] + [FeHY].$$

So the apparent stability constant

$$K = \frac{[FeY^-] + [FeHY]}{[Fe^{3+}]\,[Y^{4-}]}. \qquad (9)$$

Expressing the concentration of FeY^- and $FeHY$ from the equation defining their stability constants and substituting into (9) we obtained the following equation:

$$K = K_{FeY} + K_{FeHY} \frac{[HY^{3-}]}{[Y^{4-}]}. \tag{10}$$

Since the ratio of the concentration of HY^{3-} and Y^{4-} equals $[H^+]/K_6$, equation (10) can be written as follows:

$$K = K_{FeY} + K_{FeHY} \frac{[H^+]}{K_6}. \tag{11}$$

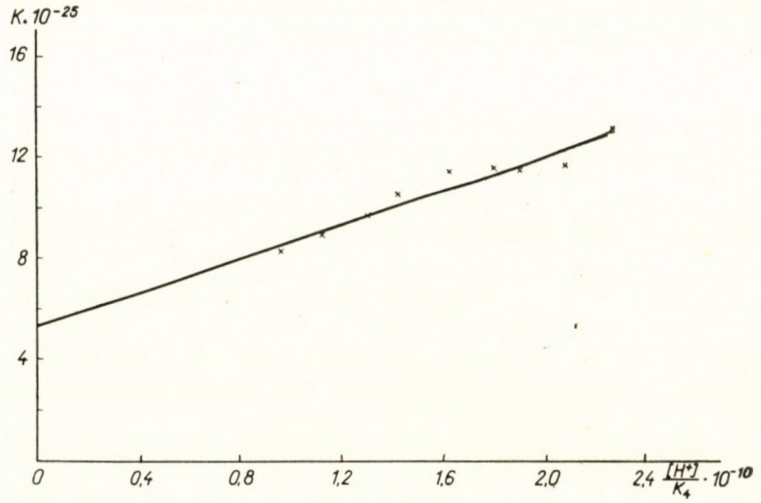


Fig. 5. The apparent stability constant (K_9) plotted against hydrogen ion concentrations

For the determination of K_{FeY} and K_{FeHY} it is sufficient to determine the value of the apparent stability constant as a function of the hydrogen ion concentration. Plotting the value of K against $[H^+]/K_6$, a straight line is obtained, the slope of which gives K_{FeHY} and its axial section gives K_{FeY}. As it is shown by Fig. 5, the apparent stability constant is, in fact, a linear function of the hydrogen ion concentration. Values of K_{FeY} and K_{FeHY} were evaluated with the method of the least squares,

$$K_{FeY} = 5{,}4 \cdot 10^{25}; \qquad \log K_{FeY} = 25{,}73$$

$$K_{FeHY} = 3{,}3 \cdot 10^{15}; \qquad \log K_{FeHY} = 15{,}52.$$

Considering the different ionic strengths, our values are in good agreement with those of SCHWARZENBACH and HELLER. The acidic dissociation constant

of the protonated complex:

$$K^{H}_{FeHY} = \frac{[H^+]\,[FeY^-]}{[FeHY]}\,. \qquad (12)$$

can be expressed with the corresponding constants as follows:

$$K^{H}_{FeHY} = K_4 \frac{K_{FeY}}{K_{FeHY}} \qquad (13)$$

The value of K^{H}_{FeHY} is 0,9. The fact that the apparent stability constant is a linear function of the hydrogen ion concentration shows that the existence of FeH_2Y^+ can be neglected, *i.e.* the value of the stability constant of this complex cannot be greater than 10^8. The mole fractions of FeY^-, FeHY and Fe^{3+} plotted against hydrogen ion concentrations are presented in Fig. 6.

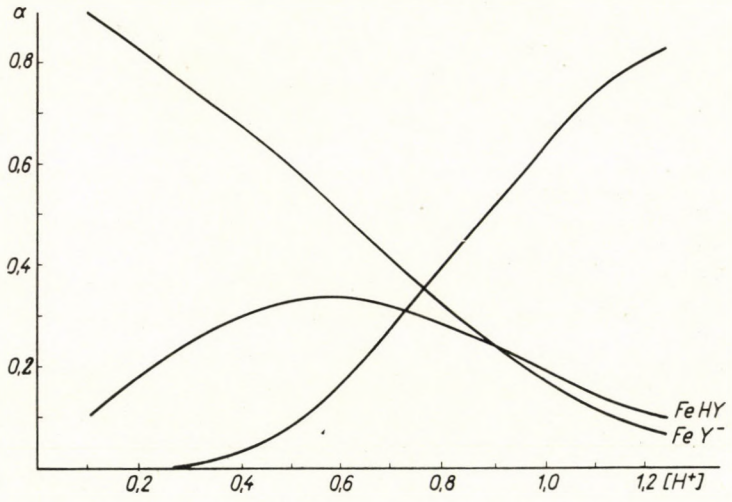


Fig. 6. The change of mole fraction of Fe^{3+}, FeHY and FeY^- plotted against hydrogen ion concentrations

In the course of the above calculations the activity coefficient of perchloric acid was not taken into account. Table III shows the results of calculations carried out by using activity coefficients [7]. The parentheses mark the activity, while constants signed with **K** the constants obtained by using hydrogen ion activity.

Fig. 7 shows the change of the apparent stability constants calculated by equation (9) with the hydrogen ion activity.

As can be seen, the activity coefficient does disclose a linear correlation, so the equation describing the curve must contain at least a square member

Table III

$C_{Fe} = 2{,}102 \cdot 10^{-3}$ mole/l; $C_{EDTA} = 3 \cdot 10^{-3}$ mole/l

$[H^+]$ mole/l	(H^+)	$[Y^{4-}] \cdot 10^{27}$ mole/l	$K_9 \cdot 10^{-25}$
0,523	0,403	502,8	1,85
0,613	0,476	222,9	2,07
0,715	0,562	98,4	2,49
0,778	0,617	62,95	2,71
0,887	0,715	30,90	3,18
0,984	0,808	16,82	3,63
1,037	0,860	12,23	3,84
1,135	0,961	6,853	4,38
1,241	1,075	3,709	5,58

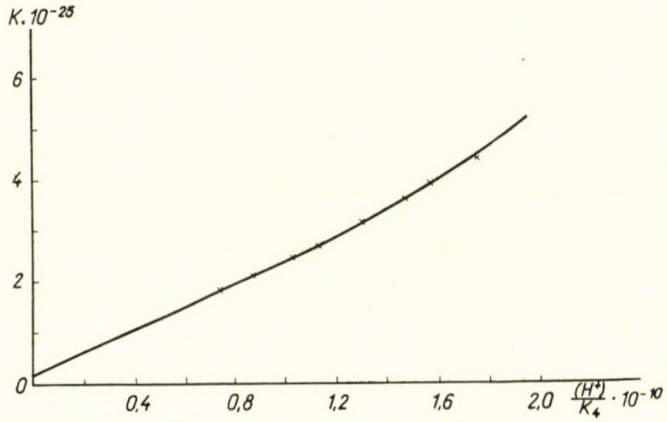


Fig. 7. The apparent stability constant (K_9) plotted against hydrogen ion activity

which corresponds to the consideration of the existence of twice protonated complex. One must write:

$$K = \frac{[FeY^-] + [FeHY] + [FeH_2Y^+]}{[Fe^{3+}]\,[Y^{4-}]} \tag{14}$$

from which in an analogous way to (11)

$$K = K_{FeY} + K_{FeHY}\frac{[H^+]}{K_4} + K_{FeH_2Y}\frac{[H^+]^2}{K_3K_4}\,. \tag{15}$$

All three of the constants required are determined in this case by the method of the least squares. The values obtained are:

$$K_{FeY} = 1{,}68 \cdot 10^{24}; \qquad \log K_{FeY} = 24{,}23$$
$$K_{FeHY} = 1{,}80 \cdot 10^{15}; \qquad \log K_{FeHY} = 15{,}26$$
$$K_{FeH_2Y} = 5{,}26 \cdot 10^{8}; \qquad \log K_{FeH_2Y} = 8{,}72.$$

The acidic dissociation constant of the once protonated complex is:

$$K^{H}_{FeHY} = 5{,}13 \cdot 10^{-2}; \qquad pK^{H}_{FeHY} = 1{,}29.$$

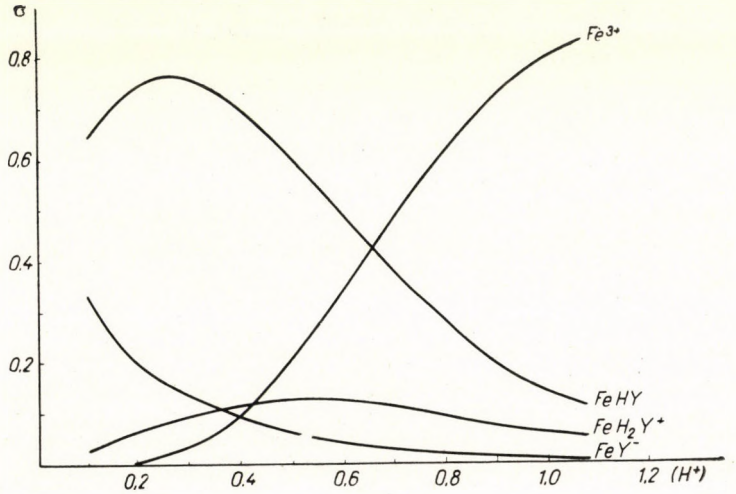


Fig. 8. The change of mole fraction of Fe^{3+}, FeH_2Y^+, FeHY and FeY^- plotted against hydrogen ion activity

That of the twice protonated complex:

$$K^{H}_{FeH_2Y} = K_3 \frac{[H^+]\,[FeHY]}{[FeH_2Y]}. \tag{16}$$

Analogously to (13) we can write:

$$K^{H}_{FeH_2Y} = K_3 \frac{K_{FeHY}}{K_{FeH_2Y}}. \tag{17}$$

The value which can be calculated from the corresponding constants:

$$K^{H}_{FeH_2Y} = 2{,}4; \qquad pK^{H}_{FeH_2Y} = -0{,}38.$$

Finally we must mention that the details and the generalization of the method for the calculation of the stability constants of protonated metal complexes briefly described above will be published in another paper.

SUMMARY

The solubility of EDTA decreases with the decrease of pH, has a minimum at pH 1,8 and on further increasing the hydrogen ion concentration, it also decreases. The solubility reaches a maximum in perchloric acid of about 2,5 mole/l, then with a further increase of perchloric acid concentration it rapidly decreases. The cause of the solubility minimum shown at pH 1,8 is the isoelectric state of EDTA at this pH value.

From the value of the isoelectric point the acidic dissociation constants of H_6Y^{2-} and H_5Y^- ions were calculated.

The maximum appearing in perchloric acid of 2,5 mole/l may be attributed to the formation of EDTA · 2 $HClO_4$. This has been proved preparatively.

To determine the stability constants of the complex in strongly acidified media all the six acidic dissociation constants of EDTA must be taken into account. It has been proved that the great differences between stability constants of the FeY^- complex published in the literature can be attributed to the fact that the existence of H_6Y^{2+} and H_5Y^- ions was disregarded.

On applying a new method of calculation, the stability constants of the FeY^-, FeHY and FeH_2Y^+ complexes were determined by measuring the partial decomposition of FeY^- caused by the effect of acids.

LITERATURE

1. G. Schwarzenbach, H. Ackermann: Helv. Chim. Acta **30,** 1798 (1947).
2. F. F. Carini, A. E. Martell: J. Am. Chem. Soc. **74**, 5745 (1952).
3. M. J. L. Tillotson, L. A. K. Staveley: J. Chem. Soc. **1958**, 3613.
4. Ph. Mechelynck, W. Schietecatte: Anal. Chim. Acta **19,** 577 (1958).
5. I. M. Kolthoff, K. Auerbach: J. Am. Chem. Soc. **74**, 1452 (1952).
6. G. Schwarzenbach, J. Heller: Helv. Chim. Acta **34,** 576 (1951).
7. B. E. Conway: Electrochemical Data (Elsevier, Amsterdam) 1952, p. 75.

DIE AMPHOTERE NATUR DER ÄTHYLENDIAMINTETRAESSIGSÄURE UND IHRE BEDEUTUNG BEI DER STABILITÄT DER ÄDTE-METALLKOMPLEXE

M. T. BECK und S. GÖRÖG

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Szeged)

Eingegangen am 28. Februar 1959

Zusammenfassung

Die Löslichkeit der ÄDTE weist mit der Abnahme des pH-Wertes eine abnehmende Tendenz, sodann bei pH 1,8 ein Minimum auf und erhöht sich mit der weiteren Zunahme der Wasserstoffionenkonzentration. Die Löslichkeit erreicht ihren Höchstwert bei einer Konzentration von ungefähr 2,5 Mol/l Perchlorsäure, hernach nimmt sie mit weiterer Erhöhung der Perchlorsäurekonzentration rasch ab. Das bei pH 1,8 beobachtete Löslichkeitsminimum ist dadurch zu erklären, daß sich die ÄDTE hier im isoelektrischen Zustande befindet. Aus dem Wert des isoelektrischen Punktes berechneten Verfasser die saure Dissoziationskonstanten der H_6Y^{2+}- und H_5Y^--Ionen. Das sich in 2,5 Mol/l Perchlorsäure meldende Maximum ist der Bildung von ÄDTE · 2 $HClO_4$ zuzuschreiben. Dies konnte auf präparativem Wege unterstützt werden.

Bei der Berechnung der Komplexstabilitätskonstanten in einem stark sauren Medium muß man alle sechs saure Dissoziationskonstanten der ÄDTE in Rücksicht nehmen. Verfasser stellten fest, daß die zwischen den Literaturangaben der Stabilitätskonstante des FeY^--Komplexions bestehenden großen Unterschiede dadurch zu erklären sind, daß die Existenz der H_6Y^{2+}- und H_5Y^--Ionen nicht beachtet wurde.

Unter Anwendung einer neuen Berechnungsmethode wurden die Stabilitätskonstanten der Komplexe FeY^-, FeHY und FeH_2Y^+ von den Verfassern auf Grund der Messung der partiellen Zerlegung ermittelt, die das Komplex FeY^- auf Einwirkung von Säure erleidet.

АМФОТЕРНАЯ ПРИРОДА ЭТИЛЕНДИАМИНОТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ЗНАЧЕНИЕ В СТАБИЛЬНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ПОСЛЕДНЕЙ

М. Т. БЕК и Ш. ГЁРЁГ

(Институт неорганической и аналитической химии Университета, г. Сегед.)

Поступило: 28. февраля 1959 г.

Резюме

Растворимость комплексона II (ЭДТУ) уменьшается по мере снижения pH, при pH 1,8 обнаруживает минимум, а при дальнейшем повышении концентрации водородных ионов она возрастает. Растворимость достигает максимума в растворе хлорной кислоты концентрацией примерно в 2,5 моль/литр, после чего при дальнейшем повышении концентрации хлорной кислоты она быстро падает. Причиной минимума растворимости, наблюдавшегося при pH 1,8 является то, что комплексон II здесь находится в изоэлектрическом состоянии. Из величины изоэлектрической точки авторы вычислили постоянные кислотной диссоциации ионов H_6Y^{2+} и H_5Y^-. Максимум, обнаруживающийся в хлорной кислоте концентрацией 2,5 моль/литр, обусловлен образованием этилендиаминтетрауксусная кислота [ЭДТУ]. $2\,HClO_4$, что доказано препаративным путем.

При установлении постоянных стабильности комплекса в сильно-кислотной среде необходимо учесть все шесть постоянных кислотной диссоциации ЭДТУ. Авторы показали, что большие расхождения сообщенных в литературе величин постоянной стабильности комплекса FeY^- обусловлены тем, что не считались с существованием ионов H_6Y^{2+} и H_5Y^-.

Пользуясь новым методом расчета, авторы определили постоянные стабильности комплексов FeY^-, $FeHY$ и FeH_2Y^+ на основании частичного разложения FeY^-, происходящего при действии кислоты.

Dr. Mihály T. Beck
Dr. Sándor Görög } Szeged, Beloiannisz tér 7.

UNTERSUCHUNGEN MIT UNGARISCHEM GLAUKONIT

O. LIBOR

(Lehrstuhl für Chemische Technologie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 3. April 1959*

Es ist bekannt, daß bei den sogenannten Oberflächen-Ionenaustauschern die Ionenaustauschkapazität durch den Radius bzw. durch das Maß der Hydratation der am Ionenaustausch teilnehmenden Ionen nicht beträchtlich beeinflußt wird [1, 2]. Bei elektronenmikroskopischen Untersuchungen stellten PFEFFERKORN und Mitarbeiter fest [3], daß die von ihnen untersuchten Glaukonitkörnchen über ein großes Porenvolum verfügten. Es war daher mit Recht anzunehmen, daß sich der Glaukonit beim Ionenaustausch nicht den typischen Oberflächen-Ionenaustauschern ähnlich benehmen wird. Demgemäß werden die über verschiedene Ionenradien bzw. Hydrathüllen verfügenden Ionen durch Glaukonit in unterschiedlichem Maße gebunden, in Abhängigkeit davon, ob die Ionen fähig sind in die Poren des Glaukonits einzudringen und dort am Ionenaustausch teilzunehmen.

Auf Grund dieser Vorstellung untersuchten wir die Adsorption verschiedener Kationen durch Natriumglaukonit. Die Ergebnisse bestätigten, daß aus einer 0,1n Lösung Kationen mit Ionenradien zwischen 0,63 und 1,06 Å (4) [Ca, Mg, Cu^{2+}, Ni, Zn, Fe^{3+}, Mn^{2+}] in ungefähr äquivalenten Mengen durch Glaukonit adsorbiert wurden (s. Tabelle I). In Lösungen unterschiedlicher Konzentration kann der Ionenaustausch außer den voneinander abweichenden Ionenradien der einzelnen Kationen auch durch die verschiedenen Durchmesser der Hydrathüllen beeinflußt werden. Daher wurde der Ionenaustausch verschiedener Kationen auf Natriumglaukonit in Lösungen von verschiedener Konzentration einer Prüfung unterworfen. Der Ionenaustausch verlief jedoch auch unter solchen Umständen auf eine fast äquivalente Weise (s. Tabelle II).

Auf Grund der Untersuchungsergebnisse wurden demgemäß festgestellt, daß sich der von uns untersuchte Glaukonit wie ein typischer Oberflächen-Ionenaustauscher benahm. Man kann annehmen, daß es auch in diesem Glaukonit — ähnlich dem von PFEFFERKORN und Mitarbeitern untersuchten Typ — gewisse Poren gibt, die jedoch gewiß von einer solchen Größe sind, daß der

* Vorgelegt von Á. GERECS am 4. Dezember 1959.

Ionenaustausch durch sie — wenigstens im von uns geprüften Bereich der Ionenradien — nicht beträchtlich beeinflußt wird.

Bei der Untersuchung des Ionenaustausches von Calcium, Barium bzw. von Kalium und Natrium an Glaukonit in Gemischen von Wasser und Äthanol bzw. Wasser und Dioxan unterschiedlichen Verhältnisses gelangten DAVIDOW und SKOBLIONOK [5] zu demselben Ergebnis. Das Adsorptionsmaximum wurde nämlich durch erhöhte Mengen des Lösungsmittels — was natürlich die Ionenhydratation veränderte — nicht beeinflußt.

Wir untersuchten den Ionenaustausch des Glaukonits auch in jenem Fall, in dem nur ein Teil der adsorbierten Kationen mit einem anderen Kation ausgetauscht werden konnte. Es wurde nämlich festgestellt (s. Tabelle III), daß aus einer Manganchloridlösung überhaupt kein Mangan durch den »gesättigten« Calciumglaukonit adsorbiert wird. Daher wurde der »gesättigte« Calciumglaukonit mit Natriumchloridlösungen verschiedener Konzentration geschüttelt, und die Menge der bei den einzelnen Behandlungen in Lösung gegangenen Calciumionen ermittelt. Auf diese Weise wurden Calcium-Natrium-Glaukonite unterschiedlichen Natriumgehalts hergestellt. Fünf Calcium-Natrium-Glaukonite mit verschiedenem Natriumgehalt waren fähig, aus einer 0,1n Manganchloridlösung Mangan in einem, mit der Menge des in Lösung gegangenen Calciums äquivalenten Quantität zu binden (s. Tab. IV, bzw. Abb. 1). Wir erhielten dasselbe Ergebnis, als wir aus einer 0,1n Magnesiumchloridlösung Magnesium durch Calcium-Natrium-Glaukonite unterschiedlichen Natriumgehaltes adsorbieren ließen (s. Tabelle V, Abb. 2).

Es wurde demgemäß festgestellt, daß der Ionenaustausch an Glaukonit zwischen den Ionen Na^+ und Mn^{2+} bzw. Na^+ und Mg^{2+} auch in jenem Falle äquivalent verläuft, in dem der Glaukonit an den austauschbaren Stellen nur zum Teil Natriumionen enthält.

Es gilt daher der Zusammenhang

$$Ca^{2+} - 2\ Na^+ - \text{Glaukonit} + Mn^{2+} \rightleftarrows Ca^{2+} - Mn^{2+} - \text{Glaukonit} + 2\ Na^+$$

Des weiteren wurde der Ionenaustausch des zweiwertigen Kation-Glaukonits mit einem einwertigen Kation bzw. des einwertigen Kation-Glaukonits mit einem dreiwertigen Kation untersucht.

Bei letzteren Untersuchungen wurde festgestellt, daß beim Schütteln eines »gesättigten« Zink-Glaukonits mit Silbernitratlösungen von drei verschiedenen Konzentrationen, die Zinkionen in einer mit der adsorbierten Ag^+-Ionen äquivalenter Menge in Lösung gingen (s. Tabelle VI).

Wir gelangten zu demselben Ergebnis, als wir den Ionenaustausch zwischen »gesättigten« Silberglaukoniten und Eisen(III)lösungen verschiedener Konzentration untersuchten (s. Tabelle VII).

Um die Geschwindigkeit des Ionenaustausches zu ermitteln, wurden Untersuchungen an Glaukonit im Ionenaustauschcyclus Na—Ni und Na—Zn

durchgeführt. In der Literatur sind über die Austauschgeschwindigkeit natürlicher anorganischer Ionenaustauscher nur wenige Angaben zu finden. Der Austausch von Kaliumionen wurde durch CERNESCU an Calciumchabasit in Abhängigkeit von der Zeit und Temperatur untersucht. Seinen Ergebnissen gemäß sind bei 18° C ungefähr 20 Tage bis zum Eintreten des Gleichgewichtes erforderlich [6]. Unseren Ergebnissen nach kann man feststellen, daß bei einem Natriumglaukonit von 3600er (DIN) Fraktion bei 18° C in einer Lösung von 0,1n Zinkchlorid und 0,1n Nickelchlorid ungefähr 10 Minuten bis zum Eintreten des Ionenaustausch-Gleichgewichtes erforderlich sind (Tabelle VIII).

Beschreibung der Versuche

Bei vorliegenden Versuchen wurde Glaukonit aus Bakonybél angewandt, welchen wir durch Aufschlämmung, sodann durch Behandlung mit Salzsäure anreicherten [7]. Aus dieser Substanz wurde die 3600er (DIN) Fraktion durch Sieben getrennt und mit der zehnfachen Menge 10%iger Natriumchloridlösung 1 Stunde geschüttelt. Nach Absaugen der Natriumchloridlösung wusch man den entstandenen Natriumglaukonit mit destilliertem Wasser chloridfrei und trocknete ihn bei 110°. Die so erhaltene Substanz wurde bei den Versuchen angewandt.

Ionenaustausch verschiedener Kationen an Natriumglaukonit

Anteile von 5 g Natriumglaukonit wurden je 1 Stunde mit 50 ml 0,1n $CaCl_2$, $MgCl_2$, $CuCl_2$, $NiCl_2$, $ZnCl_2$, $MnCl_2$ und $FeCl_3$ Lösungen geschüttelt und die Konzentrationsänderungen der Kationen nach dem Sedimentieren in den Lösungen ermittelt. Diese Bestimmungen wurden mit einer Mikrobürette komplexometrisch durchgeführt [8].

Die Ergebnisse wie auch die ursprünglichen Ionenradien der untersuchten Kationen sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Tabelle I

Kation	Menge 0,1n Komplexonlösung, äquivalent mit dem adsorbierten Kation ml/10 g Glaukonit	Ionenradius (ursprünglich) [4] Å
Zn	13,85	0,83
Mg	13,94	0,78
Ca	14,05	1,06
Cu^{2+}	14,66	1,00
Ni	14,50	0,77
Fe^{3+}	14,56	0,63
Mn^{2+}	14,37	0,91

Adsorption von Kationen durch Natriumglaukonit aus Lösungen verschiedener Konzentration

Anteile von 5 g Natriumglaukonit wurden 1 Stunde mit je 50 ml von 0,01n, 0,2n und 1,0n $MgCl_2$-, $ZnCl_2$- und $FeCl_3$-Lösungen bei Zimmertemperatur geschüttelt und die Konzentrationsänderungen der einzelnen Lösungen nach dem Sedimentieren ermittelt. Die Bestimmungen wurden komplexometrisch durchgeführt. Magnesium und Zink wurden in Gegen-

wart von Eryochromschwarz T titriert, während bei Eisen Sulfosalicylsäure als Indikator diente.

Die Ergebnisse sind in Tabelle II dargestellt.

Tabelle II

Kation	Anfangskonzentration der Lösung		
	0,01n	0,2n	1n
	Menge 0,1n Komplexonlösung, äquivalent mit den adsorbierten Kationen		
	ml/g		
Mg	0,932	1,286	1,300
Fe(III)	0,970	1,270	1,307
Zn	0,963	1,285	1,300

Adsorption von Mangan und Magnesium durch Calcium-Natriumglaukonite mit unterschiedlichem Natriumgehalt

Natriumglaukonit wurde mit einer zehnfachen Menge n Calciumchloridlösung 1 Stunde geschüttelt. Nach dem Sedimentieren wurde die Calciumchloridlösung abgesaugt, der entstandene Calciumglaukonit mit destilliertem Wasser chloridfrei gewaschen und bei 110° getrocknet.

Um die Adsorption des Mangans bzw. des Magnesiums festzustellen, wurden Anteile von 5 g Calciumglaukonit mit je 50 ml 0,1n $MnCl_2$ und 0,1n $MgCl_2$ Lösung geschüttelt und die Konzentrationsänderung der Lösungen nach dem Sedimentieren komplexometrisch ermittelt. Die Resultate sind in Tab. III zusammengefaßt.

Tabelle III

Nummer des Versuches	Menge der verbrauchten 0,1n Komplexonlösung			
	bei Mangan		bei Magnesium	
	ursprüngliche Lösung ml	geschüttelte Lösung ml	ursprüngliche Lösung ml	geschüttelte Lösung ml
1	12,17	12,18	11,90	11,92
2	12,20	12,17	11,88	11,87
3	12,18	12,19	11,89	11,92
4	12,21	12,22	11,91	11,88

Bei der Herstellung der Calcium-Natriumglaukonite verschiedenen Natriumgehaltes wurden Anteile des Calciumglaukonits mit einer zehnfachen Menge 0,01n, 0,05n, 0,1n, 0,3n, 0,5n und 1n Natriumchloridlösung 1 Stunde geschüttelt. Nach dem Sedimentieren wurde der Calciumgehalt in den Lösungen komplexometrisch bestimmt, sodann die Natriumchloridlösung abgesaugt, die entstandenen Calcium-Natriumglaukonite unterschiedlichen Natriumgehaltes mit destilliertem Wasser chloridfrei gewaschen und bei 110° getrocknet.

Des weiteren wurden je 5 g der Calcium-Natriumglaukonite unterschiedlichen Natriumgehaltes 1 Stunde mit je 50 ml einer 0,1n $MnCl_2$- bzw. $MgCl_2$-Lösung geschüttelt, und die Konzentrationsänderungen des Mangans und Magnesiums komplexometrisch festgestellt.

Die erhaltenen Resultate sind auf Abb. 1 und in Tab. IV dargestellt, während die auf Magnesium bezüglichen Angaben auf Abb. 2 und aus Tabelle V ersichtlich sind.

Tabelle IV

Konzentration der mit Calciumglaukonit geschüttelten NaCl-Lösung n	Menge des mit dem desorbierten Ca äquivalenten Mangans mg/g Glaukonit	Adsorbiertes Mn mg/g Glaukonit
0,01	0,424	0,527
0,05	1,155	1,029
0,1	1,715	1,712
0,3	2,784	2,559
0,5	3,131	3,117
1,0	3,424	3,441

Tabelle V

Konzentration der mit Calciumglaukonit geschüttelten NaCl-Lösung n	Menge des mit dem desorbierten Calcium äquivalenten Magnesiums mg/g Glaukonit	Adsorbiertes Mg mg/g Glaukonit
0,05	0,510	0,411
0,1	0,759	0,619
0,3	1,232	1,121
0,5	1,386	1,338
1,0	1,516	1,450

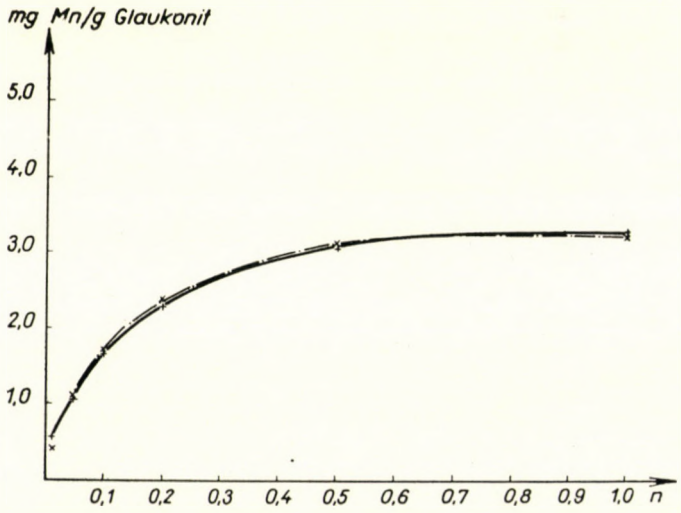


Abb. 1. Konzentration der mit Calciumglaukonit geschüttelten NaCl-Lösung
———— adsorbiertes Mangan
---------- mit dem Calcium äquivalentes desorbiertes Mangan

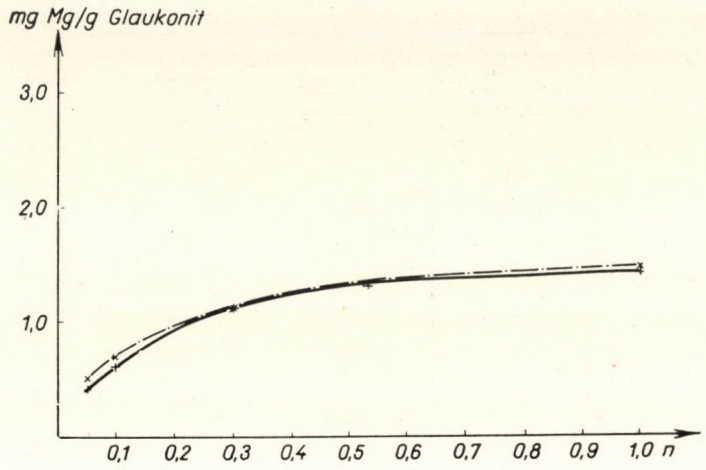


Abb. 2. Konzentration der mit Calciumglaukonit geschüttelten NaCl-Lösung
———— adsorbiertes Magnesium
---------- mit dem Calcium äquivalentes desorbiertes Magnesium

Austausch von Kationen mit verschiedenen Valenzen durch Glaukonit

a) *Silber-Ionenaustausch an Zinkglaukonit*

Natriumglaukonit wurde mit einer zehnfachen Menge n $ZnCl_2$-Lösung 1 Stunde geschüttelt. Nach dem Sedimentieren wurde die Lösung abgesaugt, der entstandene Zinkglaukonit mit destilliertem Wasser chloridfrei gewaschen und bei 110° getrocknet.

Anteile von 5 g Zinkglaukonit wurden mit je 50 ml 0,01, 0,1n, 0,5n $AgNO_3$-Lösung geschüttelt. Nach dem Sedimentieren wurde die Menge des in Lösung gegangenen desorbierten Zinkes wie auch die Konzentrationsänderungen des Silberions ermittelt. Dieses Sedimentieren wurde im Dunkeln durchgeführt, um die Ausscheidung des Silbers zu verhindern. Die Bestimmung des Zinkes erfolgte komplexometrisch, die des Silbers jedoch mit Rhodanid, in Anwesenheit von Eisen(III)ionen als Indikator. Die Ergebnisse sind in Tab. VI zusammengefaßt.

Tabelle VI

Konzentration der $AgNO_3$-Lösung n	Menge der mit dem adsorbierten Silber äquivalenten 0,1n Lösung	Menge der mit dem desorbierten Zink äquivalenten 0,1n Lösung
0,01	22,85	22,05
0,1	186,0	175,6
0,5	154,0	154,5

b) *Eisen(III)-Ionenaustausch des Silberglaukonits*

Silberglaukonit wurde aus Zinkglaukonit auf solche Weise hergestellt, daß man den ersteren mit einer zehnfachen Menge n $AgNO_3$-Lösung 1 Stunde schüttelte, sodann sedimentierte, den entstandenen Silberglaukonit mit destilliertem Wasser wusch und bei 110° trocknete.

Anteile von 5 g Silberglaukonit wurden 1 Stunde mit je 50 ml 0,1n Eisen(III)nitrat geschüttelt, sodann nach dem Sedimentieren die Menge des desorbierten Silbers wie auch die Konzentrationsänderung des Eisens(III) festgestellt. Die Silberbestimmung wurde mit der Rhodanidmethode, die des Eisens(III) komplexometrisch bei pH 2, in Anwesenheit von Sulfosalicylsäure als Indikator durchgeführt.

Die Ergebnisse sind aus Tabelle VII ersichtlich.

Tabelle VII

Konzentration der $Fe(NO_3)_3$-Lösung n	Menge der mit dem adsorbierten Eisen äquivalenten 0,1n Lösung ml/100 g Glaukonit	Menge der mit dem desorbierten Silber äquivalenten 0,1n Lösung ml/100 g Glaukonit
0,1	138,7	133,9
0,5	197,2	195,4

Messung der Reaktionsgeschwindigkeit

Anteile von 5 g Natriumglaukonit wurden mit je 50 ml 0,1n $ZnCl_2$- bzw. 0,1n $NiCl_2$-Lösung 1, 10, 30 und 60 Sekunden bzw. 5, 10, 30, 60 und 120 Minuten geschüttelt. Nach dieser Behandlungsdauer wurde die Lösung vom Glaukonit abgegossen, filtriert, und die Änderungen der Zink- und Nickelkonzentration der Lösung komplexometrisch ermittelt.

Die Resultate sind auf Abb. 3 und in Tabelle VIII dargestellt.

Tabelle VIII

Schütteldauer	Verbrauchsdifferenz an 0,1n Komplexonlösung, ml/g Glaukonit	
	bei Nickel	bei Zink
1 Sekunde	0,914	0,963
10 Sekunden	1,216	1,213
30 Sekunden	1,282	1,273
60 Sekunden	1,298	1,273
6 Minuten	1,308	1,283
10 Minuten	1,323	1,313
30 Minuten	1,313	1,310
60 Minuten	1,325	1,313
120 Minuten	1,325	1,313

Verfasser spricht Herrn Prof. Dr. Á. GERECS für seine wertvolle Ratschläge auch an dieser Stelle seinen innigsten Dank aus.

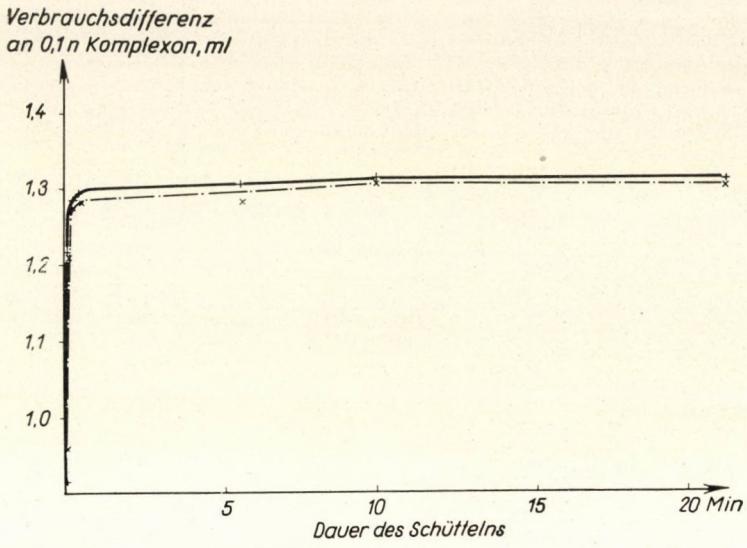


Abb. 3. ———— Nickel ----------Zink

ZUSAMMENFASSUNG

Auf Grund der bezüglich des Ionenaustausches des Glaukonits durchgeführten Untersuchungen stellte Verfasser fest, daß der von ihm geprüfte Glaukonit als ein typischer Oberflächen-Ionenaustauscher anzusprechen ist. Von den Kationen mit 0,63—1,06 Å ursprünglichem Ionenradius wurden fast äquivalente Mengen adsorbiert. Der Ionenaustausch war gleichfalls in jenem Falle beinahe äquivalent, in dem nur ein Teil der durch den Glaukonit adsorbierten Kationen mit anderen Kationen austauschbar war.

Auf Grund der Messungen der Reaktiongeschwindigkeit wurde auch festgestellt, daß sich das Gleichgewicht im Falle eines Na—Ni bzw. Na—Zn Ionenaustausches etwa in 10 Minuten einstellt.

LITERATUR

1. Wiegner: Chem. & Ind. **50,** 65 (1951).
2. R. Griessbach: Austauschadsorption in Theorie und Praxis (Akademie Verlag, Berlin) 1957. S. 220.
3. G. Pfefferkorn, H. Thermann, H. Urban: Naturwiss. **43,** 535 (1956).
4. I. Náray-Szabó: Anorganische Chemie (Akadémiai Kiadó, Budapest) 1959.
5. A. T. Davidow, R. F. Skoblionok: Exchange Adsorption in Mixed Media. Trudy Nauk. Issled. Inst. Khim. Kharkhov Univ. 10, 195. (1953).
6. N. C. Cernescu: Dissertation, Zürich. 1937. S. 31.
7. O. Libor, Á. Gerecs: Magyar Kém. Foly. **9,** 308 (1956).
8. G. Schwarzenbach: Komplexon-Methoden (Firma Siegfried A. G., Zofingen) 1953.

INVESTIGATIONS WITH HUNGARIAN GLAUCONITE

O. LIBOR

(Department for Chemical Engineering, L. Eötvös University, Budapest)

Received April 3, 1959

Summary

Investigations, carried out by the author in connection with the ion exchange by glauconite, proved that the examined Hungarian type of glauconite behaves as a typical superficial ion exchanger. Of cations of original ionic radii of 0,63 to 1,06 Å, nearly equivalent amounts were adsorbed. Ionic exchange was nearly equivalent also in the case when only a portion of the cations adsorbed by glauconite were exchangeable by other cations.

Measurements of reaction rates disclosed that in the case of the ion exchanges Na—Ni and Na—Zn the equilibrium takes place in about 10 minutes.

ИССЛЕДОВАНИЯ С ГЛАУКОНИТОМ ОТЕЧЕСТВЕННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

О. ЛИБОР

(Кафедра химической технологии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт)

Поступило 3. апреля 1959 г.

Резюме

На основании исследований в связи с ионообменом глауконита автор установил, что исследуемый глауконит ведет себя как типичный поверхностный ионообменник. Катионы и оригинальным ионным радиусом в 0,63—1,06 Å адсорбирует почти в эквивалентном количестве. Ионообмен является почти эквивалентным и в том случае, если только часть адсорбированных на поверхности глауконита катионов обменима на другие катионы.

На основании измерений скоростей реакций автор установил, что в случае обмена ионов Na—Ni и Na—Zn равновесие наступает примерно в течение 10 минут.

Oszkár Libor; Budapest VIII. Múzeum körút 6—8.

ÜBER DEN ABFUNKEFFEKT,* I.

K. ZIMMER und T. TÖRÖK

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest, und Materialprüfungsabteilung der Csepel Eisen- und Metallwerke, Budapest)

Eingegangen am 9. April 1959**

Einleitung

Die Aufgabe der quantitativen chemischen Emissionsspektralanalyse ist die Bestimmung der Zusammensetzung eines zu prüfenden Probematerials auf Grund der Intensitäten jener Linien, die im Spektrum des durch die Dämpfe der Elemente ausgestrahlten Lichtes erscheinen. Obwohl die Herstellung der Dämpfe des Probematerials im eigentlichen Sinne keine spektroskopische Aufgabe darstellt, spielt sie bei der praktischen Spektralanalyse eine außerordentlich wichtige Rolle. Die komplizierten physikalischen Prozesse des Elektrode-Dampf-Überganges sind — besonders bei Funkenanregung — noch gar nicht geklärt, und dies ist meist die Hauptursache der in der Praxis vorkommenden Schwierigkeiten. Eine Reihe komplizierter physikalischer Vorgänge führt von der emittierenden Dampfwolke zur Bildung der Spektrallinien. Bei der Deutung dieser Erscheinung erzielte man ohne Zweifel beträchtliche Erfolge.

Nachdem die Verdampfung der zu untersuchenden Elemente durch die Zusammensetzung der Elektrode zweifellos beeinflußt wird, betonen MÄDER und POETZELBERGER [2] sowie PROKOFJEW [3] vom Gesichtspunkte der Spektralanalyse die ausschlaggebende Bedeutung des Studiums der auf festen Elektroden verlaufenden Vorgänge. Nach VAN CALKER [4], FILIMONOW [5] und MORITZ [6] gehört die Untersuchung der Probleme, die mit der Verdampfung der zu prüfenden Probe und mit der Lichtemission der entstehenden Dämpfe zusammenhängen, zu den Hauptaufgaben der zeitgemäßen Spektralanalyse. Diese beiden Vorgänge erscheinen in der Lichtquelle meist gleichzeitig und sind miteinander untrennbar verbunden. Bisher wurde die Überführung des Probematerials in die Emissionswolke systematisch fast nicht untersucht, so daß man den praktischen Erfordernissen nicht entsprechen kann. KAISER [7] stellte fest, daß die auf Einwirkung der Anregung verlaufenden Vorgänge sehr verschieden sind und in Abhängigkeit

* Die unter diesem zusammenfassenden Titel veröffentlichten Mitteilungen enthalten diejenigen Untersuchungen und deren Deutungen, die von K. ZIMMER in seiner, zur Erwerbung der Kandidatur der chemischen Wissenschaften eingereichten Dissertation [1] veröffentlicht wurden.

** Vorgelegt von E. SCHULEK am 6. November 1959.

von den Umständen, den gewählten Methoden entsprechend, von Fall zu Fall in verschiedener Form, als Ergebnis abweichender, äußerst variabler Wechselwirkungen erscheinen.

Der Abfunkeffekt

Zur Untersuchung der während der Anregung verlaufenden Vorgänge sind mehrere Methoden bekannt. Die zweckdienlichste, allgemeinste und unmittelbar auswertbare Angaben liefernde Methode ist die Untersuchung der Abfunkkurven. Diese Methode ermöglicht während der Dauer des Funkens einen Einblick in den zeitlichen Verlauf der unter verschiedenen Umständen stattfindenden Vorgänge und widerspiegelt eigentlich den sich von Zeit zu Zeit ändernden momentanen Zustand der Funkenstrecke. Die Resultante aller dieser Vorgänge, die für die Änderungen der Lichtintensität bzw. im Falle photographischer Untersuchungen der auf der Platte gemessenen Linienschwärzungen verantwortlich sind, wird als *Abfunkeffekt* bezeichnet. Dieser Ausdruck wurde erst i. J. 1931 von TÖPELMANN und SCHUHKNECHT [8] angewandt. Nach KAISER [9] »bezeichnet man als *Abfunkeffekt* bei der Spektralanalyse alle zeitliche Änderungen der Helligkeitsverteilung im Probenspektrum, die unter dem Einfluß der elektrischen Entladung entstehen, mit der man das Spektrum erzeugt.«

Zielsetzung

Von den vielen komplizierten und gleichzeitig verlaufenden Teilvorgängen wählten wir bei den vorliegenden Untersuchungen jene physikalische Vorgänge und ihre Mechanismen, die während der Anregung auf den Elektroden stattfinden und mit einer Konzentrationsänderung verbunden sind.

A) Die mit festen Legierungen durchgeführten Versuche umfaßten hauptsächlich das Magnesium, außer dem aber auch einige andere Legierungsbestandteile des Aluminiums [11]. Die Abfunk- bzw. Auswertungskurven wurden unter verschiedenen Umständen — durch Veränderung der Anregungsart, der Werte der elektrischen Parameter [12], der Vorfunkzeit [12], der Größe der Elektrodenoberfläche [13] und des Entladungsgases [11] — studiert. Die abgefunkte Elektrodenoberfläche wurde mittels mikroskopischer Aufnahmen und chemischer Analyse untersucht [13].

B) Um die Rückzündung auf die Funkenkrater zu verhindern, wurden die Funkenübergänge mittels sich schraubenförmig drehenden Elektroden räumlich voneinander getrennt. Auf Grund von Aufnahmen mit solchen Schraubenelektroden wurden die Schwärzungskurven [14], die Abfunkkurven [14] und die Auswertungskurven [15] bzw. die Wirkung des Funkenkraterabstandes [14] untersucht.

C) Ein Apparat wurde für die Schmelzanalyse in Schutzgasatmosphäre entwickelt [16]. Die Abfunkkurven des Magnesiums und Aluminiums [16] sind mittels dieses Apparates im flüssigen Zustande ermittelt worden. Auf diese Weise gelang es den Einfluß der Oxydation bzw. der Struktur vollkommen auszuschalten.

Es wird versucht, die experimentellen Ergebnisse auf Grund einer einheitlichen Theorie zu deuten. Dies wird erst nach der Beschreibung der Untersuchungen besprochen [17, 18, 19].

Probematerial

Die vorliegenden Versuche wurden hauptsächlich mit Aluminiumlegierungen niedrigen Magnesiumgehaltes (unter 1%) durchgeführt. Solche Legierungen sind nämlich einerseits von betriebsanalytischer Bedeutung, andererseits weisen sie einen beträchtlichen Abfunkeffekt auf. Die Auswertung wurde dadurch erleichtert, daß — mit Rücksicht darauf, daß das Magnesium im Aluminium bis zu 15,35% löslich ist — keine metallographische Wirkung auftritt. Obwohl andere Komponenten, wie z. B. Silizium diese Löslichkeit in bedeutendem Maße herabsetzen, kam bei dem in vorliegenden Versuchen angewandten geringen Magnesiumgehalt nur eine einzige feste Phase vor. Entspricht nämlich die Siliziumkonzentration jener der Verbindung Mg_2Si, so beträgt die maximale Löslichkeit 1,2% Magnesium [10].

Versuchsbedingungen

Die vorliegenden Versuche wurden hauptsächlich mit Aluminiumlegierungen niedrigen Magnesiumgehaltes bei Hochspannungsfunkenanregung bzw. als Ergänzung auch bei Niederspannungsfunkenanregung durchgeführt. Als Elektroden dienten Betriebsleitproben bzw. durch Zusammenschmelzen entsprechender Mengen von 99,99%igem Aluminium und Magnesium erhaltene Legierungen. Das Schmelzen erfolgte nach Einwaage unter einer entsprechenden Schutzsalzschicht [20, 21]. Nach Ausguß in eine Kupferkokille wurde die Zusammensetzung der Legierung chemisch und spektralanalytisch kontrolliert. Die bei vorliegenden Untersuchungen allgemein verfolgten Arbeitsvorschriften enthält Tabelle I für Hochspannungsfunkenanregung bzw. Tabelle II für Niederspannungsfunkenanregung.

Die Gesamtmenge aller anderen Metallkomponenten der durch Schmelzen hergestellten Elektroden war niedriger als 0,01%. Der Gesamtgehalt der Leitproben an Legierungsbestandteilen (Cr, Cu, Fe, Mn, Si, Ti, V, Zn) befand sich zwar zwischen 0,1 und 2,0%, doch üben unseren Versuchen gemäß diese keine störende Wirkung aus, so daß beide Legierungsreihen mit dem gleichen Ergebnis angewandt werden konnten.

1. Knick der Auswertungskurve des Magnesiums bei Aluminiumlegierungen im Falle von Funkenanregung

Wird die Magnesiumbestimmung durch Niederspannungsfunken unter den in der Praxis allgemein angewandten Bedingungen durchgeführt (Tabelle II), so ist die Auswertungskurve $\Delta Y = f(c)$ in einem breiten Konzentrationsintervall eine Gerade, wobei ΔY den logarithmischen Wert des Intensitätsverhältnisses der entsprechenden Linien des Zusatz- und des Grundelementes, während c die Konzentration des Zusatzelementes im Grundmetall bedeuten (s. Abb. 1).

Tabelle I

Allgemeine Versuchsbedingungen bei Funkenanregung von 20 kV

I. Anregungsbedingungen	
Anregungsgerät	Mit Hilfsfunkenstrecke gesteuerter Hochspannungsfunkenerzeuger* *(tandem spark)*
Netzspannung	110 V
Kondensatorspitzspannung	20 kV
Kondensatorkapazität	2500 pF
Eingeschaltete Selbstinduktion	0
Hauptentladungszahl	100/Sek. (1 + 1)
Vorfunkzeit	0 Sek.
Belichtungszeit	15 Sek.
II. Elektroden	
Elektrodenform	N6F3
Elektrodenabstand	2 mm
III. Optische Bedingungen	
Spektrograph	Zeiss Q 24
Abbildungsart	Zwischenabbildung
Stufenfilter	100/50/10%
Spaltbreite	20 μ
IV. Photographische Bedingungen	
Plattensorte	Agfa Spektral-Platten blau extrahart
Plattenformat	6×24 bzw. 9×24 cm**
Entwickler	Kodak D 19
Temperatur des Entwicklers	18°C
Entwicklungszeit	4 Min.
V. Auswertung	
Photometer	Zeiss Schnellphotometer
Vergrößerung	30fach
Spaltbreite	0,4 mm
Angewandte Linien	Mg 2802,7 (unter 0,1% Mg) Mg 2790,8 (über 0,1% Mg) Al 3050,1

* Modifizieren des Niederspannungsfunkenerzeugers [22] durch Einschalten der Analysenfunkenstrecke statt des Tesla-Transformators.

** Bei den Aufnahmen wurde die halbe Oberfläche der Platten abgedeckt. Auf diese Weise konnten bei Plattenformat von 6×24 cm 28, während bei Plattenformat von 9×24 cm 42 Aufnahmen je Platte hergestellt werden; dies entspricht im allgemeinen 4 bzw. 6 Abfunkkurven [23].

Tabelle II

Versuchsbedingungen bei Niederspannungsfunkenanregung von 500 V Arbeitsvorschrift für die Bestimmung kleiner Mengen Magnesiums in Aluminium

Anregungsgerät	Niederspannungsfunkenerzeuger (24)
Spannung	500 V
Kapazität	2,5 μF
Selbstinduktion	1,0 mH
Vorfunkzeit	60 Sek.
Belichtungszeit	60 Sek.
Plattensorte	Agfa Spektralplatten blau rapid

Die übrigen Arbeitsbedingungen stimmen mit den Angaben der Tabelle I überein.

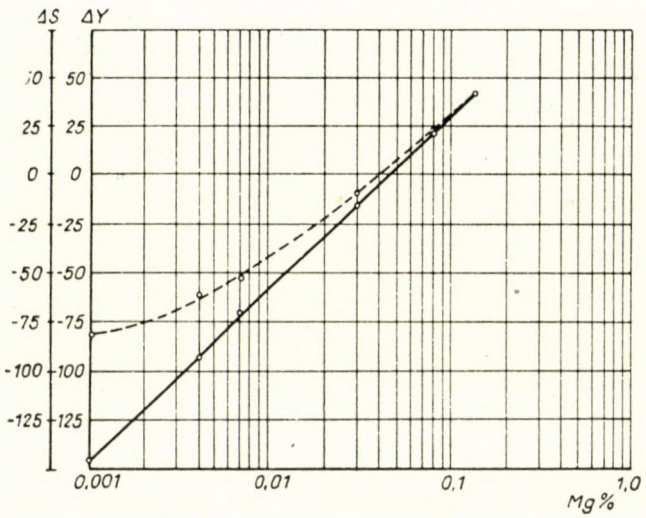


Abb. 1. Auswertungskurve des Magnesiums bei Niederspannungsfunkenanregung
– – – – – – ΔS ———— ΔY

Der Verlauf der Auswertungskurven, die wir bei jenen Aufnahmen erhielten, die mit Hochspannungsfunkenanregung ohne eingeschaltete Selbstinduktion und ohne Vorfunken (Tabelle I) durchgeführt wurden, weicht bei geringen Magnesiumkonzentrationen wesentlich von der Geraden ab. Wird die Auswertungskurve auf Grund der gemessenen Schwärzungsdifferenzen ermittelt, so weist sie einen deutlichen Knick auf (Abb. 2, mittlere Kurve). Wenn man eine *P*-Transformation mit entsprechendem $\varkappa$-Wert und mit Untergrundkorrektion durchführt und die Auswertungskurve mittels des logarithmischen Wertes des mit Rücksicht auf den richtigen γ-Wert

erhaltenen Intensitätsverhältnisses darstellt, so ergibt sich gleichfalls eine wesentliche Abweichung (Abb. 2, untere Kurve).

Auf der oberen Kurve von Abb. 2 sind die absoluten Werte der auf der Magnesiumlinie von Elektroden verschiedener Zusammensetzung gemessenen Schwärzungen dargestellt. Daraus geht hervor, daß diese Auswertungskurve unter 0,01% Magnesiumkonzentration unbrauchbar ist, weil in diesem Bereich die Schwärzung der Magnesiumlinie der Zusammensetzung der Proben nicht proportional ist. Auch bewiesen die Versuche, daß die Streuung der Meßergebnisse bei sehr niedrigen Magnesiumkonzentrationen bedeutend zunimmt.

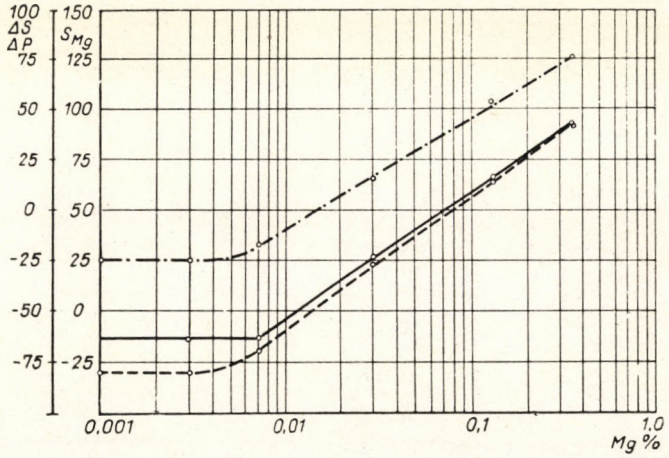


Abb. 2. Auswertungskurve des Magnesiums bei Hochspannungsfunkanregung
— · — · — · S_{Mg} – – – – ΔS ———— ΔP

Um die Ursachen der beträchtlichen Verschiedenheit zwischen den Auswertungskurven klären zu können, muß man erst diese bedeutenden Differenzen zwischen den Aufnahmen beiderlei Typs, wie folgt, genauer feststellen.

1. *Bedeutende momentane Energieunterschiede der Anregungsarten.* Bei Aufnahmen von gleicher Zeitdauer ist die Größenordnung der Gesamtenergie für beide Anregungsweisen identisch. BUNGE [25] beobachtete, daß beim Abfunken von Zinkelektroden das abgebaute Material, bezogen auf die durch die Funkenstrecke geflossene Ladung, von den Entladungsbedingungen weitaus unabhängig ist. Nach KAISER [26] haben die Entladungen in dem Falle eine gleiche Wirkung, wenn die Stromstärke bzw. ihre zeitlichen Änderungen identisch sind. Bei der Untersuchung des spektralen Charakters von Funkenentladungen stellte LAQUA [27, 28] fest, daß man eine oszillierende Funkenentladung durch Angabe der im Funken umgesetzten Energie und

der Zeitdauer der Entladung ausreichend kennzeichnen kann. Während die im Funken umgesetzte Energie die Menge des verdampften Elektrodenmaterials und damit die Gesamtintensität des Spektrums bestimmt, wird der spektrale Charakter durch die Zeitdauer der Entladung gekennzeichnet. Je kürzer die Entladung bei gleicher Energie, um so funkenähnlicher ist das Spektrum.

Nachdem die Entladungsenergie $E = 1/2\ CU^2$, und die Anfangsstromstärke $I_0 = U\sqrt{C/L}$ ist, so ist z. B. bei einer Anregung von $U = 20$ kV und bei einer Kapazität $C = 0{,}01\ \mu$F und Selbstinduktion $L = 0{,}1$ mH $E = 2$ Coul und $I_0 = 200$ A, während bei Niederspannungsfunkenanregung — im Falle 200 V, 100 μF und 0,1 mH — gleichfalls $E = 2$ Coul und $I_0 = 200$ A beträgt, d. h. die Energie und die Stromstärke sind in beiden Fällen gleich.

Bei Hochspannungsfunken beträgt die Entladungszeit nach der Thomsonschen Formel $T = 2\pi\sqrt{LC}$ $6 \cdot 10^{-6}$ Sek., die Brennzeit einer Entladungsserie $3{,}6 \cdot 10^{-4}$ Sek. Der letztere Wert ist auf Grund des Zusammenhanges $n = \frac{U - U_E}{4\,U_B}$ errechenbar, wo n die Periodenzahl, U_B die Bogenspannung (im allgemeinen ungefähr 40 V) und U_E jene niedrigste Spannung bedeutet, bei welcher der Kondensator noch entladet.* Bei Niederspannungsfunken kommt unter den angegebenen Bedingungen nur eine Entladung u. zw. in $6 \cdot 10^{-4}$ Sek. vor. Die gleiche Energie wird daher in letzterem Falle während einer längeren Zeitdauer entladen.

Bei unseren Versuchen zeigten sich — besonders in bezug auf die Selbstinduktionswerte — bedeutende Abweichungen von den oben angegebenen Daten. Jedoch ergab sich auch in diesem Falle — bei 20 kV Kondensatorspannung, 2500 pF Kondensatorkapazität und ungefähr 1 μH Restinduktion — 0,45 Coul für E, 1000 A für I_0, $3{,}6 \cdot 10^{-7}$ Sek. für T und $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ Sek. für die Zeitdauer der Entladungsserie nT, während bei Niederspannungsfunken — bei 500 V, 2,5 μF und 1 mH — $E = 0{,}3$ Coul, $I_0 = 25$ A und $nT = 9 \cdot 10^{-4}$ Sek. war.

So gibt es zwischen den Gesamtenergien der Entladungen praktisch fast keinen Unterschied. Dagegen zeigt sich zwischen der Dauer der einzelnen Entladungen und der Entladungsserien eine Differenz von 3 bzw. annähernd 2 Größenordnungen, ferner sind auch die Anfangstromstärken der Entladungen voneinander verschieden. Mit Rücksicht hierauf unterzogen wir im weiteren den Einfluß der Änderung der elektrischen Parameter einer ausführlichen Untersuchung [12].

2. *Unterschiede in Vorfunk- und Belichtungszeiten.* Während bei Niederspannungsfunken eine Vorfunkzeit von 1 Minute angewandt wurde, verwen-

* Der Entladekreis enthält eine in Reihe geschaltete Funkenstrecke. Infolgedessen wird der Wert von U_B verdoppelt, d. h. die Entladung während 60 Perioden gedämpft.

deten wir bei Hochspannungsfunken kein Vorfunken. Auch bei den Belichtungszeiten bestehen bedeutende Differenzen (1 Min. statt 1/4 Min.). Da während der Anregung gewisse Zeitreaktionen verlaufen, so kann dieser Umstand die Form der Auswertungskurve beeinflussen. Die Untersuchung der entsprechenden Abfunkkurven muß über diese Wirkung Aufklärung geben.

3. Verschiedene Spektralplatten. Die Plattensorten beeinflussen die Empfindlichkeit und Genauigkeit der Konzentrationsbestimmungen, sie können jedoch die Abweichung der transformierten Auswertungskurve nicht verursachen. Dies wurde durch wiederholte Aufnahmen mit den empfindlicheren Agfa Spektral-Platten blau rapid unmittelbar bewiesen. Agfa Spektral-Platten blau extrahart benützten wir mit Rücksicht auf die größere Steilheit der Auswertungskurve, d. h. zwecks einer erhöhten Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung.

2. Einfluß der Magnesiumkonzentration auf die Form der Abfunkkurven

Bei der Entwicklung der Arbeitsvorschriften der spektralanalytischen Aufgaben ermittelt man zwecks der Bestimmung der Vorfunkzeiten die Kurven $\Delta S = f(t)$ bzw. die zeitliche Änderung der transformierten Schwärzungsdifferenzen $\Delta W = f(t)$, $\Delta P = f(t)$ oder $\Delta Y = f(t)$, die für die Feststellung der optimalen Arbeitsbedingungen nötig sind. Nachdem die Kurve $\Delta S = f(t)$ eigentlich die mathematische Differenz zweier verschiedener Kurven darstellt, und die Abfunkkurven des Grund- und Zusatzelementes eine verschiedene Form besitzen, soll man vom theoretischen Standpunkt aus die Abfunkkurven auf Grund der absoluten Schwärzungswerte darstellen. Die so begangenen Fehler können durch Erhöhung der Zahl der Aufnahmen vermindert werden. Bei der Untersuchung der Abfunkkurven kann man die Umrechnung auf die transformierten Werte und die Anwendung der Untergrundkorrektion im allgemeinen vernachlässigen, da man nur aus der Richtung und dem Charakter der Änderungen gewisse Folgerungen zu ziehen vermag. Bei der Ermittlung der Auswertungskurven ist natürlich diese Vernachlässigung nur dann zulässig, wenn der gerade Abschnitt der Schwärzungskurve verwendet wird. Auf der Ordinatenachse stellten wir immer *die hundertfachen Werte der tatsächlichen Schwärzungen* dar. Dies gilt gleichfalls für die Auswertungskurven, für die transformierten Schwärzungen und die Logarithmenintensitäten.

Die Abfunkkurven $\Delta S_{Mg/Al} = f(t)$

Auf Abb. 3 sind die Abfunkkurven von Elektroden verschiedenen Magnesiumgehaltes im Konzentrationsbereich 0,001—0,08% Magnesium dargestellt. Die oberen zwei Diagramme wurden mit Hochspannungsfunken, die beiden unteren mit Niederspannungsfunken ermittelt. Die Versuchsbedingungen sind in Tabellen I bzw. II, die Zusammensetzung der angewandten Elektroden hingegen in Tabelle III zusammengefaßt.

Die Form der Abfunkkurven hängt offenbar in bedeutendem Maße von den bei den Aufnahmen angewandten Anregungsbedingungen und vom Magnesiumgehalt der Elektrode ab. Die wichtigsten Unterschiede sind die folgenden:

1. Bei Niederspannungsfunken weist ΔS beim Beginn des Funkens eine wesentlich kleinere Abnahme auf als bei Hochspannungsfunken. Während im vorerwähnten Falle die maximale Verminderung der Schwärzungsdifferenz bis zum Erreichen des linearen Abschnitts 0,2 beträgt, kann sie bei den letzteren den Schwärzungswert 1,0 sogar überschreiten.

Tabelle III

Magnesiumgehalt der bei den Versuchen angewandten Aluminiumelektroden

Betriebsleitproben		Von den Verfassern hergestellte Legierungen	
Nr.	Mg-Gehalt, %	Nr.	Mg-Gehalt, %
105	0,001	50*	0,0004
106	0,004	51	0,0005
103	0,007	52	0,0010
102	0,030	53	0,0025
101	0,080	54	0,018
107	0,13	55	0,058
201	0,21	56	0,15
202	0,36	57	0,55
203	0,80	58	1,15

* 99,99%iges Reinaluminium.

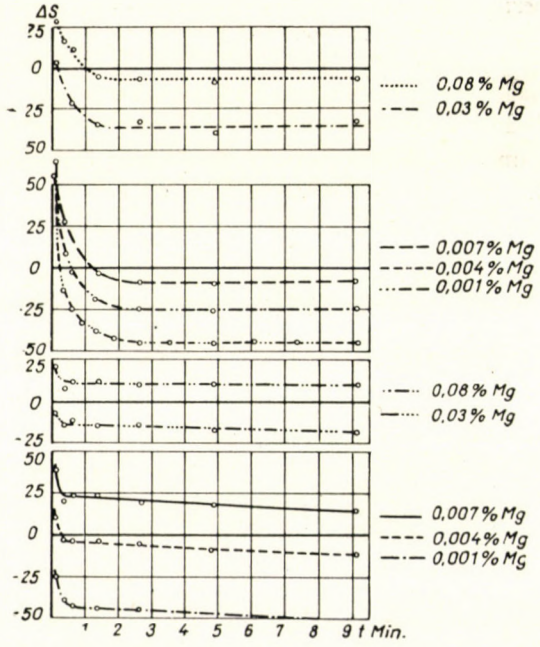


Abb. 3. Abfunkkurven des Magnesiums von verschiedenen Magnesiumkonzentrationen
Die oberen Diagramme: bei Hochspannungsfunken
Die unteren Diagramme: bei Niederspannungsfunken

2. Bei Niederspannungsfunken dauert die Anfangsperiode bis zum Erreichen des linearen Abschnittes nur eine halbe Minute, bei Hochspannungsfunken sind jedoch ungefähr 2 Minuten erforderlich, bis keine weiteren monotonen Änderungen in der Schwärzungsdifferenz eintreten.

3. Bei Hochspannungsfunken weisen die Durchschnittswerte der ersten 15 Sekunden wesentlich größere Schwankungen auf [12] als bei Niederspannungsfunken.

4. Bei Hochspannungsfunken verläuft die Abfunkkurve nach Abfunken von 2 Minuten parallel mit der Abszissenachse, d. h. es tritt wahrscheinlich ein gewisser Gleichgewichts- bzw. stationärer Zustand ein. Bei Niederspannungsfunken zeigt zwar dieser Kurvenabschnitt gleichfalls einen linearen Verlauf, des weiteren sinkt aber die Kurve in ganz kleinem Maße.

5. Aus den Versuchspunkten der Abfunkkurven, die auf Grund der durch Niederspannungsfunkenanregung erhaltenen Aufnahmen ermittelt wurden, kann man feststellen, daß während der ersten halben Minute im allgemeinen ein geringes, jedoch sicher beobachtbares Minimum erscheint, im Gegensatz zu den Abfunkkurven der Hochspannungsfunken, bei der keine solche Wirkung auftritt.

Beide Kurventypen gleichen einander in dem Sinne, daß sich die anfänglich rasche Abnahme des Wertes ΔS fortlaufend verringert, wenn sich die Konzentration des Legierungsbestandteiles erhöht.

Die Abfunkkurven $S_{Mg} = f(t)$

Die während des Abfunkens stattfindenden Änderungen der an den Linien des Zusatz- und Grundelementes gemessenen absoluten Schwärzungen sind auf Abb. 4, 5 und 6 ersichtlich. Die Abfunkkurven des Magnesiums bei Hochspannungsfunken sind auf Abb. 4, die zeitlichen Änderungen der Linienschwärzung des Aluminiums dagegen auf Abb. 5 dargestellt. Anschaulichkeitshalber sind auf Abb. 4 die einzelnen Kurven entlang der senkrechten Achse gegeneinander verschoben. Die Aufnahme der untersten Kurve auf Abb. 5 erfolgte mit einer anderen Filterstufe, die gegenseitige Lage der einzelnen Kurven hat jedoch auch hier keine besondere Bedeutung. Abb. 6 zeigt die Abfunkkurven von Legierungen verschiedenen Magnesiumgehaltes bei Niederspannungsfunken. Auf Grund der ausführlichen Untersuchung der Kurven und der Angaben der Tab. IV bestehen folgende Folgerungen:

I. Hochspannungsfunken

1. Die Abfunkkurven der beiden Elemente zeigen einen ganz abweichenden Verlauf. In der Anfangsperiode weisen die Schwärzungsänderungen eine entgegengesetzte Richtung auf, indem sie bei Magnesium eine abnehmende, während bei Aluminium eine zunehmende Tendenz zeigt.

Tabelle IV

Schwärzungsänderungen während des Abfunkens

Magnesium-gehalt	Bei Niederspannungsfunken		Bei Hochspannungsfunken	
%	$S_{Mg,0}—S_{Mg,9}$	$S_{Mg,\frac{1}{2}}—S_{Mg,9}$	$S_{Mg,0}—S_{Mg,9}$	$S_{Al,0}—S_{Al,9}$
0,001	0,65	0,72	0,58	—0,17
0,004	0,50	0,56	0,39	—0,15
0,007	0,39	0,47	0,38	—0,14
0,03	0,32	0,37	0,21	—0,19
0,08	0,28	0,30	0,18	—0,15
0,36	0,16	0,19	0,12	—0,21
0,80	0,10	0,14	0,05	—0,13

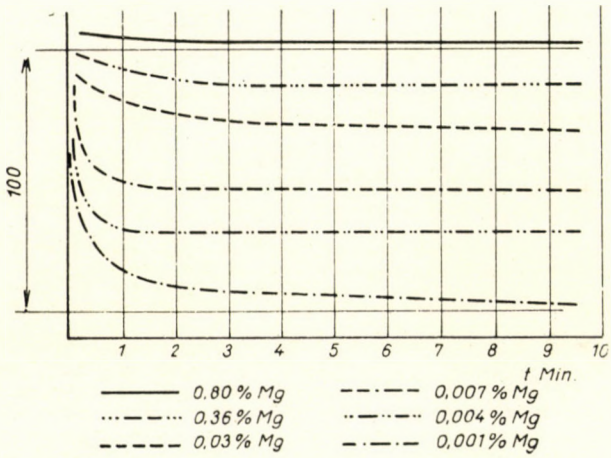


Abb. 4. Abfunkkurven $S_{Mg} = f(t)$ bei Hochspannungsfunken

2. Der zeitliche Verlauf der auf der Aluminiumlinie gemessenen Schwärzungen ist vom Magnesiumgehalt der Legierung unabhängig.

3. Die Abnahme der Magnesiumintensitäten ist um so größer, je niedriger der Magnesiumgehalt der Elektrode ist.

4. In der Anfangsperiode der Abfunkkurven sind die Schwärzungsänderungen geringer als bei den entsprechenden Kurven des Typs $\Delta S = f(t)$ auf Abb. 3. Dies ist damit zu erklären, daß die in der Zeit zunehmenden Schwärzungen auf der Aluminiumlinie in dem Zusammenhang $\Delta S = S_{Mg} - S_{Al}$ mit einem negativen Vorzeichen erscheinen, und so kommen in der Anfangsperiode immer größere Werte in Abzug, wodurch der Wert von ΔS stetig zunimmt.

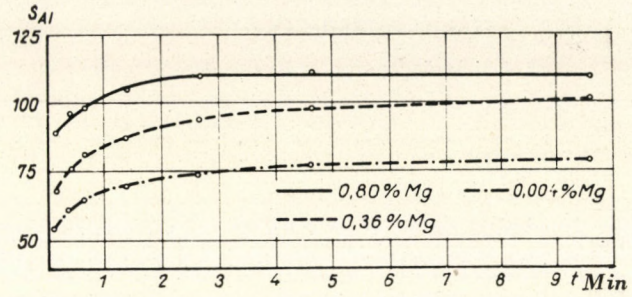


Abb. 5. Abfunkkurven $S_{Al} = f(t)$ bei Hochspannungsfunken

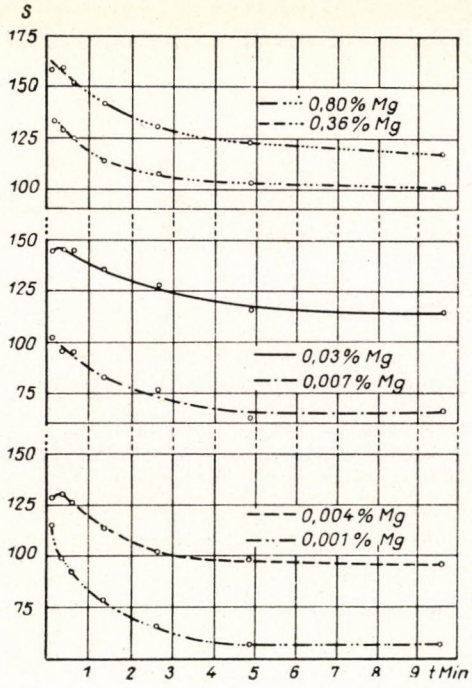


Abb. 6. Abfunkkurven $S_{Mg} = f(t)$ bei Niederspannungsfunken

II. Niederspannungsfunken

1. Die Abfunkkurven von Magnesium und Aluminium verlaufen annähhernd gleich.

2. Bei den Kurven $\Delta S = f(t)$ erscheint am Ende der Anfangsperiode ein kleines Übergangsminimum (s. S. 192, bzw. [7, 10, 29]). Auf Abb. 3 geht dies aus den Versuchspunkten hervor, obwohl es beim Ermitteln der Abfunkkurve nicht besonders eingezeichnet wurde. An den entsprechenden Stellen

der Kurven $S = f(t)$ ist in den gleichen Zeitpunkten ein Maximum zu beobachten. Das Minimum wird dadurch verursacht, daß das Maximum bei den Abfunkkurven des Aluminiums viel schärfer erscheint als bei Magnesium. Dementsprechend wird das Minimum, dem Zusammenhang $\Delta S_{Mg/Al} = S_{Mg} - S_{Al}$ gemäß, durch die vorübergehende stärkere Zunahme der S_{Al} im Verhältnis zu S_{Mg} beim zeitlichen Verlauf der Schwärzungsdifferenz verursacht. Während des Funkens ist die Schwärzungsabnahme an der Magnesiumlinie bedeutend größer als die bei den Kurven $\Delta S = f(t)$ beobachtbare Änderung; bei der Bildung der Differenz wirkt jedoch die ähnliche Änderung der Schwärzung der Aluminiumlinie in derselben Richtung. Dadurch wird diese Wirkung mit Ausnahme der kurzen Anfangsperiode kompensiert.

3. Die sich zwischen den Anfangs- und Endwerten der Abfunkkurven des Magnesiums ergebende Differenz nimmt mit der Erhöhung der Magnesiumkonzentration allmählich ab. Das gleiche gilt auch für den Unterschied zwischen dem nach ungefähr einer halben Minute beobachtbaren Schwärzungsmaximum der Kurven und dem in der neunten Minute gemessenen niedrigsten Schwärzungswert (Tabelle IV).

Vergleicht man die bei Nieder- bzw. bei Hochspannungsfunken erhaltenen Abfunkkurven einer 0,001% Magnesium enthaltenden Aluminiumlegierung — beide Kurven sind auf Abb. 2 dargestellt —, so ist es auffallend, daß während die Zahlenwerte der Schwärzungsdifferenzen von der zweiten Minute an beinahe gleich sind, bei der ersten viertelminutigen Belichtung der Unterschied der beiden ΔS Werte sehr hoch ist, er beträgt einen Schwärzungswert von 0,79.

Da sich die absoluten Schwärzungswerte bei Niederspannungsfunken während des Abfunkens auch dann ändern, wenn sich auf Grund der Kurve $\Delta S = f(t)$ ein scheinbares Gleichgewicht einstellte, so bedeutet dies, daß man bei der Ausarbeitung von praktischen Analysen, beim Festsetzen der nötigen *Vorfunkzeit* nur das Erreichen jener Periode anstreben soll, an der die gemessenen Schwärzungswerte schon eine entsprechende *Reproduzierbarkeit* aufweisen. Bei unseren Aufnahmen beobachteten wir binnen der ersten Minute beträchtliche Streuungen. Eben das ist die Ursache, warum man im allgemeinen bei Legierungen solchen Typs mindestens 1 Minute Vorfunken anwenden soll.

Die Erklärung der beschriebenen Erscheinungen wird in unseren weiteren Mitteilungen besprochen werden [17, 18, 19].

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden systematische Untersuchungen über den Abfunkeffekt magnesiumhaltiger Aluminiumlegierungen durchgeführt. Die Auswertungskurve des Magnesiums ist unter einem Magnesiumgehalt von 0,01% bei Hochspannungsfunkenanregung unbrauchbar, falls der Entladekreis keine eingeschaltete Selbstinduktion enthält und die analytischen Aufnahmen ohne Vorfunken ermittelt werden. Der zeitliche Verlauf der Linienschwärzungen wird durch

die Anregungsart beeinflußt. Die Abfunkkurve des Magnesiums hat nur bei Hochspannungsfunken einen monotonen Verlauf. Bei verschiedenen Konzentrationen besteht sowohl im Falle von Nieder- wie auch von Hochspannungsfunken ein enger Zusammenhang zwischen der Form der Abfunkkurven des Magnesiums und des Magnesiumgehaltes der Aluminiumlegierung. Der zeitliche Verlauf der Linienintensitäten des Magnesiums ist nämlich in der Anfangsperiode des Abfunkens um so steiler, je niedriger der Magnesiumgehalt der Elektrode ist. Die Form der Abfunkkurven des Aluminiums ist von der Menge der in niedrigen Konzentrationen vorhandenen Legierungsbestandteilen unabhängig.

LITERATUR

1. K. Zimmer: Dissertation für die Kandidatur der chemischen Wissenschaften, Budapest, 1958.
2. H. Mäder, R. Poetzelberger: Spectrochim. Acta **1**, 213 (1939).
3. W. K. Prokofjew: Извест. Акад. Наук СССР, сер. физ. (Ber. Akad. Wiss. UdSSR, physik. Ser.) **11**, 289 (1947).
4. J. van Calker: Coll. Spectr. Intern. III., High Leigh, 1952; Spectrochim. Acta **5**, 476 (1953).
5. L. N. Filimonow: Заводск. лаб. (Betriebslabor.) **15**, 919 (1949).
6. H. Moritz: Spektrochemische Betriebsanalyse (Stuttgart) 1956.
7. H. Kaiser, F. Rosendahl: Coll. Spectr. Intern. V. Gmunden, 1954; Mikrochim. Acta **1955**, 265.
8. H. Töpelmann, W. Schuhknecht: Z. anal. Chem. **86**, 160 (1931).
9. H. Kaiser: Spectrochim. Acta **1**, 1 (1939).
10. G. Sachs: Praktische Metallkunde I. (Berlin) 1936.
11. K. Zimmer, T. Török: Über den Abfunkeffekt, IV. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **12**, 415 (1959); Acta Chim. Hung. (In Vorbereitung).
12. K. Zimmer, T. Török: Über den Abfunkeffekt II. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **12**, 299 (1959); Acta Chim. Hung. **22**, 199 (1960).
13. K. Zimmer, T. Török: Über den Abfunkeffekt, III. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **12**, 405 (1959); Acta Chim. Hung. (In Vorbereitung).
14. K. Zimmer, T. Török: Über den Abfunkeffekt, VI. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **13**, 11 (1960); Acta Chim. Hung. (In Vorbereitung).
15. K. Zimmer, T. Török: Über den Abfunkeffekt, V. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **12**, 423 (1959); Acta Chim. Hung. (In Vorbereitung).
16. K. Zimmer, T. Török: Über den Abfunkeffekt, VII. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **13**, 269 (1960); Acta Chim. Hung. (In Vorbereitung).
17. K. Zimmer, T. Török: Über den Abfunkeffekt VIII. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl.; Acta Chim. Hung. (In Vorbereitung.)
18. K. Zimmer, T. Török: Über den Abfunkeffekt IX. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl.; Acta Chim. Hung. (In Vorbereitung.)
19. K. Zimmer, T. Török: Über den Abfunkeffekt X. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl.; Acta Chim. Hung. (In Vorbereitung.)
20. G. Balz: Z. Metallkunde **30**, 206 (1938).
21. A. Beerwald, W. Seith: Z. Elektrochem. **44**, 814 (1938).
22. T. Török: Magyar Tud. Akad. Műsz. Tud. Oszt. Közl. **8**, 595 (1955).
23. T. Török: Spectrochim. Acta **2**, 299 (1943).
24. T. Török: Acta Techn. Hung. **6**, 429 (1953).
25. K. Bunge: Spectrochim. Acta **10**, 133 (1957)
26. H. Kaiser: Spectrochim. Acta **2**, 229 (1942).
27. K. Laqua: Dissertation, Bonn, 1951.
28. K. Laqua: Spectrochim. Acta **4**, 446 (1952).
29. F. Rosendahl: Coll. Spectr. Intern. VI. Amsterdam, 1956; Spectrochim. Acta **11**, 236 (1957).

ON THE SPARKING-OFF EFFECT, I.

K. ZIMMER and T. TÖRÖK

(Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, L. Eötvös University, Budapest, and Department for Material Investigation, Csepel Iron and Metal Works, Budapest)

Received April 9, 1959

Summary

The authors systematically studied the sparking-off effect of magnesium-containing aluminium alloys. In the case of high-voltage spark excitation, the evaluation curve of magnesium proved to be useless at magnesium contents below 0,01% when the discharge circuit did not contain self-inductance, and no prespark was used. The changes in time of line-blackenings depended on the way of excitation. The sparking off curves of magnesium were monotonous only in the case of high-voltage spark excitation. At various concentrations, in the case of both high- and low-voltage spark, a close correlation was found between the shape of the sparking-off curves of magnesium and the magnesium content of the alloy. Namely, the changes in time of the intensity of magnesium lines were in the initial period of sparking off the steeper, the lower the magnesium content of the electrode was. The shape of the sparking-off curves of aluminium was independent of the amount of alloying components present in low concentrations.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА ОБЫСКРИВАНИЯ, I.

К. ЦИММЕР и Т. ТЭРЭК

(Институт неорганической и аналитической химии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт, и Отдел испытания материалов металлургического комбината «Чепель», г. Будапешт)

Поступило 9. апреля 1959 г.

Резюме

Авторы проводили планомерные исследования эффекта обыскривания, наступающего при алюминиевых сплавов содержащих магний. Градуировочный график магния в случае высоковольтного искрового возбуждения неприменим при содержании магния ниже 0,01%, если разрядный контур не содержит включенной самоиндукции, и если аналитические съемки производились без предварительного обыскривания. Способ вовбуждения влияет на изменение почернения линий во времени. Кривая обыскривания имеет монотонный вид только в случае высоковольного искрового возбуждения. При различных концентрациях наблюдается тесная связь между видом кривых обыскривания магния и содержанием магния в сплаве как в случае низковольтного, так и в случае высоковольтного искрового возбуждения: временный ход интенсивности линий магния в начале искривания тем более крутой, чем меньше содержание магния в электроде. Вид кривых обыскривания алюминия не зависит от количества составляющих, присутствующих в небольшом количестве.

Károly Zimmer; Budapest XII Szendi utca 14.
Dr. Tibor Török; Budapest XI Zólyomi út 41.

ÜBER DEN ABFUNKEFFEKT, II.*

K. ZIMMER und T. TÖRÖK

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest, und Materialprüfungsabteilung der Csepel Eisen- und Metallwerke, Budapest)

Eingegangen am 9. April 1959**

3. Einfluß der elektrischen Parameter des Entladekreises auf die Form der Abfunkkurven des Magnesiums

Die elektrischen Vorgänge verlaufen nach KAISER und WALLRAFF [1] im Falle eines mit Synchronschalter versehenen Feussnerschen [2, 3, 4] Funkenerzeugers, unabhängig vom momentanen Zustand der Funkenstrecke, äußerst gleichmäßig. Unter gegebenen Entlandungsbedingungen ist mit großer Genauigkeit immer derselbe Endzustand zu erreichen. Die Geschwindigkeit des Erreichens dieses Endzustandes und auch der Endwert selbst hängt in beträchtlichem Maße von den Umständen der Anregung ab. Mit der Änderung der elektrischen Parameter der Entladung verändert sich sowohl die Anregung als auch der Materialabbau [5, 6]. Die Wirkung der gleichzeitig bestehenden beiden Vorgänge wurde durch SCHEIBE und SCHÖNTAG [7] auch experimentell festgestellt.

Unsere frühere Mitteilung [8] weist darauf hin, daß der abweichende Charakter der bei verschiedenen Anregungsarten ermittelten Abfunkkurven der wesentlichen Verschiedenheit der momentanen Entladungsenergien zugeschrieben werden kann. Der Einfluß der elektrischen Parameter des Entladekreises auf die Form der Abfunkkurven wurde bei Niederspannungsfunken durch Veränderung der Kapazität, während bei Hochspannungsfunken durch Variieren der Selbstinduktion und der Kapazität studiert. Der Einfluß der Einschaltung der Selbstinduktion auf die Verminderung des Abfunkeffektes der Magnesiumlinie wurde bereits von MÜLLER—URI [9] beobachtet.

Niederspannungsfunken

Bei Niederspannungsfunkenanregung wurden durch Herabsetzen der Kondensatorkapazität von 2,5 auf 0,5 μF weder die Schwärzungsdifferenzen (s. Abb. 1) noch die Form der auf Grund der absoluten Schwärzungswerte (s. Abb. 2) ermittelten Abfunkkurven wesentlich verändert. (Vgl. Abb. 3 bzw. 6 der vorangehenden Mitteilung [8]. Die Aufnahmebedingungen wurden dort angegeben.) Obwohl die Anfangsperiode der Kurven $\Delta S = f(t)$ bei niedrigeren Kapazitäten eine größere Steilheit aufweist, wird diese durch eine ähnliche zeitliche Schwärzungsänderung der Aluminiumlinie vollkommen

* Mitteilung I: Acta Chim. Hung. **22,** 183 (1960).
** Vorgelegt von E. SCHULEK am 6. November 1959.

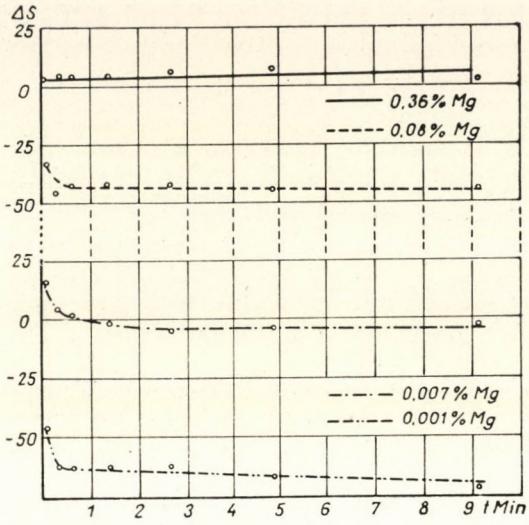


Abb. 1. Die Kurven $\Delta S_{Mg/Al} = f(t)$ im Falle von Niederspannungsfunken bei einer Kapazität von 0,5 μF

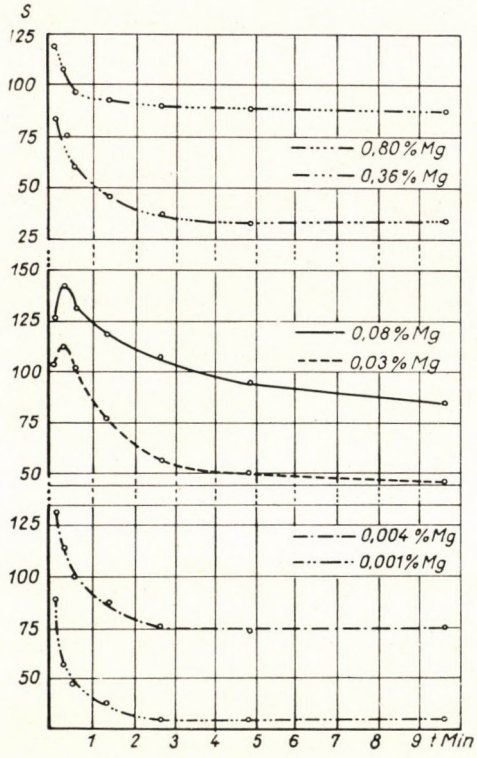


Abb. 2. Die Kurven $S_{Mg} = f(t)$ im Falle von Niederspannungsfunken bei einer Kapazität von 0,5 μF

kompensiert. Auf der Kurve $\Delta S = f(t)$ erscheint auch nach ungefähr 30—60 Sekunden Funken hier eine lineare Strecke. Die absoluten Werte der Linienschwärzungen verändern sich jedoch auch in diesem Falle ständig.

Hochspannungsfunken

Bei Hochspannungsfunkenanregung* verändert sich der Verlauf der Abfunkkurven durch Einschalten von 0,8 mH Selbstinduktion schon in gut wahrnehmbarem Maße. Weil da die Selbstinduktion um etwa 3 Größenordnungen zunimmt, wird die Entladungszeit bei gleicher Energie wesentlich länger. Die auf Abb. 3 und 4 dargestellten Abfunkkurven wurden z. T. unter anderen Versuchsbedingungen aufgenommen (s. Tabelle I). Die Erhöhung der Selbstinduktion hat hauptsächlich zur Folge, daß das Maß der Schwärzungsverminderung in der Anfangsperiode kleiner wird.

Tabelle I

Aufnahmebedingungen bei Funkenanregung von 35 kV

Anregungsgerät	Feussnerscher Hochspannungsfunkenerzeuger mit mechanisch gesteuertem Ladestromkreis
Spitzspannung	35 kV
Kondensatorkapazität	14 000 pF
Eingeschaltete Selbstinduktion	0 bzw. 0,8 mH
Hauptentladungszahl	50/Sek. (0 + 1)
Vorfunkzeit	fallweise verschieden
Belichtungszeit	15 Sek. zu Abfunkaufnahmen 30 Sek. zu Auswertungskurven
Elektrodenform	N7F4
Elektrodenabstand	6 mm
Spektrograph	Hilger E 478
Elektroden-Spaltabstand	380 mm
Abbildung	in die Kollimatorlinse
Stufenfilter	100/10%
Spaltbreite	100 μ
Photometer-Spaltbreite	2 mm

Weitere Bedingungen bezüglich der Platte, der Entwicklung und der Auswertung s. Tabelle I in Mitteilung I [8].

* Bei den in vorliegender Arbeit beschriebenen Aufnahmen wurde — mit Ausnahme der auf Abb. 3 und 4 dargestellten Versuche — ein mechanisch arbeitender Feussnerscher Funkenerzeuger von 20 kV angewandt.

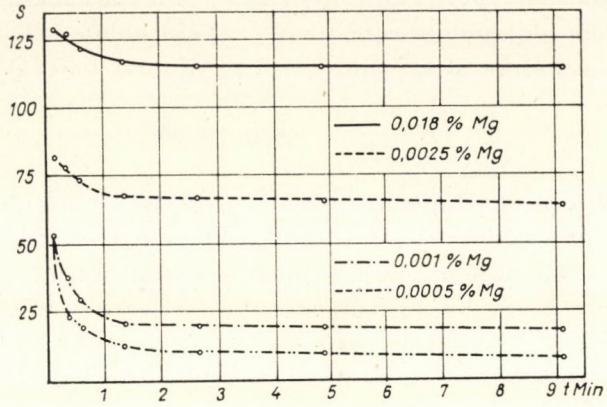


Abb. 3. Die Kurven $S_{Mg} = f(t)$ bei Hochspannungsfunken mit 0,8 mH Selbstinduktion

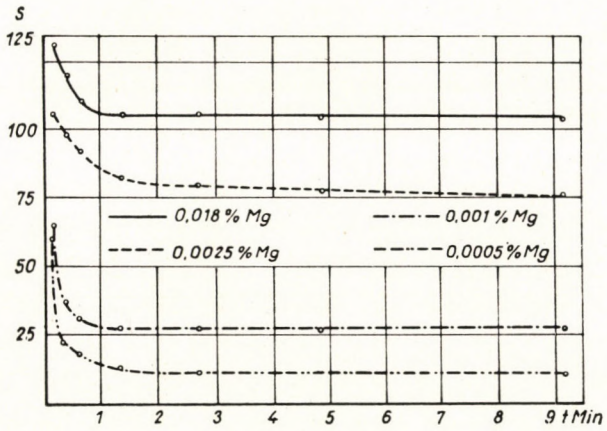


Abb. 4. Die Kurven $S_{Mg} = f(t)$ bei Hochspannungsfunken ohne eingeschaltete Selbstinduktion

Abb. 5—8 stellen gemeinsam den Charakter und die Konzentrationsabhängigkeit der mit Hochspannungsfunkenanregung erhaltenen Abfunkkurven des Magnesiums und Aluminiums bei verschiedenen Werten der elektrischen Parameter des Entlandekreises dar. Auf der Abszissenachse wurden — der bei Auswertungskurven üblichen Darstellungsweise entsprechend — die logarithmischen Werte der Konzentrationen des Legierungsbestandteiles aufgetragen. Die Konzentrationen der verschiedenen Legierungen sind mit gestrichelten senkrechten Linien gezeichnet. Die Anfangswerte der entsprechenden Abfunkkurven wurden in einer willkürlichen Distanz links von der Konzentrationsachse eingezeichnet. Die nach der vierten Minute des Abfunkens ermittelten Werte — d. h. als die Schwärzungswerte schon konstant

blieben — wurden in der gleichen Distanz, jedoch rechts von derselben Achse aufgetragen. Die beiden extremen Punkte der Abfunkkurve für Aluminium und Magnesium wurden getrennt miteinander verbunden. Auf diese Weise ist es möglich, aus der Länge und Steilheit der Geraden bezüglich des Charakters der Abfunkkurve gewisse Folgerungen zu ziehen. Längere und steilere Verbindungslinien entsprechen auf der Abfunkkurve einer größeren Schwärzungsänderung. Diese Darstellungsweise ermöglicht sowohl die Abschätzung der Form der entsprechenden — natürlich nicht transformierten — Auswertungskurven, u. zw. ohne oder mit einer Vorfunkzeit von 4 Minuten. In diesem

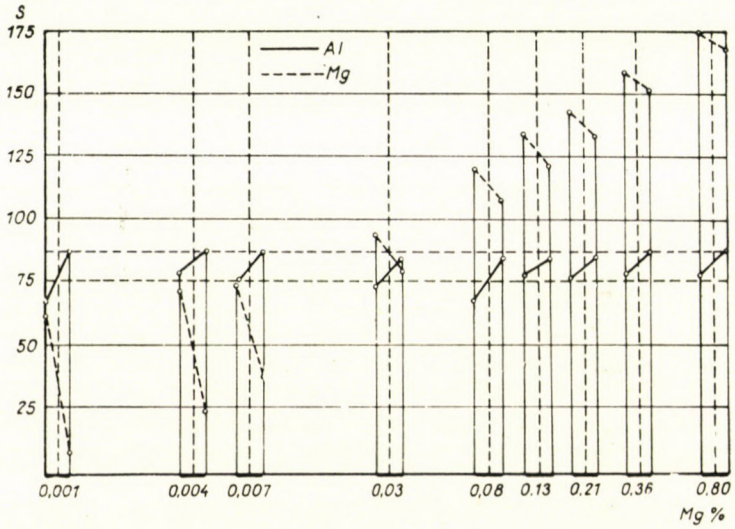


Abb. 5. Charakter der Abfunkkurven des Magnesiums
$L = 0$ mH $C = 1000$ pF

Falle soll man nämlich die oberen bzw. unteren Endpunkte der die Abfunkkurven des Magnesiums symbolisierenden Geraden getrennt miteinander verbinden, um annähernd festzustellen, in welchem Falle eine gerade oder wenigstens eine zu einer Geraden transformierbare Auswertungskurve zu erwarten ist.

Aus Abb. 5 geht hervor, daß bei einer Kapazität von 1000 pF und im Falle einer Anregung ohne eingeschaltete Selbstinduktion die Schwärzung der Magnesiumlinien bei niedrigen Konzentrationen (z. B. bei 0,001% Magnesium) in beträchtlichem Maße abnimmt, der Wert von $\Delta S_{1/4-4}$ wird also größer als 0,5. Bei höheren Konzentrationen vermindert sich allmählich diese Abnahme, und über 0,2% Magnesiumgehalt erreicht die Schwärzungsverminderung nicht einmal den Wert 0,1. Die Schwärzung der Aluminiumlinien erhöht sich dagegen während des Abfunkens, und diese Erhöhung beträgt ungefähr 0,11 Schwärzungswert, unabhängig von der Magnesiumkonzentration.

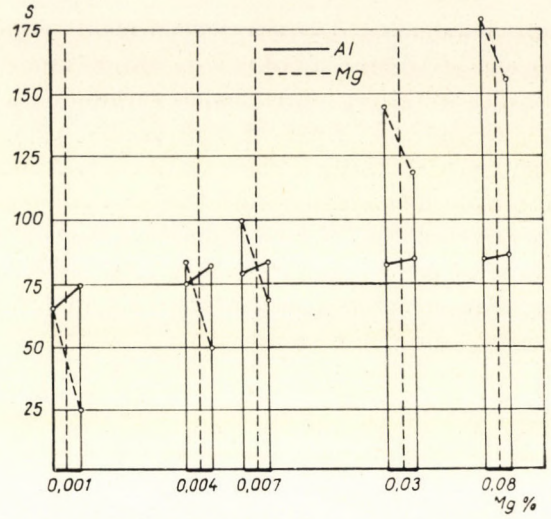


Abb. 6. Charakter der Abfunkkurven des Magnesiums
$L = 0$ mH $C = 7800$ pF

Abb. 6 zeigt, daß durch Erhöhen der Kondensatorkapazität auf 7800 pF, bei niedrigen Magnesiumkonzentrationen $\Delta S_{1/4-4} = 0{,}4$ wird. Dieser Wert sinkt bei höheren Konzentrationen des Legierungsbestandteiles kaum unter 0,25. Die Schwärzungserhöhung der Aluminiumlinien beträgt während des Abfunkens etwa 0,05, unabhängig von der Magnesiumkonzentration. Bei niedrigeren Konzentrationen weisen die absoluten Werte dieser Linienintensitäten eine geringe Verminderung auf.

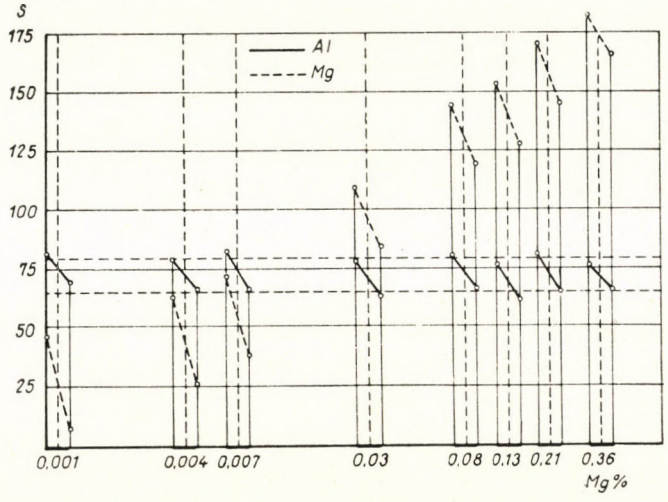


Abb. 7. Charakter der Abfunkkurven des Magnesiums
$L = 0{,}8$ mH $C = 1000$ pF

Die bei einer Kondensatorkapazität von 1000 pF und bei einer Selbstinduktion von 0,8 mH erhaltenen Resultate sind auf Abb. 7 dargestellt. Unter solchen Versuchsbedingungen erhält man Abfunkkurven von vollkommen verschiedener Form. Die zeitlichen Intensitätsänderungen der Magnesiumlinien als Funktion der Konzentration sind geringer als bei den bisher besprochenen. Der Höchswert der Schwärzungsverminderung ist unterhalb 0,4, der Mindestwert oberhalb 0,2. Die Schwärzung der Aluminiumlinien vermindert sich während des Abfunkens — im Gegensatz zu den Beobachtungen von jenen Aufnahmen, die mit Anregung ohne eingeschaltete Selbstinduktion durchgeführt wurden — den Magnesiumlinien ähnlich, durchschnittlich um 0,13 Schwärzungseinheiten.

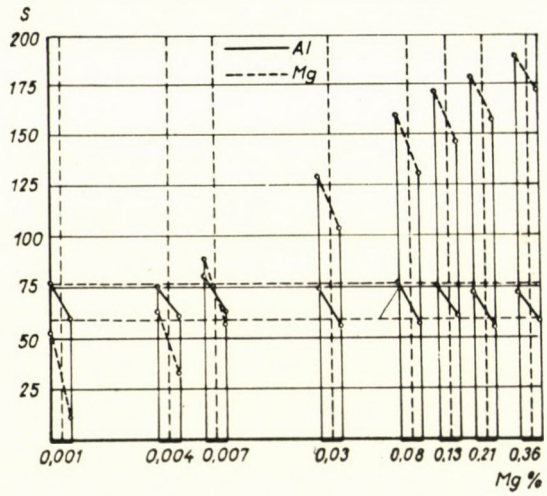


Abb. 8. Charakter der Abfunkkurven des Magnesiums
$L = 0{,}8$ mH $C = 7800$ pF

Die auf den Magnesium- und Aluminiumlinien gemessenen Schwärzungsänderungen — bei Einschaltung einer Selbstinduktion von 0,8 mH und Erhöhung des Kapazitätswertes auf 7800 pF — sind auf Abb. 8 dargestellt. Die Abfunkkurven weisen im wesentlichen dieselben Änderungen auf, wie im Falle von 1000 pF. Die absoluten Schwärzungen sind gleichfalls ungefähr identisch.

Bei Erhöhung der Kondensatorkapazität (vgl. Abb. 5 und 6) kann folgendes festgestellt werden:

1. Der auf der Aluminiumlinie gemessene Abfunkeffekt nimmt etwas ab.

2. Bei einer geringen Magnesiumkonzentration wird die Schwärzungsverminderung auf der Magnesiumlinie geringer.

3. Bei höheren Magnesiumkonzentrationen verstärkt sich der Abfunkeffekt in geringem Maße.

Demgemäß spielt bei den verschiedenen Schwärzungsänderungen die Erhöhung der Kapazität sozusagen eine ausgleichende Wirkung.

Wenn bei einer konstanten Kapazität die Selbstinduktion stark erhöht wird, kann man aus einem Vergleich der Abb. 5 und 7 folgendes feststellen:

1. Die auf der Aluminiumlinie gemessenen Schwärzungen zeigen Änderungen entgegengesetzter Richtung. Während die Schwärzung der Aluminiumlinien ohne Einschaltung der Selbstinduktion im Verlauf des Abfunkens zunimmt, vermindert sich die Intensität bei einer Selbstinduktion von 0,8 mH.

2. Die zeitliche Schwärzungsverminderung der Aluminiumlinie ist in beiden Fällen unabhängig von der Konzentration des Legierungsbestandteils.

3. Der auf der Magnesiumlinie beobachtete Abfunkeffekt wird bei niedrigen Konzentrationen geringer bzw. bei höheren größer. Selbstverständlich gilt dieser Vergleich nur für jene Abfunkkurven, die ohne eingeschaltete

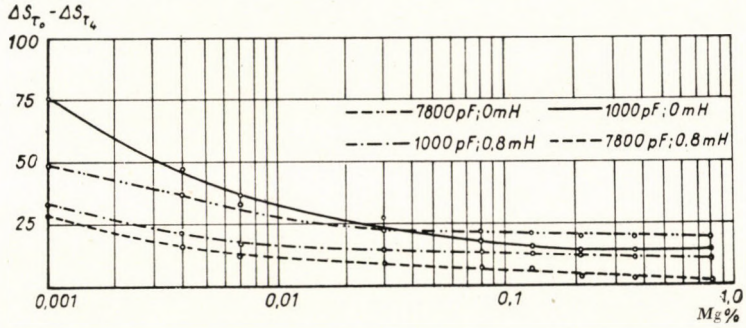


Abb. 9. Änderung der Differenzen zwischen den in der ersten und nach Beginn der vierten Minute des Abfunkens gemessenen Schwärzungsdifferenzen $\Delta S_{Mg/Al}$ in Abhängigkeit der Magnesiumkonzentration, bei verschiedenen elektrischen Parametern

Selbstinduktion aufgenommen wurden, da die Anfangsperiode bei niedrigen Konzentrationen auch hier größere Schwärzungsverminderungen aufweist als bei höheren.

4. Der auf der Aluminimlinie beobachteten zeitlichen Schwärzungsverminderung ist jene Tatsache zuzuschreiben, nach welcher bei der Darstellungsweise $\Delta S = f(t)$ in der Anfangsperiode der Abfunkkurve eine wesentlich kleinere Schwärzungsverminderung erscheint als bei den mittels Funken ohne eingeschaltete Selbstinduktion ermittelten Kurven, wo die zeitliche Verminderung der auf der Magnesiumlinie gemessenen Schwärzungen durch den Zutritt der Schwärzungserhöhung des Aluminiums mit einem negativen Vorzeichen noch verstärkt wird.

Wesentlich dieselben Wirkungen, jedoch in einer anderen Darstellungsweise werden auf Abb. 9 gezeigt. Die von der Konzentration abhängigen Änderungen der Differenzen zwischen den am Beginn der Entladungen und

nach der vierten Minute beobachteten Schwärzungsdifferenzen, d. h. die Werte $(S_{Mg} - S_{Al})_{0-15} - (S_{Mg} - S_{Al})_{240-255}$ sind bei den verschiedenen Entladungstypen dargestellt. Die entsprechenden Indexzahlen deuten die Dauer des Abfunkens in Sekunden an.

4. Einfluß der Vorfunkzeit auf die Form der Auswertungskurve des Magnesiums

Aus praktischen Gründen wird der Abfunkeffekt bei der Vorschrift der entsprechenden Vorfunkzeit berücksichtigt. Das Erreichen eines Gleichgewichts- bzw. stationären Zustandes [10] hängt nur von der Wartezeit ab, die bei Zinklegierungen im allgemeinen 20—25 Sekunden, bei gewissen Aluminiumlegierungen jedoch sogar 4 Minuten betragen kann. Die erforder-

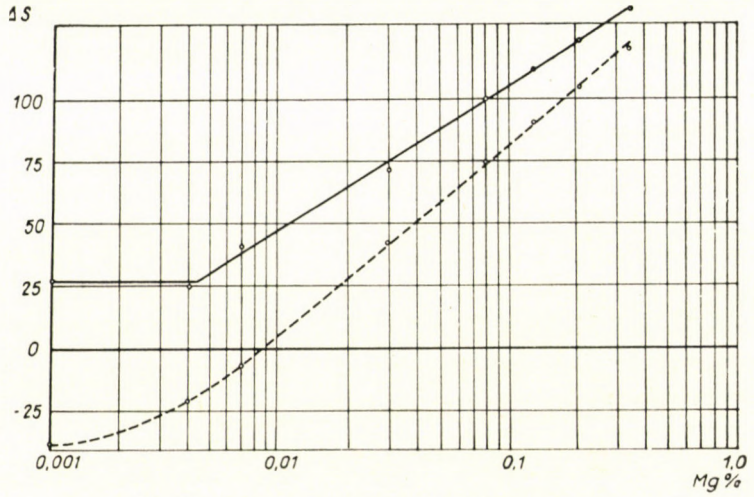


Abb. 10. Auswertungskurve des Magnesiums
$L = 0$ mH $C = 1000$ pF
———— Vorfunkzeit 0 Min.
— — — — — Vorfunkzeit 4 Min.

lichen Vorfunkzeiten hängen in bedeutendem Maße vom Typ und von der Zusammensetzung der Legierungen, von den Arbeitsbedingungen und von der Größe der Elektrodenoberfläche [11] ab. KAISER [12] wies darauf hin, daß die Abfunkeffekte gesetzmäßige Vorgänge sind. Die Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Abfunkkurven führte zu überraschend guten Ergebnissen: die durch Spectro-Lecteur übereinander aufgezeichneten Kurven deckten sich vollkommen [13]. Dies mag erklären, warum ausgezeichnete analytische Ergebnisse auch in dem Falle erhalten werden können, wenn man auf der steil ansteigenden bzw. stark absinkenden Strecke der Abfunkkurven arbeitet, obwohl auf diesem Abschnitte die Streuung ohne Zweifel größer ist als auf der horizontalen Strecke, die den stationären Zustand bedeutet. Bei der Ermittlung der Auswertungskurve ist es demgemäß eine allgemeine Regel, daß man jenen Abschnitt der Abfunkkurve benutzen soll, der die geringste Streuung aufweist (vgl. S. 211). In gewissen Fällen — z. B. bei Aluminiumlegierungen hohen Magnesiumgehaltes — scheint es zweckmäßig, die Auswertungskurve ohne Vorfunken aufzunehmen.

Wir führten weitere Untersuchungen durch, um den Einfluß des Variierens der elektrischen Parameter der Hochspannungsfunkenanregung, d. h.

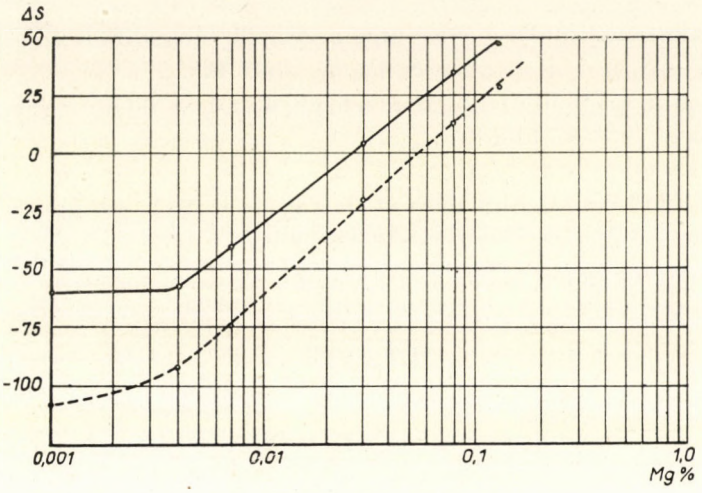


Abb. 11. Auswertungskurve des Magnesiums
$L = 0$ mH $C = 7800$ pF
———— Vorfunkzeit 0 Min.
— — — — — Vorfunkzeit 4 Min.

des Wertes der Selbstinduktion und der Kapazität auf den Verlauf der Auswertungskurve festzustellen. Bei dieser Gelegenheit wählten wir Vorfunkzeiten von 0 bzw. 4 Minuten, um bei Veränderung der anderen Parameter auch die Rolle der Anwendung bzw. der Vermeidung einer Vorfunkzeit bestimmen zu können.

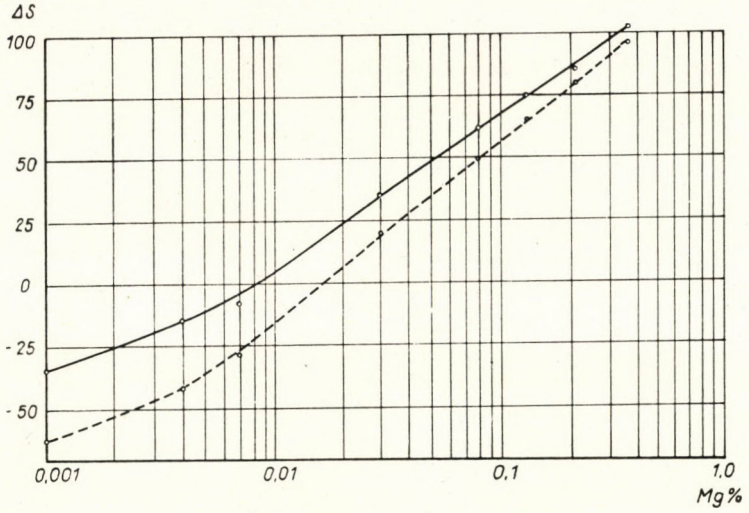


Abb. 12. Auswertungskurve des Magnesiums
$L = 0{,}8$ mH $C = 1000$ pF
———— Vorfunkzeit 0 Min.
— — — — Vorfunkzeit 4 Min.

Als extreme Kapazitätswerte wählten wir 1000 bzw. 7800 pF, als Selbstinduktion 0 und 0,8 mH, d. h. die Versuchsbedingungen waren denjenigen gleich, unter welchen die entsprechenden Abfunkkurven untersucht wurden. Aus den an den Abb. 10—13 dargestellten Kurven geht hervor, daß *keine geradlinige Auswertungskurve erwartet werden kann, wenn man ohne Vorfunken oder mit einem Entladekreis ohne Selbstinduktion arbeitet.* Bei gleichen Induktionswerten hängt die Form der Auswertungskurven vom Kapazitätswert nur unbedeutend ab. Es zeigen z. B. die auf Abb. 10 und 11 dargestellten Aus-

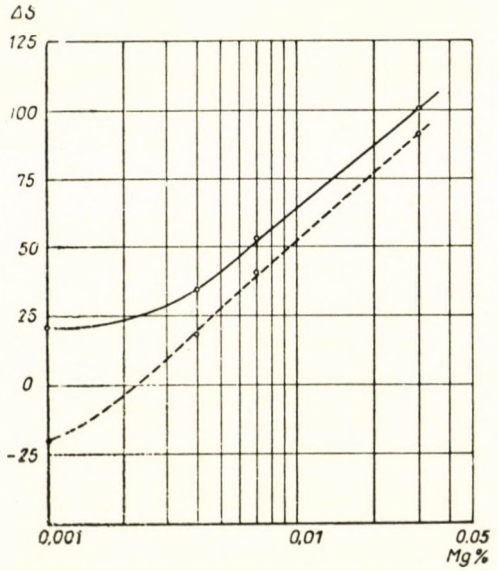


Abb. 13. Auswertungskurve des Magnesiums
$L = 0{,}8$ mH $C = 7800$ pF

———— Vorfunkzeit 0 Min.
— — — — Vorfunkzeit 4 Min.

wertungskurven wie auch die auf Abb. 12 und 13 einen wesentlich gleichen Verlauf, obwohl die absoluten Werte voneinander verschieden sind.

Die Abhängigkeit der Gestalt der Abfunkkurven von der Vorfunkzeit ist auf Abb. 14 und 15 zusammengefaßt. Im ersten Fall wurde keine Selbstinduktion eingeschaltet, während im letzteren Fall eine Selbstinduktion von 0,8 mH angewandt wurde. Die Aufnahmebedingungen sind aus Tabelle I ersichtlich. Aus dem Verlauf der Auswertungskurven kann man folgern:

1. Enthält der Entladekreis keine Selbstinduktion (Abb. 14), so hat die Auswertungskurve bei niedrigen Konzentrationen keine geraden Strecken.

2. Bei Selbstinduktion von 0,8 mH (Abb. 15) ist die Auswertungskurve nach einem Vorfunken von mindestens 1,5 Minuten gerade.

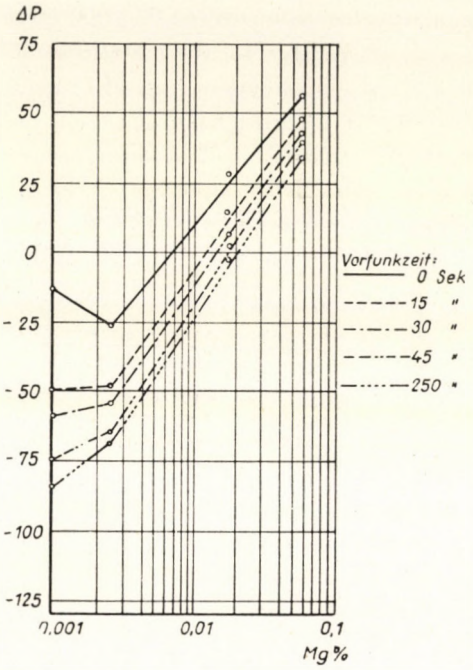


Abb. 14. Einfluß der Vorfunkzeit auf die Auswertungskurve des Magnesiums bei $L = 0$ mH

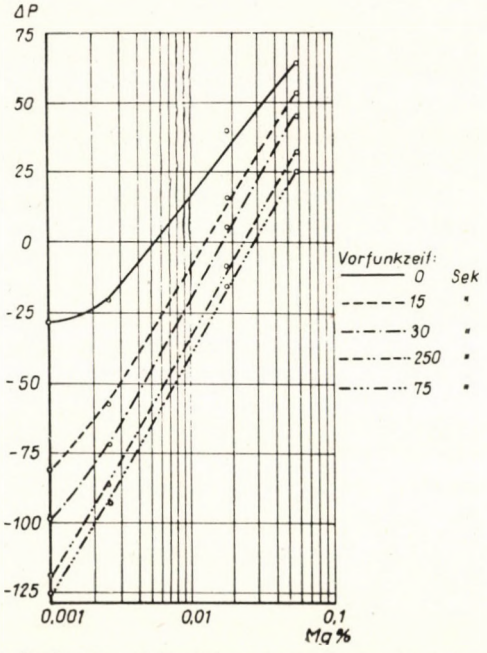


Abb. 15. Einfluß der Vorfunkzeit auf die Auswertungskurve des Magnesiums bei $L = 0{,}8$ mH

Zusammenhang zwischen dem Verlauf der Abfunk- und Auswertungskurven

Die Steilheit und Lage der Auswertungskurve ist gleichfalls eine Funktion der Vorfunkzeit, wie aus Abb. 16 hervorgeht. Auf der linken Seite sieht man die bei verschiedenen Konzentrationen ermittelten Abfunkkurven. Diese Kurven enthalten keine gemessenen Angaben; anschaulichkeitshalber und um die Transformation zu vermeiden, haben wir hier jene Daten dargestellt, die im wesentlichen den tatsächlichen Werten entsprechen. Die in gleichen Zeitpunkten beobachteten Schwärzungen der links abgebildeten Abfunkkurven von Proben verschiedener Zusammensetzungen sind auf Abb. 16 rechts in der Funktion der Konzentration dargestellt, sie bestimmen demgemäß je eine Auswertungskurve mit verschiedener Vorfunkzeit.

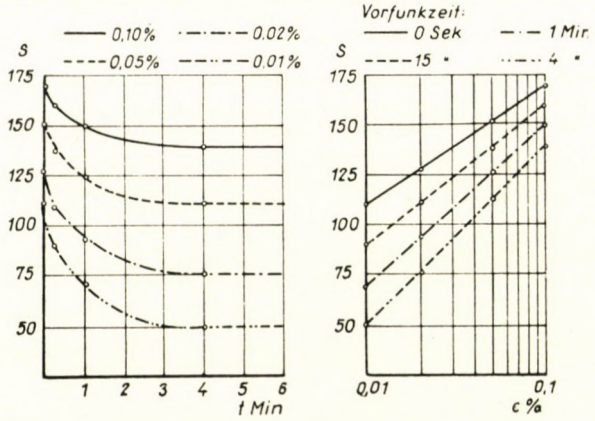


Abb. 16. Zusammenhang zwischen der Gestalt der Abfunkkurven des Magnesiums und den bei verschiedenen Vorfunkzeiten dargestellten Auswertungskurven

Der Zusammenhang zwischen den Abfunk- und Auswertungskurven weist darauf hin, daß — falls die Abfunkkurven einen monoton abnehmenden Verlauf zeigen [14] — die Auswertungskurve um so steiler und die Konzentrationsempfindlichkeit, d. h. die theoretische Genauigkeit der Bestimmung um so größer sein wird, je längere Vorfunkzeiten angewendet werden. Zu gleicher Zeit verlaufen die Kurven um so höher, d. h. die Empfindlichkeit der Bestimmung wird um so größer sein, je kürzer die Vorfunkzeit ist. Wenn die Abfunkkurven einen monoton zunehmenden Verlauf aufweisen, wie z. B. im Falle des Mangans [5], so wird selbstverständlich die Auswertungskurve um so höher liegen, je länger das Vorfunken dauert (Abb. 17).

Demgemäß wird die Genauigkeit der Analyse durch zwei verschiedene Bedingungen festgelegt: *an den einzelnen Punkten der Abfunkkurve ist die Streuung infolge deren abweichenden Steilheit verschieden.* Außerdem *verändert*

eine verschiedene Vorfunkzeit auch die Steilheit der Auswertungskurve, wodurch die Genauigkeit gleichfalls beeinflußt wird. Bei der Ausarbeitung der Arbeitsvorschriften soll man daher beide Faktoren einer genauen Prüfung unterwerfen.

Bei Anwendung eines Vorfunkens sind unter den gegebenen Bedingungen die Meßergebnisse viel verläßlicher, ohne Vorfunken ist die Streuung beträchtlich. Zur Orientierung sind in Tabelle II die ΔP-Werte der zur Aufstellung der Auswertungskurve durchgeführten parallelen Messungen zusammengefaßt. Die Aufnahmen wurden in jedem Fall derart durchgeführt, daß die in der ersten Viertelminute der Entladungen stattfindende Lichtausstrahlung der Funkenübergänge zwischen einem Elektrodenpaar zum Aufstellen der Auswertungskurve ohne Vorfunkzeit diente. Sodann wurde der

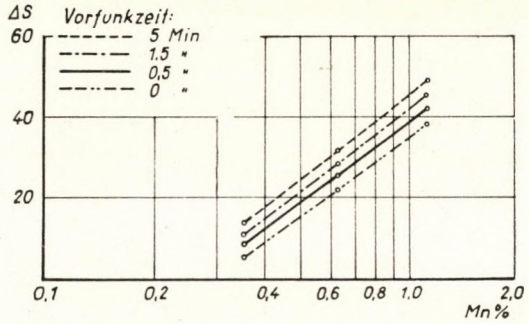


Abb. 17. Auswertungskurve des Mangans bei verschiedenen Vorfunkzeiten

Spalt — ohne den Funken zu unterbrechen — bedeckt, die Kassette weitergeführt, und die Platte von der vierten Minute an wieder eine Viertelminute belichtet. Aus der Tabelle II ist ersichtlich, daß bei einem Vorfunken von

Tabelle II

Streuung der transformierten Schwärzungswerte bei verschiedenen Vorfunkzeiten

Mg-Gehalt der Elektrode	An verschiedenen Magnesiumlinien gemessene transformierte Schwärzungswerte bei einer Vorfunkzeit von	
%	0 Minute	4 Minuten
0,001	0,36, 0,49, 0,42	0,61, 0,60, 0,61
0,004	0,29, 0,13, 0,14	0,27, 0,28, 0,28
0,007	0,48, 0,61, 0,56	0,08, 0,08, 0,09
0,030	0,76, 0,75, 0,72	0,46, 0,46, 0,47
0,080	1,11, 1,19, 1,14	0,79, 0,78, 0,80

4 Minuten die Meßergebnisse gut reproduzierbar sind. Es ist jedoch zu bemerken, daß nach einem Vorfunken von 9 Minuten ein gewisses Erhöhen der Streuung wieder beobachtet werden konnte.

Der Einfluß der Veränderung der elektrischen Parameter auf die Form der Abfunkkurven und die Wirkung der Vorfunkzeit auf die Auswertungskurve werden in unseren weiteren Mitteilungen [6, 14] erklärt.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Veränderung der Kondensatorkapazität des Entladekreises beeinflußt weder bei Nieder- noch bei Hochspannungsfunkenanregung die Form der Abfunk- und Auswertungskurven des im Aluminium vorhandenen Magnesiums wesentlich. Im Falle von Hochspannungsfunken verändert sich bei Einschaltung einer Selbstinduktion von 0,8 mH auch die Richtung der zeitlichen Veränderungen der auf der Aluminiumlinie gemessen Schwärzungen. Die in der Anfangsperiode der Abfunkkurve des Magnesiums beobachtete Intensitätsabnahme wie auch ihre Abhängigkeit von der Konzentration sind geringer als bei Entladungen ohne eingeschaltete Selbstinduktion. Wird bei Hochspannungsfunken keine Selbstinduktion eingeschaltet, oder wird keine Vorfunkzeit angewandt, so kann die Auswertungskurve des Magnesiums bei niedrigen Magnesiumkonzentrationen nicht zu Geraden transformiert werden. Während in der ersten Viertelminute der Entladungen eine äußerst große Streuung der Schwärzungswerte beobachtet wurde, wiesen die Meßangaben nach einer Vorfunkzeit von 4 Minuten eine ausgezeichnete Reproduzierbarkeit auf.

LITERATUR

1. H. KAISER, A. WALLRAFF: Ann. Phys. **34**, 297 (1939).
2. O. FEUSSNER: Arch. Eisenhüttenw. **6**, 551 (1932/1933).
3. O. FEUSSNER: Z. Techn. Phys. **13**, 573 (1932).
4. O. FEUSSNER: Zeiss-Nachr. **4**, 6 (1933).
5. K. ZIMMER, T. TÖRÖK: Über den Abfunkeffekt, IV. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **12**, 415 (1959); Acta Chim. Hung. (In Vorbereitung.)
6. K. ZIMMER, T. TÖRÖK: Über den Abfunkeffekt, X. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. (In Vorbereitung); Acta Chim. Hung. (In Vorbereitung.)
7. G. SCHEIBE, A. SCHÖNTAG: Arch. Eisenhüttenw. **8**, 533 (1934/1935).
8. K. ZIMMER, T. TÖRÖK: Über den Abfunkeffekt, I. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **12**, 285 (1959). Acta Chim. Hung. **22**, 183 (1960).
9. G. MÜLLER-URI: Spectrochim. Acta **3**, 560 (1949).
10. K. ZIMMER, T. TÖRÖK: Über den Abfunkeffekt, VIII. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. (In Vorbereitung); Acta Chim. Hung. (In Vorbereitung.)
11. K. ZIMMER, T. TÖRÖK: Über den Abfunkeffekt, III. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **12**, 405 (1959); Acta Chim. Hung. (In Vorbereitung.)
12. H. KAISER: Metallwirtsch. **16**, 1095 (1937).
13. H. KAISER, F. ROSENDAHL: Coll. Spectr. Intern. V. Gmunden, 1954; Mikrochim. Acta **1955**, 265.
14. K. ZIMMER, T. TÖRÖK: Über den Abfunkeffekt, IX. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. (In Vorbereitung); Acta Chim. Hung. (In Vorbereitung.)

ON THE SPARKING-OFF EFFECT, II.

K. ZIMMER and T. TÖRÖK

(Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, L. Eötvös University, Budapest, and Department for Material Investigation, Csepel Iron and Metal Works, Budapest)

Received April 9, 1959

Summary

At the change of the capacitance of condenser of the discharge circuit no significant effects on the shape of the sparking-off and evaluation curves of magnesium in aluminium could be observed at high- and low-voltage spark excitation, respectively. At high-voltage

spark excitation with self-inductance in the discharge circuit, the direction of the changes in time of the blackenings measured on the aluminium line altered, too. The decrease of intensities observed in the initial period of the sparking off curve of magnesium and its dependence on concentration were smaller than in the case of discharges without self-inductance. If no self-inductance or no prespark was applied, at high-voltage excitation the transformed evaluation curve of magnesium was not linear at low magnesium concentrations. Whilst in the first quarter of a minute of the exposure, blackening values showed an extremely high scattering, after four minutes prespark, however, the results could excellently be reproduced.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА ОБИСКРИВАНИЯ, II.

К. ЦИММЕР и Т. ТЭРЕК

(Институт неорганической и аналитической химии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт, и Отдел испытания материалов металлургического комбината «Чепель», г. Будапешт)

Поступило 9 апреля 1959 г.

Р е з ю м е

Изменение величины ёмкости конденсатора разрядного контура не оказывает значительного влияния на вид кривой обыскривания и градуировочного графика магния содержащегося в алюминии, ни в случае низковольтного, ни в случае высоковольтного искрового возбуждения. При высоковольтном возбуждении под влиянием включенной самоиндукции изменяется также и направление временного изменения почернения линии алюминия а снижение интенсивности, наблюдаемое в начальной фазе кривой обыскривания магния, а также его зависимость от концентрации, являются менее значительными, чем в случае разрядов, не содержащих включенной самоиндукации. Если при высоковольтном возбуждении не включена самоиндукция, или не применяется предварительное искривание, тогда градуировочный график магния в участке низких концентраций магния нельзя трансформировать в прямую. В то время, как в первую четверть минуты съемки колебание величин почернения очень большое, после четырехминутного предварительного искривания воспроизводимость данных измерения отлична.

Károly Zimmer; Budapest XII. Szendi utca 14.
Dr. Tibor Török; Budapest XI. Zólyomi út 41.

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DEN DURCH SÄUREN KATALYSIERTEN RINGSCHLUSSMECHANISMUS DES ψ-JONONS, I.

MECHANISMUS DES RINGSCHLUSSES

D. SZABÓ

(Chemisches Institut der Medizinischen Universität, Pécs)

Eingegangen am 6. Juni 1959*

Seit den Untersuchungen von TIEMANN [1] ist es bekannt, daß das ψ-Jonon auf Einwirkung von verschiedenen sauren Agenzien unter Ringschluß eine Isomerisation erleidet. Das Cyclisat besteht hauptsächlich aus einem Gemisch von α- und β-Jonon, neben kleineren Mengen von Substanzen nicht-jononischer Natur (Cyclisate vom p-Menthantyp).

Bei späteren Untersuchungen wurde auch von anderen aliphatischen Substanzen festgestellt, daß sie unter ähnlichen Bedingungen einen Ringschluß erleiden [2].

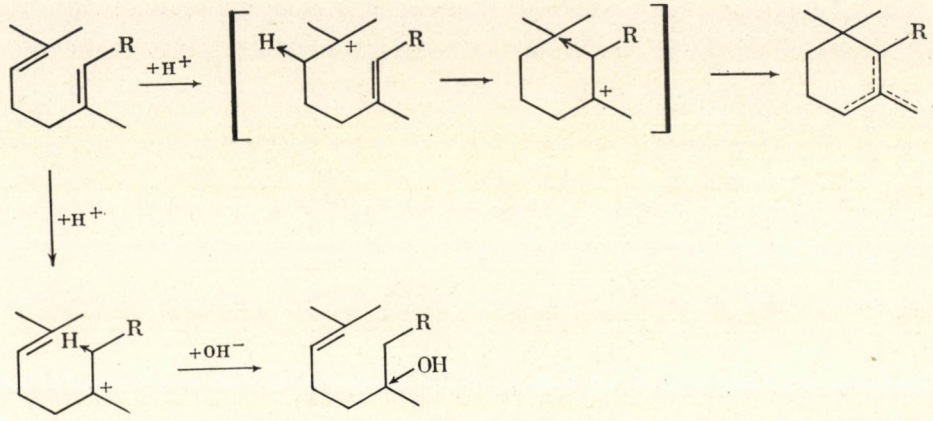
Derartige Ringschlüsse werden von den Forschern ganz eindeutig im Sinne der Whitmoreschen Auffassung [3] auf folgende Weise erklärt.

Solche Moleküle sind zu einem durch Säure katalysierten Ringschluß fähig, bei denen zwei isolierte Doppelbindungen durch zwei oder drei einfache Bindungen getrennt sind. In diesen Fällen können Fünf- oder Sechsringe entstehen. Wird auf Einwirkung der Säure ein Proton durch eine der Doppelbindungen gebunden, so stabilisiert sich das auf dem benachbarten Kohlenstoffatom vorübergehend entstehende Carbeniumion durch Bindung des π-Elektronenpaares der anderen Doppelbindung, also durch Ringschluß. Dann entsteht jedoch selbstverständlich vorübergehend ein neues Carbeniumion auf einem anderen Kohlenstoffatom des Ringes, und dieses Ion wird durch Protonenabspaltung stabilisiert (Fall *a*).

Unseren Untersuchungen nach kann jedoch — trotz einer ähnlichen Anordnung der isolierten Doppelbindungen der aliphatischen Moleküle — das nach der Protonaufnahme entstehende Carbeniumkation in gewissen Fällen, in Abhängigkeit von den strukturellen Bedingungen des Moleküls, ohne Cyclisation auch durch Aufnahme eines Hydroxylions stabilisiert werden (Fall *b*).

Das oben Gesagte wird durch folgendes Schema veranschaulicht (s. S. 216).

* Vorgelegt von Z. CSŰRÖS am 6. November 1959.



Dieser angebliche Mechanismus des Ringschlusses wird aber bisher durch keine experimentellen Beweise unterstützt*. Zweck vorliegender Mitteilung ist die Unterstützung des oben erwähnten angeblichen Mechanismus durch Versuchsergebnisse.

a) Wird im Falle des ψ-Jonons der Ringschluß nicht durch Protonen, sondern durch andere Alkylkationen verursacht, so müssen nach dem oben erwähnten angeblichen Mechanismus 6-Alkyljonone entstehen. Aus dieser Verbindungsgruppe sind die 6-Methyljonone (Irone) bekannt.

Nach Untersuchungen zahlreicher Forscher [5] werden bei der Reaktion von Alkylhalogeniden mit wasserfreiem Aluminiumchlorid vorübergehend Alkylkationen gebildet. Mann kann daher bei der gleichzeitigen Anwesenheit von ψ-Jonon die Bildung des entsprechenden 6-Alkyljonons erwarten.

Der Theorie gemäß wandelte sich das ψ-Jonon (**I**) tatsächlich auf Einwirkung von wasserfreiem Aluminiumchlorid und Methylchlorid zu 6-Methyl-γ-Jonon um (γ-Iron) (**II**).

Auf ähnliche Weise entstand aus ψ-Jonon auf Einwirkung von Aluminiumchlorid und Isopropylchlorid das 6-Isopropyljonon (**III**), auf Einwirkung von Aluminiumchlorid und Dichloräthylen hingegen das 6-Oxyäthyl-3-oxyjonon (**IV**), welches sich unter Wasserabgabe zu 6-Vinyljonon umwandelte (**V**). In den letzgenannten Fällen war es wegen der geringen Ausbeuten nicht möglich, feinere Einzelheiten der Struktur der entstandenen Moleküle aufzuklären.

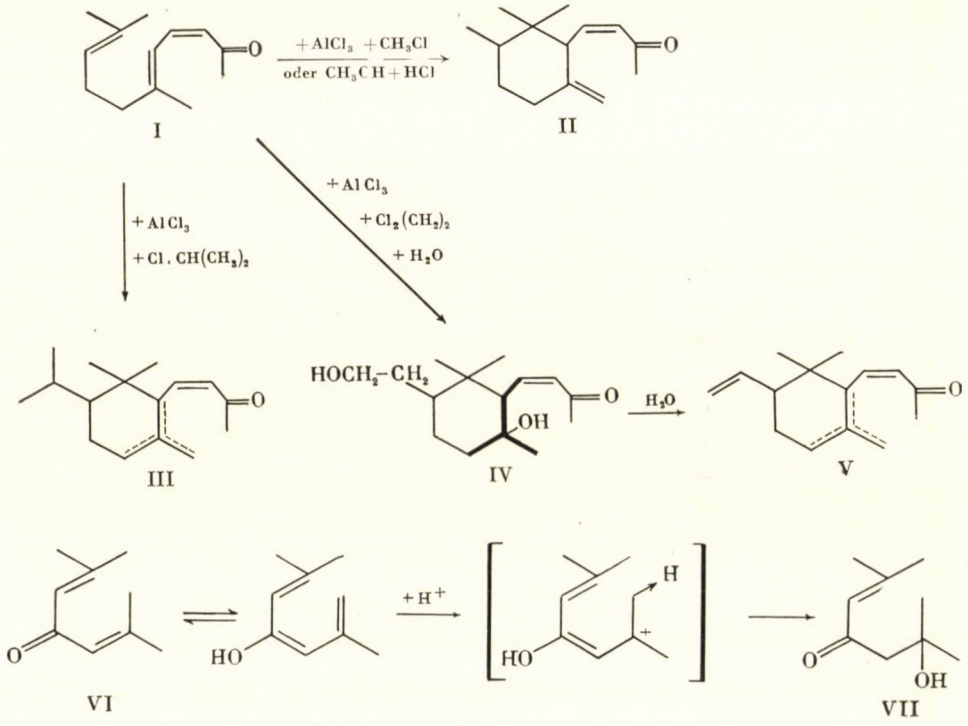
Bei Anwendung von n-Propylchlorid, n-Butylchlorid bzw. tert. Butylchlorid fand keine Reaktion statt, oder das ψ-Jonon erlitt ohne Ringschluß eine hydrolytische Spaltung und es entstand Methylheptenon.

* Obwohl NAZAROW und Mitarbeiter versuchten, durch deuterisierte Phosphorsäure im Cyclisat des Isopropenyl-allyl-ketons die Lage der Bindung des Deuteriumatoms festzustellen, ist leicht zu verstehen, daß das Keton fähig ist, Deuteriumionen aus dem Medium durch Enolisierung gerade an der fraglichen Stelle abzubinden [4].

Auf Einwirkung von salzsäurehaltigem Methanol wandelte sich das ψ-Jonon gleichfalls in kleine Mengen γ-Irons um.

Mit den üblichen Alkyliermitteln wie z. B. Dimethylsulfat oder Trimethylphosphat trat kein Ringschluß ein. Mit Dimethylsulfat verharzte die ganze Masse des ψ-Jonons, während ein längeres Stehenlassen mit Trimethylphosphat zu hydrolytischer Spaltung und Bildung von Methylheptenon führte.

b) Ein typisches Beispiel der mit Hydratation gekuppelten Stabilisierung nach Protonbindung ist das Phoron (**VI**), welches auf Einwirkung von starken Säuren laut folgendem Mechanismus in Phoronhydrat (Hepten(2)-ol(6)-on(4) (**VII**) überführt wird [6]:



Beschreibung der Versuche

Angaben des ψ-Jonons, das bei vorliegenden Versuchen angewandt wurde: $d^{20} = 0{,}8965$; $n_D^{20} = 1{,}5300$; auf Grund der Oximierung ist die Substanz 97%ig.

Alle Schmelzpunktbestimmungen erfolgten mit dem Koflerschen Apparat.

Reaktion von wasserfreiem Aluminiumchlorid und flüssigem Methylchlorid mit ψ-Jonon. γ-Iron (II).

In einem mit einem Gemisch von Aceton und festem Kohlendioxyd gekühlten Dewar-Kolben wurde die Lösung von 20 g ψ-Jonon in flüssigem, überschüssigem Methylchlorid unter ständigem Rühren mit kleinen Anteilen von 13 g frisch sublimiertem, wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Nach weiterer dreistündiger Kühlung und wiederholtem Rühren wurde

dem Gemisch Äther zugefügt und die Kühlung unterbrochen. Nach Stehenlassen über Nacht verdampften Methylchlorid und Äther größtenteils. Der Rückstand wurde einer Wasserdampfdestillation unterworfen, das mit Natriumchlorid gesättigte wässerige Destillat mit Äther extrahiert und die Ätherlösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers blieben 4 g eines gelblichgrünen Öls zurück.

Beim Destillieren mit einem 5 cm Widmerschen Ansatz unter einem Druck von 3—4 mm Hg, konnte dieses Öl in folgende drei Fraktionen getrennt werden:

Fraktion I: von 75 bis 95° C; $n_D^{26} = 1{,}4887$; 0,7 g,
Fraktion II: von 95 bis 105° C; $n_D^{26} = 1{,}5027$; 1,8 g,
Fraktion III: von 105 bis 106° C; $n_D^{26} = 1{,}5118$; 1,1 g.

Verarbeitung von Fraktion I

a) 0,5 g verarbeitet zu 4-Phenylsemicarbazon, nach Umkristallisieren aus Äthanol Schmp. 179—180°. $C_{20}H_{27}ON_3$ (325); Ber. C 73,81; H 8,36; N 12,91. Gef. C 73,87; H 8,43; N 12,86, 12,90%.

b) Semicarbazon schied sich nicht ab.

c) Das 4-Phenylsemicarbazon wurde in salzsäurehaltigem Methanol mit der berechneten Menge 2,4-Dinitrophenylhydrazin zu 2,4-Dinitrophenylhydrazon umgewandelt, Schmp. 149—150°.

$C_{19}H_{24}O_4N_4$(372). Ber. C 61,26; H 6,50; N 15,05. Gef. C 61,25; H 6,41; N 14,96%.

Beim Mischschmp. mit authentischem α-Jonon-2,4-Dinitrophenylhydrazon zeigte sich eine Schmp.-Erniedrigung von 2°, Fraktion I besteht demgemäß aus etwas verunreinigtem α-Jonon.

Verarbeitung von Fraktion II

a) 1 g verarbeitet zu 4-Phenylsemicarbazon, Schmp. 173—175°, nach Umkristallisieren aus Äthanol 179°.

$C_{20}H_{27}ON_3$(325). Ber. C 73,81; H 8,36; N 12,91.
$C_{21}H_{29}ON_3$(339). Ber. C 74,30; H 8,61; N 12,38.
Gef. C 74,65, 74,04, 74,23; H 8,40, 8,24, 8,50; N 12,40, 12,61%.

b) Semicarbazon schied sich nicht ab.

c) 0,4 g zu 2,4-Dinitrophenylhydrazon verarbeitet, das Produkt schmolz nach Umkristallisieren aus Äthanol bei 147—148°.

$C_{19}H_{24}O_4N_4$(372). Ber. C 61,26; H 6,50; N 15,05.
$C_{20}H_{26}O_4N_4$(386). Ber. C 62,16; H 6,78; N 14,50.
Gef. C 61,57; H 6,60; N 14,71%.

Die entsprechenden Schmelzpunkte und Analysenergebnisse weisen darauf hin, daß die Substanz ein Gemisch von wenigstens zwei unterschiedlichen Verbindungen darstellt.

Untersuchung der Fraktion III

a) 1,05 g zu 4-Phenylsemicarbazon verarbeitet, Schmp. unscharf 156—168°. Aus der Mutterlauge wurde ein 4-Phenylsemicarbazon gewonnen, welches nach Umkristallisieren aus Äthanol bei 179° schmolz. Dieselbe Substanz wurde auch in kleinen Mengen aus den Mutterlaugen der 4-Phenylsemicarbazone der vorangehenden Fraktionen isoliert, jedoch nur die letztere Substanz einer Prüfung unterworfen.

$C_{21}H_{29}ON_3$(339). Ber. C 74,30; H 8,61; N 12,38.
Gef. C 74,27; H 8,51; N 12,26%.

b) 0,25 g des 4-Phenylsemicarbazons vom Schmp. 179° wurden mit 0,15 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Anwesenheit von 0,1 ml konz. Salzsäure zu 2,4-Dinitrophenylhydrazon umgewandelt und letzteres aus Äthanol umkristallisiert, Schmp. 142°.

$C_{20}H_{26}O_4N_4$(386). Ber. C 62,16; H 6,78; N 14,50.
Gef. C 61,91, 61,87; H 6,69, 6,49; N 14,56, 14,66%.

Das aus Fraktion III isolierte 4-Phenylsemicarbazon vom Schmp. 179° und das daraus erhaltene 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 142° benahmen sich auf Grund der Schmelzpunkte und Analysenergebnisse ähnlich den entsprechenden Derivaten des Neo-γ-Irons [7]. Die Bestimmung eines Mischschmelzpunktes war wegen Mangels an authentischen Neo-γ-Ironpräparaten nicht durchführbar.

Cyclisation von ψ-Jonon mit salzsäurehaltigem Methanol

10 g ψ-Jonon wurde mit absolutem Methanol versetzt, das mit trockenem Salzsäuregas gesättigt war, worauf sogleich eine Rotfärbung eintrat. Nach Stehen über Nacht wurde dem Gemisch unter ständigem Rühren eine Lösung von 2 g metallischem Natrium in 30 ml absolutem Methanol tropfenweise zugefügt. Nach Zugabe von etwa zwei Drittel der Natriummethylatlösung nahm das Reaktionsgemisch plötzlich eine gelbe Farbe an. Nach Behandlung mit Äther wurde durch den Rückstand der Ätherlösung Wasserdampf geblasen. Das angenehm riechende wäßrige Destillat wurde mit Natriumchlorid gesättigt, mit Äther extrahiert und die abgetrennte Ätherlösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Einengen: 5 g rückständiges, leichtflüssiges, leichtgelbes Öl. Beim Destillieren des letzteren aus einem 10 ml Kolben mit 5 cm Widmerschem Ansatz, unter einem Druck von 6—7 mm Hg, wurden folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion I: bis 125°; $n_D^{20} = 1{,}4997$; 0,5 g,
Fraktion II: von 125 bis 128°; $n_D^{20} = 1{,}5016$; 2,5 g,
Fraktion III: über 128°; $n_D^{20} = 1{,}5267$; 0,1 g.
Von obigen Fraktionen wurde nur Fraktion II verarbeitet.

Verarbeitung von Fraktion II

a) Semicarbazon schied sich nicht ab.

b) Die Substanz wurde in Äthanollösung mit der berechneten Menge 4-Phenylsemicarbazid unter Rückflußkühler 30 Minuten gekocht. Nach Abkühlen schied 1 g 4-Phenylsemicarbazon aus, welches sich jedoch als ein Gemisch benahm (Schmp. nach dreimal wiederholtem Umkristallisieren unscharf 105—107°).

c) Die ganze Menge des nach *b)* erhaltenen 4-Phenylsemicarbazons wurde auf übliche Weise zu 2,4-Dinitrophenylhydrazon umgewandelt (mit 0,6 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in einem heißen Gemisch von 1 ml konz. Salzsäure und 15 ml Methanol gekocht). Nach Abkühlen kristallisierte das 2,4-Dinitrophenylhydrazon, Schmp. 145°.

Beim Chromatographieren des letzteren auf kommerziellem Talkumpulver [8], wies das Chromatogramm folgende Schichten auf (von oben nach unten, Durchmesser der Talkumsäule 7 cm, Höhe 40 cm, Lösungsmittel: Benzol);

	5 mm rot
1)	15 mm gelb
2)	50 mm gelb

1) und 2) wurde abgetrennt, mit Methanol eluiert, das Methanol aus der Benzollösung ausgewaschen und die getrocknete Lösung unter vermindertem Druck zur Trockne eingeengt. Die rückständigen kristallinischen Substanzen wurden aus Methanol umkristallisiert. Die aus Schicht 1) gewonnene Substanz wies einen Schmp. von 146—147° auf.
Mischschmelzpunkt mit authentischem α-Jonon-2,4-dinitrophenylhydrazon: verzögert von 135° an.

$C_{20}H_{26}O_4N_4$(386). Ber. C 62,16; H 6,78; N 14,50.
Gef. C 62,05; H 6,85; N 14,47%.

Die aus Schicht 2) gewonnene Substanz besaß einen Schmp. von 144—145°.
Mischschmelzpunkt mit authentischem α-Jonon-2,4-dinitrophenylhydrazon: verzögert von 138° an.

$C_{20}H_{26}O_4N_4$(386). Ber. C 62,16; H 6,78; N 14,50.
Gef. C 61,91; H 6,61; N 14,39%.

Ozonolyse: 0,4157 g des aus Schicht 2) gewonnenen 2,4-Dinitrophenylhydrazons wurden in 13 ml Kohlenstofftetrachlorid gelöst und nach RUZIČKA [9] einer Ozonolyse unterworfen, um die semicyclische Methylengruppe bestimmen zu können. Der gebildete Formaldehyd wurde mit Dimedon gefällt und das Kondensat gravimetrisch bestimmt. Erhalten: 25 mg Formaldomedon, Schmp. 185°.

Reaktion von ψ-Jonon mit n-Propylchlorid in Anwesenheit von Aluminiumchlorid

Eine Lösung von 20 g ψ-Jonon und 13 g n-Propylchlorid in 50 ml Kohlenstoffdisulfid, welch lezteres auch katalytische Mengen frisch sublimierten Aluminimchlorids enthielt, wurde drei Monate stehen gelassen, worauf eine Rotfärbung eintrat.

Das Gemisch wurde von festem Kaliumhydroxid mit Wasserdampf abdestilliert, der bei der üblichen Verarbeitung erhaltene Rückstand mit einem Widmerschen Ansatz unter einem Druck von 18 mm Hg destilliert, wobei folgende zwei Fraktionen isoliert werden konnten:

Fraktion I: bei 72°; $n_D^{16} = 1{,}4442$; 0,85 g,
Fraktion II: von 120 bis 150°; $n_D^{16} = 1{,}5300$; 4,4 g.

Verarbeitung von Fraktion I

Die Substanz ist eine farblose Flüssigkeit von knoblauchähnlichem Geruch.

Ihr Semicarbazon, aus Methanol umkristallisiert, besteht aus farblosen Platten, die von 115° an sublimieren; Schmp. 135°.

$C_9H_{17}ON_3$(183). Ber. N 22,93. Gef. N 22,78%.

0,32 g Semicarbazon wurde auf übliche Weise zu 2,4-Dinitrophenylhydrazon umgewandelt. Nach Umkristallisieren aus Methanol, gelbe Nadeln, Schmp. 80°.

$C_{14}H_{18}O_4N_4$(306). Ber. C 54,89; H 5,92; N 18,29.
Gef. C 54,73; H 5,99; N 18,39%.

Demgemäß besteht Fraktion I aus 2-Methyl-hepten(2)-on(6).

Verarbeitung von Fraktion II

Der Siedepunkt, der Geruch und der Brechungsindex dieser Fraktion weisen eindeutig darauf hin, daß sie eigentlich aus unverändertem ψ-Jonon besteht. Schmp. des Semicarbazons, in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur 105—106°.

Ringschluß des ψ-Jonons mit Aluminiumchlorid in Anwesenheit von Isopropylchlorid 6-Isopropyljonon (III)

20 g ψ-Jonon wurden in 12,7 g frisch destilliertem Isopropylchlorid gelöst, das auch katalytische Mengen Aluminiumchlorids enthielt. Momentan erfolgte eine starke Rotfärbung. Das Gemisch wurde einen Tag im Eisschrank gehalten, sodann von 200 ml 2n Natriumhydroxydlösung mit Wasserdampf abdestilliert. Nach der üblichen Verarbeitung ergab sich ein öliges Produkt, welches unter einem Druck von 3—4 mm Hg destilliert und 13,8 g einer Flüssigkeit mit sehr angenehmem, birnenähnlichem Geruch lieferte. Die weitere Destillation der letzteren mit Widmerschem Ansatz unter einem Druck von 3,5 mm Hg ergab folgende Fraktionen:

Fraktion I: zwischen 120 und 130°; $n_D^{22} = 1{,}5184$; 1,4 g,
Fraktion II: zwischen 130 und 135°; $n_D^{22} = 1{,}5273$; 1,9 g,
Fraktion III: zwischen 135 und 142°; $n_D^{22} = 1{,}5314$; 9 g.

Verarbeitung von Fraktion I

a) Das Semicarbazon schied sich als Öl ab, ein Hinweis darauf, daß es ein Gemisch darstellt.

b) Bei der üblichen Umwandlung des öligen Semicarbazons zu 2,4-Dinitrophenylhydrazon entstand ein rotfarbiges Pulver. Aus Methanol umkristallisiert, Schmp. 157°.

$C_{22}H_{30}O_4N_4$(414). Ber. C 63,74; H 7,30; N 13,52.
Gef. C 63,78; H 7,42; N 13,66, 13,86%.

Demgemäß besteht Fraktion I hauptsächlich aus 6-Isopropyljonon, welches jedoch wahrscheinlich ein Gemisch von Struktur- und Stereoisomeren darstellt.

Fraktion II: Auf Grund des Brechungsindexes und des Siedepunktes kann man feststellen, daß sie ein Übergangsgemisch zwischen Fraktionen I und III ist.

Fraktion III besteht auf Grund des Siedepunktes und des Brechungsindexes aus unverändertem ψ-Jonon.

Reaktion von ψ-Jonon mit Aluminiumchlorid in Anwesenheit von n-Butylchlorid

20 g ψ-Jonon und 10 g n-Butylchlorid wurden mit 3 g frisch sublimiertem Aluminiumchlorid versetzt, worauf momentan eine starke Rotfärbung erfolgte. Nach Stehenlassen über

Nacht wurde das mit Wasser verdünnte Gemisch auf übliche Weise verarbeitet. Ausbeute: 12 g Öl; unter einem Druck von 7—8 mm Hg destilliert, beinahe homogener Sdp.: 130—135°; $n_D^{20} = 1{,}5321$. Schmp. des Semicarbazons: 106—108°. Die Substanz ist demgemäß unverändertes ψ-Jonon.

Reaktion von ψ-Jonon mit Aluminiumchlorid in Anwesenheit von tert. Butylchlorid

Ein Gemisch aus 20 g ψ-Jonon und 19,4 g (2 Mol) tert. Butylchlorid wurde mit 1 g frisch sublimiertem Aluminiumchlorid zwei Tage im Eisschrank stehen gelassen, worauf eine langsame Rotfärbung erfolgte. Nach Verdünnen mit Wasser wurde die Substanz mit Äther behandelt, und das eingeengte Extrakt eine halbe Stunde mit 12,5 g Dimethylanilin gekocht, um die Salzsäure abzubinden. Sodann wurde Wasserdampf durch das mit 200 g Glycerin und 10 g sirupöser Phosphorsäure ergänzte Gemisch geblasen. Nach der üblichen Verarbeitung wurde der Rückstand unter einem Druck von 7 mm Hg destilliert, wobei sich folgende Fraktionen ergaben:

Fraktion I: zwischen 105—109°; $n_D^{23} = 1{,}5017$; 0,7 g,
Fraktion II: zwischen 109 und 135°; $n^{23}D = 1{,}5069$. 0,9 g,
Fraktion III: zwischen 135 und 136°; $n_D^{23} = 1{,}5193$; 0,7 g,
Fraktion IV: zwischen 136 und 139°; $n_D^{23} = 1{,}5280$; 4,7 g.

Verarbeitung von Fraktion I

Semicarbazon, aus wässerigem Äthanol umkristallisiert, Schmp. 142°.
2,4-Dinitrophenylhydrazon, aus Methanol wiederholt umkristallisiert, Schmp. 150°.
$C_{19}H_{24}O_4N_4$(372). Ber. C 61,26; H 6,50; N 15,05.
Gef. C 61,38; H 6,49; N 15,07%.

Die Schmelzpunktwerte, die Mischschmelzpunkte mit authentischen Präparaten (ohne Schmp.-Erniedrigung) und die Analysenergebnisse beweisen eindeutig, daß die Fraktion I aus fast reinem α-Jonon besteht.

Fraktionen II und III sind Gemische.

Fraktion IV ist unverändertes ψ-Jonon.

Reaktion von ψ-Jonon und Aluminiumchlorid in Anwesenheit von 1,2-Dichloräthan. 6-Oxyäthyl-3-oxyjonon (IV) und 6-Vinyljonon (V)

Ein Gemisch von 20 g ψ-Jonon, 5,2 g Äthylenchlorid und 50 mg wasserfreiem Aluminiumchlorid wurde 6 Tage im Eisschrank aufbewahrt, worauf eine Rotfärbung eintrat. Sodann kochte man das Gemisch mit 200 ml 2n methanolischer Kaliumhydroxydlösung eine halbe Stunde unter Rückflußkühler. Nach Auszug mit Äther und Abdestillieren des Äthers folgte eine Wasserdampfdestillation.

Nach der üblichen Verarbeitung wurde das Destillat unter einem Druck von 5 mm Hg mit einem Widmerschen Mikroansatz destilliert, wobei das Destillat homogen bei 123° überging. Ausbeute 1,75 g eines beinahe geruchlosen Öls; $n_D^{22} = 1{,}5190$.

Semicarbazon: auf Einwirkung von Semicarbazidacetat schied eine weiße kristalline Substanz aus, Schmp. 109—126°. Beim Verdünnen der Mutterlauge mit Wasser wurde ein weiteres kristallines Semicarbazon erhalten, das aus Methanol umkristallisiert, lichtgelbe, glänzende Plattenkristalle bildete, Schmp. 129° (IV).

$C_{16}H_{27}O_3N_3$(309). Ber. C 61,70; H 9,40; N 13,50. Gef. C 61,80; H 9,29; N 13,45%.

Das aus dem Semicarbazon in Gegenwart von Salzsäure durch Umwandlung erhaltene 2.4-Dinitrophenylhydrazon, aus Methanol umkristallisiert, wies einen Schmp. von 154° auf (V).

$C_{21}H_{26}O_4N_4$(398). Ber. C 63,30; H 6,58; N 14,07. Gef. C 63,49; H 6,49; N 14,24, 14,27%.

Bei obiger Umwandlung des Semicarbazons verlor offenbar das Dihydroxiderivat auf Einwirkung der warmen Salzsäure zwei Moleküle Wasser.

Reaktion von ψ-Jonon mit Trimethylphosphat

Die Lösung von 20 g ψ-Jonon in einem Gemisch aus 20 g Trimethylphosphat und 30 ml wasserfreiem Äther wurde drei Monate stehen gelassen (aus anderen ähnlichen Untersuchungen wurde nämlich festgestellt, daß bei kürzeren Wartezeiten die Reaktion überhaupt nicht

oder nur in geringem Maße verläuft). Bei der nach einer Wasserdampfdestillation erfolgten üblichen Verarbeitung blieben 8 g eines farblosen Öls zurück. Letzteres wurde durch Vakuumdestillation mit einem Widmerschen Ansatz in folgende Fraktionen zerlegt;

Fraktion I: 6 mm Hg; zwischen 45 und 50° C; $n_D^{21} = 1{,}4469$; 0,5 g,
Fraktion II: 10 mm Hg; zwischen 120 und 123°; $n_D^{21} = 1{,}5190$; 3 g,
Fraktion III: 10 mm Hg; zwischen 140 und 145°; $n_D^{21} = 1{,}5272$; 4 g.

Verarbeitung von Fraktion I

Schmp. des Semicarbazons nach wiederholtem Umkristallisieren aus Äthanol: 134°.
$C_9H_{17}ON_3$(183). Ber. N 22,93. Gef. N 23,11%.

Das aus obigem Semicarbazon durch Umwandlung erhaltene 2,4-Dinitrophenylhydrazon, aus Methanol umkristallisiert, wies einen Schmp. von 80° auf.
$C_{14}H_{18}O_4N_4$(306). Ber. N 18,29. Gef. N 18,12%.
UV Absorptionsmaximum der Fraktion I (in Äthanol): 387 mμ, log $\varepsilon = 3{,}24$.
Demgemäß besteht Fraktion I aus 2-Methylhepten(2)-on(6).

Fraktion II

Keine homogene Substanz. Sie lieferte auf Ozonolyse, nachfolgender Hydrolyse und Wasserdampfdestillation eine kleine Menge farblosen Öls, dessen Semicarbazon aus Methanol umkristallisiert bei 182° schmolz.
$C_6H_{11}O_3N_3$(173). Ber. C 41,60; H 6,40; N 24,26;
Säure-äquiv.-zahl: 173.
Gef. C 41,80; H 6,18; N 24,29%; Säure-äquiv.-zahl 166.

Das UV Absorptionsmaximum der Fraktion II weist im Verhältnis zu Fraktion I eine gewisse Verschiebung auf: λ_{max} (in Äthanol) 293 mμ, log $\varepsilon = 3{,}84$.

Demzufolge ist die aus Fraktion II durch Ozonolyse erhaltene Substanz Lävulinsäure, die Fraktion besteht also aus unverändertem ψ-Jonon.

Fraktion III: unverändertes ψ-Jonon.

Reaktion von Phoron mit starken Säuren. Phoronhydrat (VII)

Den diesbezüglichen Versuch s. Acta Chim. Hung. **7**, 60 (1955).

ZUSAMMENFASSUNG

Verfasser versuchte, den angeblichen Mechanismus des durch Säuren katalysierten Ringschlusses experimentell zu unterstützen. Im Laufe dieser Arbeit wurde der Ringschluß mit Alkylkationen statt Protonen hervorgerufen. Auf diese Weise konnte am Beispiel des ψ-Jonons festgestellt werden, daß bei Anwendung eines Methylkations — der Theorie gemäß — 6-Methyl-γ-Jonon (γ-Iron) entsteht. Auf ähnliche Weise konnte das 6-Isopropyljonon und das 6-Oxyäthyl-3-oxyjonon bzw. aus letzterem das 6-Vinyljonon hergestellt werden.

LITERATUR

1. F. Tiemann: Ber. dtsch. chem. Ges. **31,** 855 (1898);
F. Tiemann: Ber. dtsch. chem. Ges. **26,** 2693 (1893).
2. Earl Royals: Ind. Eng. Chem. **38,** 548 (1946);
G. A. Nesty, C. S. Marvel: J. Amer. chem. Soc. **59,** 2662 (1937);
G. F. Bloomfield: J. chem. Soc. **1943**, 289;
A. Eschermoser, H. Schinz: Helv. Chim. Acta **33,** 171 (1950);
G. E. Langlois: Ind. Eng. Chem. **45,** 1475 (1953);
Ph. G. Stevens, S. C. Spalding: J. Amer. chem. Soc. **71,** 1687 (1949);
F. Zobrist, H. Schinz: Helv. Chim. Acta **32**, 1193 (1949), Anm. 3;
D. C. Hibbit, R. P. Linstead: J. chem. Soc. **1936,** 470;
R. Helg, F. Zobrist, A. Lauchenauer, K. Brack, A. Caliezi, D. Stauffacher, E. Zweifel, H. Schinz: Helv. Chim. Acta **39,** 1269 (1956);
Cl. Daesslé, H. Favre, H. Schinz: Helv. Chim. Acta **40,** 2278 (1957).
3. F. C. Whitmore: Ind. Eng. Chem. **26,** 94 (1934).

4. D. V. KURSSANOW, S. N. PARNESS, I. I. SARETZKAJA, I. N. NAZAROW: Изв. Акад. Наук СССР. отд. хим. наук (Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss.) **1953,** 114;
I. N. NAZAROW, I. I. SARETZKAJA, S. N. PARNESS, D. N. KURSSANOW: Изв. Акад. Наук СССР. отд. хим. наук (Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss.) **1953,** 519;
I. N. NAZAROW, S. S. BACHMUTSKAJA: Ж. общ. хим. (Z. allg. Chem.) **20,** 82 (1937);
E. WERTYPOROCH, T. FIRLA: Z. Physik. Chem. (A) **162**, 398 (1932);
E. WERTYPOROCH: Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1369 (1931);
A. WOHL, E. WERTYPOROCH: Ber. dtsch. chem. Ges. **64,** 1357 (1931);
E. WERTYPOROCH, I. KOWALSKY, A. ROESKE: Ber. dtsch. chem. Ges. **66,** 1232 (1933);
E. WERTYPOROCH, I. KOWALSKY: Z. Physik. Chem. (A) **166**, 205 (1933);
C. C. PRICE: Chem. Revs. **29,** 44 (1941);
K. BODENDORF, H. BÖHME: Ann. d. Chem. **516,** 1 (1935).
F. FAIRBROTHER: J. chem. Soc. **1937,** 503;
R. P. LINSTEAD: Ann. Repts. Progress Chem. **34**, 251 (1937);
F. FAIRBROTHER: Trans. Faraday Soc. **37,** 763 (1941).
6. D. SZABÓ, I. ALKONYI: Acta Chim. Hung. **7,** 57 (1955).
7. Y. R. NAVES: Helv. Chim. Acta **31**, 893, 2047 (1948);
Y. R. NAVES: Helv. Chim. Acta **32,** 2193 (1949);
L. RUZIČKA: Helv. Chim. Acta **31,** 258 (1948);
P. BÄCHLI, C. F. SEIDEL, H. SCHINZ, L. RUZIČKA: Helv. Chim. Acta **32,** 1744 (1949).
8. H. H. STRAIN: J. Amer. chem. Soc. **57,** 758 (1935);
B. E. GORDON, F. WOPAT, H. D. BURNHAM: Analytic. Chem. **23,** 1754 (1951).
9. C. F. SEIDEL, H. SCHINZ, L. RUZIČKA: Helv. Chim. Acta **32,** 1739 (1949).

INVESTIGATIONS OF THE MECHANISM OF THE CYCLIZATION OF ψ-IONONE CATALYZED BY ACID, I.

Mechanism of ring closure

D. SZABÓ

(Institute of Chemistry, Medical University, Pécs)

Received June 6, 1959

Summary

Experimental evidences were sought to support the presumed mechanism of cyclization catalyzed by acid. During the course of this work, cyclization was provoked, instead of protons, by alkyl cations. In the case of ψ-ionone, it was proved that with methyl cations, quite in accordance with theory, 6-methyl-γ-ionone (γ-irone) forms. In a similar way, also 6-isopropyl-ionone and 6-oxyethyl-3-oxy-ionone, and, from this latter, 6-vinyl-ionone could be prepared.

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ЗАМЫКАНИЯ КОЛЬЦА ПСЕВДОИОНОНА, КАТАЛИЗОВАННОГО КИСЛОТОЙ, I.

Механизм замыкания кольца

Д. САБО

(Химический институт медицинского Университета, г. Печ)

Поступило 6. июня 1959 г.

Резюме

Авторы искали экспериментальных доказательств на счет предполагаемого механизма замыкания кольца, катализованного кислотой. В процессе этого — вызывая замыкание кольца вместо протона алкильными катионами — на примере ψ-иона удалось доказать, что в случае применения метилового катиона, в соответствии с теоретическими соображениями, образуется 6-метил-ψ-ионон (ψ-ирон). Таким-же путем получается 6-изопропил-ионон и 6-оксиэтил-3-окси-ионон, собственно из последнего 6-винил-ионон.

Dezső SZABÓ; Pécs, Rákóczi út 80.

ZUR POLAROGRAPHIE DES BERYLLIUMS

K. GYŐRBIRÓ

(Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 9. Juni 1959

Das polarographische Verhalten des Berylliums wurde bisher nur von wenigen Forschern eingehender untersucht und es liegen in der Literatur derzeit noch keine genauen Beschreibungen jener Umstände vor, unter denen gut definierte Berylliumstufen erhalten werden können. HEYROVSKÝ und BEREZICKY [1] gaben ihrer dahingehenden Meinung Ausdruck, daß das Beryllium polarographisch nicht bestimmt werden kann, da alle Berylliumsalze hydrolysieren und die Abscheidung dieses Metalls immer von Wasserstoffentwicklung begleitet wird. Später stellten KEMULA und MICHALSKI [2] bei der Elektrolyse von 0,005—0,1n wäßrigen $BeCl_2$- bzw. $BeSO_4$-Lösungen an der Quecksilbertropfelektrode zwei »Stufen« fest, von denen die eine bei —1,5 bis —1,6 V der Reduktion des Wasserstoffions, die andere jedoch bei —1,8 V der Reduktion des Berylliums entsprechen könnte. Bezüglich des polarographischen Verhaltens des Berylliums verweisen selbst die neusten polarographischen Werke auf die Mitteilung von KEMULA und MICHALSKI, wozu jedoch bemerkt werden soll, daß die Feststellungen dieser Publikation heute schon unbedingt einer Revision unterzogen werden müssen. So können z. B. die durch diese Autoren angegebenen Reduktionspotentiale nur als Zersetzungsspannungen an der Quecksilbertropfelektrode angesehen werden und zwar auch nur schon deshalb, weil in der zitierten Arbeit die Anwendung eines Grundelektrolyts überhaupt nicht erwähnt wird. Die neuere einschlägige Literatur enthält auch ohnedies nur spärliche Hinweise bezüglich des polarographischen Verhaltens des Berylliums. ZUMAN [3] stellte im Zusammenhang mit der Untersuchung der Polarographie des Aluminiums fest, daß die »depolarisierende Wirkung« der Al^{3+}-Ionen durch Zugabe von Be^{2+} gesteigert werden kann. SZTRADYN und LEPIN [4] bzw. MAŠEK [5] sind auf Grund des polarographischen Verhaltens des Aluminiums bzw. des Thoriums der Ansicht, daß die polarographische Stufe der erwähnten sowie auch anderer, »zur Hydrolyse neigender« Kationen, unter ihnen auch die des Zr und Be eigentlich der Wasserstoffabscheidung entspricht; sie führten jedoch bezüglich der Polarographie des Berylliums keine eingehenderen Untersuchungen durch. HEYROVSKÝ erwähnt das Beryllium auch heute noch in der Reihe jener Ele-

mente, deren polarographische Reduktion bisher noch nicht gelungen ist [6]. Eine Revision des Problems der Polarographie des Berylliums und die genaue Feststellung der Bedingungen einer eventuell möglichen polarographischen Reduktion schien also auf Grund all dieser Tatsachen unbedingt begründet zu sein.

Beschreibung der Versuche

Die Untersuchungen wurden mit einem Polarographen des Typs Radiometer Po3 durchgeführt; der Sauerstoff wurde aus den Lösungen durch Einleiten von N_2 verdrängt.

Bei Serienuntersuchungen wurde ein Gefäß nach NOVÁK benützt, die Halbstufenpotentiale wurden in einer Kalouškeschen polarographischen Zelle mit getrennter Bezugs-Kalomelelektrode bestimmt. Die Kenndaten der gebrauchten Kapillare sind in Tabelle I angeführt. Die pH-Werte der Lösungen wurden kolorimetrisch bestimmt.

Das handelsübliche Berylliumcarbonat der Qualitätsbezeichnung »purissimum« enthielt als Verunreinigungen in erster Linie Alkalimetalle, zur Herstellung der Stammlösung erwies sich daher eine vorangehende Reinigung des Salzes für nötig. Aus dem Berylliumcarbonat wurde mit Essigsäure basisches Berylliumacetat hergestellt und dieses aus destilliertem Chloroform umkristallisiert. Die Reinheit der so erhaltenen Verbindung konnte mit Hilfe ihres Schmelzpunktes (284—288° C) kontrolliert werden. Aus dem reinen basischen Berylliumacetat wurde schließlich durch Abrauchen mit Perchlorsäure oder Schwefelsäure (pro anal.) das Perchlorat bzw. Sulfat hergestellt und in Form von Stammlösungen (Konzentrationen: 0,02 m oder 0, 1 m) zu den Untersuchungen verwendet; diese Lösungen enthielten keine polarographisch nachweisbaren Verunreinigungen mehr.

Einige Untersuchungen wurden mit 25% Dioxan enthaltenden Lösungen vorgenommen; das handelsübliche Dioxan mußte — da es als Verunreinigungen bedeutende Mengen an Aldehyden enthielt — zuerst einem Reinigungsprozeß unterzogen werden. Ein für polarographische Zwecke verwendbares reines Präparat ließ sich durch Behandlung mit Salzsäure bzw. Kaliumhydroxid und nachfolgender wiederholter Destillation herstellen.

Als Grundelektrolyt diente 0,1—0,2 m LiCl-, $[N(CH_3)_4]J$- bzw. bei einigen Versuchen 0,02 m $MgCl_2$-Lösung. Das käufliche $[N(CH_3)_4]J$ wurde auf die übliche Weise durch mehrfaches Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Die wäßrige Lösung des so erhaltenen Tetramethylammoniumjodids war neutral.

Ergebnisse

Wird eine Be-Salzlösung (SO_4^{2-}, ClO_4^-) mit einer Konzentration von 0,001 m oder mehr in einem indifferenten Grundelektrolyt (Cl^-, J^-) polarographiert, so erhält man bei etwa pH=4 zwei Stufen. Die Einhaltung des entsprechenden pH-Wertes des Mediums ist besonders wesentlich, man darf dabei den natürlichen pH-Wert der Berylliumsalzlösung der gleichen Konzentration nicht überschreiten. So liegt z. B. der pH-Wert einer 0,001 m $BeCl_2$-Lösung bei 4,65, derjenige einer 0,01 m-Lösung hingegen bei 3,65 [7]. Vermindert man die Azidität der Lösung, so verschwindet die erste Stufe und die Höhe der zweiten nimmt beträchtlich ab, während bei pH-Werten, die um einige Zehntel höher liegen (bei 0,001 m $BeCl_2$-Lösung etwa pH = 4,8), auch die zweite Stufe verschwindet. Ist der pH-Wert des Mediums hingegen bedeutend niedriger, dann fällt die erste Stufe so hoch aus, daß sie die zweite vollkommen verdrängt. Bei nach obigen Gesichtspunkten gewählten pH-Werten ist die Höhe der ersten Stufe eine Funktion der Wasserstoffionenkonzentration, während die Höhe der zweiten der Berylliumkonzentration

der Lösung proportional ist. Die Halbstufenpotentiale sind vom pH-Wert der Lösung abhängig, und zwar fallen sie bei der ersten Stufe bei Abnahme des pH-Wertes etwas mehr positiv, bei der zweiten Stufe mehr negativ aus; bei pH = 4,5 liegt z. B. das Halbstufenpotential in 0,1 m LiCl-Grundlösung für die erste Stufe bei −1,62 V, für die zweite bei − 1,85 V, bezogen auf die Normal-Kalomelelektrode [8, 9]. Bei Herabsetzung des pH-Wertes um eine volle Einheit, verschiebt sich das Halbstufenpotential der zweiten Stufe um etwa 0,1 V in negativer Richtung. Wie bekannt, ist die Verschiebung des Halbstufenpotentials in positiver Richtung bei Abnahme des pH-Wertes für die Reduktion des Protons der starken Säuren charakteristisch, während die Verschiebung in negativer Richtung für die Reduktion der Wasserstoffionen schwacher Säuren bezeichnend ist. All dies deutet darauf hin, daß die bei der polarographischen Reduktion des Berylliums auftretende erste Stufe der Reduktion des Protons aus einem Hydroxonium-Ion entspricht, während die zweite Stufe von hydratisiertem Beryllium-Ion herrührt. Die Verhältnisse sind jenen, die man bei der Polarographie des Aluminiums beobachtet, sehr ähnlich [10], jedoch mit dem Unterschied, daß die beidem Stufen beim Beryllium auf Grund des negativeren Halbstufenpotentials der zweiten Stufe mehr getrennt sind. Durch die Verschiebung der Halbstufenpotentiale bei Verminderung des pH-Wertes wird diese Trennung noch weiter gesteigert, praktisch werden jedoch die Möglichkeiten einesteils durch die Zunahme der Höhe der ersten Stufe, anderenteils wieder dadurch stark eingeschränkt, daß die Form der zweiten Stufe eine um so schlechtere ist, je mehr man sich dem Reduktionspotential des Kations des Grundelektrolyts nähert.

Im weiteren wurde die Gestaltung der Berylliumstufe in Abhängigkeit von der Berylliumkonzentration der Lösung untersucht. Da der optimale pH-Wert, wie schon oben erwähnt, auch eine Funktion der Berylliumkonzentration ist, wurde die Einstellung einer entsprechenden Azidität auf folgende Weise erreicht: der zu polarographierenden Lösung, deren pH-Wert etwa 4 betrug, wurden je nach Bedarf einige Tropfen verdünnter (nicht über 0,1 m) Salzsäure oder $[N(CH_3)_4]OH$ bzw. LiOH zugegeben, und zwar so lange, bis die Höhe der ersten Wasserstoffstufe 30—100% der Höhe der Berylliumstufe erreichte. Auf diesem Wege läßt sich der optimale pH-Wert durch Aufnehmen von höchstens 2—3 Polarogrammen jederzeit entsprechend einstellen. In 0,1 m LiCl- oder $[N(CH_3)_4]J$-Lösung kann die Berylliumstufe schon bei einer Konzentration von 4×10^{-4} m Be^{2+}-Ionen beobachtet werden. Die Stufe ist hier jedoch quantitativ noch schwierig auswertbar und wird durch die Reduktion des Kations des Grundelektrolyts stark gestört. In berylliumfreier $[N(CH_3)_4]J$-Lösung tritt die Reduktion des $[N(CH_3)_4]^+$-Ions nur nach −2,3 V auf, in Be-salzhaltiger Lösung hingegen konnte ein starkes Ansteigen der polarographischen Stromstärke, oft schon von etwa −2,1 V, beobachtet werden. Als Grundlösung entsprach ebendeshalb 0,02 m $MgCl_2$-,

noch besser aber 0,1 m LiCl-Lösung, obzwar das Abscheidungspotential dieser Kationen etwas positiver ist als das des $[N(CH_3)_4]^+$-Ions. Erfahrungsgemäß gestaltet sich die Be-Stufe in einer, 25% *Dioxan* enthaltenden Grundlösung *bei niedrigeren Be-Konzentrationen* (unter 0,001 m) besser als in nur wäßriger Lösung (Abb. 1). Die besten Be-Stufen, die sich auch zur quantitativen Auswertung ziemlich gut eignen, können bei Be-Konzentrationen zwi-

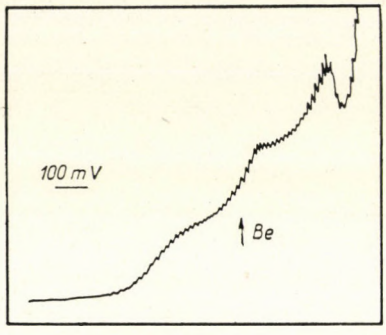


Abb. 1.
Polarographische Kurve einer 5.10^{-4} m Be^{2+} Lösung. Grundlösung: 0,015 m LiCl in 25%-igem Dioxan. Kurve von 1,2 V angefangen. Empf. 200.

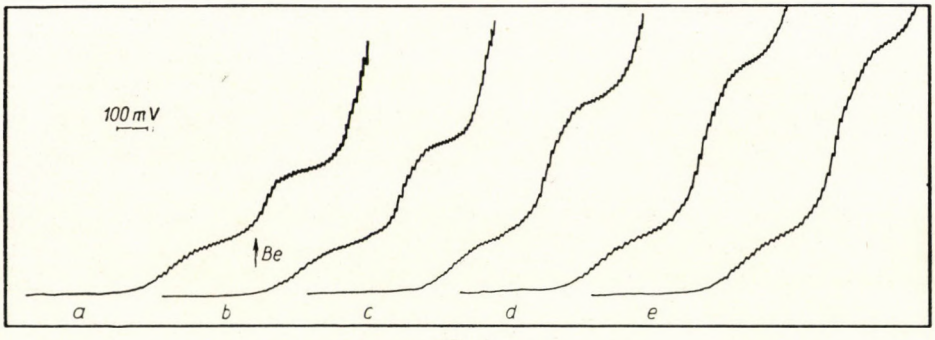


Abb. 2.
Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Be^{2+} Konzentration. Grundlösung: 0,1 m LiCl. Empf.: 1000. Konzentration des Be^{2+}-ions a) 0,00182 m, b) 0,00246 m, c) 0,00334 m, d) 0,00413 m, e) 0,00461 m.

schen $0{,}8 \times 10^{-3}$ und 6×10^{-3} m beobachtet werden (Abb. 2). Die Stufenhöhen sind der Konzentration des Berylliums proportional (Abb. 3). Bei höheren Berylliumkonzentrationen (über 5×10^{-3} m) teilt sich die ersteWasserstoffstufe (Abb. 4), ja es kann vor dem Erscheinen der Berylliumstufe sogar ein kleines Maximum beobachtet werden, welches die Auswertung der Be-Stufe bei höheren Konzentrationen erschwert. In Gegenwart von Dioxan ist dieses Maximum noch ausgeprägter, die Anwendung von Dioxan ist daher *bei höheren Be-Konzentrationen nicht* zweckmäßig. Die Berylliumstufe selbst zeigt kein Maximum. In Gegenwart von 0,01% Gelatine teilt sich zwar die erste Wasserstoffstufe

nicht, die Be-Stufe erscheint jedoch verschwommen, Gelatine soll daher möglichst nicht verwendet werden. Die Teilung der Wasserstoffstufe wurde in einigen Fällen auch von KEMULA und MICHALSKI beobachtet [2].

Die Berylliumstufe zeigt auf Grund des Zusammenhanges zwischen Stufenhöhe und Höhe des Quecksilberbehälters einen Diffusionscharakter (Abb. 5).

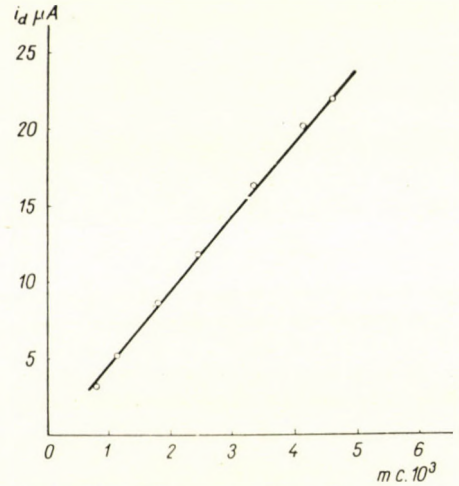


Abb. 3. Kalibrationsdiagramm. Grundlösung: 0,1 m LiCl.

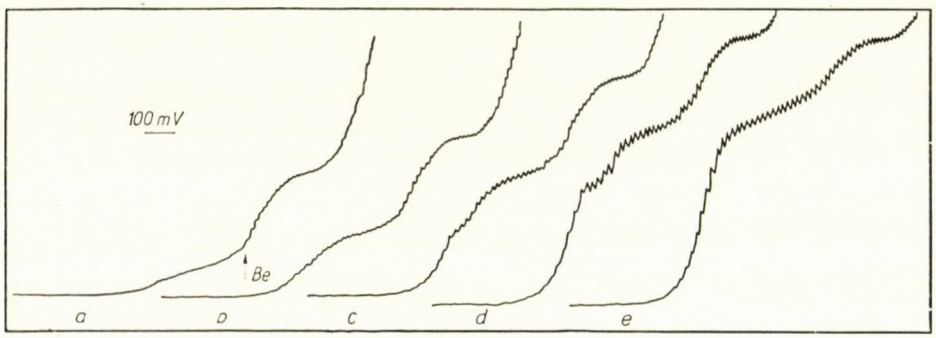


Abb. 4. Veränderung der H^+-Stufe mit dem HCl-Gehalt der Lösung. Grundlösung 0,1 m LiCl. Konzentration des Be^{2+}-ions: 0,00461 m. Empf.: 2000. Bei den Kurven a-d enthielt die Lösung in allmählich steigender Konzentration HCl. Bei Kurve *e* enthielt die Lösung auch 0,01% Gelatine

Die Höhe der Berylliumstufe ist auffallend niedriger als die Höhe der polarographischen Reduktionsstufe der zweiwertigen Kationen der selben Konzentration unter den gleichen Bedingungen. Zieht man jedoch in Betracht, daß die Diffusionskonstante des stark hydratisierten $Be^{2+} \cdot aq$-Ions wesentlich kleiner ist als die anderer Kationen, so ergibt sich für den Elektrodenprozeß eine zwei-Elektronenreaktion. Tabelle I zeigt einige Daten zur Bestim-

mung der Konstante des Diffusionsstromes (I) und der Elektronenzahl (n) [11]. Für die Diffusionskonstante des Beryllium-Ions ergibt sich aus der Ionenbeweglichkeit U = 30 (12) bei 25° der Wert $D = 0{,}4 \times 10^{-5}$ cm²/sec. Die in Tabelle I angeführten Daten wurden bei 25 ± 0,1° C und −1,95 V (bezogen auf die Normal-Kalomelelektrode) bestimmt. In der Tabelle bedeutet

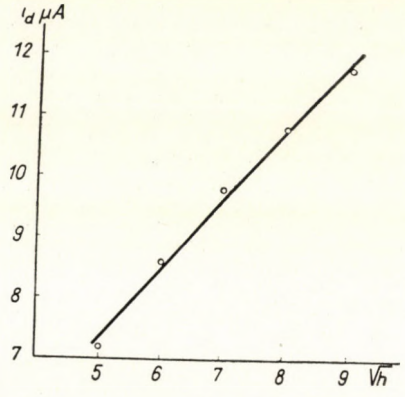


Abb. 5. Abhängigkeit der polarographischen Stromstärke von der Quadratwurzel der Höhe des Quecksilbergefässes. Konzentration des Berylliums: 0,00182 m. Grundlösung 0,1 m LiCl.

h die Höhe des Quecksilbergefäßes, m die Strömungsgeschwindigkeit des Quecksilbers, t die Tropfzeit, C die Konzentration des Be^{2+}-Ions und i_d die polarographische Stromstärke.

Tabelle I

Bestimmung der Konstante des Diffusionsstromes (I) und der Elektronenzahl (n)

Grundlösung	h cm	m mg/sec	t sec	C mMol/l	i_d μA	I	n
0,1 m LiCl	36	2,46	1,74	1,82	8,60	2,36	1,95
0,2 m $[N(CH_3)_4]J$	36	2,46	1,74	4,00	19,80	2,47	2,04
0,1 m $[N(CH_3)_4]J$	40	2,68	1,67	1,00	4,92	2,34	1,94
				Mittelwert		2,39	1,98

Die experimentell feststellbaren Tatsachen, besonders die Verschiebung des Halbstufenpotentials der Berylliumstufe in negativer Richtung bei Steigerung der Säurekonzentration gestatten die Schlußfolgerung, daß man es hier nicht mit dem $Be^{2+} \rightarrow$ Be-Amalgam Elektrodenprozeß, sondern vielmehr mit Wasserstoffreduktion aus dem hydratisierten Be^{2+}-Ion zu tun hat. Dies scheint auch deshalb wahrscheinlich zu sein, da nach Literaturangaben aus wäßrigen Lösungen durch elektrolytische Abscheidung kein Berylliumamalgam hergestellt werden kann [13, 14], und auf Grund des Normalpoten-

tials des Be^{2+} [15], welches auf die Normal-Kalomelelektrode berechnet — 2,13 V beträgt, der $Be^{2+} \rightarrow Be$ Reduktionsprozeß nur bei negativeren Potentialen stattfinden könnte. Wenn auch die Änderung der Elektronenzahl berücksichtigt wird, erscheint der

$$[Be(H_2O)_4]^{2+} + 2e \rightarrow Be(OH)_2 + 2\,H_2O + 2\,H \qquad (1)$$

Prozeß als wahrscheinlich und für die Dissoziationskonstante des hydratisierten Beryllium-Ions ergibt sich auf Grund des Gleichgewichts

$$[Be(H_2O)_4]^{2+} \rightleftarrows [Be(OH)(H_2O)_3]^{+} + H^{+}$$

schätzungsweise ein Wert der Größenordnung 10^{-5}.

Bei erhöhten pH-Werten tritt allmähliche Dissoziation des $[Be(H_2O)_4]^{2+}$-Ions und gleichzeitig wahrscheinlich auch eine Polykondensation auf [16, 17]. So kann die beobachtete Abnahme der Höhe der Berylliumstufe bei Steigerung des pH-Wertes und später ihr vollkommenes Verschwinden noch vor Erreichen der zur Abscheidung von Berylliumhydroxid nötigen Wasserstoffionenkonzentration mit der Abnahme der Konzentration der polarographisch aktiven Form erklärt werden.

Es ist möglich, daß das nach der Berylliumstufe beobachtbare Maximum (Abb. 1) und ebenso der Anstieg der Stromstärke bei —2,1 V in einer Tetramethylammoniumjodid ($[N(CH_3)_4]J$)-Grundlösung mit der weiteren Reduktion des im (1) Elektrodenprozeß gebildeten Berylliumhydroxids oder einer anderen basischen Berylliumverbindung in Zusammenhang steht. Eingehendere Untersuchungen wurden in dieser Richtung noch nicht angestellt.

Es wurde weiters auch die Einwirkung von Komplexbildnern auf die Berylliumstufe untersucht. Als solche wurden Oxalsäure, Chromotropsäure, Salizylsäure und Fluoride in Konzentrationen von 0,04 bis 0,1 m verwendet. Eine Verschiebung der Berylliumstufe als Folge von Komplexbildung konnte in keinem der Fälle beobachtet werden, weil je nach der Art des Komplexbildners über pH 5,0 und 5,5 bis zur Reduktion des Grundelektrolyts (Li^{+}- oder $[N(CH_3)_4]^{+}$-Ion) keine polarographische Stufe auftrat, in saurerem Medium hingegen, zwischen pH 4 und 5 die Wasserstoffstufe der als Komplexbildner angewandten Verbindungen von schwach saurem Charakter die Be^{2+}-Stufe überdeckte. Interessant ist, daß die Chromotropsäure [(1,8)-Dioxynaphthalin-Disulfonsäure-(3,7)] dem stark bzw. schwach sauren Wasserstoff entsprechend bei Halbstufenpotentialen von — 1,64 und —1,85 V mit 2 Stufen erscheint; in Gegenwart von Be^{2+}-Ionen fällt die zweite Stufe zwischen pH 4,4 und 4,8 höher aus. Auch diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß die Berylliumstufe eigentlich der Wasserstoffreduktion von schwachen Säuren entspricht. Dies schließt auch gleichzeitig die Möglichkeit der Anwendung von schwache Säuren enthaltenden Puffersystemen in der Polarographie des Berylliums aus.

Mit Äthylendiamin-Tetraessigsäure (Komplexon II) bildet das Beryllium keine stabilen Komplexe und bei pH-Werten über 5 kann Niederschlagsbildung in der Lösung beobachtet werden. Erwähnenswert ist jedoch, daß zwischen pH = 5,9 und 6,7 in berylliumhaltigen Äthylendiamin-Tetraessigsäurelösungen bei etwa —2,1 V trotzdem eine Stufe beobachtet werden kann, die theoretisch interessant zu sein scheint, analytisch jedoch jeder Bedeutung entbehrt.

Schließlich wurde noch der Einfluß einiger Ionen mit nahegelegenen Halbstufenpotentialen auf die Be-Stufe untersucht. Bei Zugabe von Aluminium zur Lösung tritt eine einzige Stufe auf, das Beryllium kann also vom Aluminium polarographisch nicht getrennt werden [3]. Noch bessere Übereinstimmung mit dem Halbstufenpotential des Be^{2+}-Ions zeigt das Halbstufenpotential des Barium-Ions, welches jedoch in Form des Sulfats leicht aus der Lösung entfernt werden kann. Die Alkalimetalle (Na^+, K^+) stören die polarographische Stufe des Berylliums nicht, sofern sie nicht in Konzentrationen vorhanden sind, welche die des Berylliums um eine oder mehrere Größenordnungen übertreffen.

Für das anspornende Interesse, mit dem Herr Prof. Dr. J. PROSZT, korresp. Mitglied der Ungarischen Akademie der Wissenschaften meine Arbeit verfolgte, möchte ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde festgestellt, daß die Berylliumsalze in LiCl oder $[N(CH_3)_4]J$ enthaltenden Grundlösungen zwischen pH = 3,5 und 4,4 zwei polarographische Stufen zeigen. Die Höhe der zweiten Stufe ist im Konzentrationsbereich von $0{,}8 \cdot 10^{-3}$ — $6 \cdot 10^{-3}$ m der Konzentration des Berylliums proportional. In dem angegebenen pH-Intervall ist die Stufe gut auswertbar und auch zu analytischem Zweck geeignet. Das Halbstufenpotential der Berylliumstufe ändert sich abhängig vom pH zwischen —1,85 und —1,95 V und mit der Abnahme des pH verschiebt es sich in die negative Richtung. Der Elektrodenprozeß entspricht einer zweielektronigen Reduktion nach der Gleichung von Ilkovič. Das $[Be(H_2O)_4]^{2+}$-Ion stellt in wäßriger Lösung eine schwache Säure dar und es ist wahrscheinlich, daß sich im Elektrodenprozeß zwei Protonen dieses Aquokomplexes reduzieren. Mit Komplexbildern konnte keine Verschiebung des Halbstufenpotentials der Berylliumstufe erzielt werden.

LITERATUR

1. J. HEYROVSKÝ, S. BEREZICKY: Collection Czechoslov. Chem. Communs, **1**, 19 (1929).
2. W. KEMULA, M. MICHALSKI: Collection Czechoslov. Chem. Communs, **5**, 436 (1933).
3. P. ZUMAN: Chem. Listy **46**, 326 (1952).
4. J. P. SZTRADYN, L. K. LEPIN: Ж. Физ. Хим. (Z. physik. Chem.) **32**, 196 (1958).
5. J. MAŠEK: Collection Czechoslov. Chem. Communs. **24**, 159 (1959).
6. J. HEYROVSKÝ: Acta Chim. Hung. **9**, 10 (1955).
7. V. CUPR: Collection Czechoslov. Chem. Communs. **1**, 382 (1929).
8. T. BANERJEE, H. BHATTACHARYA: J. Sci. Ind. Research (India) **16 B**, 377 (1957); ref.: C. A. **52**, 1816 (1958).
9. K. GYŐRBIRÓ: Beiträge zur Polarographie der Alkali- und Erdalkalimetalle, Kandidatenarbeit. Budapest, 1958.
10. J. PROSZT, J. PAULIK: Magyar Kém. Foly. **58**, 114 (1952).
11. J. J. LINGANE, B. A. LOVERIDGE: J. Am. chem. Soc. **66**, 1425 (1944).
12. R. FRICKE, H. SCHÜTZDELLER: Z. anorg. Chem. **131**, 135 (1923).
13. S. BODFORSS: Z. physik. Chem. **124**, 68 (1926).

14. M. C. KELLS, R. B. HOLDEN, C. I. WHITMAN: J. Am. chem. Soc. **78,** 5501 (1956).
15. W. M. LATIMER: Oxidation Potentials, Second Edition. (Prentice-Hall, New York) 1952.
16. G. MATTOCK: J. Am. chem. Soc. **76**, 4835 (1954).
17. R. A. GILBERT, A. B. GARRETT: J. Am. chem. Soc. **78,** 5501 (1956).

CONTRIBUTIONS TO THE POLAROGRAPHY OF BERYLLIUM

K. GYŐRBIRÓ

(Institute of Inorganic Chemistry, Technical University, Budapest)

Received June 9, 1959

Summary

Beryllium salts in basic solutions containing lithium chloride or $[N(CH_3)_4]I$ proved to disclose two polarographic waves between pH 3,5 and 4,4. The height of the second wave is in the concentration domain $0{,}8 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-3}$-M proportional to the concentration of beryllium. In the mentioned interval of pH values, the wave proved to be readily evaluable and also suited for analytical purposes. The half wave potential of the beryllium wave varies from —1,85 to —1,95 v., depending on the pH values. With decreasing pH values this potential shifts to negativer data. The electrode process corresponds, according to the Ilkovič equation, to a two-electrons reduction. The ion $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ represents in an aqueous solution a weak acid. In the electrode process two protons of this aquo-complex are probably reduced. On applying complex forming agents, no shift of the half wave potentials of the beryllium wave was observed.

ПОЛЯРОГРАФИЯ БЕРИЛИЯ

К. ДЬЕРБИРО

(Кафедра неорганической химии Технического Университета, г. Будапешт.)

Поступило 9. июня 1959 г.

Резюме

Автор установил, что в основном растворе LiCl или $[N(CH_3)_4]J$ соли берилия при pH = 3,5—4,4 дают две полярографические ступени. Высота второй ступени в пределах концентрации Be $0{,}8 \cdot 10^{-3} - 6.10^{-3}$ м пропорциональна концентрации Be. При правильном подборе величины pH ступень хорошо оценима и является пригодно также и для аналитических целей. Потенциал полуступени в зависимости от pH изменяется в пределах —1,85—1,95 в, в более кислой среде сдвигается в направлении более отрицательных величин. Электродный процесс на основании уравнения Илковича соответствует двухэлектронному восстановлению. Вероятно, что в процессе электродной реакции восстанавливаются два водорода считаемого слабой кислотой иона $[Be(H_2O)_4]^{2+}$. Образованием комплекса не удалось изменить потенциал полуступений берилия.

Károly GYŐRBIRÓ; Budapest XI. Gellért tér 4.

E. JUCKER: *Fortschritte der Arzneimittelforschung.* Bd. I. Birkhäuser Verlag, Basel und Stuttgart, 1959. 607 Seiten. 60 Abb., 124 Tab. Preis DM 68,— (Fr. 68.—)

Die Intensität der Arzneimittelforschung nimmt überall auf der Welt zu, und dies zeigt sich nicht nur im Ansteigen der Zahl der neuen Pharmaka, sondern auch in der stürmischen Zunahme des Umfanges der Fachliteratur dieses Wissenschaftszweiges. In letzter Zeit erscheinen fast jedes Jahr neue Zeitschriften, ein Beweis dessen, daß die Forscher die Publikation der Ergebnisse ihrer Arbeit für notwendig halten, selbst wenn es sich dabei auch um negative Ergebnisse handelt. Immer schwerer wird es jedoch, das uns heute zur Verfügung stehende und dauernd größer werdende Material zu überblicken, der Wunsch nach einer modernen zusammenfassenden Literatur der wichtigsten Fragen der Arzneimittelforschung ist daher durchaus begründet. Die Arzneimittelforschung gehört — zumindest in ihrer heutigen modernen Form — zu jenen Wissenschaftszweigen, die auf eine verhältnismäßig kurze Vergangenheit zurückblicken. Nicht alle ihre Gebiete sind so weit entwickelt, daß die Abfassung einer mehr oder minder umfangreichen Monographie begründet wäre. Von einer selbständigen Monographie wird eine gewisse Zeitbeständigkeit erwartet, und so weit sind noch zahlreiche Fragen nicht geklärt.

Die Initiative Dr. E. JUCKERS, des wissenschaftlichen Direktors und hervorragenden Forschers der Sandoz-Werke, unter dem Titel »Fortschritte der Arzneimittelforschung« eine neue Serie herauszugeben, die in einem Band 5—6 auf modernester Grundlage aufgebaute Zusammenfassungen der aktuellsten Ergebnisse der Arzneimittelforschung bringt, ist gerade aus den eingangs erwähnten Gründen besonders zu begrüßen. Es handelt sich dabei um Kapitel der Forschung, deren Material ziemlich abgeschlossen, der Umfang jedoch für Zeitschriften zu groß und für eine selbständige Monographie zu klein ist. Diese Initiative war also besonders zeitgemäß und befriedigt den Wunsch sehr vieler Forscher.

Band I umfaßt 607 Seiten und enthält 7 selbständige Kapitel.

Das erste Kapitel: »Die Ionenaustauscher und ihre Anwendung in der Pharmazie und Medizin« erstreckt sich über 116 Seiten und stammt aus der Feder von Prof. J. BÜCHI. Eine hervorragende Studie über die Ionenaustauscher. Ihr besonderer Vorzug ist die allgemeinverständliche klare Ausdrucksweise und die reichlich angeführten Beispiele der pharmazeutischen und medizinischen Anwendung.

Das zweite, verhältnismäßig kurze — 32 Seiten umfassende — Kapitel behandelt die Beziehungen zwischen Cholesterin und Atherosklerose. Verfasser sind: TSCHUNG-MIN LIN und K. K. CHEN. Unzweifelhaft gehört dieses Problem zu den interessantesten Kapiteln der Arzneimittelforschung. Eine ausgezeichnete, mit vielen Literaturangaben vervollständigte Zusammenfassung, und die gemeinsame Besprechung des experimentellen und klinischen Teiles ist besonders vorteilhaft. Zum Abschluß geben Verfasser eine sehr interessante Zusammenstellung: eine vollkommene Sammlung der in den verschiedenen Ländern erhältlichen, den Cholesterinspiegel vermindernden Pharmaka.

Das dritte Kapitel mit 84 Seiten verfaßte H. A. OELKERS. Es behandelt »Die Chemo-

therapie der Wurmkrankheiten«. Nach einer besonders guten methodischen Einleitung werden die wichtigsten Krankheitserreger und in diesem Zusammenhange die am besten bewährten Heilmittel besprochen. Gut ergänzt wird dieses Kapitel durch eine kurze Zusammenstellung (32 Seiten) J. BALLYS über »Neuere Aspekte der chemischen Anthelminticaforschung«; sie gibt ein vom chemischen Geschichtspunkte gesehenes Bild dieses Gebietes.

Diese Zusammenfassungen waren dringend nötig. Die Zahl der durch verschiedene Würmer verursachten Erkrankungsfälle ist relativ hoch, es stand uns jedoch auf diesem Gebiet bis jetzt keine entsprechende Zusammenfassung zur Verfügung und es war daher sehr richtig, das Interesse des Fachpublikums auch auf diese Probleme zu lenken.

Über 176 Seiten erstreckt sich das längste, durch Prof. HAAS und seine Mitarbeiter H. FINK und G. HÄRTFELDER über das Placebo-Problem verfaßte Kapitel. Die Placebo-Frage ist eines der aktuellsten Probleme der klinischen Pharmakologie. Es erscheinen heute gute und noch bessere Arzneimittel in rascher Folge nacheinander und immer häufiger wird die Frage aufgeworfen, auf welche Weise man die tatsächliche therapeutische Wirkung eines Präparats, ohne Verzerrung des Bildes durch das subjektive Urteil des Arztes und des Kranken, feststellen könnte. Die Möglichkeit hierfür scheint derzeit mit dem Placebo, d. h. mit der klinischen Auswertung der Wirkung von äußerlich gleichen, jedoch einerseits wirkstoffhaltigen, andererseits aus indifferenten Stoffen hergestellten Arzneimitteln gegeben zu sein. Es ist zwar in Fachkreisen eine altbekannte Tatsache, daß man mit »Arzneimitteln«, die zwar keinen Wirkstoff enthalten, jedoch vertrauen erweckend aussehen und auch entsprechend verabreicht werden, oft sehr günstige Erfolge erreichen kann, trotzdem gibt dieses Kapitel ein hervorragend gezeichnetes Bild über diese Frage, es ist eine interessante Sammlung und dabei auch eine spannende Lektüre.

Eine brillante Zusammenstellung ist das durch A. H. BECKETT in englischer Sprache verfaßte Kapitel mit dem Titel: »Stereochemical Factors in Biological Activity«. Man wurde auf A. H. BECKETT auch schon auf Grund seiner im Journal of Pharmacy and Pharmacology über dieses Thema erschienenen Arbeiten aufmerksam, und hier gibt er uns ein zusammenfassendes Bild über die Fragen des Zusammenhanges zwischen Wirkung und räumlicher Struktur, die heute in vielen Hinsichten im Mittelpunkte der stereochemischen Forschung stehen. Nach Auseinandersetzung einiger grundlegender Fragen wird zuerst das Verhalten der Enzyme und Rezeptoren vom Standpunkte des Stereochemikers besprochen, dann führt uns die Zusammenfassung über alle wichtigeren Kapitel der Wirkungslehre. Eine hervorragende, auf hohem Niveau verfaßte und neue Perspektiven zeigende Arbeit.

Das letzte ist ein in jedem Band wiederkehrendes Kapitel: die durch W. KUNZ verfaßte Zusammenfassung der in den letzten 5 Jahren erschienenen neuen Arzneimittel. Es ist zweifelsohne schwer, sich unter den zahlreichen neu erschienenen Arzneimitteln zurecht zu finden, das wirklich neue, Fortschritt bedeutende und relativ bleibend scheinende auszuwählen. Die Aufgabe konnte W. KUNZ hervorragend bewältigen. Man darf von einer derartigen Zusammenfassung natürlich keine Vollkommenheit erwarten, diese ginge gewiß auf Kosten der Übersichtlichkeit. Alle bedeutenderen neuen Pharmaka sind jedoch erwähnt. Eine gewissermaßen kritische Beschreibung wäre vielleicht richtiger gewesen, man muß jedoch einsehen, daß ein Außenstehender in dieser Hinsicht vor eine sehr schwere Aufgabe gestellt ist, da ja selbst die Fachkliniker keinen einheitlichen Standpunkt vertreten. Die neuen Arzneimittel werden nach Wirkungsrichtungen gruppiert behandelt.

Übrigens entspricht die Ausführung des Bandes allen Ansprüchen; Druck und Abbildungen sind vorzüglich. Die weiteren Bände werden gewiß überall mit großem Interesse erwartet.

K. NÁDOR

I. MELLAN: *Monohydric Alcohols* (Source Book of Industrial Solvents, Vol. 3).

Reinhold Publ. Corp., New York, 1959. 276 pp., 57 tables, 57 figures, 121 references. Price $ 7.00.

As the third volume of the series »Source Books of Industrial Solvents«; this book summarizes the knowledge concerning the monovalent alcohols.

After a short introduction giving an outline of the content of the book the individual alcohols of increasing carbon chain are treated in detail.

In treating methanol, the technology of its distillation, as well as the various industrial syntheses are discussed in detail. A shortcoming of the book is that instead of the reliable physical characteristics only the values prescribed in the standards for the industrial product are given, though, it must be pointed out that on basis of the book's title, this is to be expected. This method is disadvantageous because, at the same time, *e. g.* when describing the azeotropes of methanol, the accurate data of literature concerning the pure product are listed. A further deficiency is that in the Table of azeotrope compositions, as well as in several other Tables it cannot be seen as to whether the values relate to percentages by weight, volume, or mole.

The chapter treating ethanol is the most detailed; it describes in detail the distillation technology, illustrating the processes with figures easy to survey. However, it is not reasonable to put this chapter before the description of the fermentation processes. When treating the synthetic processes, the author discusses the hydratation of ethylene, the various modifications of the Fischer-Tropsch synthesis, and the »oxosynthesis«. It is unfortunate that the most modern homologation process starting from methanol and raw materials for synthesis gas is only barely mentioned.

The anhydration (absolutization) of ethanol is only partly treated in the book. The various possibilities of azeotrope distillation not being indifferent, from point of view of the usefulness of the product, are only briefly referred to.

It can be said that the survey of alcohols used as lacquer solvents is the most successful. The solubilities of the various industrial raw materials in these alcohols, moreover very often also the change of the solubility with temperature, are discussed in detail. The mixed solvents used as mixtures without any separation, are treated as well.

The individual treatment of the higher alcohol homologues is also exhaustive and conscientious.

The list of references in the book is incomplete. It is indubitable that the author substantially used more than the 121 citations. The total lack of references to the literature of the People's Democracies is striking.

In summing up, it can be stated that, aside from the few defects mentioned above, the book is an exhaustive work which, fitting into a more extensive series, gives a detailed description of the monovalent alcohols used as industrial solvents.

J. HOLLÓ

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor
A kézirat nyomdába érkezett: 1960. III. 28. — Terjedelem: 9,25 (A/5) ív, 43 ábra

1960.51065 — Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

The Acta Chimica publish papers on chemistry, in English, German, French and Russian.

The Acta Chimica appear in volumes consisting of four parts of varying size, 4 volumes being published a year.

Manuscripts should be addressed to

Acta Chimica
Budapest 62, Postafiók 440.

Correspondence with the editors should be sent to the same address.

The rate of subscription is 110 forints a volume. Orders may be placed with "*Kultúra*" Foreign Trade Company for Books and Newspapers (Budapest VI., Népköztársaság útja 21. Account No. 43-790-057-181) or representatives abroad.

Les Acta Chimica paraissent en français, allemand, anglais et russe et publient des mémoires du domaine des sciences chimiques.

Les Acta Chimica sont publiés sous forme de fascicules. Quatre fascicules seront réunis en un volume (4 volumes par an).

On est prié d'envoyer les manuscrits destinés à la rédaction à l'adresse suivante:

Acta Chimica
Budapest 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 «*Kultúra*» (Budapest VI., Népköztársaság 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, французском, английском и немецком языках.

«*Acta Chimica*» выходят отдельными выпусками разного объема. 4 выпусков составляют один том. 4 томов публикуются в год.

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 «*Kultúra*» (Budapest VI., Népköztársaság útja 21. Текущий счет № 43-790-057-181) или его заграничные представительства и уполномоченные.

INDEX

ANORGANISCHE UND ANALYTISCHE CHEMIE — INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY — НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

T. Palágyi: Determination of Uranium by Chromatography, I. Paper Chromatographic Method. — *T. Палади:* Хроматографическое определение урана, I. Метод бумажной хроматографии 131

A. Schneer und H. Hartmann: Volumetrische Bestimmung des Zirkoniums, II. Chromatographische Methode. — *A. Шнер* и *Х. Хартман:* Объемный метод определения циркония, II. Хроматометрический метод 139

M. T. Beck and S. Görög: Amphoteric Properties of Ethylenediamine Tetraacetic Acid and the Stability of Its Metal Complexes. — *М. Т. Бек* и *Ш. Герег:* Амфотерная природа этилендиаминтетрауксусной кислоты и ее значение в стабильности металлических комплексов последней 159

O. Libor: Untersuchungen mit ungarischem Glaukonit. — *О. Либор:* Исследования с глауконитом отечественного месторождения 173

K. Zimmer und T. Török: Über den Abfunkeffekt, I. — *К. Циммер* и *Т. Тэрэк:* Исследование эффекта обыскривания, I 183

K. Zimmer und T. Török: Über den Abfunkeffekt, II. — *К. Циммер* и *Т. Тэрэк:* Исследование эффекта обыскривания, II 199

K. Győrbíró: Zur Polarographie des Berylliums. — *К. Дьербиро:* Полярография берилия 225

PHYSIKALISCHE CHEMIE — PHYSICAL CHEMISTRY — ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

D. Cht. Guerdjikov: Relation entre l'énergie du réseau cristallin et la polarisation des ions dans les composés hétéropolaires. — *Д. Шт. Герджиков:* Зависимость энергии кристаллических решеток и поляризации иона в хетерополярных соединениях 153

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY — ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

D. Szabó: Untersuchungen über den durch Säuren katalysierten Ringschlußmechanismus des ψ-Jonons, I. Mechanismus des Ringschlusses. — *Д. Сабо:* Изучение механизма замыкания кольца псевдойонона, катализованного кислотой, I. Механизм замыкания кольца 215

Buchbesprechungen — Book Reviews — Рецензии книг 235

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

L. ERDEY, S. MÜLLER, G. SCHAY

AC

R. BOGNÁR, GY. BRUCKNER, A. BUZÁGH, T. ERDEY-GRÚZ, Z. FÖLDI, M. FREUND, Á. GERECS, GY. HARDY, Á. KISS, M. KORACH, S. LENGYEL, F. NAGY, K. POLINSZKY, J. PROSZT, E. SCHULEK, Z. SZABÓ, L. VARGHA

REDIGIT

Z. CSŰRÖS

TOMUS 22 FASCICULUS 3.

AKADÉMIAI KIADÓ BUDAPEST

1960

ACTA CHIMICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÉMIAI TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI

CSŰRÖS ZOLTÁN

TECHNIKAI SZERKESZTŐ

FINÁLY ISTVÁN

BUDAPEST XI. MAGYARI ISTVÁN U. 10.

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

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

A közlésre szánt kéziratok a technikai szerkesztő címére küldendők.

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

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

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

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

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

Acta Chimica
Budapest 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 »*Kultúra*« (Budapest VI. Népköztársaság útja 21. Bankkonto No. 43-790-057-181) oder bei seinen Auslandsvertretungen und Kommissionären.

DETERMINATION OF URANIUM BY CHROMATOGRAPHY, II.

DETERMINATION BY COLUMN CHROMATOGRAPHY

T. PALÁGYI

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

Received December 20, 1958*

The solubility of uranyl nitrate in organic solvents was first used for chromatographic separation by ARDEN, BURSTALL and LINSTEAD [1]. However, the paper strips applied by these authors were suited only for the separation and detection of amounts of uranium below 1 mg. BURSTALL and WELLS evolved a column-chromatographic technique for separating greater quantities of uranium [2], based on transferring the processed sample onto a chromatographic column of activated cellulose and eluting by ethyl ether containing 5% of nitric acid. Uranium is quantitatively dissolved by this eluting agent. Thus, uranium will be present in the eluate, whilst the major part of metal ions will be adsorbed by the cellulose column or will progress slower than uranium.

Although this method is apparently simple, it has still several drawbacks. One of these is the fact that, when uranium is accompanied by greater amounts of iron, this latter, instead of being adsorbed by the column, will also be eluted, following uranium with a certain time lag. Thus, on analyzing samples containing some tenth per cent of iron, we are faced with the danger that also iron will be present in the eluate [3]. Namely, on the one hand, the volume of solvent still satisfactory for extracting uranium but already not eluting iron cannot be predetermined, and, on the other hand, the continuous control of uranium content in the eluate leaving the column, besides being inconvenient, reduces the accuracy of the quantitative determination as well. This deficiency can partly be overcome by decreasing the content of nitric acid of the ether. According to our investigations, on applying ether of 2% nitric-acid content, the volume of solvent which, after the elution of uranium still leaves the column iron-free, appreciably increases. However, the elution process is slowed down by reducing the content of nitric acid. This makes necessary the use of essentially greater amounts of solvent. Besides, in case of higher iron contents, there is a possibility of contamination of the eluate with iron.

* Presented November 6, 1959 by G. SCHAY

A further disadvantage of using ether is presented by the fact that, in general, ether contains difficultly removable traces of peroxide and alcohol. In the presence of peroxide, vanadium salts accompanying uranium are oxidized to pervanadates and this latter form of vanadium, instead of being adsorbed by the cellulose column, will be eluted together with uranium. The presence of alcohol, in turn, is detrimental as, according to ARDEN [4], the formation of basic iron salts is promoted by alcohol. As these salts readily dissolve in ether containing nitric acid besides uranium, also iron will be present in the eluate when ether containing traces of alcohol is used as solvent. In the literature no column chromatographic method can be found which would suggest, instead of ether, some other solvent for the selective elution of uranium. In contrast to that, various solvents and solvent mixtures lend themselves to the paper chromatographic separation of uranium. Accordingly, it can be expected that among the organic solvents it is possible to find, in addition to ether, also another solvent capable of eliminating the mentioned interfering factors (*i. e.* capable of selectively eluting uranium in column chromatography and suitable for use also in the presence of greater amounts of iron and other accompanying ions without the danger of introducing iron traces into the eluate).

Preliminary experiments were carried out with solvents which proved to be favourable during the course of our investigations with paper chromatography [6]. In chromatograms prepared with the use of these solvents, marked differences appeared between the R_f values of U^{6+} and Fe^{3+} ions. These preliminary experiments proved that in column chromatography it is not always favourable to apply solvents which give good results in separations by paper chromatography. Namely, in column chromatography, the reactive groups of cellulose leading to chemisorption play a decisive role. Just in order to increase the number of these groups, it is necessary to activate the paper, prior to its use in columns, by boiling in a dilute solution of nitric acid. Obviously, the distribution quotients of the single ions are also essential in column chromatography, however, to a smaller degree than in paper chromatography.

Experimental

In the present experiments, a glass tube of 30 cm length and 2 cm diameter, narrowing at its lower end, was used for chromatography. The lower end of the tube was closed by a tap, whilst the upper end was broadened to form a funnel. The solvent passed through the column by vacuum. However, this was later replaced by pressure as the collection of eluate and the determination of its content of uranium, respectively, could thus easier be carried out than on using the suction flask required for the vacuum technique. The necessary pressure was given by a rubber ball, through a buffer flask equipped with a manometer. The inner wall of the chromatographing tube was made hydrophobic by coating with dimethyl polysiloxane. The solvent was transferred onto the column from a dropping funnel. The level of liquid was adjusted to a height of 2—3 cm over the cellulose column. This height was kept constant throughout the experiments in a practically automatic way in that only as much solution dropped from the funnel onto the column as the volume of liquid which left the end of the column. Otherwise the method suggested by BURSTALL and WELLS was used. The scheme of the apparatus is shown in Fig. 1.

The filter paper used for these experiments was cut to sheets of 10 × 10 mm, boiled for 20 minutes in a 5% solution of nitric acid, washed with water until free of acid, then with ethanol, and dried at room temperature. Prior to use, the paper was sucked with the solvent tested and the column filled with it. Of the tested paper types (Macherey 214, Whatman 1, Whatman 4, Schleicher & Schüll 2043b), Whatman paper No. 1 proved to be the most suitable. Therefore, the present experiments were carried out with a column of cellulose pulp prepared from this type of paper.

In the experiments carried out in order to find the optimum height of column, the solvent which in previous tests was found to be best (butyl acetate containing 5% of nitric acid) and a test solution containing uranium, vanadium and iron were used. That height of

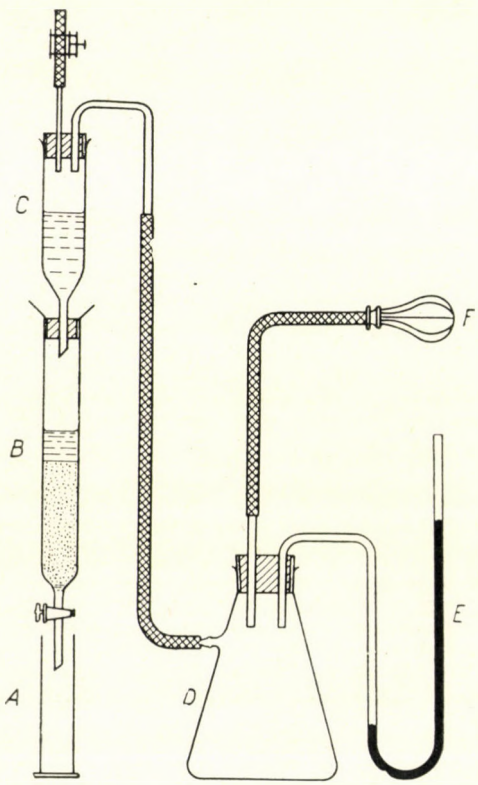


Fig. 1. A: chromatographic tube, B: dropping funnel, C: tube serving for refilling the solvent and controlling the pressure, D: buffer flask, E: manometer, F: rubber ball

column was taken as optimum, with the use of which the liquid volume V_f, leaving the column from the disappearance of a positive uranium test in the liquid at the outflow from the column until the appearance of a positive iron test, showed a maximum value. It was found that both the volume of solvent required for eluting uranium and the value of V_f increase with the rise of the height of column. In case of a column height of 10 cm, the volume of the necessary solvent was still small, while the value V_f was satisfactory. Thus, in our further experiments, a column height of 10 cm was generally used.

The following solvents were tested: methanol, ethanol, isopropanol, n-butanol, n-pentanol; diethyl ether, dibutyl ether; acetone, methyl ethyl ketone, methyl propyl ketone, methyl isobutyl ketone; ethyl formate, ethyl acetate, ethyl butyrate, butyl acetate, isobutyl acetate, amyl acetate, and tributyl acetate.

In the experiments aimed at finding the optimum type of solvent, organic solvents containing 5% by volume of concentrated nitric acid solution (64% by weight) were used. In case of solvents having only limited miscibility with nitric acid, the upper phase separating after shaking was used. The test solution poured onto the column throughout contained 2 mg of uranium, 0,2 mg of vanadium, and 2 mg of iron, all in the form of nitrates. The values of V_f obtained with the different solvents are presented in Table I.

In Table I it can be seen that the V_f values were most favourable in the case of methyl isobutyl ketone and isobutyl acetate as solvents. The capacity for preferentially eluting uranium generally improved with the increase of the number of carbon atoms, both with ketones and esters.

Table I

V_f values obtained with solvents containing 5% by volume of nitric acid

Height of column 10 cm; Whatman paper No. 1; 2 ml of a buffer solution containing 1 mg/ml of U^{6+}, 0,1 mg/ml of V^{5+}, and 1 mg/ml of Fe^{3+}

Solvent	V_f ml	Solvent	V_f ml
Methanol	0	Methyl propyl ketone	64
Ethanol	0	Methyl isobutyl ketone	170
Isopropanol	0	Ethyl formate	0
Butanol	0	Ethyl acetate	14
n-Pentanol	0	Ethyl butyrate	62
Diethyl ether	25	Butyl acetate	80
Dibutyl ether	34	Isobutyl acetate	180
Acetone	0	Amyl acetate	130
Methyl ethyl ketone	26	Tributyl phosphate	150

Table II

Effect of the content of nitric acid in the solvent on the V_f values

Column height 10 cm; Whatman paper No. 1; 2 ml of a buffer solution containing 1 mg of U^{6+} 0,1 mg of V^{5+}, and 1,0 mg of Fe^{3+} per ml

Content of nitric acid per cent by volume	Solvent	V_f ml
1	Methyl isobutyl ketone	55
2		280
3		210
5		170
10		0
1	Isobutyl acetate	40
2		270
3		205
5		180
10		0

In the experiments carried out to establish the optimum concentration of nitric acid, it was attempted to separate uranium in a solution containing 2 mg of uranium, 0,2 mg of vanadium, and 2 mg of iron, on using methyl isobutyl ketone and isobutyl acetate as solvents, with the addition of 1, 2, 3, 5 and 10% by volume of concentrated nitric acid. The results are presented in Table II.

The data of Table II show that the most favourable V_f value was obtained with 2% by volume of nitric acid as additive while higher amounts of nitric acid markedly increased the rates of progress of alien ions present beside uranium. On increasing the content of nitric acid, the volume of solvent necessary for eluting uranium showed a parallel decrease.

Determination of uranium

The determination of uranium was carried out by photometry, making use of the method suggested by TCHERNIKOV and GULDINA [5]. The liquid collected in the receiver was diluted with an equal amount of water and the organic solvent removed by distillation. Both methyl isobutyl ketone and isobutyl acetate form with water a hetero-azeotropic mixture of b. p. 88° in which the organic phase is present in a percentage by volume higher than that of water. Thus, on adding an identical volume of water, the organic solvent can readily be removed by distillation. The residual aqueous solution was evaporated in a platinum dish, 2—3 ml of concentrated sulphuric acid added and the mixture heated until vapours of sulphur trioxide appeared. On cooling, the mixture was diluted with about 20 ml of water, washed into a 50 ml measuring flask, 5 ml of a 10% solution of potassium cyanoferrate(II) containing also 1% of sulphite added, made up to 50 ml and the solution subjected to photometry. The reference solution was prepared by adding 1 ml of 2,0 *N* sulphuric acid to 5 ml of a solution containing 1% sodium sulphite and 10% potassium cyanoferrate(II) and complementing the volume of the solution to 50 ml. The measurement of the extinction values was carried out with a Pulfrich photometer, using filter S 47 and cuvettes of 2 cm. The working curve was established by measuring the extinction values of solutions of uranyl nitrate of various concentrations, prepared by diluting a stock solution made by dissolving a weighed amount of $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$.

The above-described method lends itself to the quick and satisfactorily exact determination of the content of uranium in samples of minerals and ores also in the presence of greater amounts of iron, vanadium, and other alien metal ions. The mineral or ore samples can be processed by any of the conventional methods. An aliquot of the obtained stock solution is then transferred onto a chromatographic column of cellulose and eluted by methyl isobutyl ketone or isobutyl acetate containing 2% by volume of nitric acid. For this elution 80 ml of the solvent are necessary.

Some of the results of these investigations are presented in Table III. The test solutions contained, in addition to the given amounts of uranium, 0,2 mg of vanadium, 1 mg of iron, 1 mg of copper, 1 mg of cobalt, and 1 mg of nickel.

Table III

Results of determinations of uranium by column chromatography

Height of column: 10 cm; solvent: methyl isobutyl ketone containing 2% by volume of nitric acid; volume of uranium-containing solvent in receiver: 80 ml

Serial number of experiment	Weighed content of uranium of the test solution mg	Uranium content of solution collected in receiver mg	Error of determination %
130	5	4,85	3
131	1	0,96	4
132	1	0,97	3
133	0,5	0,475	5

SUMMARY

Starting from the method suggested by BURSTALL and WELLS, a method was evolved by the author for the separation of uranium by column chromatography. The method can also be used in the case of minerals or ores which contain greater amounts of iron and vanadium. The column consists of activated cellulose. Methyl isobutyl ketone or isobutyl acetate ontaining 2% by volume of nitric acid serve as solvents.

LITERATURE

1. T. V. ARDEN, F. H. BURSTALL, R. P. LINSTEAD: J. Chem. Soc. **1949,** 311.
2. F. H. BURSTALL, R. A. WELLS: Analyst **76,** 396 (1951).
3. D. LEBEZ, M. OSTANEK: Proceedings of the International Conference in Geneva on the Peaceful Uses of Atomic Energy. (United Nations, New York) 1956. Vol. 8, p. 289.
4. T. V. ARDEN: J. Appl. Chem. (London) **4,** 539 (1954).
5. J. TCHERNIKOV, E. GULDINA: Z. anal. Chem. **96,** 257 (1934).

CHROMATOGRAPHISCHE BESTIMMUNG DES URANS, II.

Säulenchromatographisches Verfahren

T. PALÁGYI

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

Eingegangen am 20. Dezember 1958

Zusammenfassung

Auf Grund der von BURSTALL und WELLS vorgeschlagenen Methode entwickelte Verfasser ein Verfahren für die säulenchromatographische Trennung des Urans, das auch im Falle von Mineralien bzw. Erzen mit höherem Eisen- oder Vanadiumgehalt anwendbar ist. Die Trennung des Urans wird auf einer Säule von aktivierter Cellulose durchgeführt, wobei Methyl-isobutylketon oder Isobutylacetat mit einem Gehalt von 2 Vol. % Salpetersäure als Lösungsmittel benützt wird.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРАНА, II.

Метод колоночной хроматографии

Т. ПАЛАДИ

(Центральный химический исследовательский институт АН Венгрии, г. Будапешт)

Поступило 20. декабря 1958 г.

Р е з ю м е

Исходя из метода Бэрстола и Уеллса, автор разработал метод колоночной хроматографии для отделения урана, который может применяться даже и в случае минералов или руд, содержащих значительные количества железа и ванадия. Разделение проводится на колонке активированной целлюлозы, при помощи растворителя метил-изобутилкетона или изобутилацетата, содержащих 2 объемных % азотной кислоты.

Tivadar PALÁGYI; Budapest XI. Kende u. 12.

ON A KINETIC METHOD FOR DETERMINING ADSORPTION COEFFICIENTS

P. TÉTÉNYI

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

Received April 14, 1959*

The equations derived by HINSHELWOOD and SCHWAB [1, 2] are widely used for describing heterogeneous catalytical processes. The general form of these kinetical equations is

$$w = k_{(r)} \frac{b_r p_r}{1 + \sum\limits_{(j)} b_j p_j} a_{cor} \tag{1}$$

where w is the rate of reaction with respect to a given amount of catalyst, k the rate constant of the reaction, p_r and p_j are the partial pressures of substances present in the system ($r = 1, 2, 3$ refers to the initial substances, while $j = 1, 2 \ldots r \ldots$ refers to all substances present in the system), b_r and b_j their Langmuir-adsorption coefficients, *i. e.* the adsorption equilibrium constants.

It is known that equation (1) can be derived by substituting the terms of surface concentrations, obtained from the Langmuir isotherm, for the concentration values occurring in the equations of homogeneous reactions.

The values of the adsorption coefficients b in equ. (1) can be established by the so-called kinetic method. The essence of this method consists in getting information on the adsorption from the reaction rate itself, so that the adsorption coefficients are determined by solving a system of equations of the type of equ. (1). This method offers the undiscutable advantage of furnishing information as regards the nature of adsorption taking place on the catalytic centres, in contrast to direct adsorption measurements where the results are characteristic of the complete surface of the adsorbent.

However, the applicability of the kinetic method is markedly impaired by the fact that the assumption underlying the derivation of equations of the type of equ. (1), is the establishment of the adsorption equilibrium of the reacting species, *i. e.* of the rate of the process being determined by that of the chemical reaction occurring on the surface rather than by the rate of adsorption of the initial substances or that of desorption of the reaction

* Presented November 6, 1959 by G. SCHAY

products. This kinetic picture is by no means supported in most of the cases and generally such support is hard to be produced.

Kinetic equations of heterogeneous catalytic reactions were derived by PSHEZHETSKY [7] and by BALANDIN and KIPERMAN [8] in a way different from that used by HINSHELWOOD and SCHWAB. Equations for the dehydrogenation of alcohols were established by them, based on the Bodenstein principle. At the derivation no presumptions were made as regards the selection of any particular partial process as being the rate determining step. The mentioned authors arrived at the equation:

$$w = k \frac{\frac{k_1}{k_1'} p_1}{\left(1 + \frac{k_1}{k_1'}\right) + \left(1 + \frac{k}{k_2'} + \frac{k}{k_3'}\right) \frac{k_1}{k_1'} p_1 + \left(1 + \frac{k}{k_1'}\right) \frac{k}{k_2'} p_2 + \left(1 + \frac{k}{k_1'}\right) \frac{k_3}{k_3'} p_3 + \left(1 + \frac{k}{k_1'}\right) \frac{k_4}{k_4'} p_4} \tag{2}$$

where k is the rate constant of the reaction, k_1, k_2, k_3 and k_4 are the adsorption rate constants of alcohol, aldehyde (or ketone), hydrogen and eventual other additives present, k_1', k_2', k_3' and k_4' the corresponding desorption rate constants.

With

$$\frac{k_1}{k_1'} = b_1; \quad \frac{k_2}{k_2'} = b_2; \quad \frac{k_3}{k_3'} = b_3 \quad \text{and} \quad \frac{k_4}{k_4'} = b_4$$

$$w = k \frac{b_1 p_1}{\left(1 + \frac{k}{k_1'}\right) + \left(1 + \frac{k}{k_2'} + \frac{k}{k_3'}\right) b_1 p_1 + \left(1 \frac{k}{k_1'}\right) b_2 p_2 + \left(1 + \frac{k}{k_1'}\right) b_3 p_3 + \left(1 + \frac{k}{k_1'}\right) b_4 p_4} \tag{3}$$

Equation (3) contains more constants than the rate equation of alcohol dehydrogenation according to (1):

$$w = k \frac{b_1 p_1}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2 + b_3 p_3 + b_4 p_4} \tag{4}$$

In the mentioned paper, BALANDIN and KIPERMAN derived equ. (3) for the dehydrogenation of alcohols.

It can, however, be written generally for any other unimolecular reaction as well, without limiting the number of additives not participating in the reaction and that of products:

$$w = k \frac{b_1 p_1}{\left(1 + \frac{k}{k_1'}\right)\left(1 + \sum_2^i b_i p_i\right) + \left(1 + n_i \sum_2^i \frac{k}{k_1'}\right) b_1 p_1} \tag{3a}$$

where the index 1 denotes quantities referring to the initial substance, and i those referring to any other substance present in the system.

The question arises whether it is possible to determine the adsorption coefficients on making use of equ. (3) and (3a), respectively. The coefficients derived from these equations are undoubtedly characteristic of the adsorption, no matter which of the partial processes actually is the rate determining one. Namely, on deriving equ. (3), no presumption was made in this respect.

On the basis of equ. (4), a kinetic method was evolved by FROST [6] for the determination of adsorption coefficients. They can, however, be established in an analogous way by equ. (3a), too. For this purpose, first the integration of equ. (3a) is necessary.

For processes taking place in a stationary flow system:

$$w = \frac{dx}{dz} \tag{5}$$

where x is the amount of substance which reacted in unit time up to the point z of the catalyst column, z being the local coordinate measured in the catalyst bed in the direction of flow.

The partial pressure values in equ. (3a) may be expressed by

$$pi = N_i P$$

where N_i is the mole fraction of the $i$eth component. Let us denote the feed rate of a given substance by v_i and its stoichiometric coefficient by n_i. Then its partial pressure at a given point of the catalyst bed can be expressed as follows:

$$p_i = \frac{v_i + n_i x}{\sum_1^i (v_i + n_i x)} P \tag{6}$$

On substituting expressions [5] and [6] into equ. (3a) and carrying out the integration for the boundary condition $x = 0$, if $z = 0$, we obtain

$$v_1 \ln \frac{v_1}{v_1 - x} = \alpha + \beta x \tag{7}$$

Equ. (7) is similar to that derived by FROST on the basis of equ. (4), except that the meaning of the coefficients α and β is different. This also points to the fact that it is not possible to decide by a kinetic method which particular step of the catalytic process will determine the rate of reaction. On presuming that the surface reaction is the determining one, a rate equation of the same type is obtained as in the case when the rates of each partial process are commensurable or when the desorption and adsorption, respectively, are rate determining.

When $P = 1$ atm. and the length of the catalyst column is l, the expressions of the coefficients α and β in equ. (7) will be as follows

$$\alpha = \frac{k b_1 l}{\left(1 + \frac{k}{k_1'}\right)\left[\left(\sum_1^i n_i + \sum_2^i n_i b_i\right) + \frac{1}{v_1}\left(\sum_1^i v_i + \sum_2^i v_i b_i\right)\right]} \tag{8a}$$

$$\beta = \frac{\left[\left(1 + \frac{k}{k_1'}\right)\left(\sum_1^i n_i + \sum_2^i n_i b_i\right) - \left(1 + \frac{k}{k_2'} + \frac{k}{k_3'}\right) b_1\right]}{\left(1 + \frac{k}{k_1'}\right)\left[\left(\sum_1^i n_i + \sum_2^i n_i b_i\right) + \frac{1}{v_1}\left(\sum_1^i v_i + \sum_2^i v_i b_i\right)\right]} \tag{8b}$$

Equ. (7) and (8) refer to the general case when no limitations are set to the number of the products of the unimolecular heterogeneous catalytical process and to that of additives introduced in addition to the primary substance. For given cases, the coefficients α and β can be expressed from equ. (8a) and (8b). *E. g.* for the dehydrogenation of pure ethanol:

$$\alpha_1 = \frac{k b_1 l}{\left(1 + \frac{k}{k_1'}\right)(2 + b_2 + b_3)} \tag{9}$$

and, in turn, for the dehydrogenation of a binary mixture of ethanol and some additive:

$$\alpha_1 = \frac{k b_1 l}{\left(1 + \frac{k}{k_1'}\right)\left[2 + b_2 + b_3 + \frac{v_i}{v_1}(1 + b_i)\right]} \tag{10}$$

On combining equ. (9) and (10), by expressing the reciprocal values of α_i and α_1, we obtain:

$$\frac{1}{\alpha_1} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{v_i}{v_1} \frac{\left(1 + \frac{k}{k_1'}\right)(1 + b_i)}{k l b_1} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{v_1}{v_l} \gamma_i \tag{11}$$

It can be seen that the values $\frac{1}{\alpha_1}$, plotted against values $\frac{v_i}{v_1}$, show a linear course (Fig. 1).

The adsorption coefficients may be determined, in analogy to Frost's method, as follows:

The values of α_1 were established by the dehydrogenation of binary mixtures of various dilution. From these data, the value of

$$\gamma_i = \frac{\left(1 + \frac{k}{k_1'}\right)(1 + b_i)}{k l b_1}$$

was determined. Subsequently, on dehydrogenating mixtures of ethanol and an inert gas, the value of

$$\gamma_i = \frac{1 + \frac{k}{k'_1}}{klb_1}$$

was established (in the case of an inert gas, $b_4 = 0$). It can be seen that the required value b_i can be simply calculated from the values γ_i and γ_4:

$$b_i = \gamma_i/\gamma_4 - 1$$

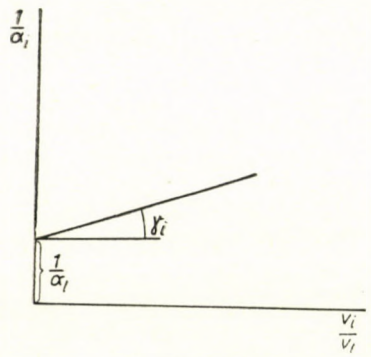


Fig. 1

Thus, the equilibrium constants of the adsorption taking place on the catalytic centres can be determined in analogy to the kinetic method of FROST, even in the case when one does not presume the surface reaction to be the partial process which determines the rate of the whole catalytic process.

It must be noted that the obtained result is valid, in addition to the dehydrogenation of alcohols, also for other unimolecular processes.

The applicability of the suggested method is supported by the communications of FROST and ANTIPINA [6], who examined the kinetics of the dehydratation of ethanol on an alumina catalyst in the presence of ethylene and water. The data obtained by these authors are summarized in Table I.

Table I

t,°C	γ_{Ar}	γ_{H_2O}	$\gamma_{C_2H_4}$	b_{H_2O}, atm^{-1}	$b_{C_2H_4}$, atm^{-1}
380	0,400	7,35	6,80	17,2	16,0
415	0,366	5,23	5,67	14,5	12,2
450	0,195	2,45	2,57	12,2	11,0

On the basis of the afore-mentioned, the values b in Table I are real adsorption coefficients, suitable for the calculation of various thermodynamical characteristics, as heat of adsorption, free enthalpy and entropy. These data are summarized in Tables II and III.

Table II

t, °C	b_{H_2O}, atm^{-1}	ΔG_{H_2O}, cal/mole	ΔS_{H_2O}, e. e.	ΔH_{H_2O}, cal/mole
380	17,2	—3685,4	—5,65	
415	14,5	—3662,0	—5,34	—4810
450	12,2	—3600,0	—5,01	

Table III

t, °C	$b_{C_2H_4}$, atm^{-1}	$\Delta G_{C_2H_4}$, cal/mole	$\Delta S_{C_2H_4}$, e. e.	$\Delta H_{C_2H_4}$, cal/mole
380	16,0	—3586	—5,50	
415	12,2	—3521	—5,12	—4760
450	11,0	—3447	—4,77	

It would yet be unjustified to draw any conclusions from the absolute values of the data listed in Tables II and III. It can be stated, however, that the values are real, as indicated mainly by the fact that heat of adsorption and the entropy of adsorption, together with the free enthalpy of adsorption show negative values, in accordance with the notion that adsorption represents an exothermic process connected with the decrease of entropy and free enthalpy.

In this way, the evolved method is supported both from a theoretical aspect and by experimental data.

SUMMARY

With the integration of the equation of BALANDIN and KIPERMAN, the author succeeded in proving that the kinetic method of determination of adsorption coefficients can well be applied even in the case when the reaction does not take place according to the HINSHELWOOD and SCHWAB kinetics.

LITERATURE

1. G. N. HINSHELWOOD: The Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems (Oxford) 1929.
2. G. N. SCHWAB: Katalyse v. Standpunkt d. chem. Kinetik.
3. A. BALANDIN, A. BORK: Z. phys. Chem. (B) **33,** 54, 73, 435 (1936).
4. G. M. SCHWAB: Zh. Fiz. Khim. (B) **32,** 169 (1936).
5. A. BALANDIN: Zh. Obsh. Khim. **12,** 160(1942).
6. T. ANTIPINA, N. FROST: Vestn. Mosk. Gosp. Univ. № 3, 81 (1950). № 8, 69 (1951); № 79 (1951).
7. PSHEZHETSKY: Zh. Fiz. Khim., **28,** 1459 (1954).
8. A. BALANDIN, S. KIPERMAN: Zh. Fiz. Khim. **31,** 140 (1957).

ÜBER DIE KINETISCHE BESTIMMUNGSMETHODE DER ADSORPTIONS-KOEFFIZIENTEN

P. TÉTÉNYI

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

Eingegangen am 14. April 1959

Zusammenfassung

Es gelang dem Verfasser durch Integrieren der von BALANDIN und KIPERMAN abgeleiteten Gleichung festzustellen, daß die kinetische Bestimmungsmethode der Adsorptionskoeffizienten auch in dem Fall erfolgreich anwendbar ist, wenn die Reaktion nicht gemäß der von HINSHELWOOD und SCHWAB angenommenen Kinetik verläuft.

О КИНЕТИЧЕСКОМ МЕТОДЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АДСОРБЦИОННЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ

П. ТЕТЕНИ

(Центральный химический исследовательский институт Академии Наук Венгрии, г. Будапешт)

Поступило 14. апреля 1959 г.

Резюме

Интегрированием уравнения Баландина и Кипермана было доказано, что кинетический метод определения адсорбционных коэффициентов с успехом может применяться даже и тогда, если реакция не проходит согласно кинетике Хиншельвуда—Шваба.

Pál TÉTÉNYI; Budapest XIV. Hungária körút 114.

ÜBER DEN ABFUNKEFFEKT, III.*

K. ZIMMER und T. TÖRÖK

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest, und Materialprüfungsabteilung der Csepel Eisen- und Metallwerke, Budapest)

Eingegangen am 14. April 1959**

5. Einfluß der Größe der Elektrodenoberfläche auf die Form der Abfunkkurven

Will man die zeitlich nacheinander beobachteten Abfunkspektren den entsprechend folgenden Zuständen der Elektrodenoberfläche zuordnen, so muß man dafür sorgen, daß sich möglichst alle Stellen der Elektrodenoberfläche in einem annähernd gleichen Zustand befinden, d. h. gleichmäßig abgefunkt seien. KAISER [1, 2] stellte auf Grund seiner ausführlichen Untersuchungen fest, daß zylindrische Elektroden mit flacher Oberfläche und mit schwach abgerundeten Rändern diesen Bedingungen in den meisten Fällen am besten entsprechen. Die ganze Elektrodenoberfläche wird dann gleichmäßig abgefunkt sein, wenn der Elektrodenabstand nicht zu groß (etwa 2 mm bei einem Elektrodendurchmesser von 3 mm) ist. Diese Elektrode verfügt über die vorteilhafte Eigenschaft, daß sie beim Materialabbau, der während des Abfunkens stattfindet, erneut wird, d. h. stabil bleibt (die sogenannte Normalform aufweist). Bei größeren Elektrodenabständen sollen die Stirnflächen schwach gewölbt sein. Die natürliche Elektrodenform entspricht der Potentialfläche im elektrischen Feld, dem sogenannten Rogowski-Profil [3, 4, 5].

Die Zustände der gleichmäßig abgefunkten Elektrodenoberfläche folgen in der Zeit um so rascher aufeinander, je kleiner jene Oberflächen sind, die durch den Funken abgearbeitet werden. Will man die Abfunkkurven von Elektroden verschiedener Durchmesser miteinander vergleichen, so ist es zweckgemäß, nicht die Abfunkzeit selbst, sondern die Abfunkzeit pro Flächeneinheit (Sek/mm^2) als unabhängige Variable zu wählen. Für diesen Zweck wurde von KAISER [1] der Ausdruck der spezifischen Abfunkzeit bzw. bei der praktischen Spektralanalyse jener der spezifischen Vorfunkzeit eingeführt. Bei Elektroden mit kleiner Oberfläche entspricht eine verhältnismäßig kurze Belichtungszeit der Abfunkaufnahme schon einer bedeutenden spezifischen Abfunkzeit. Da jedoch bei jeder Aufnahme der Durchschnittswert eines größeren — also zeitlich längeren — Abschnittes der Abfunkkurve angewandt wird, so können gegebenenfalls jene raschen Zustandsänderungen unberücksichtigt bleiben, die man im Falle von Elektroden mit größerer Oberfläche unbedingt beobachten kann. »Für den zeitlichen Ablauf ist die Anzahl der Funkeneinschläge, die eine Stelle der Elektrodenoberfläche getroffen haben, maßgebend« [6]. Durch die Wahl eines geeigneten Zeitmaßstabes ist es möglich, die ursprünglich verschiedenen Abfunkkurven in eine ähnliche Form umzuwandeln.

Die Wirkung der Größe der Elektrodenoberfläche auf die Abfunkkurven wurde mittels Elektroden zylindrischer Form von 1 bzw. 3 mm Durchmesser untersucht. Diese Elektrodenpaare wurden sowohl bei Nieder- wie auch bei Hochspannungsfunkenanregung im Falle von Legierungen mit niedrigen (0,001%) bzw. verhältnismäßig hohen (0,36%) Magnesiumgehalten miteinander verglichen. (Bezüglich der Versuchsbedingungen wird auf die erste Mitteilung dieser Reihe [7] hingewiesen.)

* Mitteilung II: Acta Chim. Hung. **22,** 199 (1960).
** Vorgelegt von E. SCHULEK am 6. November 1959.

Werden solche Stäbchen mit Stufe angewandt, bei denen der Radius der Abfunkfläche nur 0,5 mm beträgt, also Elektroden vom Typ N6F1, stellt Abb. 1 den Verlauf der Abfunkkurven, während Abb. 2 die zeitlichen Änderungen der absoluten Schwärzungswerte bei Hochspannungsfunkenanregung im Falle unterschiedlicher Magnesiumkonzentrationen dar. In ihrem Verlauf

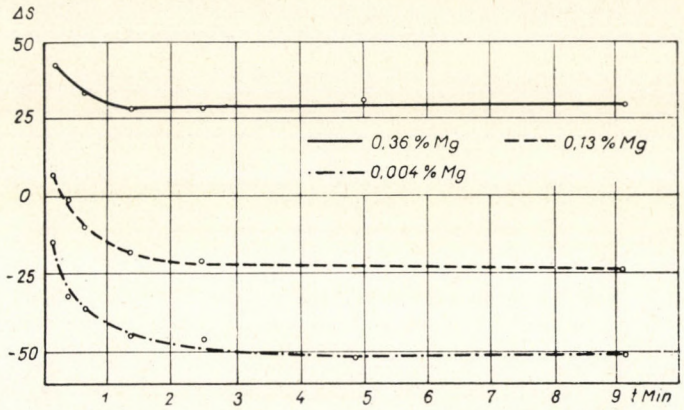


Abb. 1. Die Kurven $\Delta S_{Mg/Al} = f(t)$ bei Hochspannungsfunkenanregung Durchmesser der Abfunkfläche: 1 mm

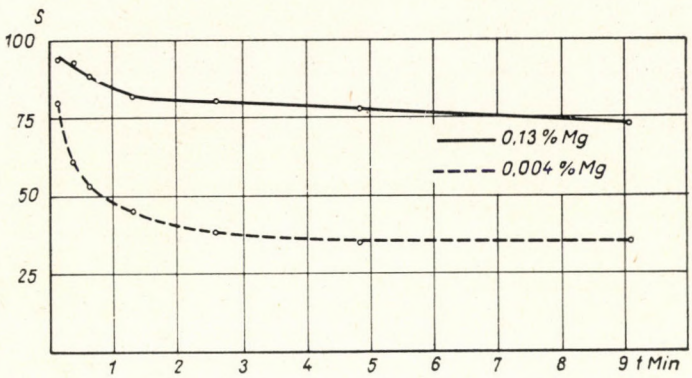


Abb. 2. Die Kurven $S_{Mg} = f(t)$ bei Hochspannungsfunkenanregung Durchmesser der Abfunkfläche: 1 mm

unterscheiden sich die Kurven kaum voneinander. Es zeigt sich lediglich bei niedrigen Konzentrationen in der Anfangsperiode eine kleinere Verminderung der Schwärzungswerte und der Schwärzungsdifferenzen, als beim Abfunken von größeren Abfunkflächen [7]. Aus Abb. 1 und 2 ist ebenfalls ersichtlich, daß die Anfangsperiode bei höheren Magnesiumkonzentrationen kürzer ist als bei niedrigeren.

Bei Niederspannungsfunken wird die charakteristische zeitliche Schwärzungsveränderung der Magnesiumlinie und ihre Konzentrationsabhängigkeit beim Abfunken kleinerer Elektrodenoberflächen noch viel auffallender (Abb. 3). Es zeigt sich jedoch auch hier kein prinzipieller Unterschied. Vermindert man

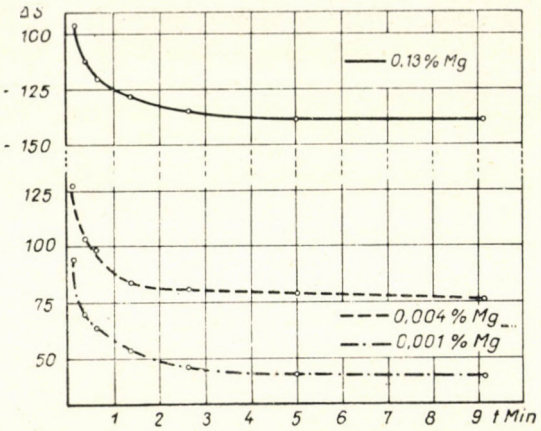


Abb. 3. Die Kurven $S_{Mg} = f(t)$ bei Niederspannungsfunkenanregung
Kondensatorkapazität: 2,5 μF; Durchmesser der Abfunkfläche: 1 mm

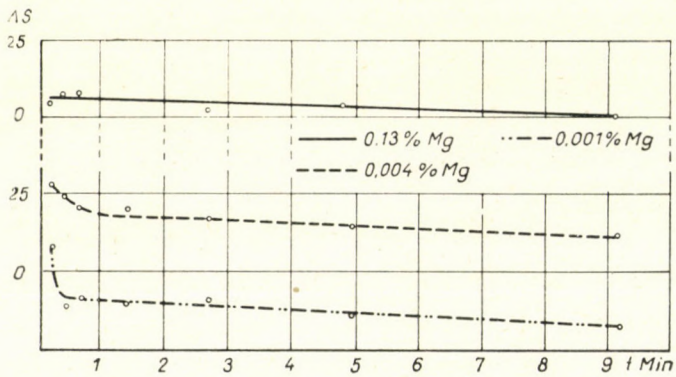


Abb. 4. Die Kurven $\Delta S_{Mg/Al} = f(t)$ bei Niederspannungsfunkenanregung
Kondensatorkapazität: 0,5 μF
Durchmesser der Abfunkfläche: 1 mm

die Kondensatorkapazität auf 0,5 μF (Abb. 4), so unterscheiden sich die erhaltenen Abfunkkurven von denen, welche mittels Abfunkflächen von 3 mm Durchmesser ermittelt wurden (vgl. Abb. 4 in der vorigen Mitteilung [8]).

Die zeitliche Änderung der mit Elektrodenpaaren von 0,36% Magnesiumgehalt bei Hochspannungsfunkenanregung und mit Abfunkflächen von

1 bzw. 3 mm Durchmesser erhaltenen Schwärzungsdifferenzen ist auf Abb. 5 dargestellt. Die Abnahme der Elektrodenoberfläche hat zur Folge, daß

1. das Maß der Schwärzungsabnahme in der Anfangsperiode der Abfunkkurve herabgesetzt und
2. die Zeitdauer der Anfangsperiode verkürzt wird, sowie daß
3. die Werte der Schwärzungsunterschiede und ähnlicherweise auch die der absoluten Schwärzungen bei den dünneren Elektroden immer niedriger

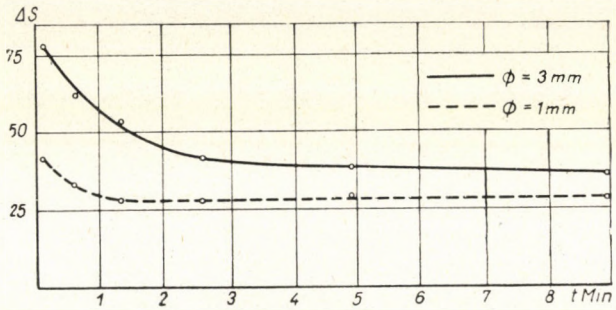


Abb. 5. Abfunkkurven des Magnesiums bei verschiedenen Elektrodenstärken

sind als die bei stärkeren Elektroden in den gleichen Zeitpunkten gemessenen Schwärzungen.

6. Untersuchung der abgefunkten Elektrodenoberfläche

A) *Mikrophotographien*

Die auf verschiedene Weise und in verschiedenen Gasatmosphären abgefunkten Elektrodenoberflächen wurden auch mikroskopisch untersucht. Die Mikrophotographien der Elektrodenoberflächen (Abb. 6—9) wurden nach zehn Minuten Abfunkens bei einer 150fachen Vergrößerung aufgenommen.* Abb. 6 und 7 stellen dieselbe Stelle der Abfunkfläche dar. Abb. 6 wurde von der Oberfläche, während Abb. 7 vom Boden der Funkenkrater aufgenommen. Wie aus Abb. 6 und 7 hervorgeht, bilden sich bei Niederspannungsfunkenanregung Funkenkrater von beträchtlichem Maß (ungefähr 0,2 mm breit und ebenso tief).

Abb. 8 und 9 zeigen die Funkenfläche bei Hochspannungsfunkenanregung von Elektroden gleicher Zusammensetzung. Bei Entladungen in Luft (Abb. 8) sind die einzelnen Krater nicht wahrnehmbar, die ganze Oberfläche

* Wir sprechen unseren Dank Ing. Chem. Z. HEGEDÜS, dem Leiter des Metallographischen Laboratoriums der Csepel Eisen- und Metallwerke für die Aufnahmen der abgefunkten Elektroden aus.

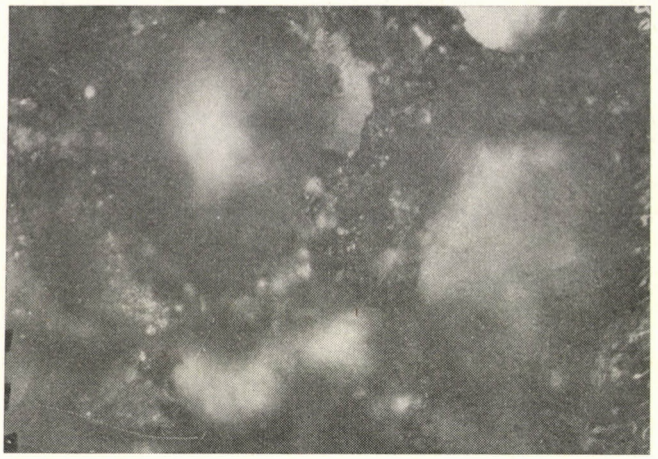


Abb. 6. Mikrophotographie der Oberfläche der bei Niederspannungsfunkenanregung gebildeten Funkenkrater, in 150facher Vergrößerung

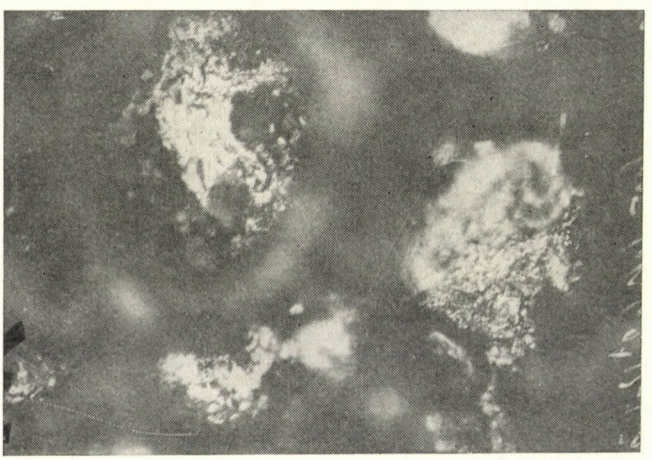


Abb. 7. Mikrophotographie des Bodens der bei Niederspannungsfunkenanregung gebildeten Funkenkrater, in 150facher Vergrößerung

erscheint durchwegs oxydiert. Auf der in einer Argongasatmosphäre abgefunkten Elektrodenoberfläche (Abb. 9) sind dagegen die einzelnen Krater leicht zu beobachten, obwohl die Funken hier geringere Einschlagsstellen zurückließen, als im Falle einer Niederspannungsfunkenanregung. Der Durchmesser dieser Krater schwankt zwischen 0,01 und 0,05 mm.

Während die unter verschiedenen Anregungsbedingungen gebildeten Elektrodenoberflächen qualitativ beträchtliche Differenzen aufweisen, zeigen sich zwischen den mit denselben Elektroden erhaltenen Abfunkkurven im allgemeinen keine wesentlichen Unterschiede [7]. Es soll aber bemerkt wer-

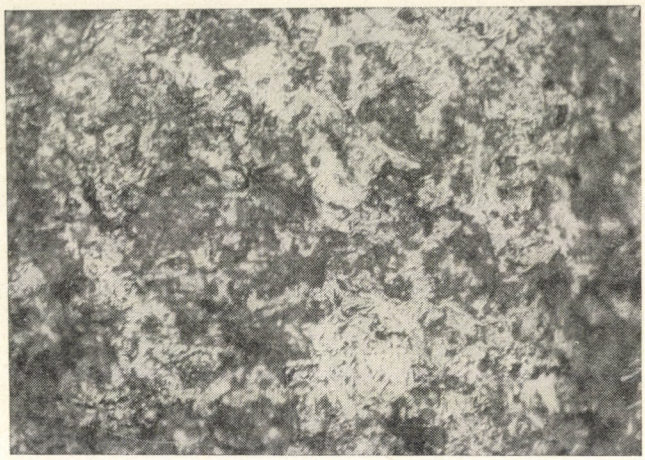


Abb. 8. Mikrophotographie einer bei Hochspannungsfunkenanregung in Luft abgefunkten Elektrodenoberfläche, in 150facher Vergrößerung

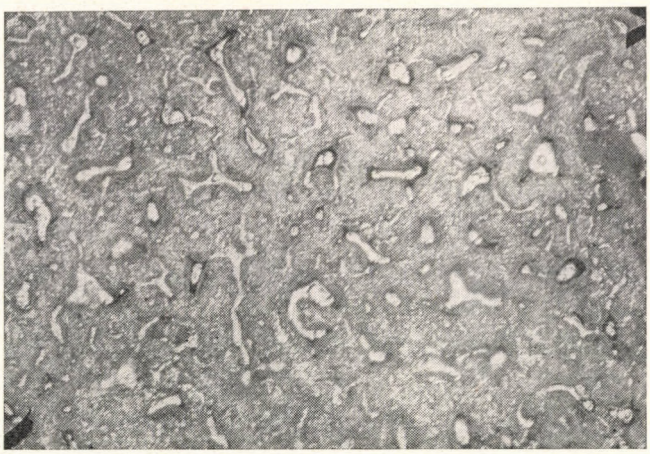


Abb. 9. Mikrophotographie einer bei Hochspannungsfunkenanregung in einer Argongasatmosphäre abgefunkten Elektrodenoberfläche, in 150facher Vergrößerung

den, daß die abgebildeten Krater nicht die zu den einzelnen Funkenübergängen gehörenden gesonderten Krater darstellen, da während der zehn Minuten des Funkens eine große Anzahl von Rückzündungen stattfand (vgl. [9, 10]).

B) *Chemische Analysen*

Die in der Zusammensetzung der Elektroden auf Einwirkung des Funkens stattfindenden Veränderungen können außer der Ermittlung der Abfunkkurven auch mittels chemischer Analyse studiert werden. Letztere wird im

allgemeinen mit Hilfe einer physikalischen und chemischen Untersuchung des Beschlages der beim Abfunken verdampften Metalldämpfe durchgeführt [11]. Aus solchen Versuchen kann man auf den Materialabbau gewisse Folgerungen ziehen [12, 13, 14]. Bei den vorliegenden Versuchen wurde nicht die Zusammensetzung des Beschlages, sondern die der durch das Abfunken veränderten Oberfläche untersucht.

Um die eventuelle Veränderung der Zusammensetzung der Elektrodenoberfläche während des Abfunkens — im Vergleich mit dem Inneren der Probe — festzustellen, wurde eine normale Aluminiumelektrode mit einem Durchmesser von 3 mm und mit einem Magnesiumgehalt von 0,004 bzw. 0,21% gegen eine gleiche Elektrode 10 Minuten hindurch bei Hochspannungsfunkenanregung ohne Einschaltung von Selbstinduktion abgefunkt.

Das Abfunken wurde in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt, um eine Oxidbildung zu vermeiden. Die Anwendung eines spektralreinen Argongases [12] bot zwei Vorteile. Findet nämlich eine Konzentrationsverschiebung statt, so erhält man neue Beweise dafür, daß der Abfunkeffekt auch ohne Sauerstoff auftreten kann, d. h. daß er eigentlich durch die Änderung der Zusammensetzung der Elektrodenoberfläche hervorgerufen wird [10, 12, 15, 16]. In Luft bilden sich nämlich Oxide, und die abweichenden Sauerstoffaffinitäten des Aluminiums und Magnesiums können leicht dazu führen, daß die Zusammensetzung der Oxidphase von jener der ursprünglichen Metallphase abweicht. Auf diese Weise würden die Versuchsergebnisse statt der Konzentrationsverschiebung der Metalloberfläche nur die Abweichung der Zusammensetzung der oberflächlichen Oxidschicht von der des Metalles beweisen, wie dies schon z. B. durch FILIMONOW [17] nachgewiesen wurde. Vom praktischen Gesichtspunkt aus kann man durch Anwendung einer Argonatmosphäre den umständlichen Aufschluß der sich auf der abgefunkten Oberfläche an Luft bildenden Oxide vermeiden, was auf Kosten der Genauigkeit ginge, obwohl in diesem Fall — der Natur des Vorganges entsprechend — ohnehin kaum stärkere Effekte zu erwarten sind.

Die Elektrodenoberfläche wurde bis zu 0,2 mm Tiefe abgedreht, und die Späne wurden in 0,4 ml konzentrierter Salzsäure gelöst, wobei sich ungefähr 1%ige Aluminiumlösungen ergaben. Auf ähnliche Weise wurden Proben der nächstfolgenden drei 0,2 mm dicken Elektrodenschichten, wie auch solche aus dem Inneren der Elektrode entnommen. Die abgedrehten Späne lösten sich sogleich restlos in kalter Salzsäure, was auch ein Beweis für die sauerstofffreie Qualität des Argons ist. Das bei höheren Temperaturen in der oberflächlichen Schicht der Elektrode gebildete Aluminiumoxid ist nämlich in kalter Salzsäure unlöslich. Der unveränderte Versuch wurde dreimal nacheinander wiederholt, wobei die entsprechenden Schichten beider Elektroden angewandt wurden. Nach Auflösen wurden aus jeder Lösung je zwei Spektralaufnahmen bereitet. Auf diese Weise erscheinen die einzelnen Meßpunkte auf 16 Aufnahmen.

Die Lösungen wurden auf ein Kohlenelektrodenpaar, dessen Oberfläche vor Anwendung aufgerauht, d. h. durch genügend langes Vorfunken aufgelockert wurde, getropft und mittels Niederspannungsfunkenanregung analysiert. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle I, die Meßergebnisse hingegen auf Abb. 10 angeführt. Auf der Abszissenachse der Abbildung sind die an der Elektrodenachse gemessenen Distanzen in mm dargestellt, die abgefunkte Oberfläche liegt im Origo. Die Ordinate bezeichnet die Schwärzungsdifferenzen der Linienpaare Mg 2852, 1/Al 3050,1 in den verschiedenen Schichten.

Die gemessenen Schwärzungswerte liegen nicht auf einer der horizontalen Achse parallelen Geraden, weil die Zusamensetzung der ersten Schicht von der Konzentration der inneren Teile der Elektrode abweicht. *Die Konzentrationsabnahme auf der Elektrodenoberfläche wurde also unmittelbar, analytisch bewiesen.* Die durch die Veränderung der Magnesiumkonzentration an der Oberfläche hervorgerufene Schwärzungsabnahme — im Vergleich zu jener im Inne-

Tabelle I

Lösungsspektralanalytische Versuchsbedingungen

Anregungseinrichtung	Niederspannungsfunkenerzeuger [18]	
Spitzspannung	500 V	
Kondensatorkapazität	2,5 μF	
Selbstinduktion	1,0 mH	
Hauptentladungszahl	100/Sek. (1 + 1)	
Elektroden	Spektralkohle*	
Elektrodenform	N6F3,5	
Elektrodenabstand	2 mm	
Dauer des Aufrauhens (s. S. 261)	1 Min.	
Auftrag der Lösung	je 1 Tropfen auf beide Elektroden	Nach Belichtung ohne Weiterschieben der Kassette wiederholt
Vorfunkzeit	5 Sek.	
Belichtungszeit	40 Sek.	
Analysenlinien	Mg 2852,1/Al 3050,1	

Die optischen und photographischen, sowie die weiteren Auswertungsbedingungen sind in Tabelle I der Mitteilung I [7] zusammengestellt.

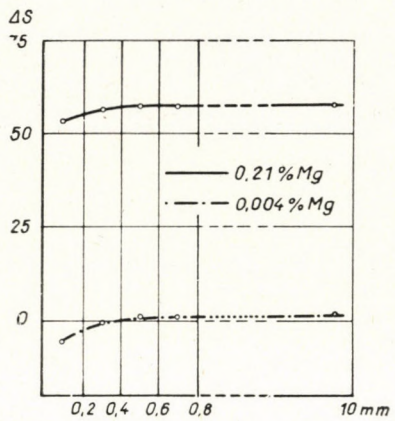


Abb. 10. Änderung der Werte von $\Delta S_{Mg/Al}$ längs der Elektrodenachse

ren der Elektrode — übertrifft unzweifelhaft den Wert der üblichen Streuung, obwohl keine zu große Änderungen vorkommen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß eine bedeutende Konzentrationsänderung [10, 16] eigentlich nur in der unmittelbaren Nähe der Oberfläche gut meßbare Werte zeigen könnte,

* Hergestellt im Zentralforschungsinstitut für Physik der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest.

die aus dieser dünnen Schicht hervorgerufene geringere Schwärzung wird durch den dem Elektrodeninneren näher liegenden Anteil der 0,2 mm dicken Schicht, wo der Magnesiumgehalt annähernd der Durchschnittkonzentration entspricht, wesentlich erhöht, die gemessenen Schwärzungswerte bleiben jedoch nachweisbar niedriger als die ursprüngliche Konzentration.

Auf Grund von Abb. 10 kann man weiter feststellen, daß bei der Legierung mit 0,004% Magnesiumgehalt die Abnahme der Magnesiumkonzentration im Vergleich zum Inneren der Elektrode in der oberflächlichen Elektrodenschicht offenbar größer ist als bei den Elektroden mit 0,21% Magnesiumgehalt. Auf solche Weise ist es möglich, *einen Vergleich zwischen der Konzentrationsabhängigkeit des Verlaufes der Abfunkkurven* [7] *und der Konzentrationsabhängigkeit der an der Elektrodenoberfläche auftretenden Konzentrationsänderungen anzustellen.*

Die Deutung der mitgeteilten Untersuchungsergebnisse folgt in unseren weiteren Mitteilungen [10, 15, 16].

ZUSAMMENFASSUNG

Die Abfunkvorgänge werden durch Verminderung der Elektrodenoberfläche beschleunigt. Dadurch wird die Anfangsperiode der Abfunkkurve verkürzt. Die während dieser Periode wahrnehmbaren Schwärzungsdifferenzen sowie die absoluten Werte der zu den gleichen Zeitpunkten gehörenden Linienintensitäten werden ebenfalls niedriger.

Die bei Nieder- bzw. Hochspannungsfunken in Luft bzw. in einer Argonatmosphäre gebildeten Krater wurden mittels Mikrophotographien untersucht.

Durch chemische Analyse wurde auf der abgefunkten Elektrodenoberfläche eine Abnahme der Magnesiumkonzentration, u. zw. in einem, mit dem Herabsetzen des Magnesiumgehaltes zunehmendem Maße nachgewiesen. Die Konzentrationsänderungen der Oberflächenschicht und der Abfunkeffekt veränderten sich mit dem Magnesiumgehalt der Elektrode in gleicher Richtung.

LITERATUR

1. H. Kaiser: Metallwirtsch. **16,** 1095 (1937).
2. H. Kaiser: Z. Naturforsch. **4a,** 565 (1949).
3. W. Rogowski: Arch. Elektrotechn. **12,** 1 (1929).
4. H. Kaiser: Spectrochim. Acta **2,** 98 (1941).
5. H. Kaiser, M. Sohm: Spectrochim. Acta **2,** 258 (1942).
6. H. Kaiser, F. Rosendahl: Coll. Spectr. Intern. V., Gmunden, 1954; Mikrochim. Acta **1955,** 265.
7. K. Zimmer, T. Török: Über den Abfunkeffekt, I. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **12,** 285 (1959); Acta Chim. Hung. **22,** 183 (1960).
8. K. Zimmer, T. Török: Über den Abfunkeffekt, II. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **12,** 299 (1959); Acta Chim. Hung. **22,** 199 (1960).
9. K. Zimmer, T. Török: Über den Abfunkeffekt, V. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **12,** 423 (1959); Acta Chim. Hung. **22,** 373 (1960).
10. K. Zimmer, T. Török: Über den Abfunkeffekt, IX. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **13,** 383 (1960); Acta Chim. Hung. (in Vorbereitung).
11. F. Rosendahl: Coll. Spectr. Intern. VI., Amsterdam, 1956; Spectrochim. Acta **11,** 236 (1957).
12. K. Zimmer, T. Török: Über den Abfunkeffekt, IV. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **12,** 415 (1959); Acta Chim. Hung. **22,** 265 (1960).
13. A. Schöntag: Coll. Spectr. Intern. V., Gmunden, 1954; Mikrochim. Acta **1955,** 376.
14. K. Bunge: Spectrochim. Acta **10,** 133 (1957).

15. K. ZIMMER, T. TÖRÖK: Über den Abfunkeffekt, VIII. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **13**, 371 (1960); Acta Chim. Hung. (in Vorbereitung).
16. K. ZIMMER, T. TÖRÖK: Über den Abfunkeffekt, X. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. (in Vorbereitung); Acta Chim. Hung. (in Vorbereitung).
17. L. N. FILIMONOW: Заводск. лаб. (Betriebs-Lab.) **15**, 919 (1949).
18. T. TÖRÖK: Acta Techn. Hung. **6**, 429 (1953).

ON THE SPARKING OFF EFFECT, III.

K. ZIMMER and T. TÖRÖK

(Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, L. Eötvös University, Budapest, and Department for Material Investigation, Csepel Iron and Metal Works, Budapest)

Received April 14, 1959

Summary

The sparking off process is accelerated by reducing the area of the electrode surface. As a consequence, the initial period of the sparking off curve will be shorter, the decrease of blackening observed during this period will be smaller and also the absolute value of the line intensities pertaining to identical points of time will diminish. The craters developed in air and in a protecting argon atmosphere, respectively, under the effect of a low and high voltage spark excitation were examined by microphotographs. A decrease of magnesium concentration was detected by chemical analysis on the electrode surface after sparking off, the degree of which gradually increased with the decrease of magnesium content. The change of concentration on the electrode surface and the sparking off effect disclosed an identical alteration with the magnesium content of the electrode.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА ОБЫСКРИВАНИЯ, III.

К. ЦИММЕР и Т. ТЭРЕК

(Институт неорганической и аналитической химии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт, и Отдел испытания материалов металлургического комбината «Чепель», г. Будапешт)

Поступило 14. апреля 1959 г.

Резюме

Уменьшение поверхности электрода ускоряет процессы обыскривания, вследствие чего сокращается начальный период кривой обыскривания. Степень наблюдаемого в этой фазе уменьшения почернения будет тоже меньшей, и абсолютные величины интенсивности линий, принадлежащие одним и тем-же моментам, тоже уменьшаются. При помощи микроскопических фотоснимков авторы изучали кратеры, образующиеся под влиянием низковольтного и высоковольтного искрового возбуждения в воздухе и в защитном газе аргона. Химическим анализом показано снижение концентрации магния на обыскренной поверхности электрода. Это снижение концентрации постепенно увеличивается по мере уменьшения содержания магния. Изменение поверхностной концентрации и эффект обыскривания проявляют тождественные зависимости от содержания магния в электроде.

Károly ZIMMER; Budapest XII. Szendi u. 14.

Dr. Tibor TÖRÖK; Budapest XI. Zólyomi út 41.

ÜBER DEN ABFUNKEFFEKT, IV.*

K. ZIMMER und T. TÖRÖK

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest, und Materialprüfungsabteilung der Csepel Eisen- und Metallwerke, Budapest)

Eingegangen am 14. April 1959**

7. Abfunkuntersuchungen in einer Argonatmosphäre

Mehrere Verfasser beschäftigten sich mit der Einwirkung der Gasatmosphäre auf das Spektrum des Elektrodenmaterials. Eine große Anzahl von Literaturzitaten ist in der Mitteilung von CRAGGS und MEEK [1] zu finden, die die Untersuchung von Funkenentladungen in verschiedenen Gasatmosphären beschreibt. SCHEIBE und SCHÖNTAG [2] bemerkten zuerst die Einwirkung eines Schutzgases (einer Stickstoffatmosphäre) auf die Abfunkkurve des in Eisen befindlichen Siliciums. Abfunkkurven wurden ferner von DE WAAL und STRASHEIM [3, 4] in O_2, N_2, Luft und einer gemischten Gasatmosphäre von $\frac{1}{2}\ N_2 + \frac{1}{2}\ O_2$ aufgenommen. In Stickstoff war ein Abfunkeffekt kaum wahrnehmbar. In Argongas beobachtete KAISER [5] einen ähnlichen Verlauf der Funken- und Bogenlinien wie in Luft, die Anfangsabnahmen der Schwärzungen waren jedoch steiler.

TÖRÖK und SZIKORA [6] stellten bei Kohlenstoffbestimmung in Stählen in einer Wasserstoffatmosphäre einen vom Kohlenstoffgehalt abhängigen Abfunkeffekt fest. Der Zusammenhang zwischen der Konzentration des Legierungsbestandteiles und der Form der Abfunkkurven wurde durch BEERWALD und SEITH [7, 8], wie auch durch KAISER [5] untersucht. Diese Forscher studierten aber Hydronalium bzw. Aluminiumlegierungen mit 0,82—12,4% Magnesiumgehalt, obschon die charakteristische Konzentrationsabhängigkeit unzweifelbar gerade bei niedrigen Konzentrationen offenbar wird [9]. KAISER zieht die Folgerung, daß das Vorfunken einer Aluminiumlegierung nur unter 1% Magnesiumgehalt erforderlich sei. BEERWALD und SEITH schreiben diese Erscheinung dem ungleichmäßigen Materialabbau der Elektrodenoberfläche zu [8].

SCHÖNTAG beobachtete [10], daß in einem Bogen zwischen reinen Kohlenelektroden in einer Argonatmosphäre ein geringerer Materialabbau statt-

* Mitteilung III: Acta Chim. Hung. **22**, 255 (1960).
** Vorgelegt von E. SCHULEK am 6. November 1959.

findet, als in Sauerstoff. Diesen Unterschied führte er auf chemische Reaktionen zurück. Magnesium weist nämlich in Argon eine größere Intensität auf als in Luft, obwohl der Materialabbau geringer ist. SCHÖNTAG schreibt dies dem Unterschied des Entladungsgases zu.

Um den Einfluß der Anwesenheit von Sauerstoff auf die Form der Abfunkkurven zu klären, wiederholten wir die Haupttypen der bisher beschrie-

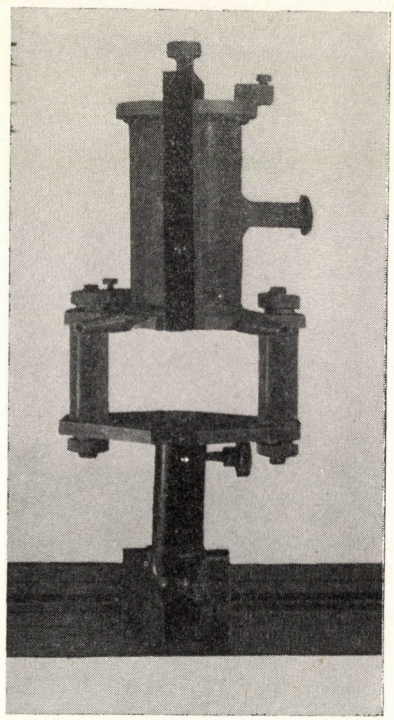


Abb. 1. Elektrodenhalteeinrichtung für Versuche in einer Schutzgasatmosphäre

benen Messungen [9, 11, 12] unter Anwendung einer Schutzgasatmosphäre aus Argon. Die Elektroden wurden im spektralreinen Argongas* in einem mit Quarzfenster versehenen zylindrischen Glasgefäß** (s. Abb. 1) untergebracht. Die Aufnahmen wurden nach viermal wiederholtem Evakuieren mittels einer Ölpumpe und Füllung mit Argon durchgeführt. Die Einrichtung ist auf Abb. 2 dargestellt. Die Versuchsbedingungen waren dieselben, wie bei den in Luft durchgeführten Versuchen [9, 11, 12].

In einer Argonatmosphäre nimmt die Schwärzung der Magnesium- und Aluminiumlinien — im Vergleich zu den in Luft durchgeführten ähnlichen Ver-

* Hergestellt von der Vereinigten Glühlampen- und Elektrische A. G., Budapest.

** Dank gebührt Ing. B. VORSATZ (Zentralforschungsinstitut für Physik der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest) für die Überlassung der von ihm konstruierten Elektrodenhalteeinrichtung für Spektralanalysen in Schutzgasatmosphäre.

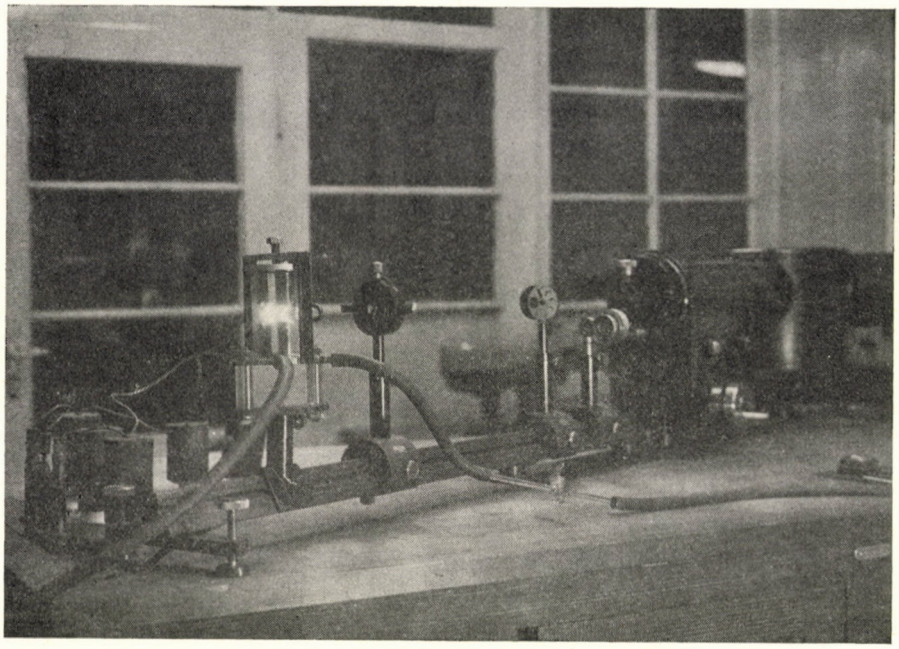


Abb. 2. Anordnung für Versuche in Argongas

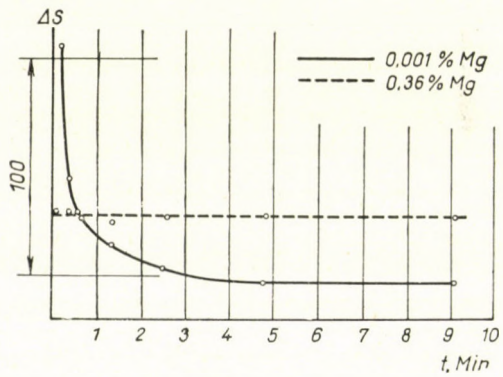


Abb. 3. Abfunkkurven $\Delta S_{Mg/Al} = f(t)$ bei Hochspannungsfunkenanregung in Argongas

suchen — bedeutend (durchschnittlich um etwa 1,0 Schwärzungseinheit) zu.

Auf Abb. 3—5 sind die Abfunkkurven $\Delta S = f(t)$ bzw. $S = f(t)$ bei Hochspannungsfunkenanregung ohne eingeschaltete Selbstinduktion im Falle von Magnesiumgehalten von 0,001% und 0,36% bzw. bei Niederspannungsfunkenanregung mit einer Kondensatorkapazität von 2,5 bzw. 0,5 μF im Falle von Magnesiumgehalten von 0,001% und 0,007% dargestellt.

Zwischen den auf Abb. 3 und 4 dargestellten zwei Konzentrationswerten weisen die entsprechenden Abfunkkurven — ähnlich den in Luft ermittelten

Aufnahmen — einen allmählichen Übergang auf. Es läßt sich daher folgendes feststellen:

1. Die auf Grund der Schwärzungsdifferenzen bzw. der absoluten Schwärzungswerte aufgestellten Abfunkkurven derselben Legierung zeigen bei verschiedenen Magnesiumkonzentrationen praktisch ganz denselben Verlauf zueinander. Dies ist dadurch zu erklären, daß die auf der Aluminiumlinie gemessenen Schwärzungen während des Abfunkens praktisch keine Änderungen aufweisen. Daher erhält man unmittelbar die Abfunkkurven $\Delta S = f(t)$, wenn man die Kurven $S = f(t)$ dem Zahlenwert der auf der Aluminiumlinie gemessenen Schwärzungen entsprechend parallel verschiebt.

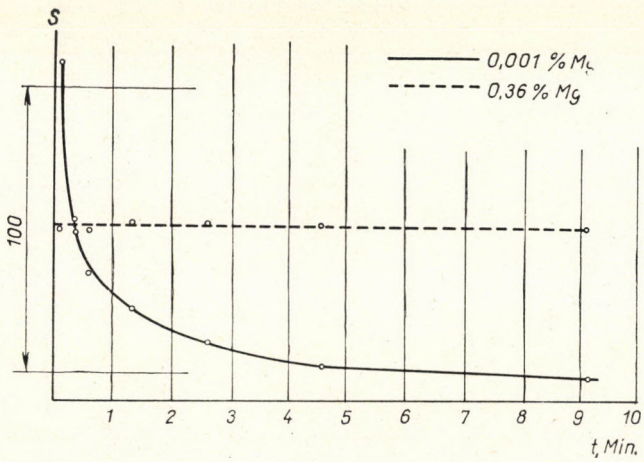


Abb. 4. Abfunkkurven $S_{Mg} = f(t)$ bei Hochspannungsfunkenanregung in Argongas

2. Die Schwärzungsabnahme, die in der Anfangsperiode der zu geringen Magnesiumkonzentrationen gehörenden Abfunkkurven beobachtet wird, übertrifft die bisher festgestellten [9] Änderungen, indem sie höher als 1,0 ist.

3. Die Abhängigkeit der Schwärzungsabnahme von der Konzentration des Legiermetalles ist in der Anfangsperiode in einer Argonatmosphäre noch ausgeprägter als in Luft. Bei verhältnismäßig hohen Magnesiumgehalten ist eine zeitliche Änderung kaum mehr wahrnehmbar.

Bei Niederspannungsanregung (Abb. 5 und 6) kann man aus dem Verlauf der Abfunkkurven die nachstehenden Folgerungen ziehen:

1. In einer Argonatmosphäre ist die zeitliche Schwärzungsänderung bei Hochspannungsanregung jenen noch ähnlicher und die Schwärzungsverminderung in der Anfangsperiode ist noch ausgeprägter als in Luft.

2. Die charakteristische Konzentrationsabhängigkeit der Abfunkkurven ist hier — wie auch bei der Hochspannungsanregung — mehr augenfällig.

3. Bei Anwendung einer Argongas-Schutzatmosphäre weisen die Abfunkkurven keine solche anderen Einwirkungen auf, wie z. B. das Erscheinen eines

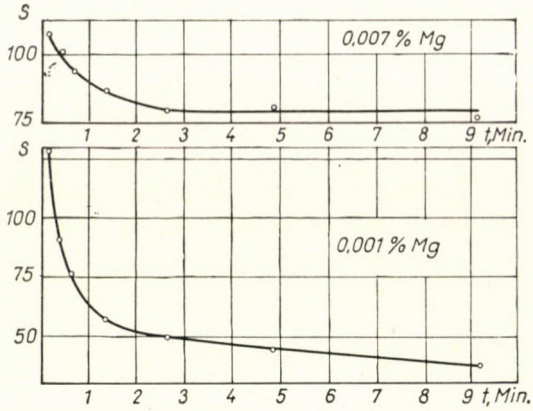


Abb 5. Abfunkkurven $S_{Mg} = f(t)$ in Argongas bei Niederspannungsfunkenanregung mit einer Kondensatorkapazität von 2,5 μF.

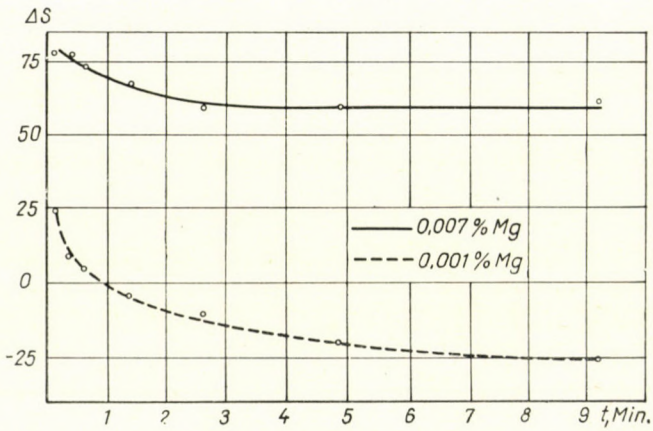


Abb. 6. Abfunkkurven $\Delta S_{Mg/Al} = f(t)$ in Argongas bei Niederspannungsfunkenanregung mit einer Kapazität von 0,5 μF.

Maximums bei Anregung in Luft zu Beginn des Abfunkens, bzw. eines Minimums [9] in der Endphase der Anfangsperiode der Kurven $S = f(t)$, oder geringere — hier nicht beschriebene — Intensitätszunahmen, die in gewissen Fällen nach längerem Abfunken auftreten.

Die charakteristischen Abschnitte der Abfunkkurven verändern sich also gar nicht, wenn die sauerstoffhaltige Luft um die Elektroden mit Argongas ausgetauscht wird, das auf die Elektrodenoberfläche keinerlei Wirkung ausübt. Die starke Abhängigkeit der zeitlichen Schwärzungsänderungen der Magnesiumlinien von der Konzentration der Probe bleibt ebenso ausgeprägt, nimmt sogar extremere Werte an und es kann beinahe ausschließlich diese Wirkung beobachtet werden.

8. Abfunkkurven anderer Bestandteile von Aluminiumlegierungen

Von den in Aluminiumlegierungen allgemein anwesenden Komponenten wurden außer Magnesium auch die Abfunkkurven von Zink, Eisen, Silicium und Mangan ermittelt [13].

Die Abfunkaufnahmen der zinkhaltigen Aluminiumlegierungen wurden bei Niederspannungs- bzw. Hochspannungsfunkenanregung in Luft und in

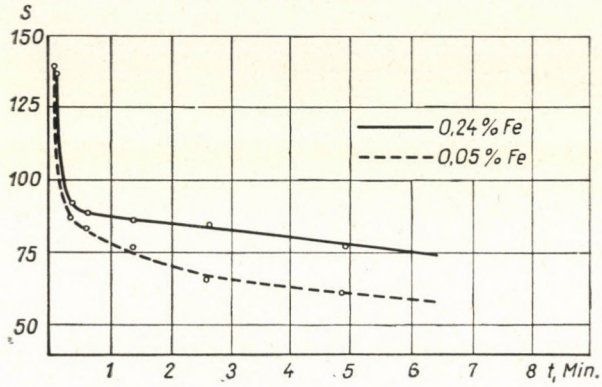


Abb. 7. Abfunkkurven des Eisens

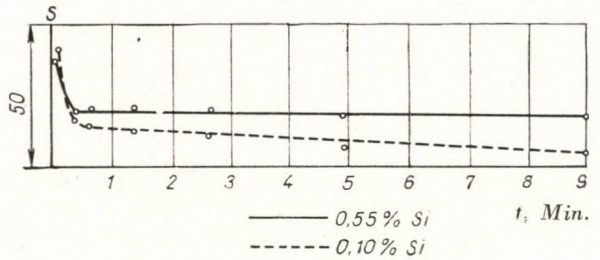


Abb. 8. Abfunkkurven des Siliciums

einer Argonatmosphäre mit Elektroden von 1 bzw. 3 mm Durchmesser und einem Zinkgehalt von 0,017 bzw. 0,33% bereitet [9, 11, 12].

Bei Anwendung von Zinkelektroden — die Schwärzungen wurden an den Linien 3302,6 und 3345,0 Å gemessen — ergeben sich Kurven, deren Verlauf wesentlich jenem des Magnesiums ähnlich ist, jedoch in der Anfangsperiode eine geringere Schwärzungsabnahme aufweist.

Die Abfunkkurven des Eisens und Siliciums sind auf Abb. 7 und 8 dargestellt. Die Konzentrationsabhängigkeit des Abfunkeffektes ist hier ebenso gut ersichtlich, wie im Falle des Magnesiums. Die Steilheit in der Anfangsperiode ist sowohl bei Eisen wie auch bei Silicium offenbar. Eine bedeutende Streuung der Anfangswerte war hier gleichfalls bemerkbar. Zu Beginn des Abfunkens kommt es auch bei Eisen und Silicium vor, daß — wie aus Abb. 7 und 8 ersicht-

lich — die in der Anfangsperiode wahrnehmbaren Schwärzungen bei niedrigeren Gehalten an Legierungsbestandteilen höher sind, als bei einer höheren Eisen- bzw. Siliciumkonzentration. Die Spektralaufnahmen dieser Aluminiumproben wurden unter den üblichen Bedingungen in einer Argongasatmosphäre durchgeführt, weil die in Luft aufgenommenen Abfunkkurven schlechter auswertbar waren. Die Schwärzungen wurden auf den Linien Si 2881,6 Å und Fe 2599,4 Å gemessen.

Vergleicht man die bisher behandelten Abfunkkurven mit jenen der Abb. 9 — die sich auf die Linie Mn 2949,2 Å des im Aluminium in verschiedenen Konzentrationen anwesenden Mangans beziehen —, so ist sofort auffallend, daß diese Abfunkkurven eine von den bisher besprochenen sehr abweichende

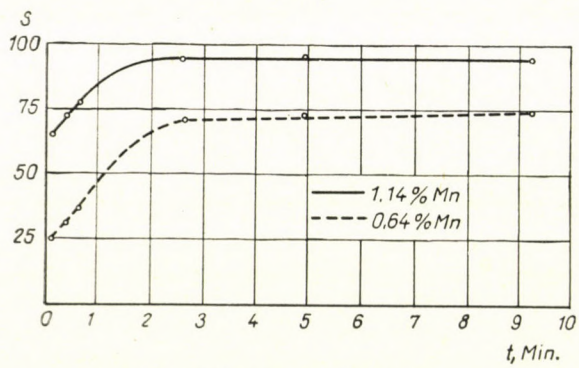


Abb. 9. Abfunkkurven des Mangans

Form aufweisen. Die Schwärzung der Manganlinie erhöht sich während des Abfunkens in der Anfangsperiode, erreicht sodann einen Grenzwert und bleibt weiterhin konstant. Das Maß dieser Schwärzungsveränderung ist gleichfalls von der Mangankonzentration abhängig: bei Proben niedrigeren Mangangehaltes kann eine höhere, während bei Elektroden höheren Mangangehaltes eine geringere Schwärzungszunahme festgestellt werden. Diese Erscheinung ist bei Hochspannungsfunkenanregung — falls der Entladekreis eine eingeschaltete Selbstinduktion von 0,8 mH enthält — besonders auffallend, daher wurden die auf Abb. 9 dargestellten Abfunkkurven unter solchen Bedingungen bereitet [11]. Auf die Erklärung dieser Vorgänge kommen wir noch in unseren weiteren Mitteilungen [14, 15] zurück.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Zusammenhang zwischen der Magnesiumkonzentration und dem Verlauf der Abfunkkurven — welcher sich aus den Aufnahmen ergibt, die bei Hochspannungsfunkenanregung in Luft erhalten wurden [9] — erscheint bei Anwendung einer Argongasschutzatmosphäre noch ausgeprägter. Dieser konzentrationsabhängige Abfunkeffekt ist in einer Argonatmosphäre bei Niederspannungsfunkenanregung auch wahrnehmbar, er ist sogar den bei Hochspannungsfunkenanregung erhaltenen Abfunkkurven mehr ähnlich. Diese Abfunk-

kurven weisen jedoch — im Gegensatz zu den in Luft aufgenommenen entsprechenden Kurven — weder ein Minimum, noch ein Maximum auf. Die Abfunkkurven des Zinkes, des Eisens und des Siliciums zeigen eine wesentlich der des Magnesiums ähnliche Form, während die zeitliche Änderung der auf der Manganlinie gemessenen Schwärzungen eine entgegengesetzte Richtung besitzt: in der Anfangsperiode erscheint eine monotone Schwärzungszunahme, deren Maß auch von der Mangankonzentration abhängt.

LITERATUR

1. J. D. Craggs, J. M. Meeks: Research **4,** 4 (1951).
2. G. Scheibe, A. Schöntag: Arch. Eisenhüttenw. **8,** 553 (1934—1935).
3. D. M. de Waal: Dissertation, Stellenbosch, 1946.
4. D. M. de Waal, A. Strasheim: Spectrochim. Acta **3,** 141 (1948).
5. H. Kaiser: Spectrochim. Acta **1,** 1 (1939).
6. T. Török, G. Szikora: Acta Techn. Hung. **13,** 165 (1955).
7. A. Beerwald, W. Seith: Z. Elektrochem. **44,** 814 (1938).
8. W. Seith, A. Beerwald: Z. Elektrochem. **43,** 342 (1937).
9. K. Zimmer, T. Török: Über den Abfunkeffekt, I. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **12,** 285 (1959); Acta Chim. Hung. **22,** 183 (1960).
10. A. Schöntag: Coll. Spectr. Intern. V., Gmunden, (1954); Mikrochim. Acta **1955,** 376.
11. K. Zimmer, T. Török: Über den Abfunkeffekt, II. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **12,** 299 (1959); Acta Chim. Hung. **22,** 199 (1960).
12. K. Zimmer, T. Török: Über den Abfunkeffekt, III. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **12,** 405 (1959); Acta Chim. Hung. **22,** 255 (1960).
13. H. Mäder, R. Poetzelberger: Spectrochim. Acta **1,** 213 (1939).
14. K. Zimmer, T. Török: Über den Abfunkeffekt, IX. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **13,** 383 (1960); Acta Chim. Hung. (in Vorbereitung).
15. K. Zimmer, T. Török: Über den Abfunkeffekt, X. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. (in Vorbereitung); Acta Chim. Hung. (in Vorbereitung).

ON THE SPARKING OFF EFFECT, IV.

K. ZIMMER and T. TÖRÖK

(Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, L. Eötvös University, Budapest, and Department for Material Investigation, Csepel Iron and Metal Works, Budapest)

Received April 14, 1959

Summary

The correlation between the magnesium concentrations and the shape of the sparking off curves observed at high voltage spark excitation in air [9] becomes still more pregnant on using an argon atmosphere. At low voltage spark excitation in argon, this sparking off effect depending on the magnesium concentration can also be observed. Moreover, it is more similar in shape to the sparking off curves obtained with high voltage spark excitation.

The sparking off curves show, in contrast to the corresponding curves established in air, neither minima nor maxima. These curves of zinc, iron and silicon are, in essence, similar to those of magnesium. However, the changes in time of the blackenings measured on the manganese line are of an opposite direction, *i. e.* a monotonous increase of blackening appears n the initial period. Also the extent of this increase depends on the concentration of manganese.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА ОБЫСКРИВАНИЯ, IV.

К. ЦИММЕР и Т. ТЭРЕК

(Институт неорганической и аналитической химии Университета им. Л. Этвеша, Будапешт, и Отдел испытания материалов металлургического комбината «Чепель», г. Будапешт)

Поступило 14. апреля 1959 г.

Р е з ю м е

Зависимость [9], наблюдаемая между ходом кривых обыскривания и концентрацией магния на снимках, полученных в случае высоковольтного искрового возбуждения при доступе воздуха, станет еще более выраженной при применении защитного газа аргона, не содержащего кислород. В атмосфере аргона в случае низковольтного возбуждения зависящий от концентрации эффект обыскривания также хорошо наблюдается, и показывает сильное сходство к кривой обыскривания полученной при высоковольтном возбуждении. По кривым обыскривания — в противоположности соответствующим кривым, полученным в атмосфере воздуха — ни минимум ни максимум не возникают. Кривые обыскривания цинка, железа и кремния с точки зрения их формы в сущности тождественны кривым магния, тогда как изменение во времени почернений, измеренных по линии марганца, происходит в противоположном направлении: в начальном периоде возникает монотонное увеличение почернений, которое маховится в прямой зависимости от концентрации марганца.

Károly Zimmer; Budapest XII. Szendi u. 14.
Dr. Tibor Török; Budapest XI. Zólyomi út 41.

BERECHNUNG DER ABSORPTIONSKURVEN VON NICKEL(II)-ÄTHYLENDIAMIN-KOMPLEXVERBINDUNGEN

L. LEHOTAI

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

Eingegangen am 18. Juni 1959, bearbeiteter Text eingegangen am 24. Dezember 1959

Die Zusammensetzung jenes Komplexes, der bei Zugabe eines großen Überschusses an Äthylendiamin (im folgenden: Än) zu einer Lösung von Nickel(II)ionenhydrat entsteht, wurde auf Grund der Theorie der Termaufspaltung [1, 2, 3] als $NiÄn_2(H_2O)_2^{2+}$ angenommen [2]. Diese Auffassung beruht auf den versuchsmäßig ermittelten vier Banden (über 1500, 890, 550 und 345 mμ), die unter Rücksichtnahme des Grundtermes ^3F statt einer Symmetrie O_h auf eine von D_{4h} folgern lassen. Letztere könnte man auf solche Weise erklären, daß die beiden Än-Gruppen planar rund um das zentrale Nickel(II)ion, während die beiden H_2O-Moleküle unter und über dieser Ebene in einer größeren Entfernung gebunden sind.

Diese Annahme wird jedoch von den bisher durchgeführten Untersuchungen kaum unterstützt. VOSBURGH und COOPER [4] untersuchten die Zusammensetzung des koordinativ gesättigten Komplexes mit der von JÓB vorgeschlagenen Methode [5] der sogenannten stätigen Variationen und geben sie als $NiÄn_3^{2+}$ an. Drei Ängruppen werden von INOUE im Komplex ebenfalls angegeben [6], der sich früher mit diesem Problem beschäftigte. Nach der Feststellung von MAJOR [7] besitzt der Komplex gleichfalls die Zusammensetzung von $NiÄn_3^{2+}$, welche Formel auch durch ROBERTS und FIELD [8] unterstützt wird, indem sie die Absorptionskurve des Komplexes im Bereich 250—1000 mμ darstellen. GROSSMAN und SCHÜCK [9] bereiteten aus Nickelthiocyanat auf präparativem Wege Komplexe mit drei Än-gruppen. Auf ähnliche Weise gelangte auch WERNER [10] zu Sulfat-, Nitrat- bzw. Haloidnickelkomplexen mit einem Gehalt von drei Än-gruppen.

Die vorangehend angeführten Versuchsangaben sind durch jene Beobachtung keineswegs widerlegt, nach welcher sich bei den Äthylendiaminderivaten statt drei nur weniger Liganden an das zentrale Nickel(II)ion knüpfen. In solchen Fällen erhöht sich die Anzahl der funktionellen Ligandgruppen, die mehr als zwei Koordinationsplätze ersetzen können. Dementsprechend gelangte HAENDLER [11] bei den Diäthylentriamin-nickel(II)komplexen mittels der Methode der fortwährenden Variationen zur Zusammensetzung $Ni(diäntri)_2^{2+}$, welche durch BRECKENRIDGE [12] auf präparativem Wege bewiesen

wurde. Bei den Triäthylentetramin-nickel(II)komplexen stellten JONASSEN und DOUGLAS [13] die Formel $Ni_2(triän)_3^{4+}$, bei den Hydroxyäthylendiamin-komplexen BRECKENRIDGE [12] die Formel Ni hn_3Cl, HARVEY, TEWKSBURY und HAENDLER [14] hingegen die Formel Ni hn_2^{2+} fest.

Nach den aus der Theorie der Termaufspaltung gezogenen Folgerungen werden zwei Moleküle Än, auf Grund der bisher durchgeführten Versuche dagegen drei Moleküle Än an je ein Nickel(II)ion geknüpft. Um dieses aufgetauchte Problem zu lösen, muß man die Anzahl aller möglichen, beim Variieren der Komponenten entstehenden Komplexe in einer Lösung ermitteln, die Nickel(II)ionen und Än enthält.

Bestimmung der Anzahl intermediärer Komplexe

Zu diesem Zweck ist die von JÓB [5] vorgeschlagene Methode der stätigen Variationen exakt unbrauchbar. Das von VARSÁNYI [16], HALÁSZ [17] und SELYEM [18] angewandte Verfahren erwies sich jedoch als gut geeignet. Dabei

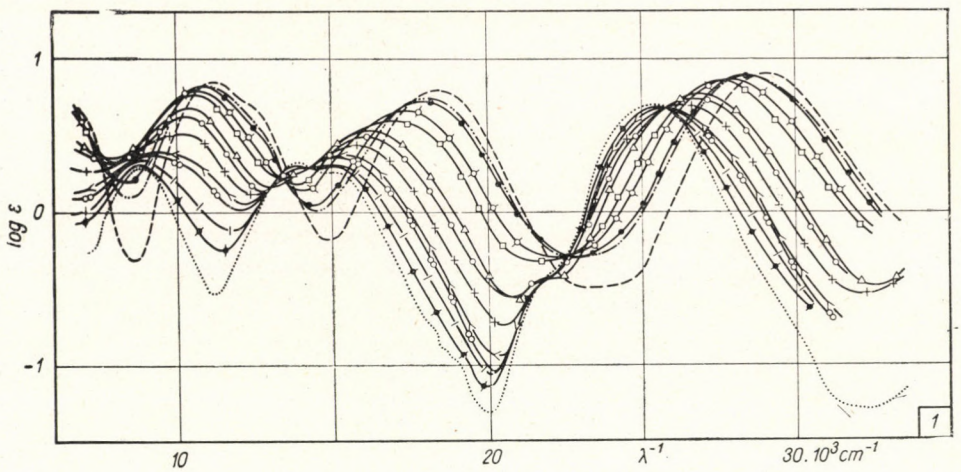


Abb. 1

ermittelten wir die Absorptionskurven in solchen Lösungen, in welchen die Konzentration an Nickel(II)ionen laufend konstant (0,2 m) gehalten, die Konzentration an Än jedoch zwischen 0 und 2,604 m variiert wurde (Abb. 1).

Vorangehend erhielten wir Auskünfte über die Konzentrationsintervalle der einzelnen Verbindungspaare durch die konstanten Schnittpunkte [19, 20], die sich bei einer Än-Konzentration von 0 bis 0,181 Mol bei 770, 696 und 386 mμ, bzw. bei einer Än-Konzentration von 0,460 bis 2,604 Mol bei 710, 572, 462 und 348 mμ befinden. Da sich jedoch diese Werte verschieben können [20], besitzen diese Auskünfte lediglich einen informativen Charakter.

Die eigentlichen Konzentrationsintervalle wurden mit der Gleichung

$$\varepsilon = c_1 \varepsilon_1 + c_2 \varepsilon_2 \tag{1}$$

[19] berechnet, wo ε die entsprechenden molaren Extinktionskoeffizienten, während c ihre Konzentrationsverhältnisse anzeigen, für welch letztere Werte $c_1 + c_2 = 1$ ist. Diese Berechnungen wurden im Intervall von 300 bis 1500 mμ durchgeführt, wobei sich das Verfahren als brauchbar erwies.

Die gefundenen drei Intervalle sind: I) von 0 bis 0,181 Mol Än; III) von 0,460 bis 0,711 Mol Än und II) das zwischen I) und III) liegende Gebiet. Die in diesem Bereich anwesenden vier Komplexe als Paare sind: I) $Ni(H_2O)_6^{2+}$ und $NiÄn(H_2O)_4^{2+}$; II) $NiÄn(H_2O)_4^{2+}$ und $NiÄn_2(H_2O)_2^{2+}$; III) $NiÄn_2(H_2O)_2^{2+}$ und $NiÄn_3^{2+}$.

Man kann daher feststellen, daß im koordinativ gesättigten Komplex drei Moleküle Än auf je ein Nickel(II)ion entfallen. Dies stimmt mit den bisher erhaltenen Versuchsergebnissen recht gut überein, entspricht jedoch nicht der angenommenen Zusammensetzung $NiÄn_2(H_2O)_2^{2+}$. Vor der Diskussion dieses Widerspruches wird die Berechnungsmethode der Absorptionskurven der beiden intermediären Komplexe erörtert.

Berechnung der Absorptionskurven der beiden intermediären Komplexe in erster Annäherung

Bei den vorliegenden Berechnungen stützten wir uns zuerst auf das von VARSÁNYI vorgeschlagene Gleichungssystem mit neun Unbekannten [16]:

$$\begin{aligned}
x\,\varepsilon_1^{\alpha} + (1-x)\,\varepsilon_x^{\alpha} &= \varepsilon_2^{\alpha} \\
x\,\varepsilon_1^{\beta} + (1-x)\,\varepsilon_x^{\beta} &= \varepsilon_2^{\beta} \\
x\,\varepsilon_1^{\gamma} + (1-x)\,\varepsilon_x^{\gamma} &= \varepsilon_2^{\gamma} \\
z\,\varepsilon_x^{\alpha} + (1-z)\,\varepsilon_y^{\alpha} &= \varepsilon_3^{\alpha} \\
z\,\varepsilon_x^{\beta} + (1-z)\,\varepsilon_y^{\beta} &= \varepsilon_3^{\beta} \\
z\,\varepsilon_x^{\gamma} + (1-z)\,\varepsilon_y^{\gamma} &= \varepsilon_3^{\gamma} \\
y\,\varepsilon_5^{\alpha} + (1-y)\,\varepsilon_y^{\alpha} &= \varepsilon_4^{\alpha} \\
y\,\varepsilon_5^{\beta} + (1-y)\,\varepsilon_y^{\beta} &= \varepsilon^{\beta} \\
y\,\varepsilon_5^{\gamma} + (1-y)\,\varepsilon_y^{\gamma} &= \varepsilon_4^{\gamma}
\end{aligned} \tag{2}$$

wo x, y und z die drei Konzentrationsverhältnisse, $\alpha = 840$, $\beta = 500$, $\gamma = 340$ mμ die gewählten Wellenlängen, ε_x und ε_y die Kurven der gesuchten inter-

mediären Komplexe, ε_1 die Kurve der 0,2m Nickel(II)ionenlösung, ε_2 die der 0,181m Än-Lösung, ε_3 die der 0,370m Än-Lösung, ε_4 die der 0,532m Än-Lösung und ε_5 die der 0,731m Än-Lösung bedeuten. Die neun Unbekannten sind: ε_x^α, ε_x^β, ε_x^γ, ε_y^α, ε_y^β, ε_y^γ, x, y, z.

Bei der Lösung des Gleichungssystems mit neun Unbekannten erhielten wir eine kubische Gleichung [15]. Von den mittels dieser Gleichung erhaltenen drei Werten für eines der Konzentrationsverhältnisse ist es leicht, den geeigneten auszuwählen, da der annähernde Wert bereits bekannt ist. In Kenntnis des erhaltenen Wertes sind die anderen Unbekannten schon errechenbar. Bei der Berechnung der Kurven ε_x und ε_y (Abb. 2) wurden die bei der Lösung

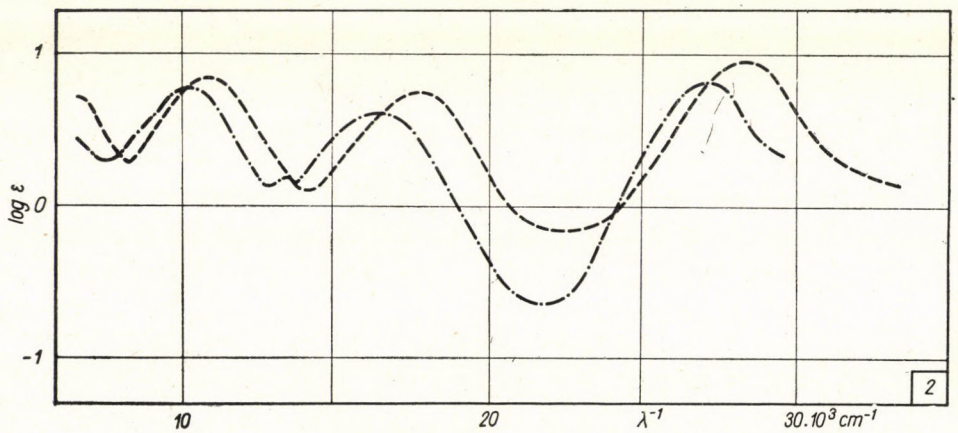


Abb. 2

des Gleichungssystems erhaltenen Werte für z (0,338) bzw. für y (0,492) angewandt. Wir verzichteten jedoch auf die Verwendung des Wertes für x, da wir die Kurven der intermediären Komplexe aus den oberen beiden Konzentrationsintervallen eben darum berechneten, um die störende Wirkung der äußerst niedrigen Extinktionswerte (um 500 mμ) der Kurven des unteren Konzentrationsintervalles zu vermeiden. Als Kontrolle wurde aber die Kurve der 0,103m Än-Lösung mit der Grenzkurve ε_x und mit $x = 0{,}491$ berechnet. Die erhaltene gute Übereinstimmung erwies die Richtigkeit des ermittelten ε_x-Wertes. Die mit den Kurven der beiden intermediären Komplexe in den beiden oberen Intervallen mittels der Gleichung (1) durchgeführten Kontrollberechnungen unterstützten ebenfalls die Richtigkeit der oben beschriebenen Aufnahme der einzelnen Konzentrationsintervalle.

Als Ergebnis unserer bisher durchgeführten Berechnungen kann der Kurve von ε_x die Formel $NiÄn(H_2O)_4^{2+}$, der von ε_y die Formel $NiÄn_2(H_2O)_2^{2+}$ und der Kurve der 0,711m Än-Lösung die Formel $NiÄn_3^{2+}$ zugeschrieben werden.

Berechnung der Kurven der beiden intermediären Komplexe mittels der Gleichgewichtskonstanten

Bei der genauen Berechnung der Absorptionskurven der intermediären Komplexe ist die Kenntnis der Konzentrationen aller in der Lösung anwesenden Verbindungen erforderlich. Da hier fünf Verbindungen unbekannter Konzentration vorliegen, sind die drei, aus den Gleichgewichtskonstanten erhaltenen Gleichungen (21) noch mit zwei weiteren Gleichungen zu ergänzen:

$$[Ni^{2+}] + [NiÄn^{2+}] + [NiÄn_2^{2+}] + [NiÄn_3^{2+}] = 0{,}2 \tag{3}$$

$$[NiÄn^{2+}] + 2\,[NiÄn_2^{2+}] + 3\,[NiÄn_3^{2+}] + [Än] = l \tag{4}$$

wobei l die Gesamtkonzentration an Än bedeutet, während die Gesamtkonzentration an Nickel(II)ionen 0,2 beträgt. Die zur Berechung der fünf Unbekannten erforderlichen Werte der Gleichgewichtskonstanten sind nach BJERRUM [21]: $\log k_1 = 7{,}66$; $\log k_2 = 6{,}40$; $\log k_3 = 4{,}55$, die Werte für l in den der Kurve des Monokomplexes entsprechenden Punkten sind ferner $l_1 = 0{,}231$ Mol, im Falle des Dikomplexes ist aber $l_2 = 0{,}416$ Mol Än.

Bei Anwendung dieser Werte ergeben sich für die Unbekannten folgende Größen:

	[Än]	$[Ni^{2+}]$	$[NiÄn^{2+}]$	$[NiÄn_2^{2+}]$	$[NiÄn_3^{2+}]$
l_1:	$1{,}5 \cdot 10^{-7}$	$1{,}913 \cdot 10^{-2}$	$1{,}312 \cdot 10^{-1}$	$4{,}943 \cdot 10^{-2}$	$2{,}631 \cdot 10^{-4}$
l_2:	$5{,}1 \cdot 10^{-6}$	$5{,}318 \cdot 10^{-5}$	$1{,}240 \cdot 10^{-2}$	$1{,}588 \cdot 10^{-1}$	$2{,}874 \cdot 10^{-2}$

Mittels der für l_1 und l_2 berechneten Konzentrationen aller anwesenden Verbindungen ergeben sich die Kurven beider intermediärer Komplexe als die Lösungen der beiden folgenden Gleichungen:

$$0{,}09566 \quad \varepsilon_1 + 0{,}6559 \quad \varepsilon_x^* + 0{,}2471 \; \varepsilon_y^* + 0{,}001315 \; \varepsilon_2 = \varepsilon_3 \tag{5}$$

$$0{,}0002659 \; \varepsilon_1 + 0{,}06198 \; \varepsilon_x^* + 0{,}7941 \; \varepsilon_y^* + 0{,}1437 \quad \varepsilon_2 = \varepsilon_4 \tag{6}$$

Die Bezeichnung der molaren Extinktionskoeffizienten ist: ε_1 bezieht sich auf Nickel(II)ionenhydrat, ε_2 auf den koordinativ gesättigten Komplex, ε_3 auf das in erster Annäherung bestimmte ε_x, ε_4 auf das durch annähernde Berechnung ermittelte ε_y, ε_x^* auf den zu berechnenden Monokomplex, und ε_y^* auf den unbekannten Dikomplex. Die Summe der Konzentrationen wurde in beiden Fällen auf die Einheit bezogen.

Die in den Gleichungen (5) und (6) angeführten beiden Unbekannten: ε_x^* und ε_y^* sind durch Lösen des Gleichungssystems berechenbar. Die so ermittelten Kurven beider intermediärer Komplexe sind auf Abb. 3 dargestellt. Aus dieser geht hervor, daß die Kurven mit den in erster Annäherung berechne-

ten Kurven eine gute Übereinstimmung aufweisen. Um dies zu erklären, führen wir die für l_1 und l_2 berechneten Konzentrationswerte an, aus denen sich ergibt, daß im Falle von l_1 der Monokomplex, während im Falle von l_2 der Dikomplex in einer maximalen Konzentration anwesend ist. Die anderen Komplexe weisen alle schon niedrigere Konzentrationen auf, und die zwischen den annähernden und den genauen Kurven erscheinenden geringen Abweichungen sind dieser Tatsache zuzuschreiben.

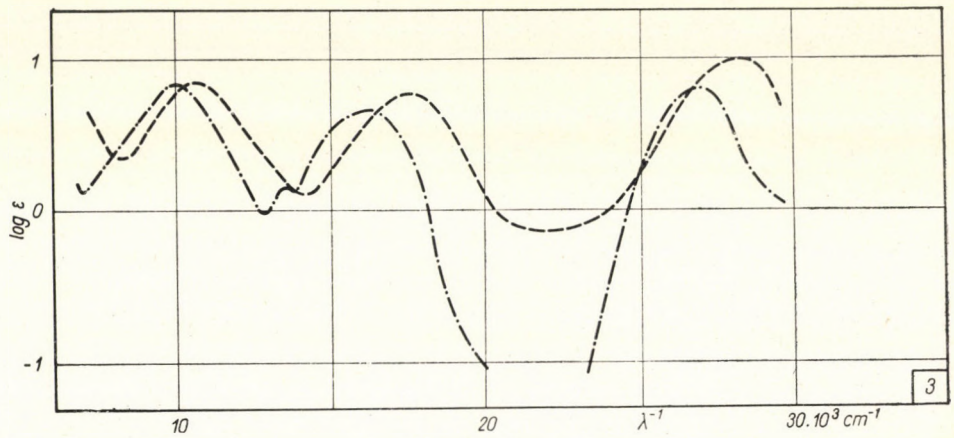


Abb. 3

Sind die Bildungskonstanten der einzelnen Teilvorgänge unbekannt, so kann man sie durch eine der zahlreichen bewährten Methoden bestimmen, wie wir darauf schon in einer früheren Mitteilung [15] ausführlich hinwiesen.

Besprechung der Lichtabsorptionskurven der Komplexe auf Grund der Termaufspaltungstheorie

Bisher wurde die Theorie der Termaufspaltung schon bei den Lichtabsorptionskurven von zahlreichen komplexen Verbindungen angewandt [22—25]. Die bisher veröffentlichten Mitteilungen umfaßten jedoch nur jene Verbindungen, in deren Lösung annehmbar nur der Komplex der besprochenen bzw. in kristallinem Zustande bestimmten Zusammensetzung an der Lichtabsorption teilnimmt. In vorliegender Mitteilung wird aber — im Gegensatz zu den früheren diesbezüglichen Arbeiten — die Theorie der Termaufspaltung auf solche Komplexe angewandt, die selbst in den Lösungen aufgefunden und deren Absorptionskurven berechnet wurden.

Auf Grund der oben erwähnten Berechnungen — wie schon dargelegt wurde — sind zu den ermittelten Lichtabsorptionskurven die Komplexe

folgender Zusammensetzung zuzuordnen: $Ni(H_2O)_6^{2+}$, $NiÄn(H_2O)_4^{2+}$, $NiÄn_2(H_2O)_2^{2+}$ und $NiÄn_3^{2+}$.

Für das Nickel(II)ionenhydrat wurde von KISS und Mitarbeitern [26] bei d^8 Elektron und Grundterm ^3F eine Symmetrie D_{4h} angenommen. Diese Annahme wurde durch Gitterstrukturuntersuchungen [27], sowie durch Auswählen der vier b-Banden der Kurve (u.zw. bei 1150, 730, 655 und 396 mμ) unterstützt. Beim Komplex $NiÄn_3^{2+}$ nahmen diese Forscher ebenfalls einen Grundterm ^3F und eine Symmetrie D_{4h} an, und geben als vierte b-Bande (neben den drei Banden bei 890, 550 und 345 mμ) eine Bande bei 1610 mμ, entsprechend der beim Nickel(II)ionenhydrat nicht angeführten langwelligen Bande an.

BALLHAUSEN [28] nahm eine Symmetrie O_h an. Dementsprechend erwartet man zwei Banden bei einem Grundterm ^3F. Er nimmt außerdem eine weitere, aus dem Übergang $^3F \rightarrow {}^3P$ stammende Bande an, so daß sich eine Gesamtanzahl von drei Banden ergibt.

Die Berechnungen von FURLANI [29] wurden gleichfalls unter Annahme einer Symmetrie O_h und eines Grundtermes von ^3F durchgeführt, wobei eine dritte Bande ähnlicherweise dem Übergang $^3F \rightarrow {}^3P$ zugeschrieben wird.

Daraus geht hervor, daß die neueren Perturbationsberechnungen [28, 29] lediglich die Symmetrie O_h unterstützen, und die vierte langwellige b-Bande bei 1500—2000 mμ nicht berücksichtigen. Aus diesem Grund werden die bei den Kurven der von uns ermittelten Komplexe erscheinenden b-Banden eindeutig auf folgende Weise angegeben:

Bei der Kurve des Nickel(II)ionenhydrats befinden sich drei Banden bei 1150, 655 und 395 mμ. Diese Auswahl der drei Banden ist darum gerechtfertigt, weil einer der Höchstwerte der Doppelbande (bei 730 mμ) auf Zugabe von Än — wie aus Abb. 1 ersichtlich — verschwindet, während der bei 655 mμ erscheinende andere sich erhöht und nach dem ultravioletten verschoben wird. Der durch BJERRUM [21] angenommene und durch unsere Berechnungen bewiesene $NiÄn_3^{2+}$-Komplex, der bei einem großen Überschuß an Än entsteht, weist bei 890, 550 und 345 mμ insgesamt drei Banden auf. Die drei Banden des Monokomplexes erscheinen bei 1000, 620 und 375 mμ, während die des Dikomplexes bei 930, 570 und 350 mμ.

Die Kurven der hier besprochenen Nickel(II)komplexe — abgesehen von der Bande bei 730 mμ, die bei zunehmenden Konzentration an Än allmählich verschwindet — weisen drei Banden auf. Dies kann im Falle eines d^8 Elektrons unter Berücksichtigung der erwähnten Perturbationsberechnungen durch Annahme einer Symmetrie O_h bzw. eines Überganges $^3F \rightarrow {}^3P$ erklärt werden. Die Symmetrie O_h ist jedoch — wie auch schon von FURLANI [29] erwähnt wird — verzerrt. Diese Verzerrung ist aber nicht von einem solchen Ausmaß, daß sie fähig wäre, eine Änderung der Anzahl der b-Banden hervorzurufen. Man kann daher feststellen, daß durch die quasi-oktaedrische Symmetrie

die Struktur von sowohl des Ionenhydratkomplexes wie auch die des koordinativ gesättigten Komplexes gut erklärt werden kann und daß die bei den intermediären Komplexen beobachtete geringe Verzerrung die Anzahl der b-Banden nicht bemerkbar erhöht. Die Anwendung einer von KISS vorgeschlagenen [26] Auffassung, nach welcher eine Symmetrie D_{4h} von vier Banden anzunehmen ist, wäre nur beim Ionenhydrat ausreichend. Wie aus der Zusammensetzung hervorgeht, würde die Anwendung auf koordinativ gesättigte Komplexe, ferner auf intermediäre Komplexe der oben erwähnten Formel gezwungen erscheinen.

Durch Anwendung der Theorie der Termaufspaltung auf die Lichtabsorptionskurven der Nickel(II)komplexe, die von uns ermittelt und berechnet wurden, sind also folgende Endergebnisse feststellbar:

1. Die Struktur der besprochenen Komplexe ist aller Wahrscheinlichkeit nach durch die Symmetrie O_h anzugeben. Es ist ein interessantes und keineswegs erwartetes Resultat, daß man auch die Struktur der Komplexe $NiÄn(H_2O)_4^{2+}$ und $NiÄn_2(H_2O)_2^{2+}$ mit einer Symmetrie O_h erklären kann, wobei die Verzerrung so gering ist, daß keine Änderung in der Anzahl der b-Banden hervorgerufen wird. Es wäre wünschenswert, diese Annahme durch Perturbationsberechnungen zu beweisen.

2. Die in den Kurven der einzelnen Komplexe erscheinenden »entsprechenden« bzw. »äquivalenten« Banden sind auf Grund der berechneten Kurven eindeutig feststellbar. Es ist z. B. unmöglich das bei 730 mμ befindliche, sodann verschwindende und beim koordinativ gesättigten Komplex nicht erscheinende Maximum als eine b-Bande zu behandeln [26]. Außerdem, wenn man verallgemeinert, so läßt sich von jedem Nebenmaximum feststellen, ob es als eine b-Bande vorkommen kann. Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte ist es möglich, die übrigen Nickel(II)komplexe auf Grund der neuesten Perturbationsberechnungen einheitlich und eindeutig zu berechen.

3. Man kann feststellen, daß das in der Kurve des Ionenhydratkomplexes bei 730 mμ befindliche Maximum weder mit den beiden, sich aus der Symmetrie O_h und aus dem Grundterm ^3F ergebenden Banden, noch mit der aus dem Übergang $^3F \rightarrow {}^3P$ stammenden Bande identisch ist. Zur Klärung dieser Feststellung sind weitere Perturbationsberechnungen erforderlich.

Versuchsmethodik

Die Lichtabsorptionskurven wurden mittels eines Beckman DU Spektrophotometers im Bereich von 300—1500 mμ aufgenommen, wobei bisdestilliertes Wasser als Lösungsmittel diente. In bezug auf die Methodik wird auf die zitierte Literatur hingewiesen [30]. Die Konzentration des Nickel(II)ions wurde derart gewählt, daß es möglich war, mit einer 1 cm Küvette das totale Spektrum zu ermitteln. Dies war bei einer Konzentration von 0,2 Mol Nickel(II)-ionen durchführbar. Bei dieser Konzentration kann die Abweichung von dem Gesetz der verdünnten Lösungen noch vernachlässigt werden. Um die Salzwirkung der Ionen zu vermeiden, wurde in vorliegenden Versuchen die Konzentration der Nickel(II)ionen konstant gehal-

ten und lediglich die Konzentration an Än gemäß Abb. 1 variiert. Die Än-Stammlösung wurde in jedem Fall durch Einwaage hergestellt.

Als Nickel(II)ionenquelle diente eine Lösung von $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$, aus Merckschem kobaltfreiem $NiCl_2 \cdot 6\,H_2O$ nach Umwandlung zu Carbonat und Lösen des letzteren in Perchlorsäure, sodann wurde umkristallisiert. Der Nickelgehalt der Lösung wurde mittels der Dimethylglyoximethode bestimmt. Bei den Messungen diente deshalb das Perchlorat des Nickel(II)ions, weil die störende Wirkung in diesem Fall die geringste ist. Das Perchloratanion ist nämlich infolge seiner schwachen Deformierbarkeit nur kaum zur Komplexbildung geneigt [31, 32, 33], und seine Absorption beginnt nur unter 200 mμ [34].

Als Än-Quelle diente $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot H_2O$. Das wässerige Präparat wurde durch wiederholte Destillation gereinigt und die zwischen 118—119° erhaltene Fraktion angewandt. Der Än-Gehalt wurde durch Titration mit einer Salzsäuremeßlösung, in Anwesenheit von Bromphenolblau als Indikator bestimmt.

Auch an dieser Stelle sprechen wir Herrn Prof. Dr. Á. Kiss, dem Direktor dieses Instituts unseren Dank aus, der unsere Aufmerksamkeit auf dieses Problem lenkte und die Durchführung vorliegender Arbeit ermöglichte.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Anzahl und Zusammensetzung aller, in den wässerigen Lösungen von Nickel(II)-ionen und Äthylendiamin entstehenden Komplexe wurden bestimmt. Die Lichtabsorptionskurven der intermediären Komplexe wurden zuerst in erster Annäherung, sodann durch Anwendung der Gleichgewichtskonstanten genau ermittelt. Die Theorie der Termaufspaltung wurde auf die Lichtabsorptionskurven aller in den Lösungen anwesenden Komplexe angewandt.

Die Ergebnisse können auf folgende Weise zusammengefaßt werden:

1. bei jedem Komplex ergibt sich eine Symmetrie O_h;
2. auf Grund der Berechnungen kann man eindeutig die entsprechenden b-Banden feststellen;
3. das Entstehen des Maximums bei 730 mμ muß durch Perturbationsberechnungen geklärt werden.

LITERATUR

1. Á. Kiss: Magyar Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl. **6,** 37 (1955); **7,** 367 (1956).
2. Á. Kiss: Magyar Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl. **6,** 77 (1955).
3. Á. Kiss: Acta Chim. Hung. **10,** 39, 373 (1956); **11,** 113 (1957); Hauptjahrestagung Chem. Ges. DDR 1954. (Akad. Verlag, Berlin) 1955, S. 45.
4. W. C. Vosburgh, G. R. Cooper: J. Am. Chem. Soc. **63,** 437 (1941).
5. P. Jób: Ann. Chim. **9,** 113 (1928).
6. T. Inoue: J. Chem. Soc. Japan **54,** 65 (1933); Chem. Abstracts **27,** 2382 (1933).
7. E. Major: Acta Chem. Phys. Univ. Szeged **1,** 17 (1942).
8. G. L. Roberts, F. H. Field: J. Am. Chem. Soc. **72,** 4232 (1950).
9. H. Grossman, B. Schück: Z. anorg. Chem. **50,** 4 (1906).
10. A. Werner: Z. anorg. Chem. **21,** 201 (1899).
11. H. M. Haendler: J. Am. Chem. Soc. **64,** 686 (1942).
12. J. G. Breckenridge: Can. J. Research **26 B,** 11 (1948); Chem. Abstracts **42,** 5366 (1948).
13. H. B. Jonassen, B. E. Douglas: J. Am. Chem. Soc. **71,** 4094 (1949).
14. J. L. Harvey, C. I. Tewksbury, H. M. Haendler: J. Am. Chem. Soc. **71,** 3641 (1949).
15. L. Lehotai: Dissertation, Szeged, 1957.
16. Gy. Varsányi: Dissertation, Szeged; Acta. Chem. Phys. Univ. Szeged, **3,** 67 (1950).
17. I. Halász: Dissertation, Szeged, 1949.
18. J. Selyem: Magyar Kém. Foly. **56,** 170 (1950); Acta Chem. Phys. Univ. Szeged **3,** 59 (1950).
19. Á. Kiss: Acta Chem. Min. Univ. Szeged **6,** 101 (1937).
20. Á. Kiss, M. Gerendás: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged **4,** 124 (1934—35).
21. J. Bjerrum: Metal amine formation (Copenhagen) 1941.
22. J. Császár, J. Balog, L. Lehotai: Acta Phys. Chem. Univ. Szeged **2,** 56 (1956).
23. J. Császár, E. Horváth, L. Lehotai: Acta Phys. Chem. Univ. Szeged **2,** 49 (1956).
24. Á Kiss, J. Császár, L. Lehotai: Acta Chim. Hung. **12,** 73 (1957), **14,** 225 (1958).
25. Á. Kiss, J. Császár, L. Lehotai: Magyar Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl. **8,** 149 (1956)

26. Á. KISS, J. CSÁSZÁR, E. HORVÁTH: Acta Chim. Hung. **15,** 151 (1958); Magyar Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl. **9,** 207 (1957).
27. P. L. MUKHERJEE: Z. Krist. **91,** 504 (1935).
28. C. I. BALLHAUSEN: Dan. Mat. Fys. Medd. 29, No 8 (1955); Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **75,** 665 (1956).
29. C. FURLANI: Z. physik. Chem. Neue Folge **10,** 291 (1957).
30. K. S. GIBSON, M. M. BALCON: Research RP 1798, 38, 601 (1947).
31. H. FROMHERZ, W. MENSCHIK: Z. phys. Chem. (B), **3,** 1 (1929).
32. H. FROMHERZ, KUN HAU LIH: Z. phys. Chem. (A). **153,** 321 (1931).
33. K. FAJANS: Naturw. **11,** 165 (1923); Z. Kristall. **66,** 321 (1923).
34. H. LEY: Z. anorg. allg. Chem. **173,** 287 (1928); Z. phys. Chem (B). **6,** 240 (1928).

CALCULATION OF THE ABSORPTION CURVES OF COMPLEX COMPOUNDS OF NICKEL(II) ETHYLENE DIAMINE

L. LEHOTAI

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

Received June 18, 1959, revised text received December 24, 1959

Summary

The number and composition of all complexes formed in an aqueous solution of nickel(II)-ions and En was determined by the author. The light absorption curves of the intermediate complexes were first calculated in approximation, then quite precisely, with the use of the equilibrium constants. The theory of term splitting was applied to the light absorption curves of all the complexes present in the solutions.

Of the results obtained, it could be stated that *a)* a symmetry of O_h manifested itself with all complexes, *b)* the calculations decisively point out which are actually the corresponding *b*-bands, and *c)* the causes leading to the formation of the maximum value at 730 mμ must be cleared up by perturbation calculations.

ВЫЧИСЛЕНИЕ КРИВЫХ ПОГЛОЩЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЬ(II)-ЭТИЛЕНДИАМИНА

Л. ЛЕХОТАИ

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

Поступило 18. июня 1959 г. Переработанная рукопись поступила 24. декабря 1959 г.

Резюме

Автор установил число и определил состав всех комплексных соединений, образующихся в водной раствое, содержащем никель (II) и Эн. Рассчитал кривые поглощения промежуточных комплексов сначала в первом приближении, а затем пользуясь постоянными равновесия совершенно точно. Для кривых поглощения присутствующих в растворах всех комплексов применил теорию расщепления термов.

На основании полученных результатов установил, что: а) у всех комплексов обнаруживалась симметрия O_h; б) на основании расчетов единозначно можно установить соответствующие полосы *b*; в) причины образования максимумов, появляющихся при 730 mμ, нужно вскрыть пертурбационными расчетами.

Lajos LEHOTAI; Szeged, Földműves-u. 10.

WEITERE BEMERKUNGEN ZUR LÖSUNG DES DIFFERENTIALGLEICHUNGSSYSTEMS EINES GASCHROMATOGRAPHISCHEN MODELLS

G. SCHAY, Á. PETHŐ und P. FEJES

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

Eingegangen am 17. Juli 1959.

Mehrere vorangehende Abhandlungen befaßten sich mit der Lösung der Differentialgleichungen eines gaschromatographischen Modells [1, 2, 3, 4], welches von dem üblichen darin abweicht, daß auch die Veränderlichkeit der Strömungsgeschwindigkeit infolge des Sorptionsprozesses berücksichtigt wird. (Hinsichtlich der experimentellen Befunde über die Ausbildung stationärer Fronten sei insbesondere auf [1] und [4] verwiesen.)

Es wird mithin vorausgesetzt, daß sich die Prozesse in einem wandernden gaschromatographischen Profil durch die Kontinuitätsgleichungen beschreiben lassen:

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} + \frac{\partial (cx)}{\partial z} + \frac{\partial a}{\partial \tau} - D\frac{\partial^2 x}{\partial z^2} = 0 \tag{1}$$

$$\frac{\partial (1-x)}{\partial \tau} + \frac{\partial c\,(1-x)}{\partial z} - D\frac{\partial^2 (1-x)}{\partial z^2} = 0, \tag{2}$$

wo z: die (longitudinale) Ortskoordinate, τ: die Zeit, x: den Volumenbruch der sorbierbaren Komponente in der Gasphase, a: das im Sorbens gebundene Gasvolumen, geteilt durch das Volumen der Gasphase (beide auf die Längeneinheit der Säule bezogen)*, c: die lineare Geschwindigkeit des Gasstromes, D: die Diffusionskonstante des Gases bedeutet.

Das dem obigen Gleichungssystem entsprechende Modell ist physikalisch so lange unbestimmt, bis es keine Voraussetzungen bezüglich der Kinetik des Sorptionsvorganges und der Art des fraglichen Profils (fortschreitende Front oder Elutionswelle) enthält. Im nachfolgenden werden Annahmen von beiden Gesichtspunkten aus aufgestellt: unter I. wird die sog. nichtstationäre Lösung der Differentialgleichungen unter Vernachlässigung der Längsdiffusion und Annahme linearer Sorptionskinetik bei Voraussetzung recht allgemeiner Nebenbedingungen gesucht, in II. werden die sog. stationären Fronten behandelt.

* Mit dem in den Mitteilungen [1]—[4] gebrauchten a steht a in der Beziehung: $a = ma/s$.

Die folgenden Ausführungen erheben durchaus keinen Anspruch auf Vollständigkeit, wo nötig, wird auf die bisherigen Untersuchungen betreffs der Differentialgleichungen Bezug genommen.

I. Die nichtstationäre Lösung im Fall linearer Sorptionskinetik und ohne Längsdiffusion

1. Es sei angenommen, daß der Sorptionsvorgang durch die sogenannte lineare Kinetik beschreibbar ist, d. h.

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} = k(qx - a), \tag{3}$$

wo k: die Geschwindigkeitskonstante der Desorption aus der ruhenden Phase, q: das konstante Verteilungsverhältnis der sorbierbaren Komponente im Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen bedeutet.

Ohne auf die physikalische Berechtigung näher einzugehen, sei auch vorausgesetzt, daß die Profilverbreiterung durch Längsdiffusion zu vernachlässigen ist, es sei somit $D = 0$. Etwas umgeformt kann dann statt (1)—(2)—(3) geschrieben werden (statt (2) wird die Summe von (1) und (2) genommen):

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} + \frac{\partial [c(x-1)]}{\partial z} = 0 \tag{4}$$

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} + \frac{\partial c}{\partial z} = 0 \tag{5}$$

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} + ka - kqx = 0. \tag{6}$$

Es ist klar, daß als Nebenbedingungen
1) die Anfangskonzentration (im allgemeinen als Funktion der Ortskoordinate) der strömenden bzw. ruhenden Phase,
2) die Konzentration und die Strömungsgeschwindigkeit des Gases an der Zuführungsstelle (im allgemeinen als Funktion der Zeit) vorzuschreiben sind:

$$x(z, 0) = x^0(z) \tag{7}$$

$$a(z, 0) = a^0(z) \tag{8}$$

$$x(0, \tau) = x_0(\tau) \tag{9}$$

$$c(0, \tau) = c_0(\tau). \tag{10}$$

Es sei des weiteren — der Einfachheit halber — vorausgesetzt, daß $x^0(z)$ und $\alpha^0(z)$ Gleichgewichtswerte und außerdem konstant sind, daß ferner auch $c_0(\tau)$ konstant ist:

$$x(z, 0) = x^0 \geq 0 \tag{7*}$$

$$\alpha(z, 0) = qx^0 \geq 0 \tag{8*}$$

$$c(0, \tau) = c_0 > 0. \tag{10*}$$

Wenn auch $x_0(\tau)$ konstant ist, so beschreiben die Gleichungen einen frontalen Prozeß, es kommen dann nämlich »Fronten« der Ad- oder Absorption bzw. Desorption zustande; in dem Sonderfall, daß $x_0(\tau)$ eine Rechteckfunktion ist, was physikalisch einen begrenzten Stoffimpuls bedeutet, entsteht eine Elutions-(Entwicklungs-)Welle.

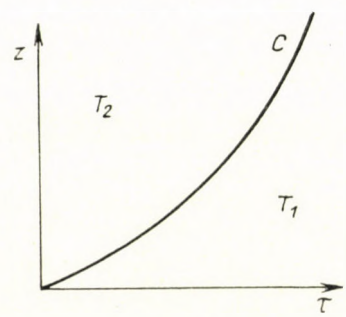


Abb. 1

2. Man hat die Lösung des Differentialgleichungssystems (4)—(5)—(6) unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen (7*)—(8*)—(9)—(10*) in dem Bereich T [$z \geq 0, \tau \geq 0$] aufzufinden. Die physikalische Grundlage vor Augen haltend, läßt sich darüber folgendes sagen:

Die Funktionen α und c haben stetige Lösungen, dagegen weist x im allgemeinen einen Sprung an der »Spitze« der eingeführten Gasphase auf. Ausführlicher: zur Zeit $\tau = 0$ werde ein Signal von der Zuführungsstelle aus in Strömungsrichtung geschickt derart, daß seine Geschwindigkeit mit der der sich mit ihm bewegenden Gasphase ständig übereinstimme: das Fortschreiten dieses Signals wird von einer Kurve C (die sog. Charakteristik) dargestellt, die den Bereich T in einen oberen Teil T_2 und einen unteren Teil T_1 zerlegt (s. Abb. 1) und längs der die Funktion x im allgemeinen nicht stetig ist.*

* Die Bestimmung der Charakteristik ist in der Flüssigkeitschromatographie (wo die Änderung der Geschwindigkeit des Stromes außer acht gelassen werden kann [1, 2]) ohne Interesse, da sie einfach eine vom Nullpunkt mit der Richtungstangente c_0 ausgehende Gerade in der Ebene z — τ darstellt.

Hiernach sind die stetigen Lösungen in den Gebieten T_1 und T_2 einzeln aufzusuchen. In T_2 bzw. längs C ist die Lösung nach untenstehendem leicht zu finden; die entsprechenden Werte längs C seien durch $\bar{x}$, $\bar{a}$, $\bar{c}$ bezeichnet, die nunmehr Funktionen nur einer einzigen Veränderlichen (z oder τ) sind.

Um die Lösungen auch in T_1 zu bestimmen, müssen wir vor allem die Funktionenwerte auf den Randkurven des Bereiches, d. h. auf der Charakteristik C und auf der Achse τ kennen; auf der letzteren sind x und c nach (9) und (10*) gegeben, und a ist nach (6) berechenbar:

$$a(0,\tau) = qx^0 e^{-k\tau} + kq \int_0^\tau x_0(t)\, e^{-k(\tau-t)}\, dt\,. \tag{11}$$

Sind die Randwerte im Bereich T_1 einmal festgestellt, so können die Lösungen — wenn auch nicht in expliziter Gestalt — durch Näherungsverfahren bestimmt werden [5].*

Um die Lösungen in T_2 bzw. längs C zu erhalten, formen wir das Gleichungssystem (4)—(5)—(6) um. Aus (6) und (5):

$$kq\frac{\partial x}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 a}{\partial \tau^2} + k\frac{\partial a}{\partial \tau} = -\left(\frac{\partial^2 c}{\partial z\,\partial \tau} + k\frac{\partial c}{\partial z}\right) = -\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial c}{\partial \tau} + kc\right), \tag{12}$$

somit können wir (4) wie folgt aufschreiben:

$$-\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial c}{\partial \tau} + kc\right) + kq\frac{\partial\,[c(x-1)]}{\partial z} = 0. \tag{13}$$

Das Integral nach z hängt nur von τ ab:

$$-\left(\frac{\partial c}{\partial \tau} + kc\right) + kq\,(x-1)\,c = K(\tau)\,, \tag{14}$$

wo die Funktion $K(\tau)$ aus den Bedingungen (9) und (10*) zu bestimmen ist:

$$K(\tau) = -kc_0 + kq\,[x_0(\tau) - 1]\,c_0. \tag{15}$$

Wird in Betracht gezogen, daß nach (5) und (6)

$$kqx = ka - \frac{\partial c}{\partial z} \tag{16}$$

* Abweichend von dem hier gegebenen Gedankengang kann man zur Lösung des Ausgangsproblems Näherungsverfahren auch mittels der Laplace-Transformation erhalten [6].

ist, so ergibt (14)—(15):

$$c\frac{\partial c}{\partial z}+\frac{\partial c}{\partial \tau}=k\left[\alpha-(q+1)\right]c-k\left[qx_0(\tau)-(q+1)\right]c_0. \tag{17}$$

Es sei auch noch, unter Berücksichtigung von (5) und (6), Gleichung (4) wie folgt umgeformt:

$$c\frac{\partial x}{\partial z}+\frac{\partial x}{\partial \tau}=k(x-1)(qx-\alpha). \tag{18}$$

Somit sind wir schließlich statt des Ausgangssystems (4)—(5)—(6) zu (5)—(17)—(18) gelangt, welches Gleichungssystem nunmehr geeignet ist, die Lösungen in T_2 und auf C zu bestimmen. Die Charakteristik sei nämlich durch die Gleichung:

$$z=\varphi(\tau) \tag{19}$$

festgelegt; es ist nach ihrer Definition einleuchtend, daß

$$\frac{d\varphi}{d\tau}=\bar{c} \tag{20}$$

ist. Schreiben wir (17) bzw. (18) längs der Charakteristik an, so werden die linken Seiten die totalen Ableitungen der Funktionen $\bar{c}$ bzw. $\bar{x}$ nach τ sein, da:

$$\frac{d}{d\tau}\bar{c}\left[\varphi(\tau),\tau\right]=\frac{\partial\bar{c}}{\partial z}\cdot\frac{d\varphi}{d\tau}+\frac{\partial\bar{c}}{\partial\tau}=\bar{c}\frac{\partial\bar{c}}{\partial z}+\frac{\partial\bar{c}}{\partial\tau} \tag{21}$$

$$\frac{d}{d\tau}\bar{x}\left[\varphi(\tau),\tau\right]=\frac{\partial\bar{x}}{\partial z}\cdot\frac{d\varphi}{d\tau}+\frac{\partial\bar{x}}{\partial\tau}=\bar{c}\frac{\partial\bar{x}}{\partial z}+\frac{\partial\bar{x}}{\partial\tau}. \tag{22}$$

Mithin liefern (17) bzw. (18) längs der Charakteristik die folgenden Gleichungen:

$$\frac{d\bar{c}}{d\tau}=k\left[\bar{\alpha}-(q+1)\right]\bar{c}-k\left[qx_0(\tau)-(q+1)\right]c_0 \tag{23}$$

$$\frac{d\bar{x}}{d\tau}=k(\bar{x}-1)(q\bar{x}-\bar{\alpha}). \tag{24}$$

Aus (7*) und (8*) ist ersichtlich, daß in T_2 keine Sorptionsprozesse verlaufen, oder was damit gleichwertig ist, daß die Konzentrationen in der Gas- bzw.

Sorptionsphase beständig die Gleichgewichtswerte x^0 bzw. qx^0 (die auch Beide gleich null sein können) besitzen, im Inneren von T_2 gilt also:

$$x(z, \tau) = x^0 \tag{25}$$

$$\alpha(z, \tau) = qx^0. \tag{26}$$

Die letztere Beziehung gilt auch noch auf C, da α überall in T stetig ist:

$$\bar{\alpha}(\tau) = qx^0. \tag{27}$$

Mit (27) können wir somit statt (23) anschreiben:

$$\frac{d\bar{c}}{d\tau} + k\left[q + 1 - qx^0\right]\bar{c} = k\left[q + 1 - qx_0(\tau)\right]c_0. \tag{28}$$

Die Lösung dieser gewöhnlichen Differentialgleichung ist für die nach (10*) sich ergebende Anfangsbedingung $\bar{c}(0) = c_0$:

$$\frac{\bar{c}(\tau)}{c_0} = e^{-k(q+1-qx^0)\tau} + \int_0^\tau k\left[q + 1 - qx_0(t)\right] e^{-k(q+1-qx^0)(\tau-t)}\, dt =$$

$$= \frac{q+1}{q+1-qx^0} - \frac{qx^0}{q+1-qx^0} e^{-k(q+1-qx^0)\tau} - kq\int_0^\tau x_0(t)\, e^{-k(q+1-qx^0)(\tau-t)}\, dt. \tag{29}$$

Der Wert von c längs der Charakteristik als Funktion von τ wird durch (29) dargestellt, wodurch die Lösung für c überall in T_2 — da hier nach (16) $\frac{\partial c}{\partial z} = 0$ gilt — angegeben werden kann:

$$c(z, \tau) = \bar{c}(\tau). \tag{30}$$

Demnach hängt die Strömungsgeschwindigkeit in dem Bereich T_2 nur von τ ab: die Geschwindigkeit ist in einem gegebenen Zeitpunkt »vor« der zugeführten Gasphase überall gleich. Da der Bereich T_2 dadurch charakterisiert ist, daß dort keine Sorptionsprozesse verlaufen [s. (25) und (26)], bedeutet $\bar{c}(\tau)$ zugleich die Ausströmungsgeschwindigkeit des Gases der Konzentration x^0 am Austrittsende des Rohres.

Werden die Gleichungen (20) und (29) herangezogen, so läßt sich auch die Gleichung der Charakteristik bestimmen; in Anbetracht der Bedingung $\varphi(0) = 0$ ist:

$$z = \varphi(\tau) = c_0 \left\{ \frac{q+1}{q+1-qx^0}\tau - \frac{qx^0}{k(q+1-qx^0)^2}\left[1 - e^{-k(q+1-qx^0)\tau}\right] - \right.$$

$$\left. - kq\int_0^\tau dt' \int_0^{t'} x_0(t)\, e^{-k(q+1-qx^0)(t'-t)}\, dt \right\}. \tag{31}$$

Schließlich kann zur Berechnung von x auf C der Wert von $\bar{a}$ nach (27) in (24) eingesetzt werden:

$$\frac{d\bar{x}}{d\tau} = kq(\bar{x} - 1)(\bar{x} - x^0). \tag{32}$$

Integration mit der Anfangsbedingung $\bar{x}(0) = x_0(0)$, nach (9), liefert:

$$\bar{x}(\tau) = \frac{x^0(1 - x_0(o)) - (x^0 - x_0(0))e^{-kq(1-x^0)\tau}}{1 - x_0(0) - (x^0 - x_0(0))e^{-kq(1-x^0)\tau}}. \tag{33}$$

Damit ist die Lösung des Problems in T_2 und längs C vollständig durchgeführt (durch Einsetzen in die Ausgangsgleichungen kann man sich überzeugen, daß (25)—(33)—(26)—(30)—(29) tatsächlich die Lösung des Problems in T_2 und längs C darstellt). Wie erwähnt, ist die Lösung nunmehr auch in T_1 bestimmbar, nachdem die Randwerte an den Randkurven von T_1 nach (9)—(10*)—(11) bzw. (27)—(29)—(33) bekannt sind.

3. Im folgenden soll die Anwendung der gegebenen Zusammenhänge auf den Fall der frontalen Chromatographie dargelegt werden. In diesem Fall bleibt — wie bereits in Punkt 1 erwähnt — die Konzentration des zugeführten Gases konstant:

$$x_0(\tau) = x_0 \geqq 0. \tag{9*}$$

Damit ergibt sich für die Geschwindigkeit an der Charakteristik bzw. für die Gleichung der Charakteristik gemäß (29) und (31):

$$\bar{c}(\tau) = c_0 \left\{ \frac{q + 1 - qx_0}{q + 1 - qx^0} + \frac{q(x_0 - x^0)}{q + 1 - qx^0} e^{-k(q+1-qx^0)\tau} \right\}, \tag{34}$$

$$z = c_0 \left\{ \frac{q + 1 - qx_0}{q + 1 - qx^0}\tau + \frac{q(x_0 - x^0)}{k(q + 1 - qx^0)^2} \left[1 - e^{-k(q+1-qx^0)\tau}\right] \right\}. \tag{35}$$

Aus (34) ist ersichtlich, daß $\bar{c}$, die Ausströmungsgeschwindigkeit des das Rohr ursprünglich erfüllenden Gases der Konzentration x^0 mit der Zeit einem Grenzwert zustrebt:

$$\lim_{\tau \to \infty} \bar{c} = c_0 \frac{q + 1 - qx_0}{q + 1 - qx^0}. \tag{36}$$

(Dieses Ergebnis ist übrigens, unter Annahme der Stationärität der Front, aus den integralen Bilanzgleichungen auch unmittelbar abzuleiten (s. ferner III. 1.). Aus (33) folgt auch asymptotisch $\lim_{\tau \to \infty} \bar{x} = x^0$ [falls $x_0(0) \neq 1$ ist].

Nach (35) ist die Charakteristik von der Achse τ her gesehen

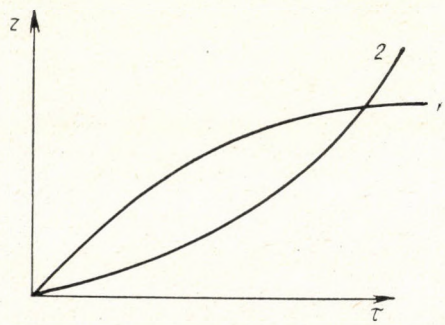
$$\text{konkav, wenn } x_0 - x^0 > 0,$$

$$\text{konvex, wenn } x_0 - x^0 < 0$$

bzw. eine Gerade mit dem Richtungskoeffizienten c_0 im Fall $x_0 - x^0 = 0$ (das ist physikalisch trivial, es verlaufen dann nämlich überhaupt keine Sorptionsprozesse). Weiterhin ist aus (35) ersichtlich, daß die Charakteristik einer Asymptote mit dem Richtungskoeffizienten:

$$c_0 \frac{q + 1 - qx_0}{q + 1 - qx^0} \tag{37}$$

zustrebt (s. Abb. 2).



1. $x_0 - x^0 > 0$
2. $x_0 - x^0 < 0$

Abb. 2.

Schließlich noch einige Bemerkungen:

Im Grenzfall $k \to \infty$ (physikalisch bedeutet dies nach (3), daß zwischen der Gas- und Sorptionsphase im Laufe des ganzen Prozesses Gleichgewicht besteht), erhalten wir für den Richtungskoeffizienten der Charakteristik sofort den Wert (37), für $k \to \infty$ wird also die Charakteristik eine Gerade.

Für den Sonderfall $x^0 = 0$, $x_0 = 1$ (Sorptionsfront einer reinen Komponente, unter Verdrängung von reinem inertem Gas) ergibt sich aus (33)—(34)—(35):

$$\bar{x}(\tau) = 1, \tag{33*}$$

$$\bar{c}(\tau) = \frac{c_0}{q + 1}\left[1 + q\, e^{-k(q+1)\tau}\right], \tag{34*}$$

$$z = \varphi(\tau) = \frac{c_0}{q + 1}\left\{\tau + \frac{q}{k(q + 1)}\left[1 - e^{-k(q+1)\tau}\right]\right\}, \tag{35*}$$

welche Zusammenhänge früher in der Mitteilung [4] unmittelbar abgeleitet wurden. Aus (33) ergibt sich, daß beim Einführen der sorptionsfähigen Komponente im unverdünnten Zustand die fortschreitende Gasfront vollkommen scharf zu sein hat (auch im Fall $x^0 \neq 0$), sofern man von der Wirkung der longitudinalen Diffusion absehen kann. Da nun weiterhin x auch überall in T_1 konstant ($=1$) ist, kann die Gleichung (6) unmittelbar integriert werden, und derart sowohl die transiente als auch die asymptotische Lösung auch für a in geschlossener Form angegeben werden, wie in [4] dargetan wurde. Da im Fall $x_0 < 1$ die Konstanz von x in T_1 nicht besteht, kann dieses unmittelbare Integrationsverfahren nicht verallgemeinert werden. Die Beziehungen (33)—(34)—(35) bieten jedoch eine gute Unterlage, um beurteilen zu können, welche Zeiten τ bzw. Weglängen z in einem gegebenen Fall nötig sind, damit sich eine praktisch stationäre Front ausbildet, falls dies überhaupt eintritt (vgl. unter II).

II. Über die stationären Lösungen des Gleichungssystems (1)—(2)

1. Sogenannte stationäre Lösungen der chromatographischen Gleichungen bedeuten physikalisch Frontformen, die in der Kolonne mit unveränderter Gestalt und somit auch mit konstanter Geschwindigkeit u fortschreiten. Die mathematische Definition der stationären Lösungen lautet für das durch die Gleichungen (1)—(2) beschriebene Modell:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial \tau}\right)_x = \left(\frac{\partial z}{\partial \tau}\right)_a = \left(\frac{\partial z}{\partial \tau}\right)_c = u. \tag{38}$$

Im Fall, der in der Literatur als »ideale lineare Chromatographie« bezeichnet zu werden pflegt (konstante Strömungsgeschwindigkeit: c, Vernachlässigbarkeit der Diffusion und augenblickliche Gleichgewichtseinstellung mit linearer Isotherme), ergibt sich bereits von Anfang an ($\tau = 0$) nur die stationäre Lösung. Die Differentialgleichung des Vorganges ist für diesen Fall:

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} + \frac{c}{1+q}\frac{\partial x}{\partial z} = 0,$$

aus der weiterhin auch unmittelbar ersichtlich ist, daß die Geschwindigkeit derartiger stationärer Fronten

$$u = \frac{c}{1+q}$$

beträgt. Bei reelleren Modellen können aber stationäre Fronten nur asymptotisch, für $\tau \to \infty$ zustandekommen.

Im folgenden werden stationäre Lösungen für das durch die Gleichungen (1)—(2) beschriebene Modell gesucht. Für den Fall $D = 0$ sind die Ergebnisse bereits bekannt [2], mit der dort schon gebrauchten kombinierten Veränderlichen (die die Erfüllung der Beziehungen (38) gewährleistet):

$$\psi = \tau - \frac{z}{u} \tag{39}$$

gehen die Gleichungen (1)—(2) über in:

$$\frac{dx}{d\psi} - \frac{1}{u}\frac{d(xc)}{d\psi} + \frac{1}{u}\frac{dc}{d\psi} - \frac{D}{u^2}\frac{d^2x}{d\psi^2} = 0 \tag{40}$$

$$\frac{da}{d\psi} - \frac{1}{u}\frac{dc}{d\psi} = 0. \tag{41}$$

Da »vor« und »hinter« einer mit der Zeit asymptotisch stationär gewordenen Front keine Sorptionsprozesse im Gang sind, haben die Nebenbedingungen zu gelten:

$$\left.\begin{aligned} c &= c_0\,(= \text{konstant}) \\ a &\equiv qx_0 \\ \frac{dx}{d\psi} &= 0 \end{aligned}\right\} \text{ wenn } x = x_0 = \text{konstant.} \tag{42, 43, 44}$$

$$\left.\begin{aligned} a &= 0 \\ \frac{dx}{d\psi} &= 0 \end{aligned}\right\} \text{ wenn } x = 0. \tag{45, 46}$$

Integrieren wir (40) und (41) mit den Bedingungen (42), (43) und (44):

$$x - \frac{xc}{u} + \frac{c}{u} - \frac{D}{u^2}\frac{dx}{d\psi} = x_0 - \frac{x_0 c_0}{u} + \frac{c_0}{u} \tag{47}$$

$$a - \frac{c}{u} = qx_0 - \frac{c_0}{u}. \tag{48}$$

Durch Eliminieren von c ergibt sich die Differentialgleichung:

$$\frac{D}{u^2}\frac{dx}{d\psi} + \left[a + \frac{c_0}{u} - qx_0 - 1\right]x - a = x_0\left(\frac{c_0}{u} - q - 1\right). \tag{49}$$

Da nach (45) und (46) für $x = 0$ die linke Seite von (49) verschwindet, erhalten wir für die Geschwindigkeit einer stationären Front:

$$u = \frac{c_0}{1+q}. \tag{50}$$

Für das innerhalb der Front variable c folgt aus (48), mit (50):

$$c = c_0 \frac{1+q-qx_0+\alpha}{1+q}. \tag{51}$$

Bemerkenswert ist daran, daß c eine eindeutig bestimmte lineare Funktion von α darstellt, in der die Längsdiffusion gar nicht zur Geltung kommt. Es folgt aus (51), daß die Geschwindigkeit bei $x = 0$ (somit auch $\alpha = 0$)

$$c = c_0 \frac{1+q-qx_0}{1+q} \tag{52}$$

wird, in Übereinstimmung mit dem Ergebnis nach (36), wenn dort $x^0 = 0$ gesetzt wird; (52) ist aber insofern allgemeiner, weil bei ihrer Ableitung die Längsdiffusion nicht vernachlässigt und hinsichtlich der Kinetik des Sorptionsprozesses keinerlei Annahme aufgestellt wurde.

Unter Anwendung von (50) können wir (49) wie folgt schreiben:

$$\frac{(1+q)^2 D}{c_0^2} \frac{dx}{d\psi} + [\alpha + q(1-x_0)]\, x - \alpha = 0. \tag{53}$$

Daraus ist zu ersehen, daß bei der Annahme von $D = 0$ ein bestimmter, von der Kinetik unabhängiger Zusammenhang zwischen den Größen α und x (unter stationären Umständen) besteht [1, 2], hingegen mit $D \neq 0$ kein derartiger eindeutiger Zwang existiert. Vor der Weiterführung des allgemeinen Gedankenganges wollen wir das eben Gesagte für einen Spezialfall näher veranschaulichen.

2. Auf Grund der Gleichung (53) können Frontgestalten bestimmt werden, wenn zwischen α und x ein (differentieller oder integraler) Zusammenhang angegeben werden kann. In dieser Hinsicht soll zunächst vorausgesetzt werden, daß während des ganzen Vorganges Sorptionsgleichgewicht zwischen den beiden Phasen besteht, somit für die Beziehung zwischen α und x die Isothermengleichung:

$$\alpha = f(x) \tag{54}$$

gilt, wobei gemäß (43) $f(x_0) = qx_0$ zu setzen ist.

Unter dieser Voraussetzung kann (53) unmittelbar verwendet werden, um die Sorptionsisotherme aus der experimentell festgestellten Frontgestalt beim Austritt aus der Säule zu bestimmen. Man kann nämlich die zu einem beliebigen x gehörige, graphisch ermittelte Richtungstangente der Kurve für $dx/d\psi$ in (53) einsetzen und die Gleichung nach dem dazugehörigen α auflösen. Experimentelle Beweise für die Stichhaltigkeit einer derartigen Berechnungsweise sollen in einer demnächst erscheinenden Mitteilung vorgelegt werden, aus denen auch hervorgeht, daß das stationäre Fortschreiten einer Front unter praktisch vollkommener jeweiliger Gleichgewichtseinstellung unter geeigneten Bedingungen tatsächlich verwirklicht werden kann.

Umgekehrt kann die Frontgestalt vorausberechnet werden, wenn die Sorptionsisotherme bekannt ist. Die Funktion $f(x)$ in (53) eingesetzt und integriert, erhalten wir die stationäre Lösung für x (die Front von α ist daraus nach (54) und schließlich diejenige von c nach (51) zu bestimmen):

$$\int \frac{dx}{[f(x) + q\,(1 - x_0)]\,x - f(x)} = -\frac{c_0^2}{(1+q)^2\,D}\,\psi + \text{konst.} \qquad (55)$$

$$\left(\psi = \tau - \frac{1+q}{c_0}\,z\right).$$

Wenn wir z. B. den Ansatz $f(x) = qx$ (also eine lineare Isotherme) heranziehen, liefert die explizite Integration die Beziehung [6]:

$$\ln \frac{x/x_0}{1 - x/x_0} = \frac{x_0\,q c_0^2}{(1+q)^2\,D}\,\psi + \text{konst.} \qquad (56)$$

Funktion x nach ψ dargestellt ergibt eine Kurve, die in bezug auf den Punkt $x = \frac{x_0}{2}$ symmetrisch ist; es ist zu bemerken, daß sich im Fall einer nichtlinearen, z. B. Langmuirschen Isotherme: $f(x) = q(b + x_0)\frac{x}{b+x}$ (wo b die sog. Adsorptionskonstante ist) keine symmetrische Kurve ergibt.

Aus (53) ist ersichtlich, daß die Neigung der Front von x:

$$\frac{dx}{d\psi} = -\frac{c_0^2}{(1+q)^2\,D}\left\{[\alpha + q(1 - x_0)]\,x - \alpha\right\} \qquad (57)$$

ist, die Front wird somit zunehmend $\left(\frac{dx}{d\psi} > 0\right)$, wenn der Ausdruck in der geschweiften Klammer negativ, und abnehmend $\left(\frac{dx}{d\psi} < 0\right)$, wenn er positiv ist. Zur Trennung der möglichen Fälle bemerken wir, daß der Klammeraus-

druck, entsprechend den Bedingungen (44) und (46), bei $x = 0$ und $x = x_0$ verschwinden muß. Stellen wir nun die Beziehung:

$$G(x) = qx \frac{1 - x_0}{1 - x} \tag{58}$$

in einem Koordinatensystem dar (s. Abb. 3), so schneidet die erhaltene Kurve G das Viereck ($0 \leq x \leq x_0$, $0 \leq a \leq qx_0$) in zwei Teile: im oberen Bereich ist der fragliche Ausdruck negativ und im unteren positiv. Liegt also die

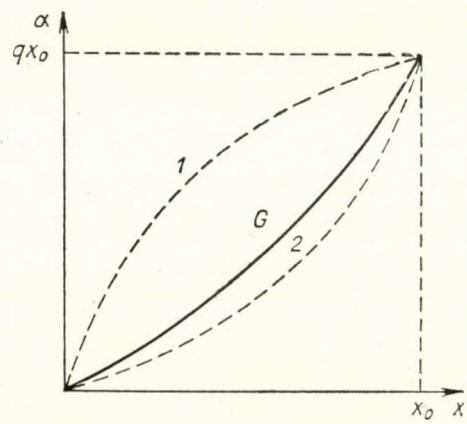


Abb. 3

Isotherme $a = f(x)$ über der Kurve G (Isotherme 1), so ist die stationäre Front zunehmend (Sorptionsfront, $\frac{dx}{d\psi} > 0$) und im entgegengesetzten Fall abnehmend (Desorptionsfront, $\frac{dx}{d\psi} < 0$).

3. Diese Behauptung bleibt qualitativ aber auch dann gültig, wenn nicht vorgeschrieben wird, daß während der Frontwanderung die Gleichgewichtsbeziehung (54) zwischen a und x überall erfüllt sei.

Die Bedeutung der Kurve G mit den charakteristischen Gebieten über und unter ihr ist offenbar in keiner Weise mit dieser Bedingung verknüpft. Es sind nunmehr zwei Gesichtspunkte zu berücksichtigen:

1) Mathematisch ist auch im allgemeinen Fall Bedingung der Existenz des zunehmenden Fronttyps, daß ein jeder dem momentanen x-Wert entsprechender a-Wert im Bereich über G zu liegen komme (und umgekehrt bei einer abnehmenden Front).

2) Physikalisch: da das Zustandekommen des zunehmenden Fronttyps eindeutig mit fortschreitender Sorption verbunden ist, muß entsprechend der

kinetischen Verzögerung ein dem momentanen x-Wert entsprechender a-Wert unter der Isotherme liegen (und umgekehrt bei einer abnehmenden Front, d. h. bei einer Desorptionsfront).

Um die Bedingungen 1) und 2) gleichzeitig zu befriedigen, muß sich die Isotherme im Falle eines zunehmenden Fronttyps über der Kurve G hinziehen, da die tatsächlichen Zustandspunkte unter $f(x)$ und über $G(x)$ liegen müssen (und umgekehrt: muß die Isotherme bei einer abnehmenden Front unter G liegen). Es sei noch bemerkt: wird in den Berechnungen die Längsdiffusion vernachlässigt (s. die Bemerkung am Ende des Punktes 1), so bleiben unsere Ergebnisse — wie leicht einzusehen — unverändert gültig [1, 2].

LITERATUR

1. K. Oláh, G. Schay: Acta Chim. Hung. **14**, 453 (1958).
2. P. Fejes, G. Schay: Acta Chim. Hung. **17**, 377 (1958).
3. G. Schay: Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **11**, 135 (1959).
4. P. Fejes, F. Nagy, G. Schay: Acta Chim. Hung. **20**, 451 (1959).
5. I. Bihari, T. Frey, Á. Pethő: Über ein Problem der Gasdynamik. Publications Math. Inst. Hung. Acad. Sci. (im Druck).
6. Á. Pethő: A gázkromatográfia alapegyenleteinek néhány megoldásáról. (Über einige Lösungen der Grundgleichungen der Gaschromatographie.) Doktordissertation, 1958.

ZUSAMMENFASSUNG

Ein gaschromatographisches Modell wird diskutiert, in dem auch die Veränderlichkeit der Strömungsgeschwindigkeit infolge des Sorptionsprozesses berücksichtigt wird. Die Prozesse lassen sich — ohne die Kenntnis der Kinetik der Sorption — wie folgt beschreiben: (1) $x_\tau + (cx)_z + a_\tau - Dx_{zz} = 0$; (2) $a_\tau + c_z = 0$, wo z die Ortskoordinate, τ die Zeit, $x(z, \tau)$ bzw. $a(z, \tau)$ die Konzentration in der strömenden bzw. ruhenden Phase (bei reinem Gas gilt: $x = 1$), $c(z, \tau)$ die Geschwindigkeit und D die Diffusionskonstante bedeuten. Im Teil I werden die Lösungen von (1) und (2) unter $D = 0$, Annahme linearer Sorptionskinetik: $a_\tau = k\,(qx - a)$ und den Nebenbedingungen: $x(0, \tau) = x_0(\tau)$, $x(z, 0) = x^0$, $a(z, 0) = qx^0$ und $c(0, \tau) = c_0$ untersucht, die sich nur im Fall: $x_0(\tau) = 1$ in einer expliziten Gestalt darstellen lassen. Aber an und vor der »Spitze« der eingeführten Gasphase können sie auch bei allgemeinen Nebenbedingungen explizit bestimmt werden, die selbst physikalisch interessant sind. Im Teil II werden die stationären Lösungen von (1) und (2) untersucht. Die allgemeinen Gleichungen der stationären Fronten und Kriterien zur Entscheidung der Frage, ob bei einem gewissen Typ der Isotherme eine solche Front im Sorptions- oder Desorptionsfall zustandekommen kann, werden abgeleitet.

FURTHER CONTRIBUTIONS TO THE SOLUTION OF THE SYSTEM OF DIFFERENTIAL EQUATIONS OF A GAS CHROMATOGRAPHIC MODEL

G. SCHAY, Á. PETHŐ and P. FEJES

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

Received July 17, 1959

Summary

A gas chromatographic model is discussed by the authors, in which also the variability of flow rate due to the sorption process is considered. Without the knowledge of the kinetics of sorption, these processes can be described as follows:

$$x_\tau + (cx)_z + a_\tau - Dx_{zz} = 0 \qquad (1)$$

$$a_\tau + c_z = 0 \qquad (2)$$

where z is the local coordinate, τ the time, $x(z, \tau)$ and $a(z, \tau)$, the concentration in the flowing and the fixed phase, respectively (in the case of a pure gas $x = 1$), $c(z, \tau)$ the velocity and D the diffusion constant.

In Part I of the present treatise, the possible solutions of equations (1) and (2) are studied by the authors for the case of $D = 0$, for the assumed case of linear sorption kinetics $a_\tau = k\,(qx - a)$, with the boundary conditions: $x(0, \tau) = x_0(\tau)$, $x(z, 0) = x^0$, $a(z, 0) = qx^0$ and $c(0, \tau) = c_0$. Complete solutions in an explicit form can be obtained in the case of $x_0(\tau) = 1$ only. At the »head« of the introduced gas phase and in front of this »head«, however, explicit solutions can be derived with the general boundary conditions as well, which are also of interest from a physical point of view.

In Part II of the study, the steady state solutions of equations (1) and (2) are examined. The general equations of steady fronts are established, together with the criteria by which one can decide whether the sorption or the desorption front may become a steady one with a given type of isotherm.

ДАЛЬНЕЙШИЕ ЗАМЕЧАНИЯ К РЕШЕНИЮ СИСТЕМЫ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ОДНОЙ ИЗ МОДЕЛЕЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Г. ШАИ, А. ПЕТО и П. ФЕЙЕШ

(Центральный химический исследовательский институт АН Венгрии, г. Будапешт.)

Поступило 17. июля 1959 г.

Резюме

Авторы обсуждают одну из моделей газовой хроматографии, в которой учитывается также и изменение скорости потока, обусловленное сорпционным процессом. Эти процессы — без знания кинетики сорбции — можно описать следующими уравнениями:

$$x_\tau + (cx)_z + a_\tau - Dx_{zz} = 0 \qquad (1)$$

$$a_\tau + c_z = 0 \qquad (2)$$

где z — местная координата, τ — время, $x(z,\tau)$ и $a(z,\tau)$ — концентрация в поточной и неподвижной фазах (в случае чистого газа $x = 1$), $c(z,\tau)$ — скорость, и D — коэффициент диффузии.

В первой части работы авторы изучают решения уравнений (1) и (2) для случая, если $D = 0$, и предполагается следующая сорбционная кинетика: $a_\tau = \kappa(qx - a)$ и дополнительные условия: $x(0, \tau) = x_0(\tau)$, $x(z, 0) = x^0$, $a(z, 0) = qx^0$ и $c(0, \tau) = c_0$. Решения принимают явную форму только в случае $x_0(\tau) = 1$. В «пике» и раньше этого «пика» введенной газовой фазы решения могут быть выражены в явной форме и при общих добавочных условиях; эти решения интересны также и с физической точки зрения.

Во второй части работы авторы изучают стационарные решения уравнений (1) и (2). Выводят общие уравнения стационарных фронтов и критерий, служащие для решения вопроса, что в случае известных видов изотерм возникает сорпционный или десорпционный фронт.

Prof. Dr. Géza Schay
Dr. Árpád Pethő
Dr. Pál Fejes

Budapest XIV. Hungária körút 114.

N-GLYCOSIDES, VI*

INVESTIGATION OF ISOMERIC N-ARYL-GLYCOSYLAMINE TETRAACETATES

R. BOGNÁR and P. NÁNÁSI

(Institute of Organic Chemistry, L. Kossuth University, Debrecen)

Received July 21, 1959

In previous communications [1] we made report on our observations, that N-aryl hexosylamine tetraacetates prepared by various methods are, in general, mixtures of isomers, probably of anomers which can be separated by crystallization. We further reported the mutarotation of the pure anomers in methanol containing hydrogen chloride. This mutarotation leads to nearly identical rotatory powers, to an identical state of equilibrium, independent of the starting component of the anomers chosen.

In the present communication the mutarotation of isomers, their conversion into each other, their hydrolytic decomposition, further our investigations in detail of their formation and of their structure are reported.

We have proved by experiments that under the conditions applied actually anomerization took place, and that the values of rotatory power observed in equilibrium are not due to hydrolysis. One of the anomers of various N-aryl-glycosylamine tetraacetates was dissolved in methanol and about 0.2 mole of hydrogen chloride added. Mutarotation quickly took place at room temperature. On pouring the solution, after some minutes, onto ice water the equilibrium mixtures of tetraacetate anomers precipitated. The analytical data of the products were identical to those of the starting material and the solid substances showed specific rotatory powers identical to the final rotatory powers disclosed on mutarotation. The satisfactory yields obtained confirm that practically no hydrolysis took place.

On subjecting the mixture of the obtained anomers of N-aryl-glycosylamine tetraacetates to fractionated crystallization, the pure α- and β-forms could be isolated in the described manner [1].

On the basis of the afore-mentioned, the following method was developed for the preparation of the hardly available α-anomers of N-aryl glycosylamine tetraacetates.

The readily, *e. g.* by acetylation, available β-anomer acetates or mixtures richer in β-anomers are dissolved in methanol which contains hydrochloric acid,

* Previous communications: J. Chem. Soc. **1955**, 185; Magyar Kém. Folyóirat **62**, 31 (1956).

and converted into the equilibrium mixtures of β- and α-anomers. The acetates precipitated in ice water are separated into pure α- and pure β-anomers by fractionated crystallization. On repeatedly subjecting the β-anomer acetate to treatment with methanol containing hydrochloric acid, it can gradually be converted into α-anomer acetate, at the cost of some preparative losses. In this way, the following conversions were carried out. The pure α-anomers were prepared from the β-anomers of N-p-nitrophenyl-D-glycosylamine tetraacetate and of N-p-tolyl-D-galactosylamine tetraacetate. The equilibrium mixtures were isolated after mutarotation of the β-anomers of N-p-tolyl-D-glycosylamine tetraacetate, of N^4-p-sulphamylphenyl-D-glycosylamine tetraacetate and of

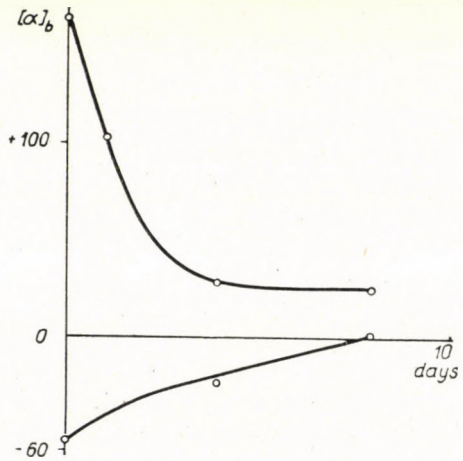


Fig. 1. Mutarotation of N-p-tolyl-D-glycosylamine tetraacetates in methanol

N-p-bromophenyl-D-glycosylamine tetraacetate. Similarly, the equilibrium mixture was isolated from the α-anomer of N-p-tolyl-D-mannosylamine tetraacetate. These equilibrium mixtures could also be separated as we have described previously [1].

Besides fractionated crystallization, also extraction can successfully be employed for the separation of mixtures of anomeric acetates in certain cases. In general, α-anomers proved to be more soluble and so could be separated with ether from the β-anomers. On adding petroleum ether to the ethereal solution, the α-anomer or a product markedly enriched in α-anomer, crystallizes. This method can similarly be applied also in the case of mixtures of anomers obtained by acetylation. The technique of the method is shown by the preparation of two anomers of N-p-bromophenyl-D-glycosylamine tetraacetate.

The mutarotation and the changes in rotatory power of various N-aryl glycosylamine tetraacetates were investigated, in addition to methanol containing hydrogen chloride in the other solvents too. Particularly such solvents

and solvent mixtures were tested which used to be present at various syntheses, *i. e.* at the formation of tetraacetate anomers; these are methanol, pyridine and acetic anhydride, pyridine and glacial acetic acid, pyridine and water. The results, with respect to 1% solutions are presented in Figs. 1—4, and 6—8, respectively.

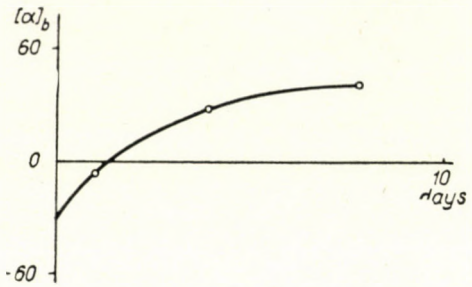


Fig. 2. Mutarotation of N-p-tolyl-D-galactosylamine tetraacetate in methanol

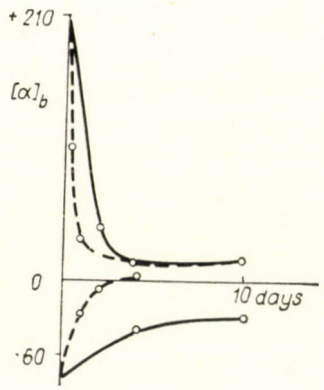


Fig. 3. Mutarotation of N-p-tolyl-D-glycosylamine tetraacetates in various solvents
——————— pyridine and acetic anhydride
— — — — pyridine and glacial acetic acid

Of the acetate anomers examined, only the N-p-tolyl and the N-phenyl glycosylamine tetraacetates showed mutarotation in methanol, and, in the presence of pyridine and acetic anhydride, and of pyridine and glacial acetic acid, *i. e.* under the conditions applied at the acetylation of the N-aryl glycosylamines. With the other acetates examined by us, no compounds showed on the conditions applied, *i. e.* when allowed to stand for some days at room temperature, significant changes in rotatory power, indicating that neither anomerization nor hydrolysis took place. From these observations it is obvious why, on acetylating N-p-tolyl and N-phenyl glycosylamine with pyridine and acetic anhydride, mixtures of anomers are obtained, in contrast to *e. g.* N^4-p-sulphamyl-phenyl, N-p-bromophenyl and N-p-nitrophenyl-D-glycosylamines which,

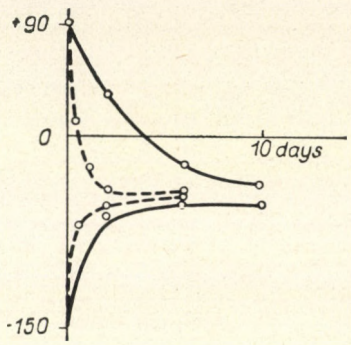


Fig. 4. Mutarotation of N-p-tolyl-D-mannosylamine tetraacetates in various solvents
——————— pyridine and acetic anhydride
— — — — — — pyridine and glacial acetic acid

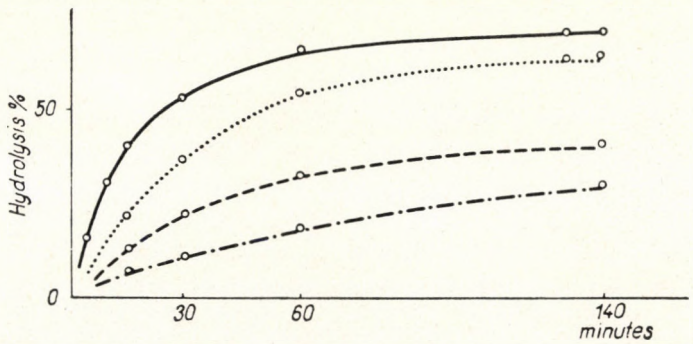


Fig. 5. Hydrolysis of derivatives of N-aryl glycosylamines, in aqueous methanol, in the presence of acetic acid
——————— N-p-tolyl-D-glycosylamine
— — — — — — N-p-tolyl-D-glycosylamine tetraacetate
. . . . . N-p-bromophenyl-D-glycosylamine
—.—.—.—.— N-p-bromophenyl-D-glycosylamine tetraacetate

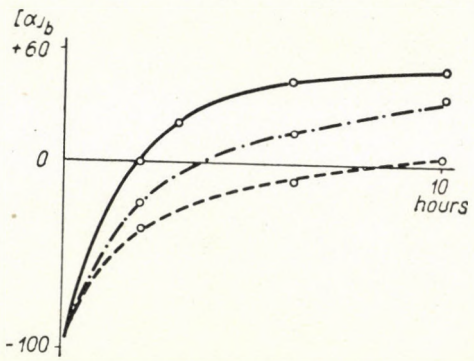


Fig. 6. Hydrolysis of N-p-tolyl-D-glycosylamine in pyridine of various water contents
——————— 25% of water
—.—.—.—.— 10% of water
— — — — — — 2% of water

on acetylation, yield the more stable forms, namely, the β-acetates and the product can be considered as practically homogeneous.

The trend to mutarotation and the nature of aglycon are obviously correlated to each other, as was already pointed out by BAKER in an earlier com-

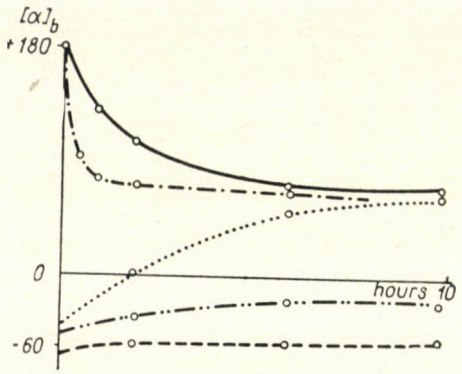


Fig. 7. Hydrolysis of N-p-tolyl-D-glycosylamine tetraacetates in pyridine of various water contents

——————— 25% of water
— — — — —
—·—·—·—·—· 10% of water
. . . . . .
— — — — — — 2% of water

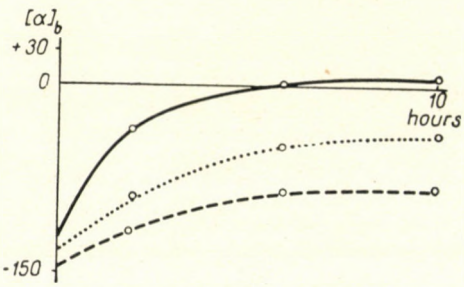


Fig. 8. Hydrolysis of N-p-tolyl-D-mannosylamine tetraacetate in pyridine of various water contents

——————— 25% of water
. . . . . 10% of water
— — — — — 2% of water

munication [2]. Presumably the basicity of the amine, *i. e.* the degree of attraction of nitrogen for the proton may play a decisive role, in a sense, that the trend to mutarotation is stronger in the case of a more basic aglycon, and, the rate of mutarotation is also higher. This presumption seems to be affirmed by the afore-mentioned behaviour of N-p-tolyl- and N-phenyl-D-glycosylamine tetraacetates. Namely, p-toluidine and aniline are markedly stronger bases than the aryl amine-aglycons of other N-glycosides examined by us.

In connection with both the acetylation and the mutarotation experiments the problem of the hydrolytic decomposition of N-glycosides and N-glycoside acetates, and that of the stability of glycosidic N-bond arises. In our preceding communication it was pointed out that acetylated products proved to be more resistant to hydrolysis than non-acetylated N-glycosylamines. In order to study the hydrolysis and to compare the stability of non-acetylated, free N-glycosides and of acetylated derivatives, the following investigations were carried out.

1. N-p-tolyl-D-glycosylamine and its tetraacetate as well as the N-p-bromo-phenyl-D-glycosylamine and its tetraacetate were hydrolyzed at 30° in a 1% solution of methanol: water (2 : 1), in the presence of 5 moles of acetic acid. The rate of hydrolysis was determined in given intervals by gravimetric measurement of the liberated aglycon, of the free aromatic amine. (With respect to the technique of determination in detail, we refer to the experimental part.) The obtained results are shown in Fig. 5.

The shape of the curves of hydrolysis indicates that the tetraacetyl glycosyl derivatives hydrolyze slower in both cases, *i. e.* they are more stable than the corresponding non-acetylated glycosides. Besides, it appears that the derivatives of N-p-bromo-phenyl-D-glycosylamine hydrolyze more slowly, *i. e.* less readily than the corresponding N-p-tolyl derivatives.

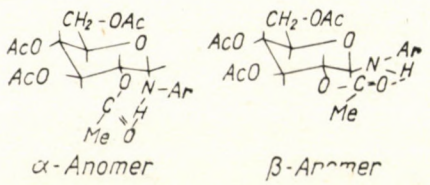
2. In the case of certain N-glycosides and their acetates, the course of hydrolysis can well be followed by measuring the changes in rotatory power in aqueous pyridine (0.5% solution at 90°). *E. g.* in the case of N-p-tolyl-D-glycosylamine and N-p-tolyl-D-mannosylamine, and their acetylated derivatives, a quick change in rotatory power was to be observed (Figs. 6—8). A similar case exists with the derivatives of aniline as well.

Only a slow change of rotatory powers was observed with other aglycons as their glycosylamine derivatives proved to be more stable, under the conditions applied.

The higher stability of acetylated N-aryl-glycosylamines was also perceptible on the investigation of the trans-glycosylation reaction (*cf.* Part V) [3].

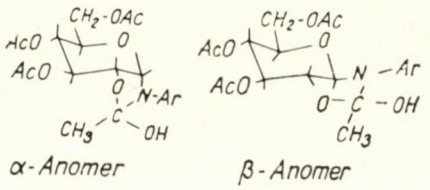
3. It is, however, striking that products further acetylated by zinc chloride and acetic anhydride disclosed remarkable stabilities against acid hydrolysis. These derivatives, the investigation in detail of which is in progress, could not be decomposed by hydrogen bromide in glacial acetic acid, in contrast to the acetates obtained by acetylation with pyridine and acetic anhydride, which could be splitted by hydrogen bromide in glacial acetic acid to yield acetobromo-sugars in a fair yield.

The higher stability of acetylated derivatives may be attributed to the presence of the polar acetyl groups and to the decrease of basicity to the weakening of the proton attracting power of nitrogen.



According to our earlier presumption (*cf.* Part I), it could be suggested that the carbonyl oxygen of the C_2-acetoxy group is linked to the nitrogen atom through a hydrogen bridge. This bond is possible stereochemically in the case of both the α- and of the β-anomer. Such a weak bond may also play a role in the stabilization of the acetate anomers, in contrast to non-acetylated N-glycosides which can only rarely be separated into pure α- and β-anomers.

In addition to the foregoing, also the following explanation of stabilization could be suggested. The hydrogen of the -NH group of acetylated N-glycosides, particularly in the case of slightly basic amines, is released as proton and associated to the carbonyl oxygen of the C_2-acetoxy group at the same time the electrophilic C atom of the polar C=O group is linked to N. In this manner, an oxazolidine ring system forms. The whole process may be considered as an analogue of the formation of orthoesters:



According to both structural presumptions it appears possible that, on deacetylation or further acetylation of acetate anomers, identical products of a usual structure form. Namely, both the structure with a hydrogen bridge and that of an oxazolidine ring are labile, and may easily be rearranged. Further investigations are in progress to clear up the exact structural conditions and the mechanisms of these reactions.

Also the establishing of the infrared spectra of N-p-tolyl-D-glycosylamine tetraacetate anomers belong to these investigations. This was carried out in the Central Research Institute for Chemistry of the Czechoslovak Academy of Sciences. Absorption of slight intensity, characteristic of the OH group, was observed at about 3430 cm^{-1} in the case of both anomers. Difficulties were encountered in evaluating these measurements by the presence of the great number of polar groups in the molecule.

Experimental

N-p-Nitrophenyl-α-D-glycosylamine tetraacetate from the β-anomer

The solution of 5 g of N-p-nitrophenyl-β-D-glycosylamine tetraacetate in 20 ml of hot methanol was treated with 2 ml of 1,0 N methanolic hydrogen chloride and the solution after 3 minutes poured into ice water: yield 4,6 g; $[\alpha]_D^{22} = +26{,}2°$ ($c = 1{,}0$; in pyridine).

On recrystallizating this mixture of anomers from 50 ml of ethanol: yield 2,1 g; $[\alpha]_D^{22} = -69{,}3°$ ($c = 1{,}0$; in pyridine).

On adding 50 ml water to the mother liquor, ample precipitate (1,5 g) appeared; $[\alpha]_D^{22} = +110°$ ($c = 1{,}0$; in pyridine). On repeated recrystallization, m. p. 168°, $[\alpha]_D^{22} = 206{,}2°$ ($c = 0{,}9$; in pyridine) [1].

Mutarotation: $[\alpha]_D^{22} = +229{,}2° \longrightarrow +44{,}0°$ (after 5 minutes) ($c = 0{,}7$; in 0,1 *N* methanolic hydrogen chloride).

$C_{20}H_{24}O_{11}N_2$ (468,4). Calcd. N 5,98. Found N 5,86%.

N-p-Tolyl-α-D-galactosylamine tetraacetate from the β-anomer

The solution of 1,6 g of N-p-tolyl-β-D-galactosylamine tetraacetate in 6 ml of methanol was treated with 0,5 ml of 1,0 *N* methanolic hydrogen chloride. On allowing the solution to stand for 3 minutes at room temperature, it was poured into 50 ml of ice water and the precipitate recrystallized from 10 ml of ethanol: yield 0,64 g; $[\alpha]_D^{21} = -37{,}0°$ ($c = 1{,}0$; in pyridine).

On adding water to the mother liquor, and repeatedly recrystallizing the precipitated crude product from a 1 : 2 mixture of ether: petroleum ether, the α-anomer was obtained, m. p. 128°; $[\alpha]_D^{22} = +204{,}3°$ ($c = 0{,}7$; in chloroform) [5].

Mutarotation: $[\alpha]_D^{22} = +212{,}0°$ (initial), $+43{,}7°$ (after 5 minutes) ($c = 0{,}7$; 0,1 *N* methanolic hydrogen chloride $C_{21}H_{27}O_9N$ (437,4). Calcd. N 3,2. Found N 3,4%.

Mixture of anomers of N-p-tolyl-D-glycosylamine tetraacetate

The solution of 5 g of N-p-tolyl-β-D-glycosylamine tetraacetate in 20 ml of hot methanol was treated at 30° with 2 ml of 1,0 *N* methanolic hydrogen chloride, allowed to stand for 3 minutes and poured into ice water: yield 4,1 g, m. p. 125—127°; $[\alpha]_D^{22} = +31{,}5°$ ($c = 1{,}0$; in pyridine).

$C_{21}H_{27}O_9N$ (437,4). Calcd. N 3,21. Found N 3,15%.

Mixture of anomers of N^4-p-sulphamylphenyl-D-glycosylamine tetraacetate

The solution of 5 g of 5 g of N^4-p-sulphamylphenyl-β-D-glycosylamine tetraacetate in 20 ml of methanol was treated as in the previous experiment. Yield 4,3 g m. p. 175—182°; $[\alpha]_D^{22} = +34{,}0°$ ($c = 1{,}0$; in pyridine).

$C_{20}H_{26}O_{11}N_2S$ (502,5). Calcd. N 5,58. Found N 5,50%.

Mixture of anomers of N-p-bromophenyl-D-glycosylamine

The solution of 5 g of N-p-bromophenyl-β-D-glycosylamine tetraacetate in 20 ml of methanol was treated as in the prevoius experiment. Yield 4,7 g; m. p. 128—130°; $[\alpha]_D^{22} = +31{,}5°$ ($c = 1{,}2$; in pyridine).

$C_{20}H_{24}O_9$ NBr (502,3). Calcd. N 2,78. Found N 2,65%.

Mixture of anomers of N-p-tolyl-D-mannosylamine tetraacetate

The solution of 1 g of N-p-tolyl-α-D-mannosylamine tetraacetate in 4 ml of hot methanol was treated with 0,5 ml of 1,0 *N* methanolic hydrogen chloride, the solution allowed to stand for 3 minutes and poured into ice water. Yield 0,7 g; m. p. 130—135°; $[\alpha]_D^{21} = -22{,}1°$ ($c = 0{,}9$; in pyridine).

$C_{21}H_{27}O_9N$ (437,4). Calcd. N 3,21. Found N 3,10%.

Separation of anomers of N-p-bromophenyl-D-glycosylamine tetraacetate by extraction

The mixture of anomers of N-p-bromophenyl-D-glycosylamine tetraacetate (2 g; $[\alpha]_D^{22} = +31{,}5°$) prepared from the β-anomer with methanolic hydrogen chloride was extracted

with 20 ml of cold anhydrous ether. Residue on evaporating the solvent: 1,48 g; m. p. 156°; $[\alpha]_D^{22} = -30{,}0°$ ($c = 1\ 0$; in pyridine).

On adding petroleum ether to the ethereal solution, a substance of strongly dextrorotatory power crystallized: 0,38 g; m. p. 131°; $[\alpha]_D^{22} = +90{,}0°$ ($c = 1{,}0$; in pyridine).

$C_{20}H_{24}ON_9Br$ (502,3). Calcd. N 2,78. Found N 2,72%.

Investigation of the acid hydrolysis of N-p-tolyl-D-glycosylamine and of N-p-bromophenyl-D-glycosylamine, as well as of their tetraacetates

An about 1% solution of the substances in 1 : 2 aqueous methanol was treated with 5 moles of glacial acetic acid and hydrolysis carried out at 30°. Samples of the reaction mixture were neutralized with sodium hydrogen carbonate, the liberated aglycon extracted four times with carbon tetrachloride of a volume equal to that of the hydrolysate, the carbon tetrachloride solution evaporated to dryness under reduced pressure and the residue gravimetrically weighed.

In the case of acetylated derivatives, the hydrolysate was previously saponified with 1,0 *N* sodium hydroxide (1 ml to 5 ml of hydrolysate) by keeping the mixture for 15 minutes at 40°. On cooling, the liquid was acidified with hydrochloric acid and neutralized with sodium hydrogen carbonate. Otherwise the determination was carried out in the same way as with the acetylfree derivatives. The data of measurements are presented in Fig. 5.

The authors express their gratitude to Prof. Dr. E. Šorm, director of the Central Research Institute for Chemistry of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prague, for this valuable help in establishing the infrared spectra of anomers.

Thanks are due to the Hungarian Academy of Sciences for a grant which made it possible to carry out these investigations. The authors are also indebted to Miss M. Fodor and Mrs. S. Maller for conducting the microanalyses.

SUMMARY

The authors experimentally proved that the anomers of N-aryl-glycosylamine tetraacetates very quickly anomerize in 0,1 *N* methanolic hydrogen chloride and hydrolyze only to a negligible extent. The pure anomers can be prepared from the equilibrium mixtures of the anomers by fractionated crystallization and extraction, respectively. In this way, a new method is presented for the preparation of α-anomers by the conversion of the readily available β-anomers.

Also the mutarotation of anomers of acetates was studied in various solvents (Figs. 1—4 and 6—8). The N-phenyl and N-p-tolyl glycosylamine tetraacetates proved to show mutarotation in a mixture of pyridine and acetic anhydride, as well as of pyridine and glacial acetic acid. This explains why, on acetylation with pyridine and acetic anhydride, mixtures of acetate anomers only formed these N-glycosylamines.

The stability of the N-glycosidic bond was examined by the gravimetric determination of the amine-aglycon liberated in the course of acid hydrolysis or by measuring the changes of rotatory power in aqueous pyridine (Figs. 5—8). The stability proved to decrease by raising the basicity of the amine.

The acetylated derivatives were found more stable than the corresponding non-acetylated compounds.

The higher stability of acetylated derivatives is attributed, in addition to the decrease of basicity due to the effect of acetyl groups, by a possible formation of a hydrogen bridge bond or by the forming of an oxazolidine structure, an orthoacid derivative (*cf.* formulae in the text).

LITERATURE

1. R. Bognár, P. Nánási: Magyar Kém. Foly. **62,** 31 (1956);
R. Bognár, P. Nánási: J. Chem.Soc. **1955,** 185.
2. J. W. Baker: J. Chem. Soc. **1928,** 1583.
3. R. Bognár, P. Nánási, É. Nemes (Nánási): Magyar Kém. Foly. **62,** 271 (1956)
R. Bognár, P. Nánási, É. Nemes (Nánási): J. Chem. Soc. **1955,** 193.
4. R. Bognár, P. Nánási: Magyar Kém. Foly. **59,** 179 (1953);
R. Bognár, P. Nánási: Vegyipari Kut. Int. Közl. **1954**, 182.

STICKSTOFFGLYKOSIDE, VI.

Untersuchung von isomeren N-Aryl-glykosylamin-tetraacetaten

R. BOGNÁR und P. NÁNÁSI

(Institut für Organische Chemie der L. Kossuth Universität, Debrecen)

Eingegangen am 21. Juli 1959

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die Verfasser stellten durch Versuche fest, daß sich die Anomere von N-Aryl-glycosylamin-tetraacetaten in abs. salzsäurehaltigem Methanol äußerst rasch anomerisieren und nur eine geringe Hydrolyse erleiden. Die reinen Anomere können aus dem Gleichgewichtsgemisch der Anomere durch fraktionierte Kristallisation bzw. durch Extraktion gewonnen werden. Dies bedeutet eine neue Methode zur Darstellung der α-Anomere mittels Umwandlung der leichter zugänglichen β-Anomer-Acetate.

Es wurde ferner die Mutarotation der Acetat-Anomere in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht (s. Abb. 1—4 und 6—8). Die N-Phenyl- und N-p-Tolyl-glykosylamin-tetraacetate zeigten in einem Gemisch von Pyridin und Essigsäureanhydrid bzw. von Pyridin und Eisessig Mutarotation. Damit kann also erklärt werden, daß beim Acetylieren mit Pyridin und Essigsäureanhydrid nur diese Derivate ein Gemisch von Acetat-Anomeren lieferten.

Die Stabilität der N-Glykosidbindung wurde durch die gravimetrische Bestimmung des bei der Hydrolyse freigesetzten Amin-Aglykons und durch Beobachtung der Mutarotation in wässerigem Pyridin untersucht (s. Abb. 5—8). Die Stabilität verminderte sich mit einer Erhöhung der Basizität des Amins.

Die acetylierten Derivate besaßen eine höhere Stabilität, als die entsprechenden, nicht acetylierten Verbindungen.

Die höhere Stabilität der acetylierten Derivate wird außer der unter dem Einfluß der Acetylgruppen eintretenden Verminderung der Basizität durch die Möglichkeit der Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung bzw. des Entstehens eines ortho-Säurederivates erklärt (s. die Formel im Text).

АЗОТИСТЫЕ ГЛЮКОЗИДЫ, VI.

Исследование изомерных N-арил-глюкозиламин-тетраацетатов

Р. БОГНАР и П. НАНАШИ

(Институт органической химии Университета им. Л. Кошшута, г. Дебрецен)

Поступило 21. июня 1959 г.

Р е з ю м е

Авторы экспериментально доказали, что аномеры N-арил-глюкозиламин-тетраацетата в солянокислом метаноле очень быстро аномеризируются и только в незначительной степени гидролизируют. Из равновесной смеси аномеров фракционированной кристаллизацией или экстраированием можно получить чистые аномеры. Пользуясь этим приемом, авторы разработали новый метод для получения и превращения легко-доступных β-аномеров ацетатов в α-аномеры.

Затем авторы изучали мутаротацию аномеров ацетатов в различных растворителях (рисунок 1—4, 6—8). В растворе пиридина с уксусным ангидридом и пиридина с ледяной уксусной кислотой обнаруживается мутаротация N-фенил- и N-р-толил-глюкозиламин-тетраацетатов. Это обстоятельство объясняет, что в процессе ацетилирования в смеси пиридина и уксусного ангидрида почему только из этих продуктов образуется смесь аномерных ацетатов.

Стабильность N-глюкозидной связи изучали весовым определением амин-аглюкона, освобождающегося при кислотном гидролизе, и измерением степени мутаротации, наблюдавшейся в водном растворе пиридина (рисунок 5—8). Стабильность уменьшается по мере возрастания основности амина.

Авторы нашли, что ацетилированные производные являются более стабильными, чем соответствующие, но не ацетилированные продукты.

Более высокую стабильность ацетилированных производных помимо снижения основности под влиянием ацетильных группировок авторы объясняют наличием мостовой водородной связи и возможностью образования производного ортокислоты (см. формулы).

Prof. Dr. Rezső Bognár
Dr. Pál Nánási
Debrecen 10, Központi Egyetem

ÜBER DIE MIT PERJODAT DURCHGEFÜHRTE UND MIT KUPFER KATALYSIERTE OXYDATION ALKALISCHER GLYKOKOLL-LÖSUNGEN

Z. KOVÁTS

(Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 12. August 1959

In einer früheren Mitteilung [1] berichteten wir im Zusammenhang mit den Untersuchungen von NYILASI [2] und BECK [3] über die auf Einwirkung von $[Cu^{3+}(JO_6^{5-})_2]^{7-}$ stattfindende oxydative Desamination des Glykokolls in alkalischer Lösung. Damals wurde festgestellt, daß das Glykokoll — parallel mit der Umwandlung $Cu^{3+} - Cu^{2+}$ — durch Perjodat gleichfalls unter Ammoniakentwicklung oxydiert wird, u. zw. nicht nur in Gegenwart des aus Cu^{3+} gebildeten Cu^{2+}, sondern auch in Abwesenheit von Kupfer. Aus den Mitteilungen von NYILASI [2] und von anderen Forschern [4] ist jedoch bekannt, daß die Desamination des Glykokolls in Anwesenheit von Cu^{2+} auf Einwirkung von Luft auch ohne andere Oxydationsmittel (Perjodat) stattfindet.

Es kann aber festgestellt werden, daß das Gesamtvolum des aus den ohne Kupfer bzw. ohne Perjodat verlaufenden Reaktionen freigesetzten Ammoniaks der Ammoniakmenge, die aus gleichzeitig sowohl Kupfer als auch Perjodat enthaltenden Lösungen erhalten wird, nicht gleich ist.

Im Laufe der oben erwähnten Versuche [1] wird das freigesetzte Ammoniak durch einen Luftstrom in die Vorlage überführt. Bei dieser, von NYILASI [2] ebenfalls angewandten Methodik spielt jedoch die Luft auch noch eine andere Rolle: der Luftsauerstoff oxydiert nämlich mit Hilfe des Kupfers die Glykokoll-Lösung, die sonst der Wirkung des heißen Alkalis und der Luft widerstehen würde. Eben deshalb schien es nötig, die Einwirkung von molekularem Sauerstoff bei den mit Kupfer katalysierten bzw. in Abwesenheit von Kupfer durchgeführten Perjodatoxydationen des Glykokolls zu untersuchen, hauptsächlich auf Grund eines Vergleichs mit ähnlichen, jedoch in Abwesenheit von Sauerstoff durchgeführten Versuchen.

Ferner ergab sich die Frage, ob das als Reduktionsprodukt des Perjodats gebildete Jodat nicht an der Reaktion teilnimmt. Daher wurden den mit Perjodat durchgeführten Versuchen ähnliche Prüfungen auch mit Jodat unternommen. Die Meßergebnisse wurden bei der teilweisen Erklärung der Kinetik und des Mechanismus der Reaktion verwertet.

Beschreibung der Versuche

In der vorliegenden Mitteilung wurde — unserer früheren Mitteilung [1] ähnlich — die in einem Medium von 1n Kaliumhydroxid bei 100° stattfindende Desamination untersucht. Die Messungen wurden überwiegend mit je 50 ml Lösung ausgeführt, die in bezug auf Glykokoll eine Konzentration von 0,04 m aufwiesen. Es wurde *a)* die Perjodatkonzentration stufenweise von 0 bis 4 × 0,04 m, *b)* die Kupfersulfatkonzentration von 0 bis 2 × 0,04 m und *c)* der Sauerstoffgehalt von 0 bis 20% variiert, d. h. eine Serie wurde in einem Stickstoffstrom, die andere im Luftstrom gemessen. Das angewandte Stickstoffgas wurde nach MAYER und RONGE [5] vom Sauerstoff befreit. Nach Literaturangaben ist der rückständige Sauerstoffgehalt in diesem Fall von der Größenordnung 0,001%.

Bei der Messung der Desaminationsgeschwindigkeit wurde der Ammoniakgehalt der Vorlagen von Zeit zu Zeit bestimmt und die Gesamtmenge der bei der Titration verbrauchten 1/70 n Säure (in ml) als Funktion der Zeit ermittelt, die vom Versuchsbeginn bis zum Vorlagewechsel verlief. Die so erhaltenen Werte (a ml) wurden auf den Gesamtgehalt an Stickstoff des Systems bezogen:

$$140 \text{ ml } 1/70 \text{ n } H^+ = 100\% \quad \frac{a \cdot 100}{140} = \% \, NH_3.$$

Die Bestimmung des Perjodats und Jodats erfolgte jodometrisch [6]. Der rückständige Perjodatgehalt der Reaktionsgemische unterschiedlicher Zusammensetzung wurde auch ermittelt, um die Menge des Perjodats zu bestimmen, welche zum Freisetzen des gesammelten Ammoniaks verbraucht wurde.

Zur Orientierung wurden die Reaktionsprodukte auch einer chromatographischen Prüfung unterworfen [7]. Dabei wurde Filterpapier Schleicher & Schüll 2043, als Lösungsmittel 96 proz. Äthanol mit 1% konz. Ammoniumhydroxidgehalt und als Entwicklungsreagens eine ungefähr 0,1 proz. wässerige Bromkresolpurpurlösung angewandt. Die gebildeten organischen Oxysäuren (samt den Aldehyden) wurden aus den auch Perjodat enthaltenden alkalischen Glykokollösungen nach FLEURY [8] mit äthanolfreiem Äther extrahiert und neben Vergleichslösungen von Essigsäure, Ameisensäure, Glykolsäure, Oxalsäure und Perjodat 14 Stunden laufen gelassen. Eine Ätherlösung des Glykokolls wies auf Filterpapier keine Farbenreaktion mit Bromkresolpurpur auf.

Besprechung der Versuchsergebnisse

Die Meßergebnisse der Geschwindigkeit der Ammoniakfreisetzung sind in Tabelle I zusammengefaßt.

A. Von den untersuchten Fällen der oxydativen Desamination stellt die Gruppe der in Abwesenheit von Kupfer verlaufenden Reaktionen ein kinetisch einfacheres Problem dar. Nach den Erfahrungen mehrerer Forscher [9] ist jedoch der Verlauf der Perjodatoxydation auch in ähnlichen einfacheren Fällen ziemlich kompliziert, infolge der sogenannten »Parasitreaktionen« der entstandenen primären Oxydationsprodukte mit dem überflüssigen Perjodat, die gleichzeitig mit der Hauptreaktionen stattfinden. Im Falle des Glykokolls sind alle perjodatverbrauchenden Reaktionen, die kein Ammoniak freisetzen, als parasitische Reaktionen zu betrachten.

Daher ist die Geschwindigkeit der Oxydationsreaktion des Glykokolls mit Perjodat — unabhängig von der perjodatverbrauchenden Wirkung der primären Produkte — nur im Anfangsmoment t_0 meßbar, wenn noch kein Zwischenprodukt der Oxydation gebildet wurde, d. h. wenn die Geschwindigkeit der parasitischen Reaktionen gleich Null ist.

Tabelle I

Zeitabhängigkeit der aus 50 ml 0,04 m Glykokoll-Lösung bei 100° C einem Medium von 1n KOH freigesetzten Ammoniakmenge

$^0/_0$ NH_3

A/1	Zusammensetzung	4 JO_6^{5-} : 1 Gl		2 JO_6^{5-} : 1 Gl		1 JO_6^{5-} : 1 Gl		0,20 JO_6^{5-} : 1 Gl		0,10 JO_6^{5-} : 1 Gl		0,05 JO_6^{5-} : 1 Gl	
	Stunden	Luft	Stickstoff	Luft	Stickstoff	Luft	Stickstoff	Luft	Stickstoff	Luft	Stickstoff	Luft	Stickstoff
Kupferfrei	1	46,5	9,0	27,2	7,2	27,4	4,7	16,2	2,1	9,3		4,0	
	2	63,0	10,7	40,0		32,2	5,4		2,9				
	4	82,2	12,9	49,3		40,7		17,1					1,4
	8	93,5	16,4	61,3	12,2	47,8	8,5	18,5	5,7	10,0	2,9	5,0	
	16	96,3	24,3	74,1	17,9	50,0	12,5		10,0		5,7	6,1	2,1

A/2 JO_3^- : Gl praktisch 0

B/1	Zusammensetzung	2 Cu^{2+}: 4 JO_6^{5-} : 1 Gl		1 Cu^{2+}: 2 JO_6^{5-} : 1 Gl		0,5 Cu^{2+}: 1 JO_6^{5-} : 1 Gl		0,10 Cu^{2+} : 0,20 JO_6^{5-} : 1 Gl		0,05 Cu^{2+} : 0,10 JO_6^{5-} : 1 Gl		0,025 Cu^{2+} : 0,05 JO_6^{5-} : 1 Gl	
	Stunden	Luft	Stickstoff	Luft	Stickstoff	Luft	Stickstoff	Luft	Stickstoff	Luft	Stickstoff	Luft	Stickstoff
Mit Kupfer katalysiert	1	5,3	6,4	4,3	3,6	5,3	2,9	10,0	6,4	8,6	3,6	2,9	2,1
	2	10,7	12,8	8,6	7,2	10,7	5,4	25,0	12,8	16,4		7,1	
	4	21,4	23,6	15,7	14,3	21,4	10,7	71,2		40,0	8,6	14,3	4,0
	8	40,7	42,1	27,9	28,6	81,2	21,4	100,0	19,3	100,0		46,5	
	16	74,2	77,0	50,0	52,8	97,0	65,6		20,0		10,0	94,3	5,0

B/2 Die Reaktion Cu^{2+}: JO_3^-: Gl verläuft nur in Luft und ist praktisch identisch mit den in Luft verlaufenden Prozessen Cu^{2+}: Gl; — keine Reaktion in N_2

B/3 Die Reaktion Cu^{2+}: Gl in Luft s. im Zitat 3. und Abb. 5; im Stickstoff keine Reaktion.

Die Geschwindigkeitsänderungen, welche als eine Folge der während der Reaktion stattfindenden Konzentrationsverschiebungen auftreten, wurden frei von Parasitreaktionen auf solche Weise untersucht, daß man die Anfangskonzentration der an der Reaktion teilnehmenden einzelnen Komponenten bei jeder Einwaage systematisch variierte. Die Reaktion wurde dadurch in mehrere Phasen zerlegt und die zum Zeitpunkt t_0 gehörigen, von Nebenreaktionen freien Geschwindigkeiten in den, durch unterschiedliche Molenverhältnisse gekennzeichneten Reaktionsgemischen gemessen.

In der Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit

$$V = \frac{dx}{dt} = k \cdot C_A^m \cdot C_B^n \qquad (1)$$

bezeichnet in diesem Fall x die prozentuale Menge des Ammoniaks, t die Zeit in Stunden und C_A bzw. C_B die Konzentrationen an Glykokoll bzw. an Perjodat.

Betrachtet man den Anfangsabschnitt der Geschwindigkeitskurven als linear, so können — mit geringer Vernachläßigung — die entsprechenden Werte der zum Punkt t_0 gehörenden Tangente von V_0, aus den zum Zeitpunkt $t = 0{,}5$ Stunde gehörigen Werten von x berechnet werden :

$$V_0 = \frac{(\%\ NH_3)_{0{,}5}}{0{,}5}. \tag{2}$$

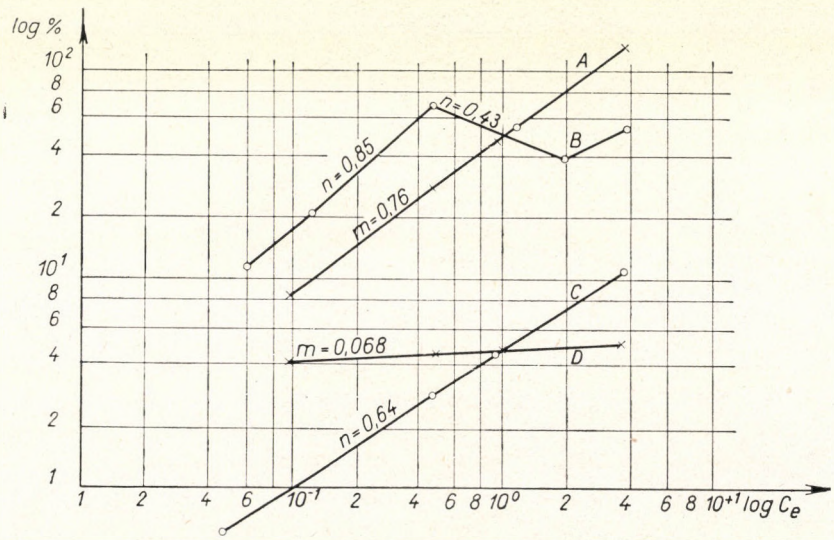


Abb. 1. Änderung der Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion (V_0) als Funktion der Konzentration der einzelnen Komponenten
In KOH: 100° C; *A:* bei konstanter (0,04 mol) Konzentration an JO_6^{5-}, in Luft; *B:* bei konstanter (0,04 mol) Gl-Konzentration, in Luft; *C:* bei konstanter (0,04 mol) Gl-Konzentration, in einer N_2-Atmosphäre; *D:* bei konstanter (0,04 mol) Konzentration an JO_6^{5-}, in einer N_2-Atmosphäre

Da in den behandelten Fällen die Anfangskonzentration des Glykokolls überall die gleiche war (0,04 mol), so ergibt die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Perjodatkonzentration die auf Perjodat bezügliche Reaktionsordnung. Aus Gl. (1) ist

$$n = \left(\frac{\log V_0}{\log C_{JO_6^{5-}}}\right)_{C_{Gl}=\text{konst.}=0{,}04\text{ mol}}. \tag{3}$$

Es wurde eine besondere Messungsreihe durchgeführt, um die auf Glykokoll bezügliche Reaktionsordnung zu ermitteln. Dem vorangehenden Fall ähnlich ist

$$m = \left(\frac{\log V_0}{\log C_{Gl}}\right)_{C_{JO_6^{5-}}=\text{konst.}=0{,}04\text{ mol}}. \tag{4}$$

In Kenntnis der auf die einzelnen Komponenten bezüglichen Reaktionsordnungen ist es möglich, den auch die Komponente konstanter Konzentration einschließenden Wert $k' = k \cdot C_A^m$ aus Gl. (1) zu berechnen:

$$\frac{V}{C_B^n} = k \cdot C_A^m = k'. \tag{5}$$

Tabelle II

Werte von V_0, n, m und k', berechnet auf Grund der prozentualen Ammoniakmenge, die aus 50 ml Lösung, welche in bezug auf die konstante Komponente 0,04 mol war, in einer halben Stunde, bei 100°, in einem Medium von 1 n KOH freigesetzt wurde

a) Bei Anwendung eines Luftstromes

C_{Gl}	$C_{JO_6^{5-}}$	$V_0 = \frac{\%NH_3}{\text{Stunden}}$	n, m	k'
i × 0,04 mol				
1,00	0,062	11,8		111,3
	0,125	20,5		120,0
	0,25	43,8	n = +0,85	132,5
	0,50	69,2		124,0
	1,00	48,2	n = −0,43	51.2
	2,00	38,2		48,2
	4,00	52,0		51,6
0,10	1,00	8,1		46,6
0,50		27,2		46,0
1,00		45,7	m = +0,76	45,7
2,00		87,0		51,2
4,00		130,0		45,5

b) Bei Durchblasen eines Stickstoffstromes

1,0	0,05	0,60		4,05
	0,10	1,00		4,33
	0,50	2,60		4,00
	1,00	4,35	n = +0,64	4,35
	2,00	7,00		4,46
	4,00	10,10		4,61
0,10	1,00	3,9		4,5
0,50		4,6		
1,00		4,7	m = +0,068	4,7
2,00		5,0		
4,00		5,0		4,52

Die auf diese Weise erhaltenen Werte sind in Tabelle II und Abb. 1 dargestellt.

Aus den Daten der Tabelle II geht hervor, daß bei der Oxydation des Glykokolls mit Perjodat die Geschwindigkeitskonstante des Prozesses der Ammoniakfreisetzung (k' proportional zu k) in einem Stickstoffstrom um beinahe einer vollen Größenordnung niedriger ist als im Luftstrom.

Da unter übrigens gleichen Umständen die Luft (O_2) ohne Perjodat unfähig ist, das Glykokoll zu oxydieren, während das Perjodat auch in Abwesenheit von Luft, obwohl wesentlich langsamer, aber doch oxydationsfähig bleibt, kann man annehmen, daß bei dieser Wechselwirkung der Sauerstoff eine dem Katalysator ähnliche Rolle zu spielen vermag. In bezug auf den Mechanismus der bei Luftzufuhr verlaufenden Reaktion sind wir der Meinung, daß dort naszierender Sauerstoff gebildet wird, der kräftiger oxydiert als molekularer Sauerstoff. Die Annahme der Bildung von naszierendem Sauerstoff beruht auf der in der Analytik schon verwerteten Beobachtung, daß das Perjodat in einem alkalischen Medium unter Einwirkung von Wasserstoffperoxid unter Sauerstoffentwicklung reduziert wird [6]. Der Sauerstoff *in statu nascendi* kann eine Zwischenphase dieses Prozesses bilden. Die dazu nötige Wasserstoffperoxidbildung in stark alkalischen Lösungen aus molekularem gelöstem Sauerstoff in Anwesenheit von reduzierenden Mitteln (in dem besprochenen Fall Glykokoll) wird von ERDEY [11] nach ALBRECHT und CALCUTT [10] ebenfalls angenommen.

Tabelle III

Änderung der Anzahl der Moleküle des durch 1 Molekül JO_6^{5-} freigesetzten Ammoniaks (NH_3/JO_6^{5-}) in Abhängigkeit der Zusammensetzung, bei den in Luftstrom bzw. in Stickstoffstrom durchgeführten Versuchen

	$4\ JO_6^{5-} : 1$ Gl		$1\ JO_6^{5-} : 1$ Gl		$0{,}05\ JO_6^{5-} : 1$ Gl	
	Luft	Stickstoff	Luft	Stickstoff	Luft	Stickstoff
NH_3/JO_6^{5-}	0,19	0,12	0,48—0,54	0,17—0,24	0,96—1,0	0,46—0,50
im Papierchromatogramm nachgewiesene Säure	Ameisensäure		Ameisensäure		Ameisensäure	
	$2\ Cu^{2+} : 4\ JO_6^{5-} : 1$ Gl		$0{,}5\ Cu^{2+} : 1\ JO_6^{5-} : 1$ Gl		$0{,}025\ Cu^{2+} : 0{,}05\ JO_6^{5-} : 1$ Gl	
	Luft	Stickstoff	Luft	Stickstoff	Luft	Stickstoff
NH_3/JO_6^{5-}	0,13—0,17	0,28—0,30	0,75—0,83	0,5—0,6	1	0,95—1,0
im Papierchromatogramm nachgewiesene Säure	Ameisensäure (die Ätherlösung roch nach Acetaldehyd)		Ameisensäure			

Der mit dem Glykokoll nicht reagierte naszente Sauerstoff wandelt sich sodann zu molekularem Sauerstoff um und bildet wieder Wasserstoffperoxid. Mit Rücksicht auf die Wiederbildung von molekularem Sauerstoff ist es daher richtig, in jenem Oxydationsprozeß, der mit Glykokoll und Perjodat in Anwesenheit von Luft verläuft, den Sauerstoff als Katalysator zu betrachten.

Diese Auffassung wird durch jene Versuchsangabe nicht widerlegt, nach welcher Perjodatlösungen ohne Glykokoll unter den im Versuchsteil beschriebenen Umständen bei einem 6—8stündig en Durchleiten von Luft nicht mehr als bis zu 2—3% reduziert werden. In Abwesenheit des Reduziermittels unterbleibt nämlich die Wasserstoffperoxidentwicklung, infolgedessen aber auch die Perjodatreduktion.

Die komplexe Natur der Reaktion wird ebenfalls durch jene Anzahl der Perjodat-Mole bewiesen, die beim Freisetzen von 1 Mol Ammoniak verbraucht wurden. Der Wert des Verhältnisses NH_3/JO_6^{5-} nähert die Einheit um so mehr an, je größer die Anzahl der auf ein Molekül Perjodat anfallenden Glykokollmoleküle ist. Diese Erscheinung kann dadurch erklärt werden, daß in diesem Fall der größte Anteil des Perjodats hauptsächlich zur Ammoniakentwicklung verbraucht wird, da diese Reaktion einen der anfänglichen Teilprozesse der Glykokolloxydation durch Perjodat bildet. Da diese Reaktion nur über eine geringe Geschwindigkeit verfügt, so ist es bei einem Perjodatüberschuß möglich, daß Reaktionen zwischen den neben Ammoniak gebildeten anderen primären Oxydationsprodukten und Perjodat stattfinden. Je größer der Überschuß an Perjodat ist, ein um so größerer Anteil dessen wird durch die parasitischen Reaktionen verbraucht und einen um so kleineren Wert wird die Bruchzahl NH_3/JO_6^{5-} aufweisen.

B) Von den Reaktionen der oxydativen Desamination der alkalischen Glykokoll-Lösungen sind die mit Kupfer katalysierten Prozesse von einer mehr zusammengesetzten und komplexen Natur. Die auf Einwirkung des molekularen Sauerstoffes der Luft eintretende Zerlegung der Cu(II)-aminkomplexe wurde schon durch zahlreiche Forscher [4] beobachtet. Von den neueren Erklärungen des Reaktionsmechanismus soll hier die Annahme von NYILASI [12] erwähnt werden, nach der man einen Zusammenhang zwischen Glykokolloxydation und Umwandlung von Cu^{2+} zu Cu^{+} vermuten kann.

Nach der Meinung von BECK [13] ist es dagegen möglich, daß sich das Cu^{2+} auf Einwirkung von Luft zu Cu^{3+} umwandelt und daß Cu^{3+} durch gewisse organische Substanzen (hauptsächlich Polyoxyverbindungen) als Übergangskomplex stabilisiert werden kann.

Es gelang VRTIS [14], das Cu^{3+}-Ion — mit Perjodat bzw. Tellurat zu einem Komplex verbunden — dauernd zu stabilisieren. Von dieser intensiv rotbraunen Verbindung stellten MALATESTA und MALAPRADE [15] auf Grund ihres magnetischen Momentes fest, daß in ihr das Kupfer über drei positive Valenzen verfügt. Daher sind wir der Meinung, daß jene ebenfalls braunen

Kupferkomplexe, die mit farblosen Liganden entstehen, Kupfer mit gleichfalls drei positiven Valenzen enthalten.

Das Entstehen eines rotbraunen Zwischenproduktes wurde bei der in einem alkalischen Medium in Anwesenheit des Cu(II)-citratkomplexes untersuchten Zersetzung von Wasserstoffperoxid auch von ERDEY und INCZÉDY [16] beobachtet.

Bei der Untersuchung der peroxidzerlegenden Wirkung der Kupfer(II)-aminkomplexe stellte NIKOLAJEW[17] ebenfalls eine Farbänderung bei Zugabe von Peroxid fest. Er beobachtete ferner die Zerlegung des Komplexbildners im Laufe des Prozesses. Das Kupfer(II)aminoheptan erwies sich als besonders aktiv. Die Zersetzung des Komplexes erreichte nach diesem Forscher ein »katastrophales« Maß. Als eine interessante Erscheinung sei noch bemerkt, daß die peroxidzerlegende Aktivität bei weiteren Zugaben des Ligands sprungweise zunimmt, der äußerst wirksame frisch gebildete Komplex zerfällt jedoch wieder rasch.

Unserer Meinung nach sind die vorliegenden Versuchsumstände in beträchtlichem Maße den vorangehend erwähnten ähnlich, jedoch mit dem Unterschied, daß das Kupfer(II) statt Citrat bzw. Aminen durch Glykokoll als Komplex gebunden wird und das zu zerlegende Wasserstoffperoxid selbst im System aus dem Sauerstoff der Luft gebildet wird [10, 11]. Gibt man — statt der so entstandenen Spuren von Wasserstoffperoxid — konzentriertes Wasserstoffperoxid zum blau-violetten alkalischen Kupfer(II)glykokollkomplex, so färbt sich die Lösung bemerkbar braun. Eine stabilere Braunfärbung wird hervorgerufen, wenn man das Wasserstoffperoxid vor dem Alkalisieren dem Kupfer(II)glykokollkomplex zufügt. Auf Grund der Farbänderung der Lösung nehmen wir den Verlauf folgenden Prozesses an:

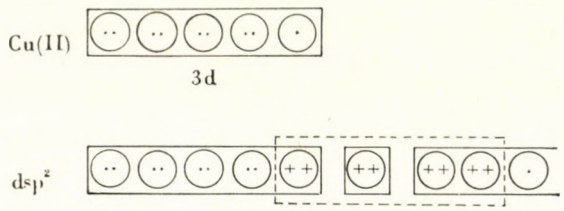
$$2\ Cu^{2+} + H_2O_2 = 2\ Cu^{3+} + 2\ OH^- . \qquad (6)$$

Der auf diese Weise hergestellte Kupfer(III)-komplex erträgt das Durchblasen von sauerstofffreiem Stickstoff etwa 10 Minuten ohne Farbänderung, durch gelindes Erwärmen wird jedoch die Zerlegung des anwesenden Peroxids beträchtlich beschleunigt. Inzwischen zeigt eine Farbänderung von braun in blau die Reduktion des Kupfers(III) zu Kupfer(II) an, und das Erscheinen von Ammoniak in derselben Zeit in der Vorlage beweist die Oxydation des als Ligand gebundenen Glykokolls.

Der Zusammenhang zwischen der peroxidzerlegenden Aktivität von Kupfer(II)aminkomplexen und der durch Kupfer(II) katalysierten oxydativen Desamination wird durch die von NIKOLAJEW und von uns ausgeführten Versuche unterstützt.

Die durch NIKOLAJEW studierte peroxidzerlegende Aktivität von Kupfer(II)aminkomplexen, insbesondere die des Kupfer(II)glykokollkomplexes bespricht GOUDOT [18] ausführlich. Dieser Forscher vergleicht den Mecha-

nismus der Reaktion jenern der enzymatischen Vorgänge. Die mit dem zentralen Metallion [Kupfer(II)] verbundenen Addende (Glykokoll) spielen dabei dieselbe Rolle, wie jene Bestandteile einiger Enzyme (Katalase, Peroxidase), die mit einem Metallion [wie Eisen(III)] das Koenzym bilden. Diese Erscheinung wird von GOUDOT auf solche Weise erklärt, daß das neunte 3d Elektron des Kupfers(II) bei der Bildung eines aktiven dsp^2 Komplexes gezwungen ist, eine fernere und weniger stabilere Bahn zu besetzen.



(nach GOUDOT)

Dieser Komplex ist fähig, noch zwei von den anwesenden Wasserstoffperoxidmolekülen als Substrat — in Form von Komplexen mit Koordinationszahl sechs — zu binden. In diesem Zustand wird das ungepaarte Elektron des Kupfers(II), welches irgendeine der äußeren Bahnen besaß, durch das Wasserstoffperoxidmolekül eingefangen. Infolgedessen bildet sich unserer Meinung nach vorübergehend der Kupfer(III)komplex, nachdem das Kupfer(II) ein Elektron abgegeben hat.

Der Theorie von GOUDOT gemäß vereinigen sich inzwischen die beiden bindenden Sauerstoffmoleküle des Peroxids zu molekularem Sauerstoff, wodurch die dative Bindung $O \leftarrow O\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}$ gesprengt wird. Auf Grund des oben angeführten ruft die Umwandlung $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{3+} + e$ die Reduktion von je zwei Molekülen Wasserstoffperoxids hervor. Dabei wird folgende Bruttoreaktion angenommen:

$$4\ H_2O_2 + 2\ e = 2\ OH^- + 1\tfrac{1}{2}\ O_2 + 3\ H_2O \qquad (7)$$

Nach GOUDOT bleibt das Kupfer nach Zersetzung des Wasserstoffperoxids als Kupfer(I) zurück, welch letzteres sodann durch überschüssiges Wasserstoffperoxid wieder zu Kupfer(II) oxydiert wird. Wir sind jedoch der Meinung, daß das Kupfer(III) — vor seiner Umwandlung zu Kupfer(I) — zwei Elektronen aufnehmen muß, u. zw. aller Wahrscheinlichkeit nach von dem mit ihm verbundenen Ligand, also in unserem Fall vom Glykokoll. Auf

der zu diesem Text gehörenden Abbildung weist eben GOUDOT darauf hin, daß zwei aus den zehn 3d Elektronen des am Ende des Vorganges nach seiner Auffassung zurückbleibenden Kupfers(I) von den Liganden stammen.

Obwohl unserer Meinung gemäß die oben erwähnte Valenzänderung des Kupfers von 3^+ zu 1^+ gar nicht wahrscheinlich ist (im weiteren werden wir widersprechende Versuchsangaben anführen), wollen wir hier das Vorhandensein einer Oxydationswirkung betonen, die gegen den Liganden gerichtet ist.

Auf Grund des Versuches, wobei es uns gelang, die vorübergehende Braunfärbung (die Bildung von Kupfer(III)) des blauen, alkalischen Kupfer(II)glykokollkomplexes auf Einwirkung von Wasserstoffperoxid, ferner den Zusammenhang zwischen der Ammoniakentwicklung und dem Übergang von Kupfer(III) zu Kupfer(II) zu beobachten, scheint es möglich, die GOUDOTsche Theorie [12] über die peroxidzerlegende Aktivität von Kupfer(II)aminkomplexen mit der von ALBRECHT bzw. von CALCUTT [10] und von ERDEY [11] angenommenen, in stark alkalischem Medium, in Gegenwart eines Reduziermittels aus molekularem Sauerstoff stattfindenden Wasserstoffperoxidbildung in Einklang zu bringen und auf dieser Weise die in Anwesenheit von Kupfer(II) auf Einwirkung von Luft eintretende oxydative Desamination von alkalischen Glykokoll-Lösungen zu erklären.

Demgemäß verbindet sich das in einer alkalischen Glykokoll-Lösung aus molekularem Sauerstoff gebildete Wasserstoffperoxid mit dem Kupfer(II)-glykokollkomplex. Die dsp^2 Hybridisation des letzteren stößt das neunte 3d Elektron des Kupfers(II) auf eine äußere Bahn hinaus. Dieses Elektron wird durch die zwei schwach gebundenen Wasserstoffperoxidmoleküle unter Sauerstoffentwicklung abgetrennt, und das im Komplex gebundene Kupfer dadurch zu Kupfer(III) oxydiert. Während der Reduktion des labilen Kupfers-(III) wird das hierzu benötigte Elektron dem angeknüpften Liganden, d. h. dem Glykokoll entnommen. Die folgenden Argumente beweisen aber, daß das Kupfer(III) nicht zwei, sondern nur eine Valenzänderung erleidet.

1. Bei der Oxydation des Glykokolls durch den Komplex $[Cu^{3+}(JO_6^{5-})_2]^{7-}$ stellte BECK fest [19], daß in bezug auf je 1 Mol Glykokoll je 2 Grammatomgewichte Kupfer(III) reduziert werden:

$$H_2N—CH_2—COOH + 2\ Cu^{3+}\ (,O') \rightarrow H_2N—CHO + HCOOH + 2\ Cu^{2+}.$$

2. Bei unseren Versuchen [1] beobachteten wir auch, daß die das Kupfer(III) kennzeichnende rötlichbraune Farbe nur bei einem mehr als zweifachen Überschuß dauernd verbleibt.

3. Den Verlauf einer Reaktion nach

$$2\ Cu^{3+} + 1\ \text{Glykokoll}$$

unterstützen ebenfalls die Grenzwerte des Ammoniaks, die im Stickstoffstrom während der mit Kupfer(II) katalysierten Perjodatoxydation freigesetzt werden:

$0{,}025\ Cu^{2+}: 0{,}05\ JO_6^{5-}: 1\ Gl \qquad 5\%\ NH_3$

$0{,}05\ \ Cu^{2+}: 0{,}10\ JO_6^{5-}: 1\ Gl \qquad 10\%\ NH_3$

$0{,}10\ \ Cu^{2+}: 0{,}20\ JO_6^{5-}: 1\ Gl \qquad 20\%\ NH_3$

Diese Werte entsprechen dem Bruttovorgang

$$JO_6^{5-} + Gl \longrightarrow NH_3,$$

wobei man auch die unter solchen Umständen noch vorangehend eintretende Bildung von Kupfer(III) nach der später anzuführenden Gl. (9) in Rücksicht nehmen muß.

Der Verlauf der Reaktion nach

$$2\ Cu^{3+} + Gl \longrightarrow NH_3 + 2\ Cu^{2+} \tag{8}$$

scheint also wahrscheinlicher, als die Umwandlung

$$Cu^{3+} \longrightarrow Cu^{+}.$$

Die bisher angeführte Annahme bezieht sich auf den Mechanismus der Desamination alkalischer Glykokoll-Lösungen, die in Anwesenheit von Kupfer(II) auf Einwirkung des Luftsauerstoffes eintritt.

Die Einführung des Perjodats in diesen Vorgang bedeutet eine neue Komponente. Um die Rolle des Perjodats besser kennen zu lernen, wurde zuerst die Wechselwirkung von Cu^{2+} und JO_6^{5-} unter den üblichen Versuchsumständen untersucht. Es wurde gefunden, daß sowohl in Luft als auch im Stickstoff eine rötlichbraune Komponente in der Farbe der Lösungen erschien. Dies gilt als Hinweis auf den Verlauf der Reaktion

$$2\ Cu^{2+} + JO_4^- \cdot 2\ H_2O = 2\ Cu^{3+} + JO_3^- + H_2O + 2\ OH^-. \tag{9}$$

Das auf diese Weise entstandene Kupfer(III) wird durch das überschüssige Perjodat stabilisiert. Das Perjodat ist also fähig, auch in einer sauerstofffreien Atmosphäre — dem Wasserstoffperoxid ähnlich — das Kupfer(II) zu Kupfer(III) zu oxydieren. Wir möchten noch auf eine weitere Ähnlichkeit zwischen den Reaktionen von JO_6^{5-} und H_2O_2 hinweisen. Seit MALAPRADE [20] betrachtet man das bei der Oxydation organischer Substanzen gebrauchte Perjodat als einen Mittel mit peroxidähnlicher Wirkung, und man gibt in der Reaktionsgleichung einfach nur Wasserstoffperoxid an (wie FLEURY [21]). Obwohl diese Analogie offenbar keine Identität bedeutet, wollen wir im weiteren auf Grund zahlreicher ähnlicher Reaktionen das Perjodat eher als ein sozusagen präformiertes und mit dem Wasserstoffperoxid verbundenes Jodat betrachten:

$$H_5JO_6 = H^+ + H_4JO_6^- = JO_4^- \cdot 2\ H_2O = JO_3^- \cdot H_2O_2 \cdot H_2O.$$

Von den untersuchten Perjodatoxydationen sind die in einem sauerstofffreiem Stickstoffstrom verlaufenden die möglichst einfachsten katalytischen Vorgänge. In dieser Reihe sind die bei einem Glykokollüberschuß beobachte-

ten Erscheinungen am leichtesten zu erklären. Nach Gl. (9) ist nämlich die Bildung von Kupfer(III) anzunehmen, welch letzteres sodann nach Gl. (8) weiter reagiert. Diese Folgerungen beruhen auf den, in den letzten drei Kolumnen (im Stickstoffstrom) der Gruppe B/1 der Tabelle I angeführten Versuchsangaben, ferner auf den erhaltenen Verhältniszahlen NH_3/JO_6^{5-}, die mit der Zunahme des Überschusses an Glykokoll immer mehr die Einheit annähern.

Mit der Erhöhung der Perjodatkonzentration treten die parasitischen Reaktionen in den Vordergrund. Die bei einem größeren Perjodatüberschuß erhaltenen NH_3/JO_6^{5-}-Werte von etwa 0,12 können diesem Umstand zugeschrieben werden.

Die im Stickstoffstrom ermittelte Ammoniakmenge-Zeitkurve des Systems von der Zusammensetzung 0,5 Cu^{2+} : 1 JO_6^{5-} : 1 Gl, welches einen Übergang vom Perjodatüberschuß zum Glykokollüberschuß bildet, weist einen

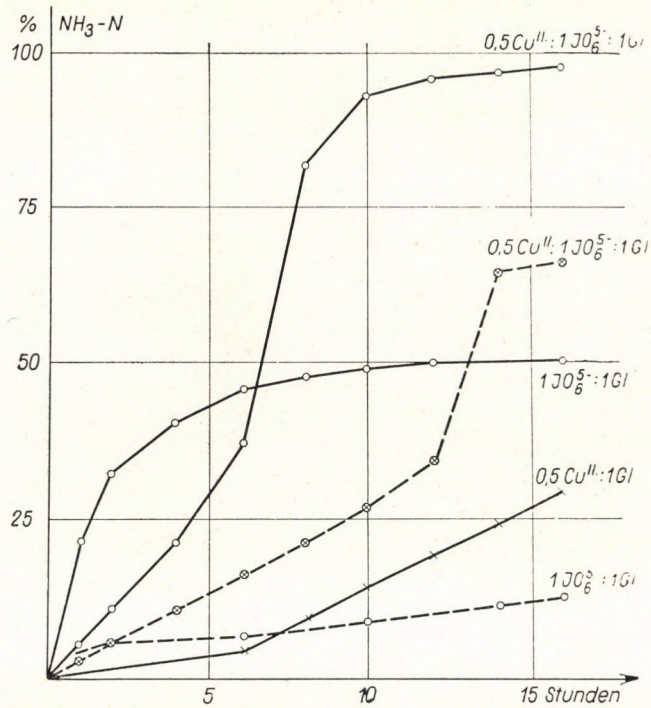


Abb. 2. Zeitabhängigkeit der prozentualen Mengen des aus einer 0,04 mol. Glykokoll-Lösung freigesetzten NH_3-Stickstoffes
1n KOH; 100° C; ——— in Luft; — — — in einer N_2-Atmosphäre

äußerst interessanten Verlauf auf. Daraus kann man auch folgern, daß sich die Reaktion zwischen den beiden verschiedenen Komplexen, d. h. dem Kupfer(II)glykokoll und dem Kupfer(II)-perjodat abspielt. Beck [22] hält

auf Grund der papierchromatographischen Untersuchungen von Kupfer(II)-aminosäurekomplexen, die Bildung gemischter Komplexe für unwahrscheinlich. Unserer Annahme nach gibt ein als Übergangsprodukt gebildeter zweikerniger Stoßkomplex eine Möglichkeit zum raschen und nacheinander folgenden Verlauf sowohl der Reaktion nach Gl. (9), wie auch jener nach Gl. (8).

Das Entstehen zweikerniger Komplexe bei Kupfer(II)aminkomplexen wird in der neueren Literatur von GUSTAFSON und MARTELL [23] ebenfalls angenommen.

In Gegenwart von Luft (bzw. Sauerstoff) wird der Mechanismus der Oxydation des Glykokolls durch Perjodat noch komplizierter. Vergleicht man die beiden, die höchsten Perjodatmengen aufweisenden Kolumnen der Versuchsreihen A/1 und B/1 in Tabelle I (s. Abb. 3 und 4), so ist festzustellen, daß

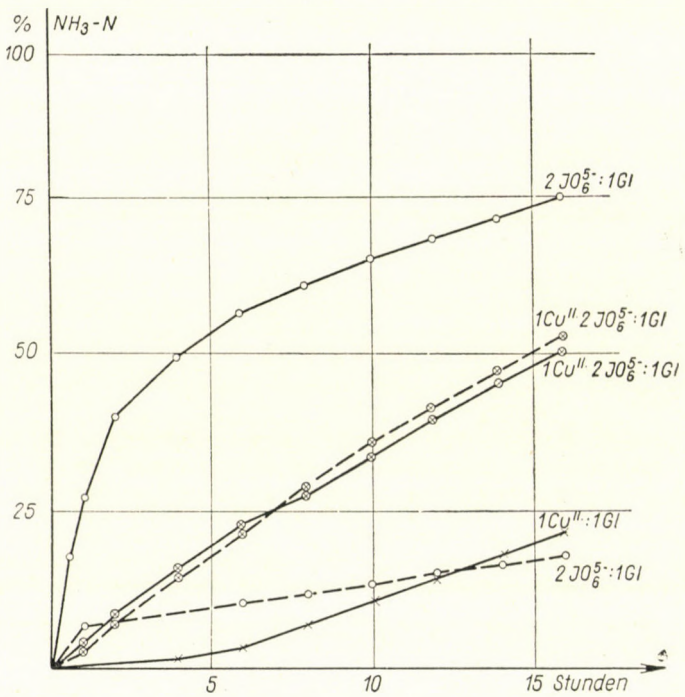


Abb. 3. Zeitabhängigkeit der prozentualen Mengen des aus einer 0,04 mol. Glykokoll-Lösung freigesetzten NH_3-Stickstoffes

In KOH; 100° C; ——— in Luft; — — — in einer N_2-Atmosphäre

in Anwesenheit von gleichen Perjodatmengen, die Desamination durch Kupfer in einem Stickstoffstrom erhöht, in Luft dagegen vermindert wird.

Unserer Annahme nach ist diese Wirkung dem gebildeten Wasserstoffperoxid zuzuschreiben, welches fähig ist, bei einer niedrigeren Perjodatkonzentration die Menge des freigesetzten Ammoniaks zu erhöhen, bei einem größeren Überschuß jedoch — wie im erwähnten Fall — eine Perjodatmenge

Acta Chim. Hung. Tomus 22. 1960

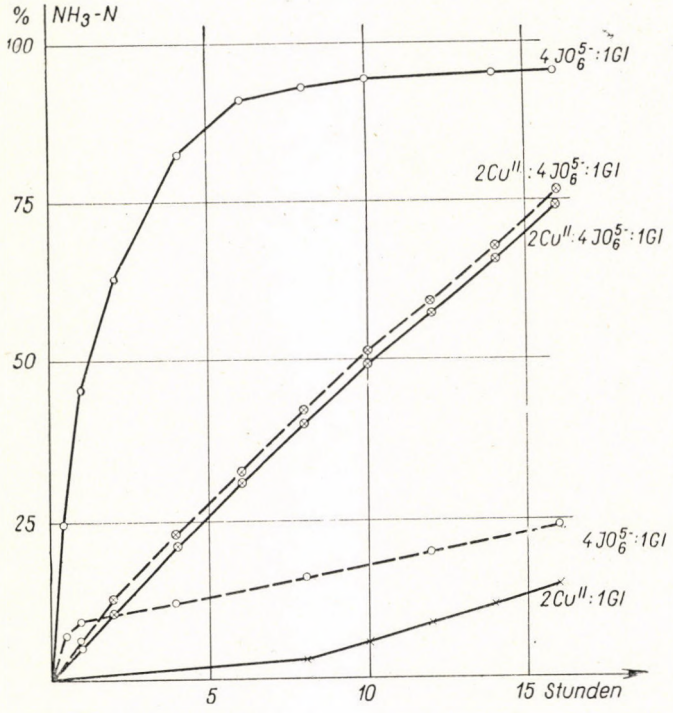


Abb. 4. Zeitabhängigkeit der prozentualen Mengen des aus einer 0,04 mol. Glykokoll-Lösung freigesetzten NH_3-Stickstoffes In KOH; 100° C; ——— in Luft; — — — in einer N_2-Atmosphäre

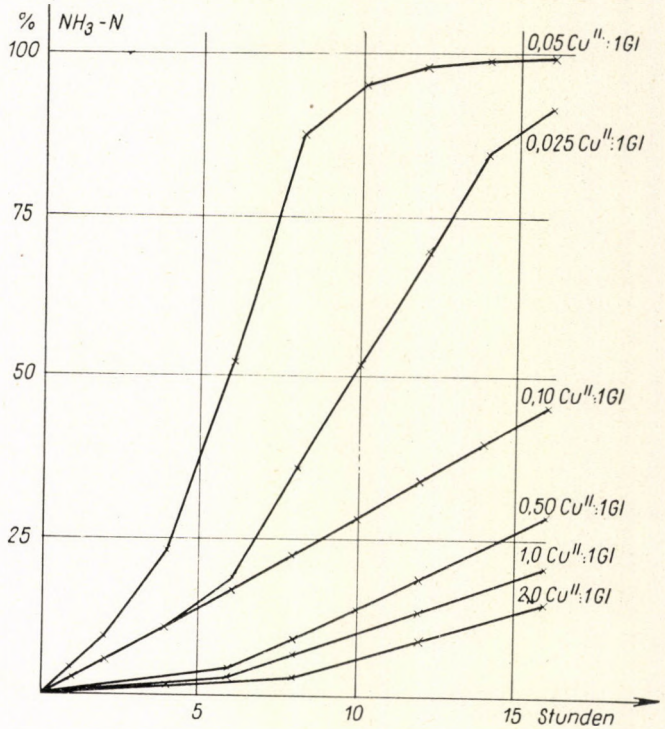


Abb. 5. Zeitabhängigkeit der prozentualen Mengen des aus einer 0,04 mol. Glykokoll-Lösung freigesetzten NH_3-Stickstoffes In KOH; 100° C; ——— in Luft

zu zersetzen. Die in Systemen mit niedrigem Perjodatgehalt stattfindenden Vorgänge werden den in Anwesenheit von Luft ohne Perjodat verlaufenden Prozessen immer ähnlicher [1]. In einer Lösung der Zusammensetzung 0,025 Cu^{2+} : 0,05 JO_6^{5-} : 1Gl ist z. B. die Geschwindigkeit der Ammoniakfreisetzung schon praktisch die gleiche wie in einer Lösung der Zusammensetzung 0,025 Cu^{2+} : 1 Gl. Abb. 5 stellt die Desaminationsgeschwindigkeitskurve des Glykokolls in einem Medium von 1n Kaliumhydroxid bei 100° (ohne Perjodat) in Anwesenheit von Kupfer(II) und Luftsauerstoff, bei verschiedenen Verhältnissen von Cu^{2+} und Glykokoll dar. Der flache Anfangsabschnitt dieser Kurven weist wahrscheinlich auf den Vorgang der Peroxidbildung hin. Das entstandene Wasserstoffperoxid oxydiert sodann das als Glykokollkomplex gebundene Kupfer zu Kupfer(III), wobei es selbst zerlegt wird. Das für die Reduktion des Kupfers (III) zu Kupfer(II) nötige Elektron wird dem, an das Kupfer als Ligand geknüpften Glykokoll entnommen, wodurch die Spaltung der C-N-Bindung gefördert wird [12].

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die mit Kupfer katalysierte oxydative Desamination des Glykokolls in einem Medium von 1n Kaliumhydroxid bei 100° C untersucht.

Unseren Beobachtungen gemäß ist die oxydative Desamination der Kupfer(II) glykokollkomplexe mit dem durch die letzteren katalysierten Zerfall des Wasserstoffperoxids fest verbunden. Demnach kann der Mechanismus der Desamination wesentlich nach GOUDOT gedeutet werden.

Über das zersetzte Wasserstoffperoxid wird nach CALCUTT, ALBRECHT und ERDEY angenommen, daß es sich bei den gegebenen Umständen aus Luftsauerstoff bildet; auch das ebenfalls untersuchte Kaliumperjodat reagiert in vielen Beziehungen ähnlich wie das Wasserstoffperoxid.

Der Redox-Vorgang wurde durch das im Komplex gebundene Kupfer katalysiert.

Nach GOUDOT entsteht der Abriß des neunten 3d Elektrons vom Cu(II)-Glykokoll dsp^2-Komplex durch die 2 locker-gebundenen H_2O_2-Moleküle, die unter Sauerstoffentwicklung gleichzeitig zerfallen. Bei dieser Stufe des Vorganges konnte (seiner rotbraunen Farbe nach) als Übergangsprodukt ein Cu(III)-Komplex beobachtet werden, in welchem das als Ligand angebundene Glykokoll während Freisetzens von Ammoniak oxydiert wird.

Die vorliegenden Versuche unterstützen also die Auffassung, daß im untersuchten katalytischen Desaminationsvorgang des Glykokolls ein $Cu^{3+} \rightarrow Cu^{2+}$ Übergang eine Rolle spielt.

LITERATUR

1. Z. KOVÁTS: Magyar Kém. Foly. **68,** 192 (1959); Acta Chim. Hung. **21,** 247 (1959).
2. J. NYILASI, Z. KOVÁTS: Magyar Kém. Foly. **59,** 33 (1953); Acta Chim. Hung. **2,** 451 (1952); J. NYILASI, E. VARGHA: Magyar Kém. Foly. **62,** 339 (1956); J. NYILASI: Magyar Kém. Foly. **63,** 192 (1957).
3. G. BECK: Mikrochemie **38,** 1, 152 (1951); **36—37,** 245 (1951); **36,** 169 (1950); **40,** 258 (1953); **39,** 147 (1952); Mikrochem. Mikrochim. Acta **40,** 258 (1953); Mikrochim. Acta **1956,** 977; Anal. Chim. Acta **9,** 241 (1953).
4. W. TRAUBE: Ber. **43,** 763 (1910); Ber. **44,** 3141 (1911); Ber. **58,** 2773 (1925); K. VARGA: Dissertation, Budapest, 1947. M. IKAWA, E. E. SNELL: J. Amer. chem. Soc. **76,** 653, 4900 (1939).
5. F. R. MEYER, G. RONGE: Angew. Ch. **52,** 637 (1939).

6. L. SZEKERES: Magyar Kém. Foly. **63,** 273 (1958).
7. E. LEDERER, M. LEDERER: Chromatography (Elsevier, Amsterdam, London, New York, Princeton) 1957.
8. P. FLEURY, R. PERLES, L. LE DIZET: Ann. Pharm. Franc. **11,** 581 (1953).
9. P. FLEURY, J. COURTOIS, R. PERLES, L. LE DIZET: Bull. Soc. Chim. Fr. **1954,** 347
P. FLEURY, J. COURTOIS, C. HAMMAN, L. LE DIZET: Bull. Soc. Chim. Fr. **1955,** 1290;
A. S. PERLIN: J. Amer. chem. Soc. **76,** 4101 (1954).
10. O. ALBRECHT: Z. physik. Chem. **136,** 321 (1928);
CALCUTT: Experientia **7,** 26 (1951).
11. L. ERDEY: Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **2,** 425 (1952).
12. J. NYILASI: Magyar Kém. Foly. **64,** 474 (1958); **65,** 81 (1959).
13. G. BECK: Mikrochemia **38,** 152 (1951).
14. M. VRTIS: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **45,** 425 (1925).
15. L. MALATESTA: Gazz. Chim. Ital. **71,** 467, 580 (1941);
L. MALAPRADE: C. R. Acad. Sci. **204,** 979 (1937); **210,** 504 (1940).
16. L. ERDEY, J. INCZÉDY: Acta Chim. Hung. **17,** 1, 93 (1958).
17. L. A. NIKOLAJEW: Ж. Физ. Хим. (J. physik. Chem. **25,** 1427, 1437 (1951); Вестник Моск. гос. унив. (Nachrichten d. St. Univ. Moskau.) **2,** 105 (1946); **1,** 70 (1947); **7,** 147 (1947).
18. A. GOUDOT:Ж. Физ. Хим. (J. physik. Chem.) **31,** 6, 1401 (1957).
19. G. BECK: Mikrochemie **35,** 169 (1950); Mikrochem. Mikrochim. Acta **11,** 258 (1953).
20. L. MALAPRADE: Bull. Soc. Chim. Fr. **43,** 683 (1928).
21. P. FLEURY: Bull. Soc. Chim. Fr. **1955,** 1126.
22. M. BECK: Magyar Kém. Foly. **61,** 447 (1955).
23. R. C. COURTNEY, R. L. GUSTAVSON, S. CHABEREK, A. E. MARTELL: J. Am. Chem. Soc. **81,** 519, 525 (1959).

ON THE OXIDATION OF ALKALINE GLYCINE SOLUTIONS CARRIED OUT BY PERIODATE AND CATALYZED BY COPPER

Z. KOVÁTS

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

Received August 12, 1959

Summary

The oxydative deamination of glycine catalyzed by copper was studied at 100° C in a medium of 1 *N* potassium hydroxide. The examined conversion of the copper(II)-glycine complex proved to be in a close correlation with the decomposition process of hydrogen peroxide catalyzed just by this complex. Thus, in essence, the theory of GOUDOT can be applied in interpreting the mechanism of the deamination.

According to CALCUTT, ALBRECHT and ERDEY, it is presumed that the decomposed hydrogen peroxide forms under the given conditions from the oxygen of air. Potassium periodate, an agent also investigated, shows a behaviour similar in many respects.

The oxydative deamination of the alkaline solution of glycine proved to be catalyzed by copper in a complex bond.

During this process, in the opinion of GOUDOT, the nineth 3d electron of copper(II) which has been shifted to the extern electron orbits of dsp^2 hybridization, are splitted by two molecules of hydrogen peroxide loosely bound to the complex. Simultaneously, hydrogen peroxide decomposes under evolution of gaseous oxygen.

According to the observations of the author, in this phase of the process an intermediate copper(III) complex forms (to be identified by its reddish brown tint). In this complex, copper(III) oxidizes glycine linked to it as a ligand, during liberation of ammonia.

Thus, the present experiments support the view that the valency change $Cu^{3+} \rightarrow \rightarrow Cu^{2+}$ plays a role in the catalytic deamination of glycine.

КАТАЛИЗОВАННОЕ МЕДЬЮ ПЕРИОДАТНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ ГЛИКОКОЛЯ

З. КОВАЧ

(Институт общей и неорганической химии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт)

Поступило 12 августа 1959 г.

Р е з ю м е

Автор исследовал катализованное медью окислительное дезаминирование гликоколя в среде 1 н. КОН при 100° С. Согласно его наблюдениям указанное превращение медного(II) комплекса гликоколя находится в тесной связи с катализованным им процессом разложения перекиси водорода. На основании этого для объяснения механизма дезаминирования по-существу может применяться теория Гудо.

О разложившейся перекиси водорода по Калькутта, Альбрехту и Эрдеи предполагает, что при данных условиях она образуется из кислорода воздуха. Так же проверенный калиумпериодат во многих отношениях похоже реагирует.

Окислительное дезаминирование щелочного раствора гликоколя катализируется связанной в комплексе медью. В процессе этого согласно Гудо присоединенные рыхло к компелксу две молекулы перекиси водорода отрывают деватый электрон 3d меди(II), вытесненный наружу на электронных орбитах гибридизации dsp^2, и между тем они разлагаются при выделении газа кислорода.

Согласно наблюдениям автора в этой фазе процесса образуется переходной комплекс меди(III) (идентифицируемый на основании красно-коричневого цвета), в котором медь(III) при отщеплении аммиака окисляет присоединившийся к ней в качестве лиганда гликоколь.

Следовательно, исследования автора подтверждают, что в каталитическом дезаминировании гликоколя играет роль изменение валентности $Cu^{3+} \rightarrow Cu^{2+}$.

Zoltán Kováts; Budapest IX. Üllői út 93.

ÜBER DIE BESTIMMUNG DER ADSORPTIONSWÄRME MITTELS ELUTIONSCHROMATOGRAPHIE

J. TÓTH und L. GRÁF

(Forschungslaboratorium für Erdölgrubenbau Nagykanizsa)

Eingegangen am 15. August 1959

Die Gaschromatographie — neben ihrer umfangreichen analytischen Verwendung — erwies sich auch zur Durchführung sonstiger Untersuchungen physikalisch-chemischen Charakters geeignet. So wurden — unter anderem — Probleme aus dem Gebiete der chemischen Kinetik [1], die Oberflächenbeschaffenheit von Adsorbenzien und Katalysatoren [2, 3] mittels Elutionschromatographie untersucht. Die Adsorptionswärme, genauer die Differenz zwischen den Adsorptionswärmen zweier Gase (Dämpfe) wurde auf chromatographischem Wege zum ersten Male von CREMER und MÜLLER [4] bestimmt. Die Methode dieser Forscher kann jedoch, wie hierauf von SCHAY und SZÉKELY hingewiesen wurde [5], nur mit starken Einschränkungen angewendet werden.

Eine noch breitere Verwendung der Gaschromatographie wurde durch die Untersuchungen von SCHAY und SZÉKELY [5] und unabhängig von ihnen durch die Arbeiten von JAMES und PHILLIPS [6] gefördert. Diese Autoren wiesen darauf hin, daß mit Hilfe der frontalen Gaschromatographie Adsorptionsisothermen aufgenommen werden können. Die mit Hilfe der frontalen Gaschromatographie gemessenen (dynamischen) Adsorptionsisothermen und die aus den dynamischen Isothermen berechneten isosteren Adsorptionswärmen wiesen mit den statischen Isothermen bzw. mit den aus diesen berechneten Adsorptionswärmen eine recht gute Übereinstimmung auf [7]. Die Schay—Jamessche dynamische Aufnahme der Isothermen bietet jedoch lediglich nur in der Methode der Ermittlung der Isothermen etwas neues, während die Ermittlung der Adsorptionswärmen — wie üblich — aus den Isosteren erfolgt. Über die Bestimmung der Adsorptionswärme durch Elutionschromatographie wurde zum ersten Male von GREEN und PUST [8] berichtet. Das Prinzip der Methode dieser Autoren beruht auf der wohlbekannten Beziehung, nach welcher der Logarithmus des Durchbruchsvolumens (Retentionsvolumens) (V_{max}) von $1/T$ linear abhängt, und die Richtungstangente der Geraden der Adsorptionswärme proportional ist.

$$\log V_{max} = \frac{\Delta H}{aT} + \text{Konst.}, \qquad (1)$$

wo ΔH die Adsorptionswärme (genauer die Differenz zwischen den Enthalpien des freien Gases und des adsorbierten Gases), α einen Proportionalitätsfaktor und T die absolute Temperatur bezeichnet.

Die Beziehung (1) oder die dieser ähnlichen Beziehungen wurden bisher aus kinetischen und thermodynamischen [3, 8] oder aus rein thermodynamischen Überlegungen [5] abgeleitet. Ein gemeinsamer prinzipieller Fehler dieser Ableitungen besteht darin, daß das Adsorbens, genauer die Wechselwirkungen zwischen dem Adsorbens und Adsorbat und deren Temperaturabhängigkeit, außer acht gelassen werden. Diese prinzipielle Vernachlässigung bedingt, daß der Gültigkeitsbereich der (1) ähnlichen Gleichungen nicht genau abgegrenzt ist, daß sich in einem zwar engen, aber niedrigeren Temperaturintervall starke Abweichungen von (1) zeigen, und daß die Gleichung sogar unbrauchbar wird. Die in den der Gl. (1) ähnlichen Gleichungen vorkommende Enthalpiedifferenz ΔH ist ebenfalls ungenau definiert. Von einem rein thermodynamischen Gesichtspunkte aus kann ΔH gleicherweise eine isobare oder isostere differentielle Adsorptionswärme darstellen, und eben aus diesem Grunde sind die Erwägungen der zu Gl. (1) führenden Ableitungen hinsichtlich der Abhängigkeit von ΔH von der Temperatur oder der Belegung nichtssagend. Bei geringeren Belegungen kann zum Beispiel die isostere Adsorptionswärme mit der spezifischen adsorbierten Menge rapid abnehmen, und so dürfte die Benennung von ΔH an Hand von GREEN und PUST als eine »durchschnittliche« oder »mittlere« Adsorptionswärme, ohne die Kenntnis der charakteristischen Daten der Adsorption und der Gültigkeitsbedingungen der Gl. (1), zu Mißverständnissen Anlaß geben. Zur Überbrückung der im Zusammenhang mit der Gl. (1) erwähnten prinzipiellen Schwierigkeiten, leiteten wir Gl. (1) aus den bekannten Beziehungen der Gaschromatographie sowie einer Adsorptionstheorie ab, die die Temperaturabhängigkeit der Eigenschaften des Adsorbats und die materielle Beschaffenheit des Adsorbens gleicherweise in Betracht zieht. Als die geeigneteste hierfür erschien uns die Theorie von DUBININ.

Im nachstehenden theoretischen Teil wurden die auf die Elution bezüglichen Zusammenhänge der Gaschromatographie mit den Adsorptionsisothermen in Beziehung gebracht, sodann wurden in die implizite gegebenen Gleichungen der Isothermen die Gleichungen von DUBININ eingesetzt. Auf diese Weise konnte Gl. (1) genauer definiert, und so auch die Bedingungen für die Messung der Adsorptionswärme mittels der Elutionsgaschromatographie ermittelt werden.

Theoretischer Teil

Bei der Elutionsgaschromatographie wird die Fortschreitungsgeschwindigkeit der chromatographischen Front oder Zone mit der Konzentration c_i (ml/ml) durch folgende Gleichung [9] dargestellt:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_{c_i} = \frac{\omega L}{m_A} \cdot \frac{1}{a'(c_i) + v}, \tag{2}$$

wo x die Koordinate der Kolonnenlänge (cm), t die Zeit (sec), ω die Volumenströmungsgeschwindigkeit des Trägergases (ml/sec), L die Länge der Kolonne (cm), v den Totraum, d. h. die Differenz zwischen dem wahren Volumen der Kolonne und dem des Adsorbens (ml/g Adsorbens), m_A die Menge des Adsorbens (g), $a'(c_i)$ den Differentialquotienten der Isotherme bei der Konzentration c_i (ml/g Adsorbens) bedeuten.

Wenn das Adsorbat mit einer Konzentration c durchbricht, die während der ganzen Dauer der Elution unverändert blieb, und wenn die Elution durch eine hinreichend lange Kolonne erfolgte, so gilt [10]:

$$\left(\frac{V_{\max}}{m_A}\right)_c = Ug(c) = a'(c) + v, \tag{3}$$

wo $V_{\max} = \omega \cdot t_{\max}$ die zum Durchbruch erforderliche Menge des Eluens (N ml) darstellt.

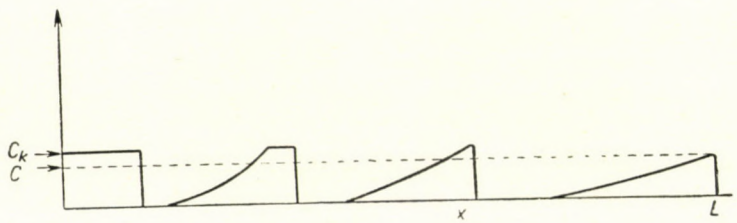


Abb. 1. Änderung der Konzentration eines Adsorbats mit konvexer Isotherme während der Elution

Nach Gl. (2) ändert sich die Konzentration des Adsorbats mit einer konkaven Isotherme während der Elution nach Abb. 1.

Nach Gleichung (3) bedarf es bei der Berechnung des Durchbruchsvolumens ($V_{\max}$) aus der Differentialkurve der Isotherme der Konzentration c, mit welcher die vordere Front durchbricht. Diese Konzentration ist — wenn die Kolonne hinreichend lang ist — keinesfalls der ursprünglichen Konzentration c_k gleich, die infolge der Diffusion und des Aktivierungsbedarfes der Desorption herabgesetzt wird. Die Durchbruchskonzentration kann aus der Erwägung berechnet werden, daß die auf das Adsorbens aufgetragene Gasmenge während der Dauer der Elution unverändert bleibt, wie groß auch die Verringerung der Konzentration der vorderen Front sei. Die abgemessene (d. h. die auf das Adsorbens aufgetragene) Gasmenge betrage V N ml, wobei die Konzentration des Gases c_k bedeutet. Die Durchbruchskonzentration c

kann nach der Ableitung von WICKE [11] aus folgender Gleichung berechnet werden:

$$\frac{V c_k}{m_A} = a(c) - c\, a'(c), \tag{4}$$

wo $a(c)$ die bei der Konzentration c adsorbierte Gasmenge (N ml/1 g Adsorbens) bedeutet. Wenn die expliziten Formen der Isothermen bekannt sind, kann die Berechnung auch numerisch erfolgen, ansonsten wird jedoch graphisch verfahren [12]. Es sei vorausgesetzt, daß die Konzentration der vorderen Front während der Elution unverändert bleibt, daß also

$$c_k = c \tag{5}$$

ist. Die Menge an Adsorbens bei der Elution, durch welche die Bedingung (5) erfüllt wird, kann aus (4) berechnet werden:

$$m_A = \frac{V c}{a(c) - c\, a'(c)}\,. \tag{6}$$

Wird die Menge von m_A so gering angenommen, daß sie kleiner als in Gl. (6) ist, so können wir Gl. (3) nicht mehr verwenden. Durch Gl. (6) wird somit die minimale Menge an Adsorbens bestimmt, durch welche das Vorrücken der vorderen Front bereits den Charakter einer Elution aufweist.

Die durch Gleichung (4) definierte Durchbruchskonzentration c hängt selbstredend nicht allein von den in der Gleichung vorkommenden expliziten Faktoren, vielmehr — bei gleichem Abmessen von $V c_k$ — auch von der Temperatur ab. Wird also in Gl. (4) eine Isothermengleichung eingesetzt, die auch die Temperaturabhängigkeit der adsorbierten Menge beschreibt, so ergibt sich eine Möglichkeit zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Durchbruchskonzentration. Wir wollen zu diesem Zweck die Gleichung von DUBININ anwenden, die für Übergangs- und makroporöse Adsorbenzien (Silika-aluminogele) gilt.

$$v = v_m \exp(-j\varepsilon^2), \tag{7}$$

wo v das Volumen der adsorbierten Flüssigkeitsphase (ml/1 g Adsorbens), v_m das maximale Volumen der adsorbierten Flüssigkeitsphase (ml/1 g Adsorbens), j die für das Adsorbat charakteristische »Affinitätskonstante«, die ein Maß der Kohäsionskräfte zwischen dem Adsorbens und dem Adsorbat darstellt, und ε das Polányische Adsorptionspotential bezeichnet. Wenn wir das ideale Gasgesetz für Dämpfe unterhalb der kritischen Temperatur oder

für Gase oberhalb der kritischen Temperatur bis zur Verwendbarkeit der Potentialtheorie als gültig betrachten, so folgt

$$\varepsilon = RT \ln \frac{p_0}{p}, \tag{8}$$

wo p den Gleichgewichtsdampf(Gas)druck und p_0 den Druck des gesättigten Dampfes bei der Temperatur T bedeutet.

Es sei $a(p, T)$ die adsorbierte Menge beim Gleichgewichtsdruck p und bei Temperatur T, wobei diese Größe in der Dimension von N ml Gas (Dampf)/1 g Adsorbens gerechnet werden. Wenn wir von der Berücksichtigung der Änderung der Flüssigkeitsdichte mit der Temperatur absehen, so gilt:

$$a(p, T) = \frac{v \varrho_f}{\varrho_g}, \tag{9}$$

wo ϱ_g das spezifische Gewicht des Gases im Normalzustand (g/ml), und ϱ_f die Dichte der Flüssigkeit (g/ml) bedeuten.

Unter Berücksichtigung von Gl. (8) und (9) kann Gl. (7) auch in folgender Form geschrieben werden:

$$a(p, T) = k \exp. \left(- jRT \ln \frac{p_0}{p} \right), \tag{10}$$

wo

$$k = \frac{\varrho_f}{\varrho_g} \cdot v_m \tag{11}$$

ist.

Die Werte der Konstanten k und j können aus einer Isotherme berechnet werden, die $\log a(p,T)$ bei Temperatur T in Abhängigkeit von $\log p_0/p$ darstellt.

Zur Berechnung der Durchbruchskonzentration c soll Gl. (10) in Gl. (4) eingesetzt werden. Zu diesem Zwecke wollen wir zunächst an Stelle des Gleichgewichtsdruckes p die Konzentration c als unabhängige Veränderliche einführen. Nach unserer Annahme verhält sich das Gas ideal, somit ist

$$\frac{p}{760} = c \tag{12}$$

und daher

$$\frac{p_0}{760} = c_0, \tag{13}$$

wenn p in mm Hg ausgedrückt wird. In Zusammenhang mit den Gleichungen (12) und (13) ist zu bemerken, daß sowohl bei den bisher durchgeführten

als auch bei den weiteren Berechnungen c als ein Wert von Charakter einer Molfraktion betrachtet wurde. Demgemäß kann der Wert von c nicht mehr als 1 betragen. Demgegenüber stellt c_0 einen fiktiven Berechnungswert dar, welcher ausschließlich nur dazu dient, daß die weiter vorgeführten Gleichungen auch in bezug auf die Dimensionen richtig seien. Mit Rücksicht auf Gl. (12), (13) sowie den Differentialquotienten von (10) nach c,

$$\left(\frac{\partial a(c,T)}{\partial c}\right)_T = a'(c,T) = \frac{kjRT}{c} \exp.\left(-jRT \ln \frac{c_0}{c}\right), \tag{14}$$

erhalten wir:

$$a(c,T) - c\,a'\left(c,T\right) = \frac{V \cdot c_k}{m_A} = (1 - jRT)\; k \exp.\left(-jRT \ln \frac{c_0}{c}\right) \tag{15}$$

$$0 < jRT < 1.$$

Bei gegebenem Wert von $\frac{V \cdot c_k}{m_A}$ kann die Durchbruchskonzentration c aus Gl. (15) ausgedrückt werden:

$$\ln c = \left\{\ln \frac{V \cdot c_k}{m_A} - \ln\left[k\,(1 - jRT)\right]\right\} \frac{1}{jRT} + \ln c_0. \tag{16}$$

Wird die aus Gl. (16) berechnete Durchbruchskonzentration in Gl. (14) eingesetzt, so können wir auf Grund von Gl. (3) das Retentionsvolumen berechnen. Zur Durchführung dieser Substitution wollen wir (14) in logarithmischer Form schreiben:

$$\ln a'(c,T) = \ln k - jRT\,(\ln c_0 - \ln c) + \ln jRT - \ln c. \tag{17}$$

Nun soll in Gl. (17) an Stelle von $\ln c$ Gl. (16) eingesetzt werden. Nach entsprechender Umformung und unter Berücksichtigung von Gl. (3) erhalten wir:

$$\ln\left(\frac{V_{\max}}{m_A} - v\right) = \ln a'\,(c,T) = \left\{\ln k - \ln \frac{V c_k}{m_A}\right\} \frac{1}{jRT} -$$

$$- \ln c_0 + \ln \frac{V \cdot c_k}{m_A} + F(jRT), \tag{18}$$

wo

$$F(jRT) = \frac{1}{jRT} \ln (1 - jRT) - \ln\left\{\frac{1 - jRT}{jRT}\right\} \tag{19}$$

$$0 < jRT < 1.$$

Aus Gl. (19) folgt, daß $F(jRT) \approx 0$, somit kann dieses Glied neben den anderen Gliedern in Gl. (18) vernachlässigt werden, wenn

$$\frac{1}{jRT} \ln (1 - jRT) \approx \ln \left\{ \frac{1 - jRT}{jRT} \right\} \tag{20}$$

ist.

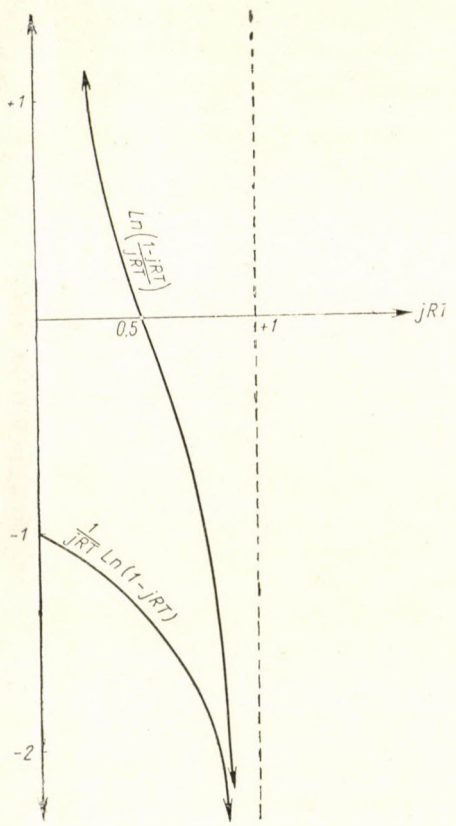


Abb. 2. Änderung der in Gl. (18) vorkommenden Funktionen im Intervall $0 < jRT < 1$

Das Ergebnis der Diskussion der beiden in Gl. (20) vorkommenden Funktionen wurde auf Abb. 2 dargestellt.

Wie aus der Abb. 2 ersichtlich, wird die Bedingung (20) $jRT = 0{,}8 -$ $- 1{,}0$ beinahe völlig erfüllt, und so kann in Gl. (18) bei $0{,}8 < jRT < 1$ $F(jRT)$ vernachlässigt werden. Unter dieser Voraussetzung und unter Berücksichtigung, daß auf Grund von Gl. (8) und Gl. (10)

$$\ln k - \ln \frac{V \cdot c_k}{m_A} = j \varepsilon_b \tag{21}$$

ist, wo ε_b das zur Belegung $\frac{V \cdot c_k}{m_A}$ (adsorbierte Menge) gehörende Adsorptionspotential darstellt, kann man Gl. (18) in der folgenden Form schreiben:

$$\ln\left(\frac{V_{\max}}{m_A} - v\right) = \frac{\varepsilon_b}{RT} - \ln c_0 + \ln \frac{V \cdot c_k}{m_A}. \tag{22}$$

Erfahrungsgemäß kann der Druck des als ideal vorausgesetzten Gases sogar über der kritischen Temperatur mit folgender Gleichung gut verfolgt werden:

$$\ln p_0 = -\frac{A}{RT} + B \tag{23}$$

bzw. nach Gl. (13):

$$\ln c_0 = -\frac{A}{RT} + B', \tag{24}$$

wo A und B' Konstanten darstellen.

Unter Berücksichtigung von Gl. (24) kann man der Gl. (22) folgende Form geben:

$$\ln\left(\frac{V_{\max}}{m_A} - v\right) = \frac{\varepsilon_b + A}{RT} + \text{Konst.} \tag{25}$$

wo die

$$\text{Konst.} = B' + \ln \frac{V \cdot c_k}{m_A}$$

ist.

Um aus Gl. (25) weitere Schlüsse ziehen zu können, wollen wir auf eine natürliche Folge der Adsorptionspotentialtheorie hinweisen. Unter Berücksichtigung von Gl. (8) können wir bei den Temperaturen T_1 und T_2 das Verhältnis der zur gleichen Belegung gehörenden Gleichgewichtsdrucke berechnen:

$$\ln \frac{c(T_1)}{c(T_2)} = \ln \frac{c_0(T_1)}{c_0(T_2)} + \frac{\varepsilon}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right). \tag{26}$$

Es ist bekannt, daß die Differentialgleichung der Adsorptionsisostere durch folgende Gleichung gegeben ist:

$$\left(\frac{\partial \ln c}{\partial T}\right)_a = -\frac{Q}{RT^2}, \tag{27}$$

wo Q die isostere differentielle Adsorptionswärme darstellt.

Durch Integration von Gl. (27) zwischen den Grenzen T_1 und T_2, und unter der Voraussetzung, daß Q von der Temperatur unabhängig ist, erhalten wir:

$$\ln \frac{c(T_1)}{c(T_2)} = \frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right). \tag{28}$$

Die Clapeyron—Clausiussche Differentialgleichung des idealen Gases lautet:

$$\frac{d \ln c_0}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}, \tag{29}$$

wo λ die Verdampfungswärme darstellt.

Durch Integration der Gl. (29) zwischen den Grenzen T_1 und T_2, und unter der Voraussetzung, daß λ zwischen den Integrationsgrenzen konstant ist, erhalten wir:

$$\ln \frac{c_0(T_1)}{c_0(T_2)} = -\frac{\lambda}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right). \tag{30}$$

Aus einem Vergleich der Gleichungen (26), (28) und (30) ergibt sich:

$$\varepsilon + \lambda = -Q. \tag{31}$$

Die Summe des zur gegebenen Belegung gehörenden Adsorptionspotential- und der Verdampfungswärme ist gleich der zur gegebenen Belegung gehörens den isosteren Adsorptionswärme. Gl. (31) gilt selbstredend nur im Falle, in dem außer der Gültigkeit der idealen Gasgleichung das Temperaturintervall $T_1 - T_2$ unter der kritischen Temperatur liegt, und wenn in diesem Temperaturintervall, entsprechend Gl. (30), die Tensionskurve durch die Gleichung

$$\ln c_0 = -\frac{\lambda}{RT} + B' \tag{32}$$

beschrieben werden kann, d. h., wenn — mit Rücksicht auf Gl. (24) —

$$A = \lambda \tag{33}$$

ist.

In der Nähe und über der kritischen Temperatur kann Gl. (32) nicht mehr gelten ($\lambda = 0$), und hier kann nur noch eine Extrapolationsgleichung nach Art der Gl. (24) verwendet werden. Im allgemeinen und auch unter Berücksichtigung des speziellen Falles von Gl. (33) gilt somit:

$$(\varepsilon + A) = -Q, \tag{34}$$

wo A das R-fache der Richtungstangente der Tensionskurve (24) in der Dimension cal/Mol darstellt. Die Gleichungen (31) und (34) wurden schon durch HALÁSZ, SCHAY und SZŐNYI [13] unabhängig von der Isothermengleichung abgeleitet. Durch Einsetzen der Beziehung (34) in Gl. (25) und durch Übergang zum Briggsschen Logarithmus erhalten wir:

$$\log\left(\frac{V_{\max}}{m_A} - v\right) = -\frac{Q_b}{4{,}576\,T} + \text{Konst}, \tag{35}$$

wo Q_b die zur Belegung $\frac{V \cdot c_k}{m_A}$ gehörende isostere differentielle Adsorptionswärme darstellt (Q ist stets negativ).

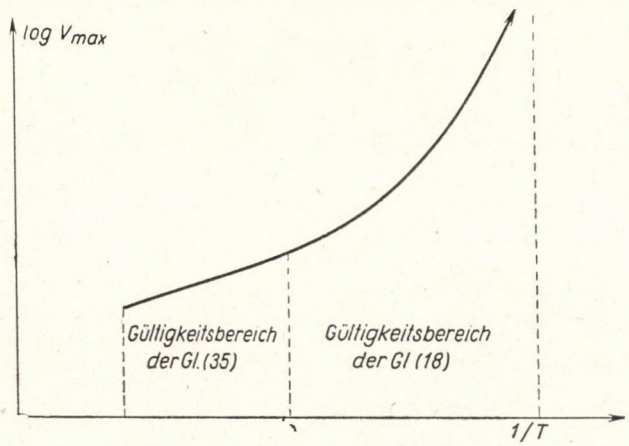


Abb. 3. Schematische Darstellung der Funktion log V_{max} in Abhängigkeit von $1/T$ in einem breiten Temperaturintervall

Durch die Gl. (35) wurde genau bestimmt, daß eigentlich welche Adsorptionswärme aus der Richtungstangente der Geraden log $V_{\max}$ gegen $1/T$ ermittelt werden kann. Selbstverständlich müssen zu dieser Möglichkeit all jene Bedingungen erfüllt werden, die die Ableitung der Gl. (35) ermöglichten. Hierunter stellt die wichtigste Bedingung die Erfüllung von Gl. (20) dar. In der bereits zitierten Arbeit von SCHAY und SZÉKELY [5] wurden die Adsorptionsisothermen des Kohlendioxids an Silikagel bei Temperaturen von 0, 15 und 20° C gemessen. Aus diesen Isothermen ergab sich $j = 15{,}3 \cdot 10^{-4}$, und der Wert von jRT änderte sich im Temperaturintervall von 0—25° C zwischen 0,83 und 0,91. In dem angeführten Temperaturintervall wird somit die Bedingung (20) erfüllt. Unter Berücksichtigung des Wertes von $j = 15{,}3 \cdot 10^{-4}$ kann die Funktion $F(jRT)$ von etwa —30° C an nicht mehr vernachlässigt werden, und wie aus Abb. 2 hervorgeht, konvergiert die Funktion (19) bei

noch niedrigeren Temperaturen gegen das Unendliche, das von ihr prinzipiell beim absoluten Nullpunkt erreicht wird. In einem breiten Temperaturintervall wird somit die Funktion V_{max} gegen $1/T$ schematisch durch Abb. 3 veranschaulicht.

Es versteht sich von selbst, daß wenn die Kräfte zwischen dem Adsorbens und Adsorbat (zusammenfassend Kohäsionskräfte) derart groß sind, daß der Wert von j noch niedriger liegt, die Bedingung (20) auch bei höheren Temperaturen nicht erfüllt wird und es ist sogar möglich, daß sie bis zu Temperaturen, die praktisch leicht verwirklicht werden können, unerfüllt bleibt. Auf die Gültigkeit von Gl. (35) können wir somit aus dem Werte von jRT schließen, ein Wert, der sowohl die Wirkung der Temperatur wie auch das Maß der Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorbat ausdrückt.

Bei der Ableitung der Gl. (36) wurde außer dem idealen Verhalten des Gases (Dampfes) auch vorausgesetzt, daß das Volumen der adsorbierten Flüssigkeitsphase (die Dichte der Flüssigkeit) von der Temperatur unabhängig sei. Durch diese Vernachlässigung wird in der Bestimmung von Q kein großer Fehler bedingt, wenn Gl. (35) in einem verhältnismäßig engen Temperaturintervall angewendet wird (15—20° C).

Es ist auch äußerst wichtig, daß die mit Gl. (6) definierte, sogenannte chromatographische Bedingung für die Gültigkeit der Gl. (35) erfüllt werde. Wenn die abgemessene Gasmenge derart groß ist, daß die Menge des gewählten Adsorbens Gl. (6) nicht erfüllt, so ist Gl. (3) und damit auch Gl. (35) unbrauchbar. Dies ist der Grund, warum die genaue Bestimmung von Q nur bei einer geringeren Belegung möglich ist, während sich bei größeren Gasmengen höhere Werte der isosteren Adsorptionswärme ergeben, als der berechneten Belegung entsprechen. (Siehe im Versuchsteil.)

Bei Anwendung der obigen — auf die Gültigkeit der Gl. (35) bezüglichen — Bedingungen muß noch berücksichtigt werden, daß die Gleichung von DUBININ in einem so breiten Temperaturintervall, wie wir es getan haben, quantitativ nicht mehr angewendet werden kann. Es war aber auch nicht unser Ziel, den Wert von V_{max} mit Hilfe der Gl. (18) bei niedrigeren Temperaturen zahlenmäßig zu verfolgen, vielmehr wollten wir lediglich Richtung und Größe der Änderung abschätzen, um für ein gegebenes Adsorbat ein ziemlich enges Temperaturintervall abzugrenzen, in welchem die Gleichung von Dubinin und auch Gl. (35) restlos gültig sind.

Leider läßt sich die gleiche mathematisch prinzipielle Diskussion mit Hilfe der für mikroporöse Adsorbenzien gültigen Dubininschen Gleichung,

$$v_i = v_m \exp(-k\,\varepsilon^2),$$

in Form von expliziten Relationen nicht mehr anwenden, da die der Gl. (16) ähnliche, auf die Durchbruchskonzentration bezügliche Beziehung zu einer

Exponentialgleichung führt, die nur durch Iteration gelöst werden kann. Die Gültigkeit von Gl. (35) an einem mikroporösen Adsorbens (an Aktivkohle) wiesen wir experimentell nach.

Beschreibung der Versuche

Der bei unseren Versuchen verwendete Apparat ist auf Abb. 4 schematisch dargestellt. Als Eluens wurde Luft verwendet, deren Druck mit Regler (1) eingestellt und mit Hilfe des Wassermanometers (2) gemessen wurde. Wert und Konstanz der Strömungsgeschwindigkeit wurden mit Hilfe des Strommessers (3) gemessen. Die Luft wurde im Trockner (4) mit $Mg(ClO_4)_2$ getrocknet und mit Natronasbest von Kohlendioxid befreit. Das zu unter-

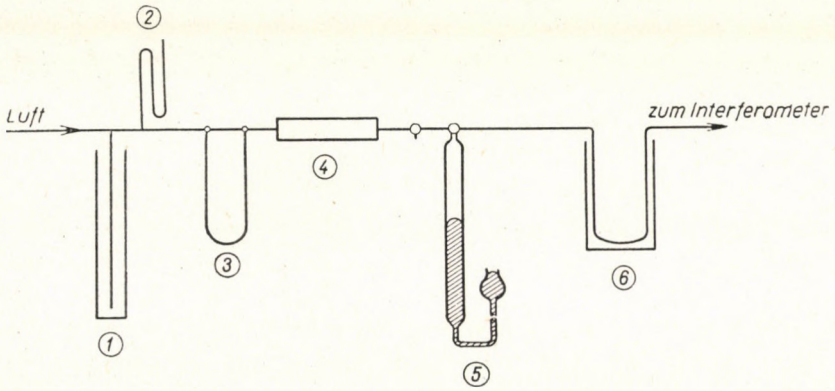


Abb. 4. Schematische Darstellung der zur Bestimmung der Adsorptionswärme verwendeten Versuchsanordnung

suchende Gas befand sich in einer 50 ml-Quecksilberbürette (5). Es wurde dieser bei den Messungen auf eine temperierbare, aus Kupfer hergestellte Kolonne (7) gespült. Die Verbindungen bestanden aus kapillaren Röhren mit geringen Toträumen. Der Durchbruch wurde mit Hilfe eines mit einer 10 cm-Kammer versehenen Gasinterferometers beobachtet. Als Durchbruchszeit wurde die halbe Höhe des aufsteigenden Astes des Chromatogramms betrachtet. Der aufsteigende Ast war in jedem Falle einer regelmäßigen, halbierten Gaußschen Kurve ähnlich. Der Totraum wurde aus der gleich definierten Durchbruchzeit von He-Gas berechnet.

Im Laufe unserer Untersuchungen wurden die Adsorptionswärmen von Kohlendioxid an einem Silikagel von Handelsgüte und an der Aktivkohle Nuxit *A* gemessen. Auf diese Weise konnten unsere Meßergebnisse mit den aus dynamischen Isothermen berechneten isosteren Adsorptionswärmen verglichen werden, die von SCHAY und Mitarbeitern [5, 7] ebenfalls an diesen beiden und ähnlich präparierten Adsorbenzien erhalten wurden. Die Versuchsdaten und Meßergebnisse wurden in Tabelle I zusammengefaßt.

Bei einer weiteren Erhöhung des abgemessenen Gasvolumens wird die durch Gl. (6) ausgedrückte Bedingung bei höherer Temperatur an keinem der beiden Adsorbenzien mehr erfüllt, und die aus Gl. (35) berechnete Adsorptionswärme nimmt, statt abzunehmen, mit der Belegung zu. So wurde am Silikagel beim Abmessen von 30 ml Kohlendioxid (bei einer Belegung von 2 N ml/g) 7700, beim Abmessen von 50 ml 8400 cal/Mol als Adsorptionswärme erhalten. Zwischen den adsorbierten Gasmengen von 0,24—1,0 N ml/g nimmt die Adsorptionswärme zwischen rund 7000—6900 cal/Mol mit der Belegung ab.

Tabelle I

Adsorbens: 14,6 g *Silikagel*

Totraum: 19,0 ml

Temperatur: 0,0 ±0,1° C		Temperatur: 16,8 ± 0,1° C		aus Gl. (35) Q
Abgemessens Vol. von CO_2 n ml	V_{max} n ml	Abgemessenes Vol. von CO_2 n ml	V_{max} n ml	cal/Mol
3,5	884	3,5	428	6988
7,2	795	7,2	387	6930
15,3	691	15,3	340	6860

Adsorbens: 2,9 g *Aktivkohle Nuxit A*

Totraum: 13,0 ml

Temperatur: 1,5 ±0,1° C		Temperatur: 16,9 ± 0,1° C		
3,6	401	3,6	194	7811
7,2	323	7,2	158	7784

Aus den dynamischen Isothermen von SCHAY und SZÉKELY [5] können die isosteren Adsorptionswärmen mit einer genügenden Sicherheit erst von einer Belegung von 4,0 ml/g an berechnet werden, wobei ein Wert von 6800 cal/Mol erhalten wurden. Mit Rücksicht darauf, daß bei der Elutionschromatographie die Messungen erst bei geringeren Belegungen ausgeführt werden konnten, kann die Übereinstimmung als ausgezeichnet betrachtet werden. Eine ähnlich gute Übereinstimmung beobachteten wir bei unseren an Aktivkohle durchgeführten Versuchen. Nach Abb. 6 der erwähnten Arbeit von SCHAY und Mitarbeitern [5] ändert sich die isostere Adsorptionswärme zwischen den Belegungen von 1,2—2,5 n ml/g zwischen 8000 und 7600 cal/Mol, in guter Übereinstimmung mit den in Tabelle I angeführten Werten, die mit Hilfe der Elutionschromatographie erhalten wurden.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde auf Grund der Elutionsgaschromatographie und der Adsorptionstheorie von DUBININ nachgewiesen, daß sich der Logarithmus des Retentionsvolumens mit $1/T$ linear ändert. Aus der Richtungstangente der Geraden kann — unter gut definierbaren Bedingungen — die zu der, der abgemessenen Gasmenge entsprechenden Belegung gehörende differentielle isostere Adsorptionswärme bestimmt werden.

LITERATUR

1. A. B. CALLEAR, R. J. CVETANOVIC: Canad. J. Chem. **33**, 1256 (1955).
2. E. CREMER, L. ROSELIUS: Angew. Chem. **70**, 42 (1958).
3. F. WOLF, H. BEYER: Chem. Techn. **11**, 142 (1959).
4. E. CREMER, R. MÜLLER: Z. f. Elektrochemie **55**, 217 (1951).

5. G. SCHAY, GY. SZÉKELY: Acta Chim. Hung. **5**, 167 (1955).
6. D. H. JAMES, C. S. G. PHILLIPS: J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1066 (1954).
7. G. SCHAY, P. FEJES, I. HALÁSZ, I. KIRÁLY: Magyar Kém. Foly. **63**, 143 (1957).
8. S. A. GREEN, H. PRUST: J. Phys. Chem. **62**, 55 (1958).
9. N. M. TURKELTAUB: Z. Anal. Chem. **5**, 200 (1950).
10. J. TÓTH, L. GRÁF: Magyar Kém. Foly. **63**, 71 (1957).
11. EUCKEN-WICKE: Grundriß der Phys. Chemie 8. Auflage (Leipzig) 1956, S. 284.
12. E. WICKE: Angew. Chem. **19**, 15 (1947).
13. I. HALÁSZ, G. SCHAY, O. SZŐNYI: Acta Chim. Hung. **8**, 143 (1955).

DETERMINATION OF THE HEAT OF ADSORPTION BY ELUTION CHROMATOGRAPHY

J. TÓTH and L. GRÁF

(Laboratory of Mineral Oil Mining Agency, Nagykanizsa)

Received August 15, 1959

Summary

On the basis of elution gas chromatography and of the adsorption theory of DUBININ it was proved that on plotting the logarithmic values of the retention volume against $\frac{1}{T}$, a linear correlation is obtained. With the use of the slope of this straight line, under well definiable conditions, the isosteric differential adsorption heat pertaining to the degree of covering which corresponds to the weighed amount of substance, can be determined.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АДСОРБЦИОННОГО ТЕПЛА ПРИ ПОМОЩИ ЭЛЮАЦИОННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Й. ТОТ и Л. ГРАФ

(Исследовательский институт нефтедобычи, г. Надьканижа)

Поступило 15. августа 1959 г.

Резюме

Авторы на основании элюационной газовой хроматографии и адсорпционной теории Дубинина установили, что логарифм ретенционного объема изменяется линейно с изменением $\frac{1}{T}$. Из направленного тангенса прямой — при хорошо дефинируемых условиях — можно определить величину изостерного дифференциального адсорпционного тепла, принадлежащего покрытию, соответствующей навеске.

József TÓTH
László GRÁF
Nagykanizsa, Vár u. 8.

ÜBER DEN MECHANISMUS DER HYDROLYSE AROMATISCHER SULFENYLCHLORIDE

EIN NEUER BEITRAG ZUR CHEMIE DER THIOSULFINSÄUREESTER

E. VINKLER und F. KLIVÉNYI

(Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Medizinischen Universität, Szeged)

Eingegangen am 5. Oktober 1959

Nach Angaben der Literatur [1, 2, 3] führt die Hydrolyse von aromatischen Sulfenylchloriden zu mannigfaltigen Produkten. Es entstehen in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen sogenannte »Sulfensäureanhydride« [4a—4i], d. h. Thiolsulfinsäureester [4i], Thiolsulfonsäureester [4a—4d, 4i, 5, 6, 7, 8], Disulfide [4a—4e, 4g, 4i, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12], Sulfinsäuren [4a, 4d, 4e, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13], Sulfonsäuren [4g], Kohlenwasserstoff und Schwefeldioxid [11, 4g], Sulfid und Schwefeldioxid [5], oder ein Gemisch dieser Verbindungen. Die diesbezüglichen Arbeiten sind oft spekulativer Art, experimentell nicht hinreichend unterstützt und ihre Auswertung ist noch dadurch erschwert, daß die Hydrolyse unter verschiedentlichen Bedingungen vorgenommen wurde. Wir haben uns nun als Ziel gesteckt, die einzelnen Stufen der Hydrolyse auf experimentellem Wege aufzuklären und die bezüglichen Literaturangaben kritisch zu erörtern. Unsere Erkenntnisse liefern einen neuen Beitrag zur praktischen Darstellung der bisher wenig untersuchten Thiolsulfinsäureester [14].

a) Bildung von Sulfensäuren

In den ersten, weit zurückliegenden Arbeiten [1] betrachtete man als erste Stufe der Hydrolyse aromatischer Sulfenylchloride (**I**) die entsprechenden Sulfensäuren (**II**) in Form ihrer Alkalisalze, wobei diese in Sulfensäure hydrolysiert, an weiteren Reaktionen teilnehmen. Diese Annahme wurde erst in jüngster Zeit durch BURAWOY und CHAUDHURI [5] bewiesen. Diese Forscher konnten nämlich die bei der alkalischen Hydrolyse des Azobenzol-1-sulfenylbromids entstehende Sulfensäure mittels Dimethylsulfat in Sulfoxid umwandeln.

b) Bildung des Thiolsulfinsäureesters (III)

Laut unserer früheren Veröffentlichungen [4h] ist in den meisten Fällen das zweite Hydrolysenzwischenprodukt wahrscheinlich: der Thiolsulfinsäureester (**III**). In einer anderen Arbeit [15] teilten wir mit, daß einige Aryl-sulfenyl-

magnesium-bromide während der Hydrolyse Thiolsulfinsäureester bilden. Diese Versuche beweisen, daß die tautomeren Formen der Sulfensäuren (**II**) unter Austritt von Wasser Thiolsulfinsäureester (**III**) bilden.

$$[Ar-\underset{\underset{O}{\|}}{S}-H \rightleftarrows HO-S-Ar] \xrightarrow[-H_2O]{} Ar-\underset{\underset{O}{\|}}{S}-S-Ar$$

II **III**

Es war jedoch ein größeres experimentelles Material nötig, um unsere Folgerungen verallgemeinern zu können.

Die Literatur zeigt nämlich, daß es nicht in jedem Fall gelingt, die Hydrolyse der Sulfenylchloride bei der Thiolsulfinsäureester-Stufe zu unterbrechen.

Nach ZINCKE und Mitarbeitern [4a—4e] führt die wäßrige Zersetzung der Sulfenylchloride **Ii-**, **Ij-**, **Ik-**, **Il-**, **Im-** zu Thiolsulfinsäureester. Zu ähnlichem Ergebnis kamen FRIES und SCHÜRMANN [4f] bei der wäßrigen Hydrolyse der **Io**-Verbindung. Ebenso beobachtete man [4g] bei der mit *verdünnter Essigsäure* bzw. Wasser bei Zimmertemperatur durchgeführten Hydrolyse des Sulfenylchlorids **In** eine Thiolsulfinsäureesterbildung.

Anders verlief aber die *wäßrige* Hydrolyse [6] der Verbindung **Ic**; hier bildete sich nämlich kein Thiosulfinsäureester, sondern eine Mischung von Disulfid und Thiosulfonsäureester. Der abweichende Verlauf der Reaktion findet — wie wir zeigen konnten [4i] — eine Erklärung in der durch die gebildete Salzsäure hervorgerufenen Disproportionierung.

Bei der *alkalischen* Hydrolyse der einfach aufgebauten Sulfenylchloride beobachtete man nur bei der Verbindung **Ii** eine Thiolsulfinsäureesterbildung [4e]. In den meisten Fällen konnten nur das Disulfid (**IVa**) und die Sulfinsäure (**Va**) isoliert werden [9].

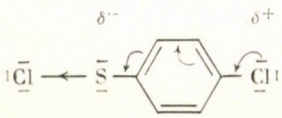
Laut unserer Vorversuche scheint das Hydrolysenprodukt von der Reaktion des Mediums abhängig zu sein.

Zum Vergleich wurde die Hydrolyse in allen Fällen mit in 100%igem Überschuß angewandter, verdünnter, wäßriger Sodalösung bei Zimmertemperatur durchgeführt. Es wurde vorerst die Hydrolyse des Benzolsulfenylchlorids (**Ia**) näher untersucht. Wir stellten fest, daß — falls die Hydrolyse nach dem Verschwinden der roten Farbe des Sulfenylchlorids *sofort* (etwa nach 1 Min.) unterbrochen wurde — der Thiolsulfinsäureester (**IIIa**) immer isoliert werden konnte. Dasselbe Ergebnis lieferten die mit den Sulfenylchloriden **Ib, Ic, Id, Ie, If** und **Ih** durchgeführten Versuche [4h]. (Nur im Falle der Verbindung **Ig** gelang es nicht — sicherlich wegen ihrer außerordentlichen Zersetzlichkeit — Thiolsulfinsäureester zu gewinnen.)

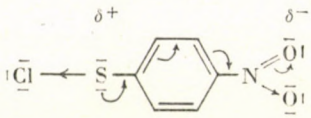
Aus diesen Versuchen folgt, daß die Anwesenheit von Orthosubstituenten keinen Einfluß auf die Bildung des Thiolsulfinsäureesters ausübt.

Was nun die Auswirkung von Substituenten anbelangt, so beeinflussen diese zwar die Hydrolysengeschwindigkeit nicht, hingegen den Verlauf der Reaktion. Von den untersuchten Sulfenylchloriden wird die Phenylverbindung am schnellsten in Thiolsulfinsäureester umgewandelt (etwa binnen 1 Minute), die anderen binnen etwa 5 Minuten, wogegen die Nitrophenylderivate **Ij** und **Ik** etwa 2 Stunden benötigen [4a und 4b]. Diese Geschwindigkeits-

unterschiede finden hinreichende Erklärung durch den elektromeren Effekt des Substituenten am aromatischen Kern und des Schwefelatoms, der das Ablösen des Chloratoms als Chloridion beeinflußt. z. B.:



I c



I k

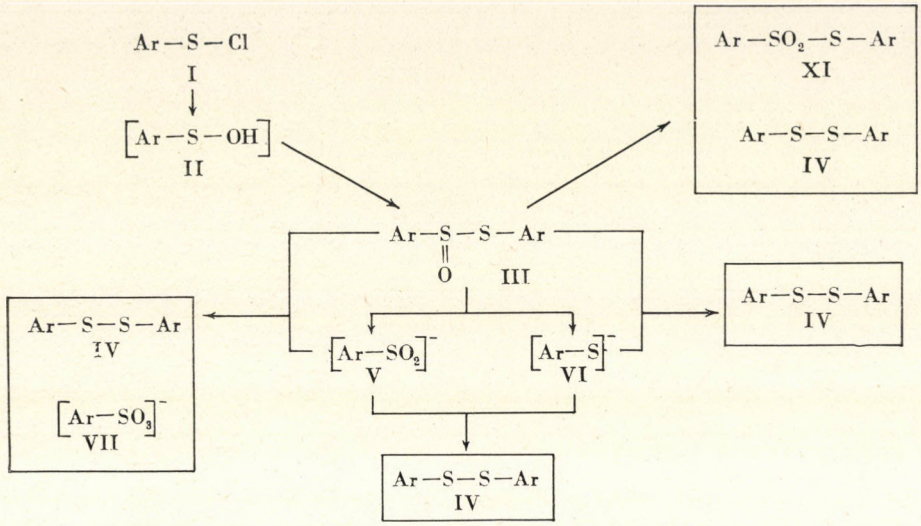
Unsere Hydrolysenversuche mittels Carbonats wurden mit solchen mittels Natronlauge ergänzt. Die Verbindungen **Ij** und **Ik** wurden mit berechneter Menge Natronlauge bei Zimmertemperatur hydrolysiert. Beim Unterbrechen der Hydrolyse im geeigneten Moment — ähnlich wie bei Hydrolyse mit Wasser bzw. Carbonat — konnte Thiolsulfinsäureester isoliert werden. Diese Versuche zeigen, daß der Vorgang in Anwesenheit von Wasser (d. h. Säure), Soda bzw. Lauge in derselben Weise stattfindet.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die *Hydrolyse in jedem Falle, unabhängig von dem Substituenten des Sulfenylchlorids* — entgegen der allgemein angenommenen Ansicht [3] — über *die Stufe der Thiolsulfinsäureester verläuft und bei dieser Phase abstellbar ist.* Die Wahl des geeigneten Hydrolysierungsmittels hängt von der Stabilität des Thiolsulfinsäureesters ab.

Unser Verfahren ist in vielen Fällen zur praktischen Darstellung der Thiolsulfinsäureester gut verwendbar.

c) Bildung von Sulfinsäure und Thiophenol

Wird die alkalische Hydrolyse des Thiolsulfinsäureesters **IIIa** nach 3 Min.(!) unterbrochen, so gelingt es in jedem Falle, nach Ansäuern Sulfinsäure (**Va**) und Thiophenol (**VIa**) zu isolieren. Die Sulfinsäure wurde als Eisen(III)salz ausgefällt, in Benzolsulfamid [16] übergeführt und das Thiophenol als Benzoylderivat charakterisiert. Aus diesem Versuch folgt, daß die zweite Stufe der Hydrolyse aus einer Spaltung in Sulfinat- und Thiophenolationen besteht. Zu demselben Ergebnis führten auch die mit den Thiolsulfinsäureestern **IIIb** und **IIIc** durchgeführten Versuche.



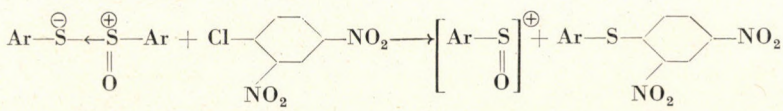
a) Ar = Phenyl-
b) Ar = p-Tolyl-
c) Ar = p-Chlorphenyl-
d) Ar = p-Anisyl-
e) Ar = o-Tolyl-
f) Ar = o-Chlorphenyl-
g) Ar = o-Anisyl-
h) Ar = 1-Naphthyl-
i) Ar = 1-Chlor-2-naphthyl-
j) Ar = 2-Nitrophenyl-
k) Ar = 4-Nitrophenyl-
l) Ar = o-Nitro-p-tolyl-
m) Ar = o-Nitro-p-chlorphenyl-
n) Ar = 2,4-Dinitrophenyl-
o) Ar = 2-Antrachinonyl-

(Die Endprodukte der Hydrolyse sind ungerahmt angegeben)

Die Hydrolyse wurde bei diesen Verbindungen jedoch nach 5 Min. unterbrochen.

Bei der alkalischen Hydrolyse der Sulfenylchloride **Ia** und **Ib** war die Isolierung der Sulfinsäure und Thiophenole ebenfalls möglich, wenn man für die rechtzeitige Unterbrechung sorgte.

Den feineren Mechanismus der Thiolsulfinsäureesterspaltung betreffend nehmen wir an, daß die S-S-Bindung heterolytisch in der Weise gelöst wird, daß die Bindungselektrone beim Thiolschwefelatom verbleiben. Das Thiophenolatanion konnte mittels 2,4-Dinitrochlorbenzol (vgl. [17]) in Form des gemischten Sulfids (**IX**) erfaßt werden. Die Struktur des Sulfids wurde durch eine Synthese aus Natriumthiophenolat und Dinitrochlorbenzol — in üblicher Weise — bewiesen. Das andere, positiv geladene Produkt der Heterolyse wandelt sich unter den Umständen der Reaktion in das Sulfinatanion um. Die geschilderten Untersuchungen wurden mit den Thiolsulfinsäureestern **IIIa**, **IIIb**, **IIIc** durchgeführt.



a) Ar = C_6H_5—; *b)* Ar = p · CH_3 · C_6H_4—; *c)* Ar = p—Cl—C_6H_4—;

Hiernach läßt sich die Hydrolyse folgendermaßen formulieren:

$$Ar—\underset{\underset{O}{\|}}{S}—S—Ar + 2\,[OH]^- \rightarrow [Ar—SO_2]^- + [ArS]^- + H_2O$$

Unsere Versuche beweisen die vorübergehende Bildung von Anionen der Sulfinsäuren und Thiophenole.

KHARASCH und Mitarbeiter [4g] nahmen bei der Hydrolyse der Sulfenylchloride die vorübergehende Bildung von Sulfinsäure und Thiophenol an, ohne jedoch diese experimentell zu beweisen. Ihre Annahme war aber in folgenden Punkten irrig:

1. Sie betrachteten diese Verbindungen nicht als Hydrolysenprodukte der Thiolsulfinsäureester, sondern als Disproportionierungsprodukte der Sulfensäuren.

2. Sie faßten die Bildung der Sulfinsäuren und Thiophenole als eine von der Bildung der Thiolsulfinsäureester unabhängige Reaktion auf.

d) Bildung von Disulfiden und Sulfonsäuren

Wenn die alkalische oder sodaalkalische Hydrolyse der Thiolsulfinsäureester **IIIa**, **IIIb**, **IIIc** länger als 3 Minuten fortgesetzt wurde, bildeten sich — als Endprodukte — die Disulfide (**IVa**), (**IVb**), (**IVc**). Unter den Endprodukten der Hydrolyse erscheint in geringerer Menge auch ein Alkalisalz der Sulfonsäuren **VIIa**, **VIIb**, **VIIc**, das nach Umwandlung ins Benzsulfhydroxamsäurederivat mit der Farbreaktion von ANGELI [19] nachgewiesen wurde und ferner auch als Sulfonamid charakterisiert werden konnte.

Zu demselben Ergebnis führten auch unsere Hydrolysenversuche mit den Sulfenylchloriden **Ia** und **Ib**.

Die alkalische Hydrolyse der Thiolsulfinsäureester **IIIb** und **IIIc** verlief mit einer, mit präparativen Methoden verfolgbaren Geschwindigkeit. Verbindung **IIIb** wandelte sich nach einer 10 Minuten dauernden Hydrolyse etwa zu 20% in Disulfid, Sulfinsäuresalz und Thiophenolat um, wogegen nach zweistündiger Hydrolyse nur Disulfid isoliert werden konnte. Binnen 15 Minuten wandelten sich etwa 25% der Verbindung **IIIc** in Disulfid, Sulfinat und Thiophenolat um; nach 3 Stunden war die Gesamtmenge der Verbindung in Disulfid umgewandelt.

Aus diesen Versuchen folgt, daß in einem gegebenen Stadium der Hydrolyse der Thiolsulfinsäureester, das Sulfinatanion und Thiophenolatanion gleichzeitig vorhanden sind. Aus diesen Verbindungen kann das Disulfid auf verschiedentlichen Wegen entstehen. Diese bilden die nächstfolgenden Stufen der Hydrolyse der Sulfenylchloride.

Vorerst wurde die Wechselwirkung des Thiolsulfinsäureesters **IIIa** und des Thiophenolats **VIa** studiert. Laut unserer Versuchen bildet sich hierbei das

Disulfid **IVa**. Das bei der Hydrolyse des Thiolsulfinsäureesters entstandene Thiophenolation reduziert mit großer Geschwindigkeit und guter Ausbeute den noch unverändert vorhandenen Thiolsulfinsäureester zu Disulfid **IVa**, während es selbst zu demselben Disulfid umgewandelt wird. Die Hauptmenge (55%) des bei der Hydrolyse entstandenen Disulfids stammt aus dieser Reaktion (über den Mechanismus dieser Reaktion siehe [14]).

$$\begin{matrix} Ar—S—S—Ar \\ \| \\ O \end{matrix} + 2\,[ArS]^- + H_2O \rightarrow 2\,Ar—S—S—Ar + 2\,[OH]^-$$

Zweitens wurde die Wechselwirkung zwischen Thiosulfinsäureester **IIIa** und Sulfinatanion **Va** untersucht. Diese Reaktion verlief viel langsamer als die vorangehende und gab geringere Ausbeute (33%). Der Thiolsulfinsäureester wird durch das aus ihm bei der Hydrolyse entstandene Sulfination — unter Bildung des Sulfonations (**VIIa**) — zum Disulfid reduziert:

$$\begin{matrix} Ar—S—S—Ar \\ \| \\ O \end{matrix} + [ArSO_2]^- \rightarrow Ar—S—S—Ar + [Ar—SO_3]^-$$

Das gebildete Sulfonsäuresalz wurde isoliert und als Sulfonamid charakterisiert.

Zuletzt bildet sich ein kleiner Anteil (12%) des Disulfids (**IV**) — laut unserer mit Thiophenol und Sulfinsäure durchgeführten Versuche — infolge der Reaktion zwischen den Thiophenolat- und Sulfinationen:

$$[ArSO_2]^- + 3\,[Ar—S]^- + 2\,H_2O \rightarrow 2\,Ar—S—S—Ar + 4\,[OH]^-$$

Es wurde gefunden, daß ein kleiner Teil des Sulfinsäuresalzes unverändert bleibt und sich erst nach längerer Hydrolyse im Sinne obiger Reaktionen umwandelt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß *das Disulfid nicht aus der Verbindung* **I** *bzw.* **II** *durch Kondensation mit Thiophenolat* [4g], *sondern durch Reduktionsprozesse aus Thiolsulfinat* entsteht.

e) Bildung des Thiolsulfonsäureesters

Die Bildung der Thiolsulfonsäureester wurde bisher nur bei Nitroverbindungen beobachtet. Die mit einem Überschuß an warmem Natriumhydroxid durchgeführte Hydrolyse der Sulfenylchloride **Ij**, **Ik** und **Il** führt nach den Versuchen von ZINCKE und Mitarbeitern [4a—4c] zu einem Gemisch von Disulfid, Thiolsulfonsäureester und Sulfinsäuresalz. Diese Zersetzung erfolgt bei der Verbindung **Im** schon durch Einwirkung kalter Alkalilauge [4b, 4d]. Ähnliche Hydrolysen führte man auch mit Verbindungen **IIIj** und **IIIk** durch.

Da die deutschen Forscher das Gemisch von Disulfid und Thiolsulfonsäureester nur schwer trennen konnten und keine Ausbeute angaben, schien es nötig, ihre Versuche zu überprüfen. Das Gemisch der Verbindungen **IVj** und **XIj**, bzw. **IVk** und **XIk** konnten wir an einer Aluminiumoxidsäule, die Verbindungen **IVc** und **XIc** durch Extraktion mit kaltem Petroläther trennen. Neben reichlichen Mengen an Disulfid wurde Thiolsulfonsäureester, allerdings nur in kleinen Mengen, gefunden. Somit ist die Bildung der Thiolsulfonsäureester nicht eine durch die Nitrogruppe bedingte konstitutive Eigenschaft.

Wir halten es für sehr wahrscheinlich, daß der Thiolsulfonsäureester (**XI**) unter gleichzeitiger Bildung des Disulfids (**IV**) durch eine geringfügige Disproportionierung des Thiolsulfinsäureesters (**III**) entsteht. Diese Reaktion verläuft — wie wir es beweisen konnten [4i] — in saurem Medium mit guter Ausbeute.

Laut der Literaturangaben fand man in folgenden Fällen eine Abweichung von dem oben erörterten Mechanismus.

Bei der Hydrolyse von einigen Sulfenylhalogeniden wurde die Bildung von Schwefeldioxid, Kohlenwasserstoff [11, 4g] bzw. Sulfid und Schwefeldioxid [5] beobachtet.

Burawoy und Chaudhuri [5] konnten bei der Hydrolyse des Azobenzol-1-sulfenylbromids die Bildung des Thiolsulfinsäureesters nicht wahrnehmen. Sie beobachteten nur die Bildung von Sulfinsäure, Thiolsulfonsäureester und Disulfid und erklären den Verlauf der Reaktion in der Weise, daß sich die intermediär gebildete Sulfensäure in nicht isolierbare Thiolsulfinsäureester umwandelt. Diese Verbindung bildet durch Disproportionierung Disulfid und Thiolsulfonsäureester. Letztere Verbindung hydrolysiert zu Sulfin- und Sulfensäure, welche wieder an der zweiten Reaktion teilnimmt.

Wir halten diese Erklärung für wenig wahrscheinlich, denn dann müßte man — wenn Thiolsulfinsäureester gebildet würde — diesen auch isolieren können, wie wir es in zahlreichen Beispielen oben zeigen konnten. Außerdem ist — unter den milden Bedingungen — die Zersetzung der Verbindung wenig wahrscheinlich. Die Annahme der Bildung des Thiolsulfinsäureesters ist nicht zwingend, denn die Hydrolyse läßt sich auch folgendermaßen erklären: Die Sulfensäure bildet durch Disproportionierung Sulfinat- und Thiophenolationen (vgl.[14]). Nachher reagieren diese Produkte mit der noch unveränderten Sulfensäure bzw. mit Sulfenylbromid unter Bildung von Disulfid (vgl. [4g]) bzw. Thiolsulfonsäureester (vgl. [21], [22]).

Um zu entscheiden, ob der anomale Verlauf der Hydrolyse nicht etwa mit dem sterischen Aufbau dieser Verbindungen zusammenhängt, wurden entsprechende p-Verbindungen dargestellt, und deren Hydrolyse untersucht. Die Verbindungen zeigten mit den o-Verbindungen ein ganz analoges Verhalten. Die mit entsprechenden Azobenzol-1-sulfenylchloriden durchgeführten Versuche führten zu ähnlichem Ergebnis.

Der anomale Verlauf dieser Reaktionen läßt sich *auf den Einfluß der Azogruppe* zurückführen.

Beschreibung der Versuche

(Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert)

Benzol-thiolsulfinsäure-phenylester (IIIa)

10 g Thiophenol wurden in 40 ml trockenem Kohlenstofftetrachlorid gelöst und bei Zimmertemperatur mit Chlorgas gesättigt (etwa 3 Stunden) (!). Nachher wurde das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum am Wasserbade (max. 50°) abdestilliert. Es blieben 12,3 g des dunkelroten Phenylsulfenylchlorids zurück. In einer Mischung aus 20 ml Petroläther und 20 ml Benzol gelöst, wurde mit 100 ml 10%iger auf 0° abgekühlter Sodalösung, etwa 1 Minute bis zum Verschwinden der roten Farbe gewaschen (heftiges Schütteln). Nach schnellem (!) Abtrennen der Sodalösung von der hinterbleibenden Lösung wurde mit Wasser zweimal gewaschen

und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdunsten des Lösungsmittels bei Zimmertemperatur blieb eine hellgelbe Kristallkruste (10 g) zurück. Aus Benzol-Petroläther (1 : 1) durch vorsichtiges Erwärmen umkristallisiert erhielt man 7,7 g (72%) des Produkts mit Schmp. 66—67°; keine Schmp.-Depression mit einem authentischen Präparat [23].

2-Methyl-benzolthiolsulfinsäure-o-tolylester (IIIe)

5 g frisch destilliertes o-Thiokresol wurden in 20 ml trockenem Kohlenstofftetrachlorid gelöst und im weiteren so verfahren wie oben angegeben. Das hellgelbe ölige Rohprodukt (3,5 g) aus Benzol-Petroläther (1 : 1) umkristallisiert liefert die Substanz erst nach mehrtägigem Stehen. Schmp. 64—65°.

$C_{14}H_{14}OS_2$ (262,23). Ber. S 24,45. Gef. S 24,70%.

Hydrolyse des 2-Nitro-phenyl-sulfenylchlorids (Ij) mit berechneter menge Lauge

1,89 g (0,01 M) rohes 2-Nitrophenyl-sulfenylchlorid [24] wurden in 1 l ungefähr 0,01n NaOH suspendiert und bei Zimmertemperatur 2 Stdn. gerührt. Die ausgeschiedenen gelben Kristalle wurden filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet: 1,2 g (77,3%). Nach Umkristallisieren aus Benzol schmolz die Verbindung bei 92—93° (Zersetzung). Eine Mischung mit authentischem 2-Nitro-phenyl-thiolsulfinsäure-2-nitrophenylester [4a] gab keine Schmp.-Depression.

Hydrolyse des 4-Nitro-phenyl-sulfenylchlorids (Ik) mit berechneter Menge Lauge

1,89 g (0,01 M) rohes 4-Nitro-phenyl-sulfenylchlorid gab 1,3 g (84,3%) des entsprechenden Esters. Hellgelbe Nadeln aus Benzol. Schmp. 153°. Keine Schmp.-Depression mit authentischem Präparat [4b].

Alkalische Hydrolyse des Benzolthiolsulfinsäuren-phenylesters (IIIa)

4 g **IIIa** wurden 3 Min. (!) mit 20 ml 2n Natronlauge kräftig geschüttelt, nachher schnell (!) filtriert und mit wenig Wasser gewaschen. Das erhaltene gelblich-weiße Gemisch (aus Diphenyldisulfid und Benzolthiolsulfinsäure-phenylester wog 2,7 g. Schmp. 55—62°. Das alkalische Filtrat wurde mit konz. Salzsäure angesäuert und mit 10 g kristallinem Eisen(III)chlorid versetzt. Es schied ein orangefarbener Niederschlag aus, der nach kurzer Zeit abfiltriert wurde: 1,7 g (61,9%) des Eisen(III)salzes der Benzolsulfinsäure wurde gewonnen. Es wurde als Benzolsulfamid [16] charakterisiert. Schmp. 153°.*

Das Filtrat des obigen Niederschlags — welches stark nach Thiophenol roch — wurde mit Äther extrahiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels blieb das Thiophenol als farbloses Öl: 1,16 g (61,1%) zurück. Ein kleiner Anteil desselben wurde in Gegenwart von Benzol und Natronlauge mit überschüssigem Benzoylchlorid geschüttelt. Der nach Abdestillieren des Lösungsmittels zurückgebliebene Rückstand wurde aus Alkohol umkristallisiert. Farblose Nadeln, Schmp. 55—56°. Das Präparat gab mit authentischem S-Benzoyl-thiophenol keine Schmp.-Depression.

Alkalische Hydrolyse des 4-Methyl-benzolthiolsulfinsäure-4-tolylesters (IIIb) zu Sulfinsäure und Thiophenol

3 g **IIIb** wurden mit 16 ml 2n Natronlauge hydrolysiert (5 Min.!) und wie oben aufgearbeitet. Der erhaltene, hellgelbe Niederschlag (ein Gemisch der Ausgangssubstanz und des 4,4'-Dimethyl-diphenyldisulfids) wog 1,85 g. Schmp. 45—98°. Aus dem bei diesem Versuche erhaltenen Eisen(III)sulfinat wurde das Ferrikation mit Ammoniak entfernt und aus dem Filtrat mit konz. Salzsäure die 4-Methyl-benzol-sulfinsäure ausgefällt. Farblose Nadeln 0,9 g (50,5%); Schmp. 84°.*

Der ätherische Extrakt enthält 0,2 g (14%) p-Thiokresol. Es wurde zur Charakterisierung mit Perhydrol in Eisessiglösung am Wasserbade zu Disulfid oxydiert. Schmp. 44—45°.*

* Mischung mit einem authentischem Präparat gab keine Schmp.-Depression.

Alkalische Hydrolyse des 4-Chlor-benzolthiolsulfinsäure-4-chlorphenylesters (IIIc)

1 g **IIIc** wurde 5 Min. (!) mit 10 ml 2n Natronlauge hydrolysiert und aufgearbeitet. Die gewonnene hellgelbe Substanz (ein Gemisch der Ausgangssubstanz und des 4,4'-Dichlordiphenyldisulfids) wog 0,8 g. Schmp. 60—85°. Aus dem Eisen(III)sulfinat wurde 0,1 g 4-Chlorbenzol-sulfinsäure isoliert. Schmp. 95°.* Der ätherische Extrakt enthält 0,05 g 4-Chlorthiophenol, welches zur Charakterisierung mit Perhydrol zu Disulfid oxydiert wurde. Schmp. 70—71°.*

Alkalische Hydrolyse des Phenylsulfenylchlorids (Ia)

3 g rohe Verbindung **Ia** wurden 2 Min. (!) mit 20 ml 2n Natronlauge kräftig geschüttelt, die alkalische Lösung rasch filtriert und mit konz. Salzsäure angesäuert. Das Gemisch wurde mit Äther ausgeschüttelt und aus der ätherischen Lösung die Sulfinsäure mit 10%iger Sodalösung entzogen. Als Destillationsrückstand der ätherischen Lösung wurden 0,25 g Thiophenol erhalten. Dieses wurde zur Charakterisierung mit Perhydrol in Eisessig zu Diphenyldisulfid oxydiert. Schmp. 60—61°.

Die in der sodaalkalischen Lösung verbliebene Sulfinsäure (0,3 g) wurde in der schon angegebenen Weise isoliert und charakterisiert.

Alkalische Hydrolyse des 4-Methyl-benzol-sulfenylchlorids (Ib)

3 g rohe Verbindung **Ib** wurden hydrolysiert und aufgearbeitet. Isolierte Substanzen: 0,2 g p-Thiokresol, als Disulfid charakterisiert; 0,25 g 4-Methyl-benzol-sulfinsäure.

Tabelle I

Reaktion der Thiolsulfinsäureester mit 2,4-Dinitrochlorbenzol

Formel des Thiolsulfinsäureesters	Thiolsulfinsäureester g (M)	Dinitrochlorbenzol g (M)	$NaHCO_3$ g (M)	Formel der isolierten Substanz. Ausbeuten g (%)	Lösungsmittel und Kristallform	Schmp. C°	Analyse
IIIa	1,2 (0,005)	1,0 (0,005)	0,4 (0,005)	**IXa** 1 (72)	Aus Alkohol, dunkelgelbe Säulen	118—119	Ber. S 11,61 Gef. S 11,71 Ber. N 10,15 Gef. N 10,08
IIIb	1,3 (0,005)	1,0 (0,005)	0,4 (0,005)	**IXb** 1,2 (85)	Aus Alkohol, zitronengelbe Nadeln	100—102	Ber. S 11,05 Gef. S 11,11 Ber. N 9,65 Gef. N 9,61
IIIc	1,2 (0,0004)	0,8 (0,0004)	0,3 (0,0004)	**IXc** 1,2 (96)	Aus Alkohol senfgelbe Nadeln	122—123	Ber. S 10,32 Gef. S 10,18 Ber. N 9,02 Gef. N 9,21

Verfahren: Die in Tab. I angegebenen Mengen an Thiolsulfinsäureester, 2-4-Dinitrochlorbenzol und Natriumhydrogencarbonat wurden in einem Gemisch aus 25 ml Alkohol und 5 ml Wasser gelöst und 1 Stunde rückfließend gekocht. Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt und das ausgeschiedene ölige Produkt mit Äther ausgeschüttelt, die Lösung mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltene Rückstand erstarrte beim Abkühlen zu einer kristallinen Masse. Die Produkte wurden aus den in der Tabelle angegebenen Lösungsmitteln umkristallisiert.

Alkalische Hydrolyse des Benzolthiolsulfinsäure-phenylesters (IIIa)

4 g **IIIa** wurden mit 20 ml 2n Natronlauge 30 Min. geschüttelt, filtriert und mit wenig Wasser gewaschen. Der aus Diphenyldisulfid bestehende Niederschlag wog 2,5 g. Schmp. 60—61°* (aus Methanol).

Das alkalische Filtrat wurde mit konz. Salzsäure angesäuert und halbiert. Die eine Hälfte wurde mit Eisen(III)chloridlösung versetzt und derart 1 g Eisen(III)sulfinat (= 0,8 g Sulfinsäure) erhalten (Charakterisierung wie früher angegeben).

Thiophenol war nicht einmal in Spuren nachweisbar. Die andere Hälfte des Filtrats wurde am Wasserbade zur Trockne verdampft. Die trockene, pulverisierte Masse wurde zweimal mit je 5 ml Thionylchlorid eingedampft. Nach dem Abkühlen wurde mit absolutem Äther extrahiert und das Lösungsmittel abdestilliert (0,6 g). Eine kleine Probe des rückständigen Benzolsulfochlorids gab eine positive Angelische Farbreaktion [19]. Die Hauptmenge des Benzolsulfochlorids wurde mit konz. Ammoniak in Benzolsulfamid umgewandelt. Schmp. 153°* (aus Wasser).

Alkalische Hydrolyse des 4-Methyl-benzolthiolsulfinsäure-4-tolylesters (IIIb)

3 g **IIIb** wurden mit 16 ml 2n Natronlauge zwei Stunden geschüttelt. Aufarbeitung wie im vorigen Versuch.

Isolierte Substanzen: 1,9 g Disulfid. Schmp. 44—45°* (aus Methanol). 0,6 g Sulfinsäure. Schmp. 84°. 0,2 g 4-Methylbenzolsulfochlorid. Dieses wurde mit Ammoniak in Sulfamid umgewandelt. Schmp. 135—136°. p-Thiokresol war selbst in Spuren nicht nachweisbar.

Alkalische Hydrolyse des 4-Chlorbenzolthiolsulfinsäure-4-chlorphenylesters (IIIc)

1 g **IIIc** wurde mit 10 ml 2n Natronlauge drei Stunden geschüttelt. Aufarbeitung wie im vorigen Versuch.

Isolierte Substanzen: 0,7 g Disulfid. Schmp. 70—71°*; 0,1 g Sulfinsäure. Schmp. 95°*. Spuren der 4-Chlorbenzol-sulfonsäure wurden mittels Farbenreaktion [19] nachgewiesen. 4-Chlor-thiophenol war sogar in Spuren nicht nachweisbar.

Durch erschöpfende Extraktion des Rohproduktes mit kaltem Petroläther wurde 0,2 g (2%) Thiolsulfonsäureester* als unlöslicher Rückstand isoliert. Schmp. 131—133°. Farblose Säulen.

Alkalische Hydrolyse des Phenylsulfenylchlorids (Ia)

6 g rohes **Ia** wurden mit 30 ml 2n Natronlauge 30 Min. geschüttelt und die alkalische Lösung von dem gelben, öligen Produkt getrennt. Letzteres wurde in Benzol gelöst, getrocknet, und das Lösungsmittel abdestilliert. Es blieb Diphenyldisulfid (3,8 g) zurück. Farblose Nadeln, Schmp. 60—61°* (aus Methanol).

Die alkalische Lösung wurde mit konz. Salzsäure angesäuert. Aus der einen Hälfte der Lösung wurde — in der vorher angeführten Weise — die Sulfinsäure mit Eisen(III)-Chlorid ausgefällt (erhalten 0,5 g Eisen(III)sulfinat = 0,4 g freie Sulfinsäure). Die andere Hälfte der Lösung wurde zu Benzolsulfochlorid verarbeitet (Ausbeute 0,2 g). Charakterisierung als Benzolsulfamid.* Thiophenol war nicht einmal in Spuren nachweisbar.

Alkalische Hydrolyse des 4-Methyl-benzolsulfenyl-chlorids (Ib)

6 g rohes **Ib** wurden hydrolisiert und aufgearbeitet.

Isolierte Substanzen: 4 g Disulfid, Schmp. 44—45°* (aus Methanol). 0,5 g Sulfinsäure, Schmp. 84°.* 0,3 g 4-Methyl-benzolsulfochlorid, charakterisiert als Sulfonamid, Schmp. 135—136°.*

Reaktion des Benzolthiolsulfinsäure-phenylesters (IIIa) mit Thiophenol (VIa)

1,17 g (0,005 M) **IIIa** wurden in absolutem Alkohol unter gelindem Erwärmen gelöst und mit einer Lösung von 1,1 g (0,01 M) Thiophenol in 10 ml absolutem Alkohol versetzt. Die Luft wurde mit Wasserstoff verdrängt und das Reaktionsgemisch auf der Maschine 30 Min. geschüttelt. Die gelbe Farbe der Lösung verschwand schnell. Die ausgeschiedenen Diphenyldisulfidkristalle* wurden abfiltriert. Schmp. 60—61°, Ausbeute 1,8 g (82%). Aus der Mutterlauge konnte man durch Verdünnen noch eine weitere Substanzmenge isolieren.

Reaktion des Benzolthiolsulfinsäure-phenylesters (IIIa) mit Benzolsulfinsäure (Va)

Eine Lösung von 1,17 g (0,005 M) **IIIa** in 5 ml Äther wurde in eine Lösung von 1,71 g (0,005 M) Benzolsulfinsäure (**Va**) und 0,25 g wasserfreiem Soda in 10 ml Wasser gegossen und in einer Wasserstoffatmosphäre 3 Stdn. geschüttelt. Die ätherische Lösung enthielt 1,2 g schnell kristallisierendes Diphenyldisulfid*. Schmp. 60—61° (aus Methanol).

Aus der wäßrigen Phase wurde die unverändert gebliebene Sulfinsäure — in der oben schon erörterten Weise — mit Eisen(III)chlorid abgetrennt (erhalten 0,15 g Eisen(III)sulfinat = = 0,07 g Benzolsulfinsäure). Das Filtrat des Eisen(III)sulfinats wurde mit Ammoniak versetzt und das Eisen(III)hydroxid abfiltriert, die erhaltene wäßrige Lösung zur Trockne verdampft und die gewonnene Benzolsulfonsäure (0,5 g) als Benzolsulfamid charakterisiert.

Reaktion der Benzolsulfinsäure (Va) mit Thiophenol (VIa)

Ein Gemisch von 1,4 g (0,01 M) **Va** und von 3,3 g (0,03 M) **VIa** wurde mit 50 ml 2n Natronlauge 5 Stdn. geschüttelt und das ausgeschiedene Diphenyl-disulfid (0,3 g 13,7%; Schmp. 60—61°*) filtriert.

Trennung der bei der alkalischen Hydrolyse des 2-Nitro-phenylsulfenylchlorids (Ij) gebildeten Substanzen

3,8 g (0,02 M) **Ij** wurden in 40 ml 2n Natronlauge suspendiert und bei Zimmertemperatur 2 Stdn. geschüttelt. Der gelbe Niederschlag (1,9 g) wurde filtriert. Aus dem alkalischen Filtrat wurde mit konz. Salzsäure 0,5 g (13,4%) 2-Nitrobenzolsulfinsäure [4a] abgeschieden. Schmp. 120—121°*.

Der Niederschlag (1,9 g) wurde unter gelindem Erwärmen in 80 ml Benzol gelöst und nach Erkalten die ausgeschiedenen Kristalle (1,2 g) — 2,2'-Dinitro-diphenyl-disulfid — filtriert. Schmp. 190—191°*. Nachher wurde die benzolische Mutterlauge auf eine Säule mit Brockmannschem Aluminiumoxid (Aktivität II; Säulenmaße 84 × 16 mm) gegossen. Es wurde mit je 5 ml Benzol eluiert und die einzelnen Fraktionen gesondert aufgefangen. Nach zwölfmaligem Eluieren löste das Benzol keine Substanz mehr aus. Alle Fraktionen schmolzen zwischen 190—191°, ihre vereinigte Menge wog 0,4 g. Nachher wurde die Säule zweimal mit je 5 ml Tetrahydrofuran eluiert, wodurch hellgelbe Plättchen (0,01 g, 0,3%) des 2-Nitrobenzolthiolsulfonsäure-2-nitrophenylesters vom Schmp. 140—142° erhalten wurden. Die Substanz ist mit der aus 2-Nitro-phenylsulfenylchlorid und 2-Nitro-benzolsulfinsäure-Silber dargestellten authentischen Verbindung [4a] identisch.

Alkalische Hydrolyse des 2-Nitro-benzol-thiolsulfinsäure-2-nitrophenylesters (IIIj)

0,5 g **IIIj** wurden mit 10 ml 2n Natronlauge 15 Min. bei Zimmertemperatur geschüttelt. Die Isolierung und Aufarbeitung geschah wie im vorigen Versuch. Isolierte Substanzen: 0,35 g (74%) Disulfid.* 0,05 g (17%) Sulfinsäure*. 0,02 g (4%) Thiolsulfonsäureester*.

Alkalische Hydrolyse des 4-Nitro-phenylsulfenylchlorids (Ik)

1,89 g (0,01 M) **Ik** wurden mit 20 ml 2n Natronlauge 2 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt.

Isolierte Substanzen: 1,1 g (71%) Disulfid. Schmp. 175—177°. Die Substanz gab mit dem authentischen Präparat [4b, 26] keine Schmp.-Depression. 0,35 g (18,7%) Sulfinsäure, Schmp. 157°* [4b]; 0,01 g (0,6%) 4-Nitrobenzolthiolsulfonsäure-4-nitrophenylester, Schmp. 172—175°. Die Verbindung ist mit der aus 4-Nitrophenylsulfenylchlorid und 4-Nitrobenzolsulfinsäure-Silber gewonnenen [4b] identisch.

Alkalische Hydrolyse des 4-Nitro-benzolthiolsulfonsäure-4-Nitro-phenylester (IIIk)

0,5 g Verbindung **IIIk** wurden mit 10 ml 2n Natronlauge 5 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt.

Isolierte Substanzen: 0,35 g (73,6%) Disulfid* [4b]; 0,1 g (34,6%) Sulfinsäure* [4b]. 0,03 g (5,7%) Thiolsulfonsäureester* [4b].

4-Benzylthio-azobenzol

Eine Lösung von 12,9 g p-Amino-phenyl-benzylsulfid [27] und 7 g Nitrosobenzol in 150 ml Eisessig wurden am Wasserbade bei 50° 15 Min. erwärmt. Die dunkelrote Lösung erstarrte bald zu einer Kristallmasse. Nach einigen Stunden Stehen wurden die Kristalle filtriert und mit Petroläther gewaschen. Bronzefarbig glänzende Plättchen (10 g). Schmp. 106—107° (aus Petroläther).

$C_{19}H_{16}N_2S$(304,19). Ber. N 9,21. Gef. N 9,26.

Azobenzol-4-sulfenylbromid

Eine Lösung von 3 g (0,01 M) 4-Benzyl-thio-azobenzol in 60 ml Eisessig wurden mit einer Lösung von 1,6 g Brom in 7 ml Eisessig versetzt, 5 Min. rückfließend gekocht und sogleich auf 0° abgekühlt. Die ausgeschiedenen bronzefarbigen Kristalle wurden filtriert und mit wenig Petroläther gewaschen (1,2 g). Schmp. 159—160° (aus Essigester). Es gelang nicht die Substanz analysenrein zu erhalten.

Di-(p-phenylazophenyl)-disulfid

Eine Azobenzoldiazonium-chloridlösung aus 12 g p-Aminoazobenzol [28] wurden mit einer Lösung von 9,6 g Kaliumäthylxanthogenat in 400 ml Wasser unter Rühren tropfenweise versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei 50—60° gehalten und nach dem Erkalten ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Lauge und Wasser gewaschen. Der lösungsmittelfreie Extrakt — ein dunkelrotes Öl — (8,4 g) wurde in 80 ml Alkohol gelöst und mit 6 g Kaliumhydroxid versetzt, die Lösung eine Stunde rückfließend gekocht und die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert. Der Rückstand wurde mit einer konz. wäßrigen Lösung von 5 g Kalium-Eisen(III)Cyanid versetzt und am Wasserbade eine Stunde erwärmt. Nach Erkalten wurde die ausgefällte harzige Substanz abfiltriert und das Filtrat mit konz. Salzsäure neutralisiert, wodurch das Disulfid als hellgelber Niederschlag ausschied, 1,7 g reines Produkt; Schmp. 159—160° (aus Benzol-Petroläther 1 : 1), übereinstimmend mit der Literatur [29].

Azobenzol-4-sulfenylchlorid

0,5 g Di-(p-phenylazophenyl)-disulfid wurden in 25 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst, bei 20° mit Chlorgas gesättigt und das Lösungsmittel im Vakuum bei 50° abdestilliert. Es blieb eine rote Kristallmasse zurück (0,58 g). Rote Nadeln aus Benzol-Petroläther (1 : 1), Schmp. 120—121°.

$C_{12}H_9N_2SCl$(248,59). Ber. S 12,90 Gef. S 12,64.

Azobenzol-4-sulfenylbromid

Eine Lösung von 0,5 g Disulfid in 25 ml Tetrachlorkohlenstoff wurde mit 0,19 g Brom versetzt und 30 Min. am Wasserbade erwärmt. Der beim Abdestillieren des Lösungsmittels zurückgebliebene braune Rückstand (0,5 g) wurde mit Petroläther behandelt und aus Essigester umkristallisiert. Schmp. 159—160°.

Vorliegende Arbeit wurde durch Unterstützung der Ungarischen Akademie der Wissenschaften ermöglicht, wofür Verfasser auch an dieser Stelle ihren aufrichtigen Dank aussprechen.

Für Überlassen einiger wertvoller Präparate sind Verfasser der Firma *Riedel de Haën* Hannover, zu Dank verpflichtet.

ZUSAMMENFASSUNG

Burawoy und Chaudhuri [5] haben bewiesen, daß die alkalische Hydrolyse von aromatischen Sulfenylchloriden vorerst zu Sulfensäuresalzen führt. Verfasser der vorliegenden Mitteilung konnten anderseits in einer früheren Abhandlung [15] beweisen, daß sich die Sulfensäuren unter Austritt von Wasser als Thiolsulfinsäureester stabilisieren.

Um die weiteren Stufen der Hydrolyse zu klären, wurden von Verfassern Versuche unter gleichen Bedingungen jedoch mit Variation der Reaktionszeit durchgeführt. Nach kurzer Hydrolyse entstehen Arylthiolsulfinsäure-arylester, nach längerer Hydrolyse Thiophenol und Aryl-Sulfinsäure, nach noch längerer Reaktionszeit Diaryldisulfid, Aryl-Sulfonsäure und Aryl-Thiolsulfosäure-arylester. Es gelang ferner die intermediären Reaktionsprodukte in gesonderten Versuchen in die nächstfolgenden Stufenprodukte bzw. in das Endprodukt überzuführen.

Verfasser konnten den geschilderten Reaktionsvorgang an zahlreichen Verbindungen, die am aromatischen Kern die verschiedensten Substituenten trugen, beweisen. Ausnahme bildeten einige Azoverbindungen. Die in sauren, alkalischen und neutralen wäßrigen Lösungen durchgeführten vergleichenden Versuche zeigten, daß sich nicht der Verlauf, sondern nur die Geschwindigkeit der Reaktion ändert.

LITERATUR

1. R. Connor: Organic Chemistry, redig.: H. Gilman, II. Ausgabe (New-York) 1945. S. 921.
2. N. Kharasch, S. J. Potempa, H. L. Wehrmeister: Chem. Rev. **39,** 269 (1946).
3. A. Schöberl, A. Wagner: Methoden d. org. Chemie, redig.: Houben, Weyl, Müller, Bd **9,** IV. Aufl. (Stuttgart) 1955. S. 275.
4. *a)* T. Zincke, F. Farr: Ann. **391,** 57 (1912);
   b) T. Zincke, S. Lenhardt: Ann. **400,** 1 (1914);
   c) T. Zincke, H. Röse: Ann. **406,** 103 (1914);
   d) T. Zincke, J. Baeumer: Ann. **416,** 86 (1918);
   e) T. Zincke, K. Eismayer: Ber. **51,** 751 (1918);
   f) K. Fries, G. Schürmann: Ber. **52,** 2170 (1919);
   g) N. Kharasch, W. King, T. C. Bruice: J. Amer. chem. Soc. **77,** 931 (1955);
   h) E. Vinkler, F. Klivényi: Acta Chim. Hung. **11,** 15 (1957);
   i) E. Vinkler, F. Klivényi: Magyar Kémiai Folyóirat **62,** 48 (1956).
5. A. Burawoy, A. Chaudhuri: J. chem. Soc. **1956,** 653.
6. N. B. Sparke, J. L. Cameron, N. Kharasch: C. **1954,** 8555.
7. A. Burawoy, A. Chaudhuri, C. E. Vellins: J. chem. Soc. **1956,** 90.
8. A. Burawoy, A. Chaudhuri, W. J. Hyslop: J. chem. Soc. **1956,** 96.
9. H. Lecher, F. Hohlschneider, K. Köberle, W. Speer, P. Stöcklin: Ber. **58,** 409 (1925)
10. C. J. Miller, S. Smiles: J. chem. Soc. **1925,** 224.
11. N. Kharasch, T. C. Bruice: J. Amer. chem. Soc. **73,** 3240 (1951).
12. A. Burawoy, C. Turner: J. chem. Soc. **1950,** 469.
13. A. Burawoy, A. Chaudhuri, C. E. Vellins: J. chem. Soc. **1955,** 3798.
14. A. Schöberl, H. Gräfje: Ann. **617,** 72 (1958).
15. E. Vinkler, F. Klivényi, E. Klivényi: Acta Chim. Hung. **16,** 247 (1958).
16. J. Thomas: J. chem. Soc. **1909,** 342.
17. G. Leandri, H. Tundo: Ann. di Chimica **44,** 255 (1954).
18. A. I. Vogel: A Text-Book of Practical Organic Chemistry III. Ausgabe (London, New-York, Toronto) 1956. S. 502.
19. H. Lieb, W. Schöniger: Anleitung zur Darstellung organischer Präparate mit kleinen Substanzmengen. (Wien) 1950. S. 80.
20. R. Otto: Ber. **15,** 121 (1882).
21. E. Vinkler, F. Klivényi: Acta Chim. Hung. **7,** 307 (1955).
22. F. Klivényi: Magyar Kémiai Folyóirat **64,** 121 (1958).
23. H. J. Backer, H. Kloosterziel: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **73,** 129 (1954).
24. *Org. Synth. Coll. Vol. II.* (New York) 1943. S. 455.
25. *Org. Synth. Coll. Vol. I.* (Braunschweig) 1937. S. 213.
26. H. H. Hodgson, J. H. Wilson: J. chem. Soc. **1925,** 440.
27. T. Takahashi: C. 996 (1936).
28. H. E. Fierz—David, L. Blangey: Grundlegende Operationen der Farbenchemie VII. Ausgabe (Wien) 1947. S. 234.
29. R. Leuckart: J. prakt. Chem. **41,** 179 (1890).

ON THE MECHANISM OF HYDROLYSIS OF AROMATIC SULPHENYL CHLORIDES

New Contribution to the Chemistry of Thiolsulphinates

E. VINKLER and F. KLIVÉNYI

(Institute of Pharmaceutical Chemistry, Medical University, Szeged)

Received October 5, 1959

Summary

BURAWOY and CHAUDHURI proved [5] that the alkaline hydrolysis of aromatic sul. phenyl chlorides yields sulphenates.

On the other hand, it was shown in an earlier paper [15] by the authors of the present communication that sulphenic acids stabilise as thiolsulphinates under loss of water.

In order to clear up the further steps of this hydrolysis, experiments were carried out under identical conditions, only varying the times of reaction. Whilst aryl thiolsulphinates formed on a short hydrolysis, longer hydrolysis yielded thiophenol and hydrochloric acid and still longer hydrolysis gave diaryl disulphide, sulphonic acid and aryl thiolsulphonate. In separate experiments, the intermediate products of reaction could successfully be converted into the next intermediate and into the end product, respectively.

This course of reaction was proved by the authors in the case of a number of compounds where the aromatic ring contained various substituents (with the exception of certain azo-compounds). Comparative tests conducted in acid, alkaline and neutral aqueous solutions pointed out that the course of the reaction is identical in all three cases, only the rates of reaction differ.

О МЕХАНИЗМЕ ГИДРОЛИЗА АРОМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФЕНИЛХЛОРИДОВ

Новые данные к химии сложных эфиров тиосульфиновой кислоты

Э. ВИНКЛЕР и Ф. КЛИВЕНИ

(Институт фармацевтической химии Медицинского Университета, г. Сегед)

Поступило 5. октября 1959 г.

Резюме

Буравои и *Чодхури* [5] подтвердили, что щелочный гидролиз ароматических сульфенилхлоридов приводит к образованию солей сульфеновой кислоты.

С другой стороны, авторы данного сообщения в своей предварительной работе[15] подтвердили, что сульфеновые кислоты с выделением воды стабилизируются в виде сложных эфиров тиосульфиновой кислоты.

С целью выяснения дальнейших ступеней гидролиза авторы при аналогичных опытных условиях провели опыты с изменением времени реакции. После короткого гидролиза образуется сложный ариловый эфир тиосульфиновой кислоты, после более длительного гидролиза — тиофенол и сульфиновая кислота, а после еще более длительного реакционного времени — диарил-дисульфид, сульфокислота и ариловый эфир тиосульфокислоты. Затем в отдельных опытах авторам удалось превратить промежуточные продукты реакции в последующие промежуточные, собственно конечные продукты.

Ход этой реакции авторы подтвердили в случае многих соединений, ароматическое кольцо которых содержало самые различные заместители. (Исключение составляло только которых содержало самые различные заместители. (Исключение составляло только несколько азосоединений.) Произведенные в кислых, щелочных и нейтральных водных растворах сравнительные исследования показали, что ход реакции во всех трех случаях тождественный, только скорость реакции различная.

Doz. Dr. Elemér VINKLER
Dr. Ferenc KLIVÉNYI
Szeged, Beloiannisz tér 9. II.

BEITRÄGE ZUR ANALYTIK DER 1,2-GLYKOLE UND DER POLYOXYVERBINDUNGEN, IV*

UNMITTELBARE JODOMETRISCHE BESTIMMUNG VON FRUKTOSE ÜBER DEN BEI DER OXYDATION MIT PERJODSÄURE GEBILDETEN ALDEHYD

L. Maros und E. Schulek

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 31. Oktober 1959

Die Reaktion welche sich bei Einwirkung von Perjodsäure auf Fruktose abspielt, ist nach Untersuchungen von Fleury und Lange [1] kein eindeutiger Prozeß. Die Oxydation kann durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:

$$CH_2OH—(CHOH)_3—CO—CH_2OH + 4\,JO_4^- = CH_2O + 3\,HCOOH + CH_2OH—COOH + 4\,JO_3^- \quad (1)$$

$$CH_2OH—(CHOH)_3—CO—CH_2OH + 4\,JO_4^- = 2\,CH_2O + 2\,HCOOH + CHO—COOH + 4\,JO_3^- + H_2O \quad (2)$$

Die beiden Reaktionen verlaufen parallel und die Verschiedenheit der Oxydationsprodukte kann nach Annahme mehrerer Autoren [2] mit der Oxydation des als Zwischenstufe gebildeten Oxymethylglyoxals mit Perjodat erklärt werden.

Beim Prozeß gemäß Gleichung (1) reagiert das Oxymethylglyoxal mit Perjodsäure unter Bildung von Glykolsäure und Ameisensäure:

$$CH_2OH—CO—CHO + JO_4^- + H_2O = CH_2OH—COOH + HCOOH + JO_3^- \quad (3)$$

Bei der Oxydation nach Gleichung (2) erfolgt die Spaltung derselben Bindung zwischen der Oxymethyl- und Carbonylgruppe und es bildet sich Formaldehyd und Glyoxylsäure:

$$CH_2OH—CO—CHO + JO_4^- = CH_2O + HOOC—CHO + JO_3^- \quad (4)$$

Im ersten Fall [Gleichung (1)] entsteht also bei der Oxydation der Fruktose mit Perjodat ein Molekül Formaldehyd, während in der zweiten Reaktion [Gleichung (2)] 3 Aldehydmoleküle (2 Moleküle Formaldehyd und ein Molekül Glyoxylsäure) gebildet werden. Tompsett und Smith [3] bestimmten die Menge des bei der Oxydation der Fruktose gebildeten Formaldehyds nach

* Mitteilung III.: Acta Chim. Hung. **21**, 91 (1959).

Destillation kolorimetrisch. Ihren Meßergebnissen gemäß entstanden bei Raumtemperatur in schwach schwefelsaurer Lösung nach einer Oxydationszeit von 45 Minuten 0,7—0,8 Mol Formaldehyd. Nach 24 Stunden stieg die Menge des gebildeten Formaldehyds auf 1,4—1,7 Mol an. Den Angaben der Autoren entsprechend entstanden bei den bei Siedetemperatur durchgeführten Oxydationen etwa 1,1 Mol Formaldehyd.

In früheren Publikationen* beschrieben wir die Bestimmung der Polyalkohole (Äthylenglykol, Glycerin und Mannit) sowie der Weinsäure und Glukose. Bei diesen Bestimmungsmethoden wurden die im Laufe der Oxydation mit Perjodat gebildeten Aldehyde mit Hilfe unseres jodometrischen »Sulfit-Cyanid-Verfahrens« [4, 5, 6] gemessen. Im Zusammenhang mit der Oxydation der Glukose stellten wir fest, daß zur Bildung des nach obigem Verfahren gut bestimmbaren 1 Mol Aldehyds auch eine teilweise Oxydation dieser Verbindung (3—4 Mol Perjodsäure je Mol Glukose) genügt. Im Laufe der weiteren Oxydation ändert sich die Menge des Aldehyds nicht, die Glukose kann daher bereits nach kurzer, 30—60 Minuten dauernder Oxydationszeit genau bestimmt werden. Der Vorteil der Methode besteht darin, daß man nach erfolgter Oxydation nicht destillieren muß, und daß die Menge der bei der Titration verbrauchten Meßlösung (Jodlösung) der Menge der Glukose proportional ist.

Diese Methode wendeten wir auch zur Messung von Fruktose an. Vorbedingung des Erfolgs der Fruktosebestimmung ist jedoch, daß sich bei der Oxydation in jedem Falle gleiche Aldehydmengen bilden. Auf Grund der Ergebnisse der in wäßriger Lösung durchgeführten Oxydationen stellten wir fest, daß Fruktose mit Perjodsäure schnell reagiert. Die Menge der bei der Oxydation gebildeten Aldehyde zeigt Schwankungen von 5—10%, beträgt jedoch

Tabelle I

Oxydationszeit in Min.	Während der Oxydation gebildete Mole Aldehyd je Mol Fruktose	
	in 1%iger essigsaurer Lösung	in 1%iger schwefelsaurer Lösung
10	2,09	2,14
20	2,12	2,19
30	2,02	2,08
40	2,04	2,14
50	1,98	2,18
60	1,88	2,15
80	1,96	2,13
100	1,90	2,09

* I., II. und III. Mitteilung: Acta Chim. Hung., **20,** 359, 443 (1959) und **21,** 91 (1959).

in jedem Falle mehr als 2 Mol. In schwefelsaurer (pH = 0,5—1) sowie in essigsaurer Lösung (pH = 3—5) entsteht bereits nach einer 10—20 Minuten dauernden Oxydation eine maximale Aldehydmenge. Tabelle I veranschaulicht die Menge der bei der Oxydation von Fruktose in wäßriger Lösung gebildeten Aldehyde als Funktion der Oxydationszeit.

Die Ergebnisse dieser Messungen zeigen, daß die Menge der gebildeten Aldehyde in essigsaurer Lösung nach Erreichen eines maximalen Wertes mit dem Fortschreiten der Oxydation beträchtlich abnimmt. In schwefelsaurer Lösung ist diese Abnahme der Aldehydmenge wesentlich geringer. Aus den Ergebnissen geht hervor, daß die Messung der gebildeten Aldehyde zwecks Bestimmung der Fruktose mit der oben beschriebenen Oxydationsmethode nicht zum Ziele führt. Im Laufe weiterer Untersuchungen führten wir die Oxydation der Fruktose in 2% Phosphorsäure enthaltender 40—50%iger alkoholischer Lösung durch. Dabei zeigte sich, daß die Fruktose unter solchen Bedingungen langsamer oxydiert wird, diese Tatsache beeinflußt jedoch die auf Messung des Aldehyds basierende Bestimmung sehr günstig. In Tabelle II

Tabelle II

Oxydationszeit in Min.	Reduzierte Perjodsäure Mol/Mol Fruktose		Gemessen, Aldehyd Mol/Mol Fruktose (in Phosphorsäure und Alkohol enthaltender Lösung)
	in 1%iger schwefelsaurer Lösung	in 2% Phosphorsäure und 40—50% Alkohol enthaltender Lösung	
5	3,6	2,6	
10	—	—	1,97
15	3,9	2,6	—
20	—	—	1,96
30	4,0	2,8	1,97
60	4,0	2,8	1,96
100	—	—	1,96
120	4,0	3,0	—

ist die Menge der zur Oxydation der Fruktose verbrauchten Perjodsäure als Funktion der Oxydationszeit angeführt. Die letzte Spalte der Tabelle II zeigt gleichzeitig die Menge der bei der Oxydation in alkoholischer Lösung gebildeten Aldehyde.

Aus den Daten der Tabelle II geht hervor, daß sich bei der Oxydation der Fruktose mit Perjodat 2 Mol Aldehyde bilden, die mit der jodometrischen »Sulfit-Cyanid-Methode« gut bestimmt werden können. Auch in alkoholischer, mit Phosphorsäure angesäuerter Lösung reagiert Fruktose rasch mit Perjodsäure, die Menge der verbrauchten Perjodsäure beträgt jedoch auch nach 2

Stunden nicht mehr als 3 Mol in wäßriger Lösung, und bei einer geringeren Wasserstoffionenkonzentration reagieren bereits nach einer 5 Minuten dauernden Oxydation mehr als 3,5 Mol Perjodsäure mit der Fruktose (!).

Die Ergebnisse dieser Messungen beweisen, daß der weniger resistente Laktolring der Fruktose bei Oxydation mit Perjodat rasch aufgespalten wird. Auch das, sich bei Oxydationen in wäßriger Lösung vorübergehend bildende Oxymethylglyoxal reagiert rasch mit Perjodsäure; wie die Aldehyd-Bestimmungen zeigten, verläuft die Reaktion bis 60—65% nach den Gleichungen (2) bzw. (4). Bei den in 2% Phosphorsäure und 40—50% Alkohol enthaltenden Lösungen durchgeführten Oxydationen reagiert 1 Mol Fruktose mit 2—3 Mol Perjodsäure, und es entstehen einheitlich 2 Mol Aldehyde. Diese Tatsache deutet darauf hin, daß das Oxymethylglyoxal unter solchen Umständen mit Perjodsäure nicht — oder nur außerordentlich langsam — reagiert.

Unter obigen Bedingungen entstehen als primäre Produkte bei der Oxydation der Fruktose Oxymethylglyoxal und Glycerinaldehyd. Letzterer reagiert jedoch rasch mit Perjodsäure, es entsteht Glykolaldehyd und aus diesem Formaldehyd. Bei der Aldehydbestimmung wird also die Aldehydgruppe des Oxymethylglyoxals sowie Formaldehyd bzw. in geringen Mengen Glykolaldehyd gemessen. Formaldehyd ist dabei ein Oxydationsprodukt des Glykolaldehyds. Im Laufe der Reaktion des dritten Perjodatmoleküls bleibt die Summe der Mole dieser Aldehyde konstant.

Unter Berücksichtigung der oben erwähnten Tatsachen kann Fruktose mit Hilfe der jodometrischen »Sulfit-Cyanid-Methode« über die zwei Aldehyde, nach Oxydation in 2% Phosphorsäure enthaltender 40—50%iger alkoholischer Lösung gemessen werden. Da die prinzipiellen Grundlagen unseres Verfahrens in den früheren Arbeiten bereits eingehend besprochen wurden, soll auf diese hier nicht erneut eingegangen werden. Wir beschreiben dieses neue jodometrische »Sulfit-Cyanid Verfahren« in jener Form, die sich bei zahlreichen Versuchen am besten bewährt hat.

Beschreibung des Verfahrens

Reagenzien (alle von analytischer Reinheit):

0,1n Jodlösung
5%ige Jodlösung
0,3 molare Perjodsäurelösung (45 g $Na_3H_2JO_6$ in 500 ml 5%iger H_2SO_4)
1,5 molare Natriumsulfitlösung
10%ige Essigsäure
20%ige Phosphorsäure,
20%ige Natriumhydroxidlösung
Kaliumcyanid (fest)
0,2 %ige alkoholische Methylrotlösung
mit 0,1% Salicylsäure abgebaute und konservierte 1%ige Kartoffelstärkelösung
96%iges Äthanol
Pentan

0,4—0,5 g Fruktose werden in einen 100 ml-Meßkolben eingewogen, in destilliertem Wasser gelöst und bis zur Marke aufgefüllt. 10,00 ml der so erhaltenen Stammlösung werden in einen 200 ml-Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Glasstopfen pipettiert und mit 10 ml Alkohol sowie 2 ml Phosphorsäure versetzt. Man fügt nun 5—6 ml Perjodsäure zur Lösung, verschließt den Kolben und schüttelt um. Nach 30 Minuten wird aus einer eingeteilten 10 ml-Pipette Natriumsulfitlösung zum Reaktionsgemisch getropft. Nach Verschwinden der braungelben Färbung fügt man noch 0,5—0,7 ml Natriumsulfit zur Lösung, macht dann in Gegenwart von 1—2 Tropfen Methylrotindikator mit Natronlauge schwach alkalisch, neutralisiert aus einer eingeteilten Pipette mit Essigsäure und säuert schließlich mit 1 ml Essigsäure an. Die Lösung wird nun abgekühlt. Während der Kühlung schüttelt man öfters durch und lockert von Zeit zu Zeit den Stopfen, um auch das am Schliff haftende Perjodat zu reduzieren. Es werden nun 5—10 ml Pentan zugegeben und der Kolbeninhalt sodann mit destilliertem Wasser auf etwa 70 ml ergänzt. Nach einer Wartezeit von 30 Minuten wird die überschüssige schweflige Säure in Gegenwart von 10 Tropfen Stärkelösung mit 5%iger Jodlösung oxydiert (bei mehreren Messungen ist es zweckmäßig, die konzentriertere Jodlösung aus einer größeren, 50 ml-Bürette zuzugeben). In der Nähe des Endpunktes schüttelt man das Reaktionsgemisch gut durch und titriert nun aus einer Bürette mit 0,1n Jodlösung bis zur bleibenden bräunlich-blauen Färbung (in Gegenwart von Alkohol zeigt die Stärke den Endpunkt nicht mit der gewöhnten blauen Farbe an!). Nachdem sich das Pentan an der Flüssigkeitsoberfläche angesammelt hat, wird die Lösung mit 3 ml Natronlauge versetzt und dann etwa 0,3 g Kaliumcyanid zugegeben. Nach einer Wartezeit von 3 Minuten wird nun aus einer eingeteilten 10 ml-Pipette mit Salzsäure neutralisiert, die Lösung dann mit noch 1 ml Salzsäure angesäuert und schließlich unter vorsichtigem Umschwenken mit 0,1n Jodlösung

Tabelle III

Eingewogene Fruktose g/100 ml	Zur Bestimmung eingemessene Lösung ml	Verbrauchte 0,1n J_2-Lösung ml		Gefunden für Fruktose	
		einzeln	M.-Wert	mg	%
0,5487	10,06	12,00 11,99 12,01	12,00	54,1	97,91
	5,04	6,00 6,01 6,02	6,01	27,1	97,85
	2,00	2,39 2,41 2,40	2,40	10,8	98,39

bis zur beginnenden bräunlich-blauen Färbung titriert. Nach Erreichen des Endpunktes wird die Lösung erneut durchgeschüttelt und falls notwendig mit weiteren 1—2 Tropfen Meßlösung bis zur bleibenden bräunlich-blauen Färbung titriert.

1 ml 0,1n Jodlösung entspricht 4,504 mg Fruktose. Die Ergebnisse der Bestimmungen sind in Tabelle III zusammengefaßt.

Die Versuche wurden mit Fruktose »Merck« ausgeführt, deren Gehalt an Fruktose nach der bekannten Schoorlschen Methode als 96,9, 97,0, 98,2% gefunden wurde.

LITERATUR

1. P. Fleury, J. Lange: Compt. rend. Acad. Sciences, **195**, 1395 (1932); F. Fleury, Mikrochim. Acta, **25**, 263 (1938).
2. J. M. Bobbitt: Advances in Carbohydrate Chemistry (Academic Press Inc., Publishers) Vol. 11, 1956, S. 11.
3. S. L. Tompsett, D. C. Smith: Analyst **78**, 212 (1953)
4. L. Maros: Acta Chim. Hung. **19**, 57 (1959).
5. E. Schulek, L. Maros: Acta Chim. Hung. **17**, 369 (1958).
6. E. Schulek, L. Maros: Acta Chim. Hung. **19**, 473 (1959).

ZUSAMMENFASSUNG

Verfasser haben ein neues jodometrisches »Sulfit-Cyanid-Verfahren« zur Bestimmung von Fruktose in Vorschlag gebracht. Die Fruktose wird zuerst in einer 2% Phosphorsäure und 40—50% Alkohol enthaltenden Lösung mit Perjodsäure oxydiert, wobei 2 Moleküle Aldehyd entstehen. Die Aldehyde werden nun mit Hilfe des jodometrischen »Sulfit-Cyanid-Verfahrens« der Verfasser bestimmt. Die Fehlergrenze des Verfahrens beträgt ± 0,5%.

CONTRIBUTIONS TO THE ANALYSIS OF 1,2-GLYCOLS AND POLYOXY COMPOUNDS, IV.

Direct Iodometric Determination of Fructose through the Aldehyde Formed during Oxidation by Periodic Acid

L. MAROS and E. SCHULEK

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

Received October 31, 1959

Summary

A new iodometric method is suggested by the authors for the determination of fructose. By this method, fructose is first oxidized by periodic acid in a solution containing 2% phosphoric acid and 40—50% ethanol, when two molecules of aldehyde form. This aldehyde is subsequently determined by the »sulphite-cyanide« method evolved earlier by the authors.

The error of the results obtained by this method ranges ±0,5%.

ДАННЫЕ К АНАЛИТИКЕ 1,2-ГЛИКОЛЕЙ И ПОЛИОКСИ-СОЕДИНЕНИЙ, IV.

Прямое иодометрическое определение фруктозы посредством альдегида, образующегося в процессе периодатного окисления

Л. МАРОШ и Э. ШУЛЕК

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

Поступило 31 октября 1959 г.

Р е з ю м е

Авторы предлагают новый, иодометрический «сульфит-цианидный метод» для определения фруктозы. Фруктозу сначала окисляют периодной кислотой в растворе, содержащем 2% фосфорной кислоты и 40—50% этанола, при чем образуются две молекулы альдегида. Затем определяют альдегид при помощи разработанного ими ранее «сульфит-цианидного метода». Ошибка результатов, полученных данным методом, равна ± 0,5%.

Dr. László Maros
Prof. Dr. Elemér Schulek } **Budapest VIII. Múzeum körút 4/b.**

BUCHBESPRECHUNGEN — BOOK REVIEWS — РЕЦЕНЗИИ КНИГ

F. HELFFERICH: *Ionenaustauscher*, Band I. Grundlagen. Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstr., 1959. VIII + 520 Seiten. 193 Abb. Preis ganzl. DM. 48,—.

Obwohl die Erscheinung des Ionenaustausches schon seit mehr als 100 Jahren — nach dem Verfasser seit mehreren Jahrtausenden — bekannt ist, begann die Erforschung seiner Ursache, seiner Thermodynamik und seines Mechanismus erst seitdem die Kunstharz-Ionenaustauscher sowie anorganische Stoffe mit solchen Eigenschaften in den Laboratorien und in der Technik in größerem Maße angewendet werden. Es ist wahr, daß diese Anwendung auf empirischer Grundlage geschah und sogar auch heute noch geschieht, denn die Parameter der Verteilungsgleichgewichte können auch jetzt noch nicht vorausberechnet werden. Die Gesetzmäßigkeiten der Vorgänge stehen jedoch, infolge der intensiven Forschung der letzteren Jahre, schon mehr oder minder klar vor uns. In den Ausdrücken dieser Gesetzmäßigkeiten spielen zwar auch heute noch empirische Faktoren eine Rolle und werden eine solche noch lange Zeit spielen, aber das Gesamtbild ist bereits viel übersichtlicher, als vor einem Jahrzehnt.

Der Verfasser hat wohl recht, wenn er im Vorwort seines Buches darauf hinweist, daß heute schon ein Buch über die Theorie des Ionenaustausches geschrieben werden kann, doch sind die Schwierigkeiten eines solchen Unternehmens um so größer, weil außerordentlich zahlreiche individuelle, einzelne Theorien und Anschauungen auf gleichen Nenner zu bringen sind. Dies vor Augen haltend war die Zielsetzung des Verfassers richtig und glücklich, als er im Rahmen seiner Monographie auf Vollständigkeit verzichtete, und nur über diejenigen theoretischen Überlegungen und Versuchsergebnisse berichtet, welche den, von vielen Parametern abhängigen Vorgang des Ionenaustausches in geschlossener Form anschaulich, aber dennoch quantitativ auslegen.

Die Verwirklichung dieser Zielsetzungen scheint im jetzt erschienenen Band der Monographie besser gelungen zu sein, als je zuvor. Nach dem Untertitel handelt der erste Band von den Grundlagen des Ionenaustausches, von der Struktur der austauschenden Substanzen, von Möglichkeiten ihrer Darstellung und von den thermodynamischen, reaktionskinetischen und elektrochemischen Gesetzmäßigkeiten ihrer Wirkung. Es lohnt sich, die Titel der einzelnen Kapitel auch im Rahmen vorliegender Besprechung aufzuzählen, damit der Leser im Bilde sei, was alles in diesem Band enthalten ist, das andere Monographien nicht behandeln, wenigstens nicht in einem Band, und keinesfalls in einer so übersichtlichen und leicht faßbaren Form. Das Buch umfaßt folgende Kapitel: 1. Struktur und Wirkungsweise; 2. Austauschertypen, ihr Aufbau und ihre Eigenschaften; 3. Herstellung; 4. Kapazität; 5. Gleichgewichte; 6. Kinetik; 7. Elektrochemische Eigenschaften; 8. Ionenaustauschermembranen; 9. Ionenaustauscherpackungen; 10. Verhalten in nicht wäßrigen und gemischten Lösungsmitteln; 11. Ionenaustauscher als Katalysatoren; 12. Elektronenaustauscher und Redox-Ionenaustauscher.

Nach Umgrenzung der Grundbegriffe baut Verfasser den Inhalt seines Buches schrittweise auf. Infolge geschickter Gruppierung der praktischen und theoretischen Ergebnisse kann er oft eine sehr tiefgreifende Erklärung der Erscheinungen geben. Im Laufe der Behandlung des Stoffes bringt er nötigenfalls auch solche Modellvorstellungen, durch welche die

Feststellungen ohne besondere physikalisch-chemische Vorkenntnisse verständlich werden. Die theoretischen Ergebnisse stehen immer im engsten Zusammenhang mit den experimentellen Befunden. Dem ist zu verdanken, daß auch die abstrakten Abschnitte des Buches nie trocken oder langweilig erscheinen. Besonders interessant ist das Kapitel über die Kinetik der Ionenaustauschreaktionen, die bei solchen Vorgängen immer das verwickelteste Problem bedeutet. Verfasser gibt ein klares Bild über die kinetischen Gesetze des Ionenaustausches, obwohl die mathematischen Schwierigkeiten auf diesem Gebiet noch nicht überwunden sind. Nach dem zu Grunde liegenden Modell ist die Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, und weil in diesen Systemen die makroskopisch ermittelten Diffussionskonstanten nicht mehr gültig sind, können die Werte der Geschwindigkeitskonstanten als formal betrachtet werden. Verfasser bleibt aber die empirischen und vereinfachten kinetischen Gesetze nicht schuldig, wenn er schon die genaue und exakte Lösung nicht bieten kann. Den Chemikern und Fachleuten, die Ionenaustauscher benützen, sind gerade diese unentbehrlich.

In den weiteren Kapiteln sind die komplizierten Systeme in dem Maße und in der Richtung so vereinfacht, daß die Verhältnisse schon übersichtlich und verständlich werden. Hat Verfasser mit Hilfe eines entsprechend gewählten Modells die Gesetzmäßigkeiten für den einfachen Fall festgesetzt, so baut er die weiteren Effekte schrittweise in das Gesamtbild dermaßen ein, daß es schließlich mehr oder minder die Wirklichkeit widerspiegelt, d. h. daß die verwickelteren Systeme schon den Vorgängen der Praxis entsprechen.

Ich möchte noch zwei Charakterzüge des Buches in dieser Besprechung hervorheben. Der eine besteht darin, daß am Ende jedes Kapitels eine außerordentlich reiche Literaturzusammenstellung gegeben wird. Diesbezüglich ist das Werk den besten Handbüchern gleichwertig. Als andere interessante Neuerung der Monographie muß erwähnt werden, daß Verfasser am Ende jedes Kapitels den Inhalt desselben, die wichtigsten Ergebnisse zusammenfaßt und damit dem Leser ein besseres Verstehen des Gelesenen und eine leichte und schnelle Orientierungsmöglichkeit bietet. Die auf dem Gebiet des Ionenaustausches tätigen Forscher werden gern von den ausführlich und klar beschriebenen Versuchen und Einrichtungen Gebrauch machen. Am Ende des Werkes findet man eine tabellarische Zusammenstellung der wichtigsten und meist gebräuchlichen Kunstharz-Ionenaustauscher.

Nach dem ersten Band erwarten wir gespannt das Erscheinen der weiteren Bände.

Z. G. Szabó

H. Jansen, L. Mackensen: *Rechtschreibung der technischen und chemischen Fremdwörter.*

Verlag Chemie GmbH., Weinheim; VDI Verlag, Düsseldorf, 1959. 276 Seiten, Plastikeinband DM 17.—

Die vorliegende Neuauflage des vor 50 Jahren vom Verein Deutscher Ingenieure herausgebenen »alten Jansens« ist kein Fachwörterbuch im eigentlichen Sinne, das in der üblichen Form Sacherläuterungen bringt. Man erhält hingegen Auskünfte über die richtige Schreibung, die Silbentrennung, die Betonung und über gewisse etymologische Hinweise.

Die Stichwörter sind alphabetisch geordnet. Um mehr Raum zu gewinnen, wurden zusammengesetzte Wörter, deren einzelne Glieder für sich aufzufinden sind, ausgelassen. Wer z. B. die Rechtschreibung des Ausdrucks »Absorptionsküvette« finden will, soll erst unter »Absorptions«, sodann unter »Küvette« nachschlagen.

Die Namen von chemischen Elementen und Verbindungen bringt Prof. Dr. phil. L. Mackensen, der Neubearbeiter des Werkes, in der Schreibweise, die international vereinbart

oder in der führenden chemisch-wissenschaftlichen Literatur Deutschlands üblich ist (z. B. Liebigs Annalen der Chemie, Chemische Berichte). Es wäre jedoch wünschenswert, bei einer eventuellen Neuauflage die inzwischen erschienenen Richtsätze für die Nomenklatur der anorganischen Chemie (Verlag Chemie, Weinheim, 1959) in Rücksicht zu nehmen.

Es gibt oft Fälle, bei welchen mehrere Schreibweisen üblich sind. Die sogenannten Zweitformen der Fachausdrücke wurden an den ihnen zukommenden Stellen des Alphabets auch aufgenommen und nachfolgend sogleich die richtige Schreibweise angegeben.

Die äußerst gründlich bearbeitete »Rechtschreibung« ist unentbehrlich bei der Abfassung von Berichten, Manuskripten und wissenschaftlichen Mitteilungen. Sie wird eine wertvolle Hilfe bei der Vereinheitlichung der chemischen und technischen Fachausdrücke leisten.

Die neue Auflage wurde durch eine enge Zusammenarbeit des Vereins Deutscher Ingenieure mit der Gesellschaft Deutscher Chemiker ermöglicht. Das Buch ist sowohl typographisch, wie auch einbandtechnisch geschmackvoll ausgestattet.

I. FINÁLY

J. R. MAJER: *Analyst's Pocket Book.*
Butterworths Scientific Publications, London, 1959, p. 100, Price 17 s. 6d.

The versatile small-size pocket book presents all the useful information needed by the student of chemistry and the laboratory analyst, respectively. Atomic weights, chemical factors, equivalents of volumetric solutions, primary standards, standard solutions, indicators, pH values of common reagents, ionization constants of acids and bases at 25°, solubility products, pH values of various buffer solutions, methods of preparation of laboratory reagents hydrometer conversion, solubilities of some inorganic compounds, concentrations of solutions of acids and bases, density of alcohol water mixtures, and of water, respectively, are given. The book is complemented by conversion tables of various units of volume, capacity and weight, velocity and rate of flow, further of temperature (centigrade to Fahrenheit). A short table of logarithms and antilogarithms, and a list of literature sources close the work.

I. FINÁLY

HEINZ A. STAAB: *Einführung in die theoretische organische Chemie.*
Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. 1959, 1. Aufl., XII, 760 S., (18×24 cm), 94 Abb., 88 Tab., Preis ganzl. DM 46.—

Das Gebiet der theoretischen organischen Chemie ist derart angewachsen, daß es immer wichtiger wird, die Prinzipien aus der Fülle des gewaltigen Tatsachenmaterials noch rechtzeitig hervortreten zu lassen. Noch vor nicht langen Jahren stand die Großzahl der Organiker skeptisch der Entwicklung der Atomphysik, ja überhaupt »der Theorie« gegenüber, die sie als eine, der eigentlichen organischen Chemie recht fernliegende Angelegenheit erachteten. Ja es galt ihnen selbst die Annahme der Oktettregel als eine nicht ganz ohne Kopfschütteln gewährte Konzession. Die Erkenntnis drang allerdings recht langsam durch — wurde aber dann durch die stürmisch eingesetzte Weiterentwicklung rasch zu fast allgemeiner Anerkennung verholfen —, daß die quantentheoretische Betrachtungsweise aus der organischen

Chemie nicht mehr wegzudenken ist und auch nicht vernachlässigt werden darf, wenn man den weiteren Ausbau dieses Wissenschaftzweiges mitverfolgen will. Nach manchem Straucheln und Stottern sind nämlich die quantentheoretischen Grundlagen der Atom- und Molekülstruktur schon so weitgehend gesichert und in ihrem Gültigkeitsbereich abgegrenzt, daß sie nunmehr eine fast kohärente und entsprechend leistungsfähige Theorie der organischen Verbindungen abgeben.

Die »*Einführung in die theoretische organische Chemie*« erfüllt einen dringenden Wunsch in der deutschsprachigen Literatur nach einer zusammenfassenden Darstellung der auf der Quantentheorie beruhenden Grundlagen der organischen Chemie. Allerdings behandelt die vorliegende Auflage nur die »Statik«, d. h. nur die Grundzustandstrukturen der organischen Moleküle, während die »Dynamik« dieser Moleküle, d. h. die Behandlung auch der Reaktionskinetik und der Reaktionsmechanismen, einer später zu erfolgenden Auflage vorbehalten bleibt. Doch kann dies nicht als ein Nachteil des Buches bewertet werden, und schon überhaupt nicht, wenn damit das Dargebotene an Qualität noch verbessert werden konnte.

Nun bringt das Buch zwischen den selbstgewählten Grenzen erstaunlich vieles. Das von einem einzigen Verfasser von einheitlichem Gesichtspunkt aus bearbeitete Material umspannt und systematisiert fast lückenlos das weite Feld der Molekülstruktur-Problematik. Dies ist um so mehr begrüßenswert, als viele Teilgebiete dieser Fragen erst in Reviews und zusammenfassenden Artikeln dargestellt sind, meist in den verschiedensten Zeitschriften und Spezialpublikationen zerstreut, und sehr oft auch nicht für den Organiker bestimmt. Die Vereinheitlichung der Darstellung ist an solchen Stellen besonders begrüßenswert.

Das Buch ist in fünf Kapitel gegliedert, wodurch das behandelte Material eine recht glücklich ausgefallene, d. h. logische und leicht einprägbare Systematisierung erfährt: Die chemische Bindung (S. 3—162), die physikalischen Eigenschaften der Moleküle (S. 163—528), dann die innermolekularen Wechselwirkungen (S. 529—597), Säure-Basen-Gleichgewichte (S. 598—650), und schließlich die zwischenmolekularen Wechselwirkungen (S. 651—710).

Kapitel 1 versucht also die quantenmechanischen Grundlagen der Molekülstruktur dem Leser in knapper und übersichtlicher Weise zusammenzufassen. Ob dies in der von dem Verfasser gewählten Form auch gelungen ist, wird wahrscheinlich je nach Einstellung und Auffassung verschieden beurteilt werden. Dem unterzeichneten Referenten scheinen die Unterkapitel 1—3 (SS. 3—63), obwohl diese offensichtlich nur zur Auffrischung der ohnehin vorausgesetzten Vorkenntnisse des Lesers dienen sollen, doch etwas dürftig ausgefallen zu sein. Jedenfalls sind die Unterkapitel 3—6 (SS. 63—162) besser gelungen, als sie — vielleicht eben nur weil die elementaren Begriffe bereits »abgehandelt« sind — viel fließender und automatischer, d. h. ohne allzuviel Mitarbeit vom Leser zu erfordern, das Material darbieten.

Kapitel 2 beschreibt die physikalischen Eigenschaften der organischen Moleküle. Dies ist das umfangreichste Kapitel in dem Buch (355 Seiten). Die zehn Unterkapitel sind nicht ganz gleichmäßig bearbeitet. Die Besprechungen der Bindungsenergien, der Strukturanalysen der Molekülform, und das elektrische Dipolmoment sind ausführlich, jedoch ohne übermäßige Belastung mit solchen theoretischen Ableitungen oder methodischen Einzeilheiten, die über das Grundsätzliche hinausgehen sollten oder für den Leser nicht von unmittelbarem Interesse sind. Dagegen ist die Besprechung der optischen Aktivität etwas zu lückenhaft (was allerdings nur als persönliche Meinung des Referenten zu bewerten ist), während der Spektroskopie reichlicher Raum zur Verfügung gestellt worden ist (Mikrowellenspektren 15, Infra- und Ramanspektren 41; Ultraviolettspektroskopie 28 Seiten). Auch die magnetochemischen Bestimmungsmethoden erfahren recht ausführliche Behandlung (48 Seiten); allerdings wird die Struktur der freien Radikale ebenfalls in diesem Unterkapitel besprochen. Während aber die ersten sieben Unterkapitel in den meisten ähnlichen Büchern dargelegt und besprochen werden, sind die Ausführungen des Verfassers über den Elektronenmagnetismus (am Ende des achten Unterkapitels) und den Kernmagnetismus (Unterkapitel 9) eine

in diesem Umfange sonst nicht zugängliche, und deshalb eine besonders willkommene Schilderung dieses für den Organiker noch so wenig vertrauten Gebietes (etwa 50 Seiten). Als letztes in diesem Kapitel wird die Isotopenchemie kurz gestreift (9 Seiten).

Nun folgen die etwas knapper gehaltenen drei Kapitel über intramolekulare Wechselwirkungen (sterische Effekte, induktive Effekte bei den gesättigten, induktive und konjugative Effekte bei den ungesättigten Verbindungen), Säure-Basen-Gleichgewichte (Allgemeines, Acidität, Basizität, Tautomerie) und schließlich zwischenmolekulare Wechselwirkungen (Allgemeines, Kohäsionseigenschaften, Wasserstoffbrücken, Molekülkomplexe, Einschlußverbindungen).

Das Buch ist in einem angenehmen, durchwegs klaren leserlichen Styl geschrieben. Es beleuchtet das Besprochene immer von möglich vielen Seiten, wird aber an keiner Stelle schwerfällig. Die sachgemäße kritische Darstellung erhebt das Buch weit über den Rahmen einer bloßen Informationssammlung zu einem stets immer wieder gerne benützten aufschlußreichen Leitfaden und Wegweiser auf dem behandelten Gebiet. Auch die Ausstattung mit Literaturzitaten ist reichhaltig, ohne übermäßig zu sein.

Die gute Ausstattung des Buches, der schöne und praktisch fehlerfreie Druck auf gutem Papier ist besonders zu erwähnen. Das in den Abbildungen und Raumformeln steckende zeichnerisch-sachliche Können verdient ebenfalls Hinweis.

Das Buch kann somit jedem Chemiker, der auch nur das geringste Interesse für jenes Gebiet besitzt, das wir heutzutage als zu der theoretischen organischen Chemie gehörig betrachtet, auf das wärmste empfohlen werden.

A. Müller

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor
A kézirat nyomdába érkezett: 1959. IV. 23 — Terjedelem: 11,75 (A/5) ív, 48 ábra

1960.51194 — Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

The Acta Chimica publish papers on chemistry, in English, German, French and Russian.

The Acta Chimica appear in volumes consisting of four parts of varying size, 4 volumes being published a year.

Manuscripts should be addressed to

Acta Chimica
Budapest 62, Postafiók 440.

Correspondence with the editors should be sent to the same address.

The rate of subscription is 110 forints a volume. Orders may be placed with "*Kultúra*" Foreign Trade Company for Books and Newspapers (Budapest VI., Népköztársaság útja 21. Account No. 43-790-057-181) or representatives abroad.

Les Acta Chimica paraissent en français, allemand, anglais et russe et publient des mémoires du domaine des sciences chimiques.

Les Acta Chimica sont publiés sous forme de fascicules. Quatre fascicules seront réunis en un volume (4 volumes par an).

On est prié d'envoyer les manuscrits destinés à la rédaction à l'adresse suivante:

Acta Chimica
Budapest 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 «*Kultúra*» (Budapest VI., Népköztársaság 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, французском, английском и немецком языках.

«*Acta Chimica*» выходят отдельными выпусками разного объема. 4 выпусков составляют один том. 4 томов публикуются в год.

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 «*Kultúra*» (Budapest VI., Népköztársaság útja 21. Текущий счет № 43-790-057-181) или его заграничные представительства и уполномоченные.

34,— Ft

INDEX

ANORGANISCHE UND ANALYTISCHE CHEMIE — INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY — НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

T. PALÁGYI: Determination of Uranium by Chromatography, II. Determination by Column Chromatography — *T. Палади:* Хроматографическое определение урана, II. Метод колоночной хроматографии 239

K. ZIMMER und T. TÖRÖK: Über den Abfunkeffekt, III. — *К. Циммер* и *Т. Тэрек:* Исследование эффекта обыскривания, III. 255

K. ZIMMER und T. TÖRÖK: Über den Abfunkeffekt, IV. — *К. Циммер* и *Т. Тэрек:* Исследование эффекта обыскривания, IV. 265

L. MAROS und E. SCHULEK: Beiträge zur Analytik der 1,2-Glykole und der Polyoxyverbindungen, IV. Unmittelbare jodometrische Bestimmung von Fruktose über den bei der Oxydation mit Perjodsäure gebildeten Aldehyd. — *Л. Марош* и *Э. Шулек:* Данные к аналитике 1,2-гликолей и полиокси-соединений, IV. Прямое иодометрическое определение фруктозы посредством альдегида, образующегося в процессе периодатного окисления 359

PHYSIKALISCHE CHEMIE — PHYSICAL CHEMISTRY — ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

P. TÉTÉNYI: On a Kinetic Method for Determining Adsorption Coefficients. — *П. Тетени:* О кинетическом методе определения адсорпционных коэффициентов 247

L. LEHOTAI: Berechnung der Absorptionskurven von Nickel(II)-äthylendiamin-Komplexverbindungen. — *Л. Лехотаи:* Вычисление кривых поглощения комплексных соединений никель(II)-этилендиамина 275

G. SCHAY, Á. PETHŐ und P. FEJES: Weitere Bemerkungen zur Lösung des Differentialgleichungssystems eines gaschromatographischen Modells. — *Г. Шаи, А. Пето* и *П. Фейеш:* Дальнейшие замечания к решению системы дифференциальных уравнений одной из моделей газовой хроматографии 285

J. TÓTH und L. GRÁF: Über die Bestimmung der Adsorptionswärme mittels Elutionschromatographie. — *Й. Тот* и *Л. Граф:* Определение адсорбционного тепла при помощи элюационной газовой хроматографии 331

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY — ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

R. BOGNÁR and P. NÁNÁSI: N-Glycosides, VI. Investigation of Isomeric N-Aryl-glycosylamine Tetraacetates. — *Р. Богнар* и *П. Нанаши:* Азотистые глюкозиды, VI. Исследование изомерных Н-арил-глюкозиламин-тетраацетатов 301

Z. KOVÁTS: Über die mit Perjodat durchgeführte und mit Kupfer katalysierte Oxydation alkalischer Glykokollösungen. — *З. Ковач:* Катализованное медью периодатное окисление щелочных растворов гликоколя 313

E. VINKLER und F. KLIVÉNYI: Über den Mechanismus der Hydrolyse aromatischer Sulfenylchloride. Ein neuer Beitrag zur Chemie der Thiolsulfinsäureester. — *Э. Винклер* и *Ф. Кливени:* О механизме гидролиза ароматических сульфенилхлоридов. Новые данные к химии сложных эфиров тиосульфиновой кислоты ... 345

Buchbesprechungen — Book Reviews — Рецензии книг 367

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, GY. HARDY, Á. KISS, M. KORACH, S. LENGYEL, F. NAGY, K. POLINSZKY, J. PROSZT, E. SCHULEK, Z. SZABÓ, L. VARGHA

REDIGIT

Z. CSŰRÖS

TOMUS 22. FASCICULUS 4.

AKADÉMIAI KIADÓ BUDAPEST

1960

ACTA CHIM. HUNG.

ACTA CHIMICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK

KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI

CSŰRÖS ZOLTÁN

TECHNIKAI SZERKESZTŐ

FINÁLY ISTVÁN

BUDAPEST XI., MAGYARI ISTVÁN U. 10.

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

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

A közlésre szánt kéziratok a technikai szerkesztő címére küldendők.

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

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

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

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

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

Acta Chimica
Budapest 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 »*Kultúra*« (Budapest VI., Népköztársaság útja 21. Bankkonto No. 43-790-057-181) oder bei seinen Auslandsvertretungen und Kommissionären.

ÜBER DEN ABFUNKEFFEKT, V.*

K. ZIMMER und T. TÖRÖK

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest, und Materialprüfungsabteilung der Csepel Eisen- und Metallwerke, Budapest)

Eingegangen am 14. April 1959**

9. Auswertungskurve des Magnesiums bei Aufnahmen mit schraubenförmig gedrehten Elektroden

Bei der Aufnahme der Abfunkkurven wird der Vorgang des Abfunkens durch das Weiterschieben der Plattenkassette des Spektrographen eigentlich in zeitlich aufeinander folgende Perioden zerlegt. BETIM [1] war der erste, der durch eine gleichmäßige Bewegung der Platte eine kontinuierliche Zeitauflösung erreichen und auf solche Weise eine dynamische Methode der Spektralanalyse entwickeln konnte. Das Entgegengesetzte dieses Verfahrens besteht darin, daß man die Probe bei einem fixen Stand der Kassette bewegt. In letzterem Fall wird so die abzubauende Elektrodenoberfläche erhöht.

Verschiedene Methoden zur Elektrodenbewegung

Zur Bewegung der zu untersuchenden Proben gibt es mehrere Verfahren.

1. Der einfachste Weg besteht aus der Bewegung der Probe mit einer gleichmäßigen Geschwindigkeit längs einer Geraden. Bei dieser Methode mit »bewegter Probe« ist jedoch die Bewegung der Probe bei höheren Geschwindigkeiten schon besonders problematisch und schwierig.

2. Die Proben können rund um eine Achse gedreht werden. Die Anwendung solcher Drehelektroden wird neuerdings — besonders bei der Lösungs-Spektralanalyse — immer mehr bevorzugt. Das Verfahren bietet den Vorteil eines geringen Raumbedarfes des Elektrodenhalters. Als Nachteil erscheint jedoch, daß nach einer vollen Umdrehung die schon einmal abgearbeitete Oberfläche wieder zum Abfunken kommt.

3. Die zuerst durch MARTIN [2] angewandte sogenannte Schraubenelektrode beseitigt den letzgenannten nachteiligen Effekt. Bei den sich schraubenförmig drehenden Elektroden können wir auch zwei Gruppen unterscheiden:

a) Die Funkenübergänge verlaufen gegen eine Elektrode, die auf der Mantelfläche einer zylindrischen Elektrode steht.

* Mitteilung IV: Acta Chim. Hung. **22**, 265 (1960).
** Vorgelegt von E. SCHULEK am 6. November 1959.

b) Zwei zylindrische Elektroden rotieren gegeneinander in vertikaler Richtung.

Die Kombination der zeitlichen Zerlegung und der räumlichen Trennung ist ebenfalls bekannt. In diesem Fall findet die Anwendung von einer der oben genannten Methoden und das Weiterschieben der Plattenkassette gleichzeitig statt (vgl. »Fahrspektrogramme« [3]).

HURWITZ [4, 5, 6] untersuchte die Tiefe und Breite der Funkenkrater von Magnesium-, Zink- und Kadmiumproben und stellte dabei fest, daß die Menge der verdampften Substanz durch die Bewegungsgeschwindigkeit der Probe nicht beeinflußt wird. Seiner Ansicht nach besteht jedoch ein umgekehrtes Verhältnis zwischen der Tiefe und Breite der Funkenkrater und der Bewegungsgeschwindigkeit der Probe. Derselbe Autor [7] versuchte auch den Einfluß der Oxydation durch Bewegung der Probe zu vermindern. Seinem Berichte nach ist über einer Bewegungsgeschwindigkeit von 1,8 mm/Min. keinerlei Abfunkeffekt zu beobachten.

Schraubenartig rotierende Elektroden

Mit der Zielsetzung, die Ergebnisse zu verbessern, entwickelten BEERWALD und SEITH [8] für die Anregung von einer Magnesiumlegierung mit 10% Aluminiumgehalt eine solche Elektrodeneinrichtung, bei der jeder Bogen des Abreißbogens auf neue Stellen der Oberfläche einschlägt. Die Elektroden bewegten sich zylindrisch, in Schraubenlinie unter einer Nickelelektrode. Die so erhaltenen Ergebnisse waren auffallend gut, und die Auswertungskurve bildete eine Gerade. Bei den zu derselben Auswertungskurve gehörenden Aufnahmen wurden die Schraubenelektroden mit gleichmäßiger Geschwindigkeit von Hand gedreht. SEITH und HERRMANN [9] schieden die Verunreinigungen elektrolytisch auf einen Zinkstab ab, sodann funkten sie die dünne Oberflächenschicht nach der Schraubenelektrodenmethode ab. Sie beobachteten, daß die Linien des Grundmetalles stark zurückgedrängt wurden, und nur eine dünne Oberflächenschicht abgefunkt wurde. Mittels eines Motors ist es möglich, die Elektroden viel genauer zu drehen.

Das Maß des Materialabbaues wurde durch BUNGE [10] bestimmt. Eine Schraubenelektrode aus reinem Zink wurde unter einer Gegenelektrode aus Wolfram abgefunkt. Der Beschlag wurde in einem geschlossenen Behälter aufgefangen und gemessen. Nachdem jeder Funken auf einen anderen Punkt der Metalloberfläche einschlägt, und sich die Temperatur, die Luftzusammensetzung usw. nicht verändern, betrachtet BUNGE die Funken als gleichwertige. Während eines Versuches wies die Zinkelektrode ein Gewichtsverlust von etwa 200 μg auf.

TÖRÖK und SZAKÁCS [11, 12] untersuchten den Einfluß der Polarität auf die Streuung der Analysenangaben bzw. auf die Bedingungen der Verdampfung bei Bogenanregung im Falle von Schraubenelektroden. HARVEY [13] und DOTSON [14] fanden die Anwendung von rotierenden Elektroden bei der Untersuchung der durchschnittlichen Zusammensetzung von Proben sehr vorteilhaft.

Vorrichtung

Zwecks Untersuchungen mit Schraubenelektroden wurde die von TÖRÖK und SZAKÁCS [11, 12] entwickelte Elektrodenhalter- und Drehvorrichtung angewandt (s. Abb. 1). Auf Abb. 2 ist die bei Versuchen mit Schraubenelektroden verwendete Anordnung dargestellt.

Während der Aufnahme dreht sich die zylindrische Elektrode schraubenförmig in horizontaler Lage, vertikal zur optischen Achse mit einer solchen Geschwindigkeit, daß die gegen die Kohlenelektrode aufeinander folgenden Funkenentladungsserien auf der Manteloberfläche räumlich gut abgetrennt seien. Die Drehung bzw. Bewegung der Elektrode wird durch eine entsprechende Übertragung mittels eines Elektromotors bewerkstelligt.

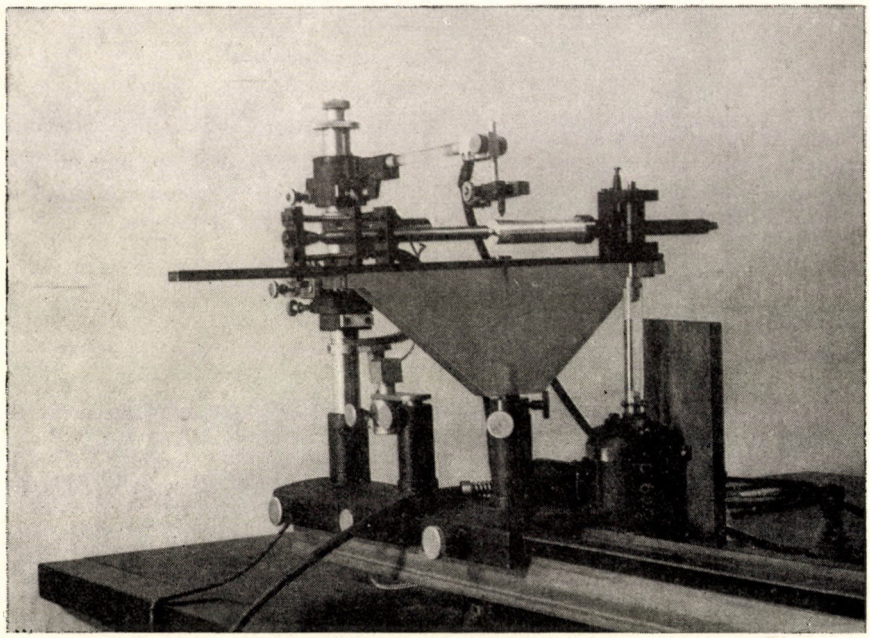


Abb. 1. Schraubenelektrodenhalter- und Drehvorrichtung

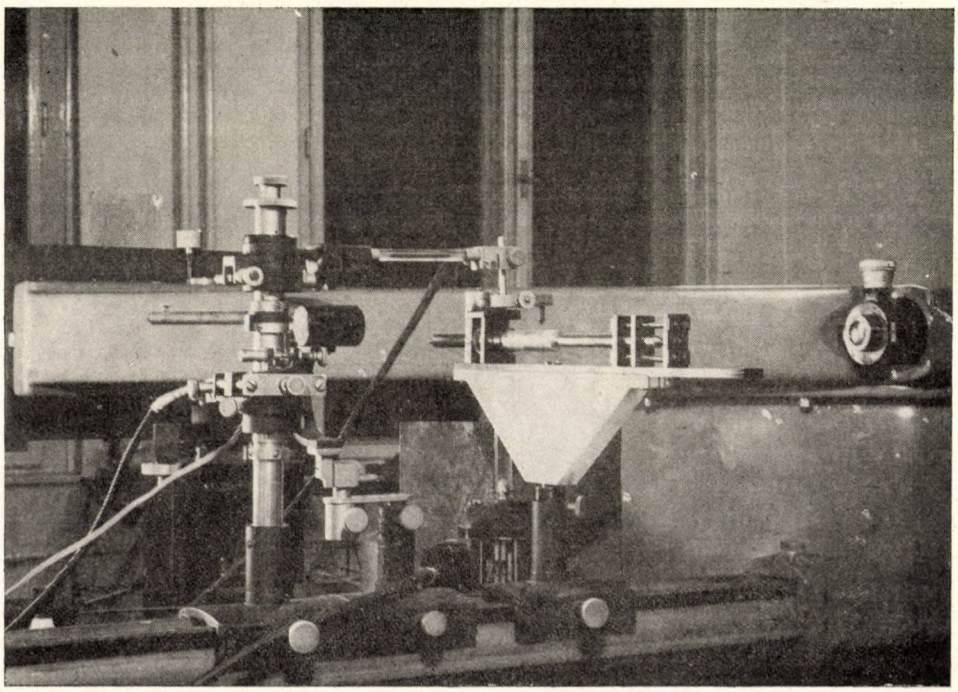


Abb. 2. Anordnung für Versuche mit Schraubenelektroden

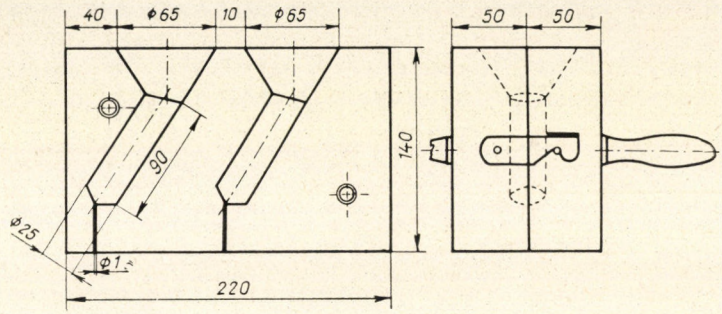


Abb. 3. Technische Zeichnung der Kupferkokille für den Guß von Schraubenelektroden

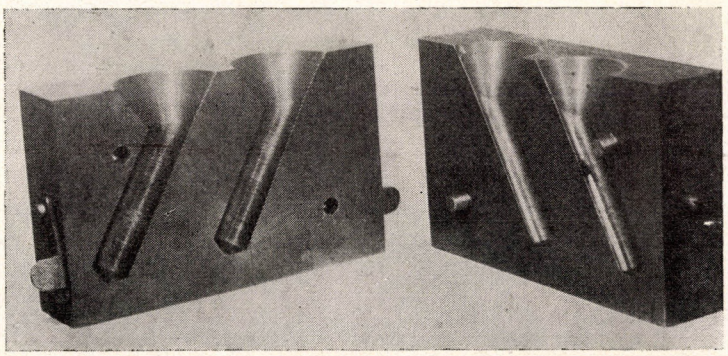


Abb. 4. Kupferkokille für den Guß von Schraubenelektroden, geöffnet

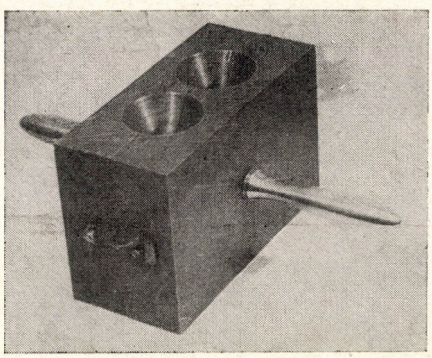


Abb. 5. Kupferkokille für den Guß von Schraubenelektroden, geschlossen

Tabelle I

Versuchsbedingungen bei den Aufnahmen mit Schraubenelektroden

I. Anregung	
Anregungsgerät	Feußnerscher Hochspannungsfunkenerzeuger [16]
Netzspannung	220 V
Spitzenspannung	20 kV
Kondensatorkapazität	9000 pF
Eigenschaltete Selbstinduktion	Keine
Hauptentladungszahl	100/Sek. (1 + 1)
Vorfunkzeit	0 Sek.
Belichtungszeit	3 Sek.
II. Elektroden	
Elektrodenform	Zylindrische Elektroden von 80 mm Länge, 20 mm Durchmesser, auf der Manteloberfläche gefunkt
Gegenelektrode	Spektralkohle, hergestellt vom Zentralforschungsinstitut für Physik der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest
Form der Gegenelektrode	H6 60°, mit abgerundeter Spitze
Elektrodenabstand	2,5 mm
Funkenkraterabstand	1 mm
»Gewindeabstand« der Schraubenelektrode	2 mm
III. Optische Bedingungen	
Spektrograph	ISP 22
Abbildung	Auf den Spalt
Elektrode—Linse-Abstand	115 mm
Linse—Spalt-Abstand	207 mm
Stufenfilter	100/50%
Spaltbreite	20 μ
IV. Photographische Bedingungen	
Spektralplatte	Agfa Spektralplatten blau extrahart
Plattenformat	9 × 24 cm
Entwickler	Kodak D 19 B
Entwicklungstemperatur	18°C
Entwicklungsdauer	4 Min.
V. Auswertung	
Photometer	MF—2
Vergrößerung	25fach
Spaltbreite	0,6 mm
Linienpaar	Al 3050,1/Mg 2802,7

Schraubenelektroden

Für den Guß der erforderlichen speziellen Schraubenelektroden verschiedener Zusammensetzung und gleicher Dimension entwickelten wir eine hierzu geeignete Kokille (Abb. 3). Mittels dieser kupfernen Spektralkokille* mit einer Dimension von $220 \times 140 \times 100$ mm (Abb. 4 und 5) sind gleichzeitig zwei zylindrische Elektroden von 85 mm Länge und 25 mm Durchmesser herstellbar.

Die Aluminiumlegierungen verschiedenen Magnesiumgehaltes wurden in einem Schmelztiegel geschmolzen. Nach dem Guß in die Kokille wurden die Schraubenelektroden auf das Maß von 80 mm Länge und 20 mm Durchmesser abgedreht. Dabei muß man für die Gleichmäßigkeit und Reinheit der Manteloberfläche besonders Sorge tragen. Die Zusammensetzung der Elektroden wurde mittels Niederspannungsfunkenanregung [15] mit Leitproben kontrolliert. Die mittels Abfunkens der Endfläche der Schraubenelektroden erhaltene Auswertungskurve wies gleichfalls eine lineare Form auf.

Versuchsergebnisse

Die Versuche mit Schraubenelektroden wurden mit einem Quarzspektrographen Typ ISP 22 und mittels Hochspannungsfunkenanregung durchgeführt. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle I zusammengefaßt.

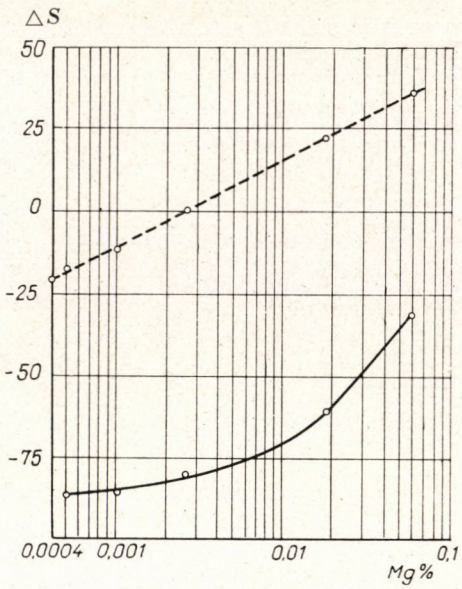


Abb. 6. Auswertungskurven des Magnesiums
— — — bei Schraubenelektrode ——— bei fixer Elektrode

Abb. 6 stellt die Auswertungskurven des Magnesiums unter Anwendung von fixen bzw. Schraubenelektroden dar. Die Kurve der fixen Elektrode wurde auch hier von der Manteloberfläche der Schraubenelektrode aufgenommen,

* Dank gebührt Ing. F. BERTALAN, stellvertretendem Leiter der Aluminiumfabrik der Csepel Eisen- und Metallwerke, Budapest, für die Anfertigung der Kupferkokillen.

ferner sind Änderungen auch in den Bedingungen der Anregung (Tabelle I) im Vergleich zu jenen der Tabelle I unserer ersten Mitteilung [15] eingetreten. Daher kann man keine vollkommene Übereinstimmung der Auswertungskurven der beiden verschiedenen Aufnahmearten erwarten. Die Unterschiede zwischen den auf Grund der Aufnahmen mit fixen bzw. mit Schraubenelektroden ermittelten Auswertungskurven sind aus Tabelle II ersichtlich. Daraus geht hervor, daß bei Anwendung von Schraubenelektroden der Fehler abnimmt, die Empfindlichkeit sich erhöht und die Auswertungskurve auch bei niedrigen Magnesiumkonzentrationen eine lineare Form aufweist.*

Tabelle II

Unterschiede zwischen den mit fixer bzw. mit Schraubenelektrode ermittelten Auswertungskurven

	Bei Aufnahmen	
	mit fixer Elektrode	mit Schraubenelektrode
Maß der Streuung	größer	kleiner
Abschnitt der Auswertungskurve im Bereich niedriger Magnesiumgehalte	gebeugt	gerade
Gemessene Schwärzungsdifferenz	kleiner	größer
Absoluter Wert der auf der Aluminiumlinie gemessenen Schwärzung	beträchtlich höher	beträchtlich niedriger

10. Einfluß des Funkenkraterabstandes auf die Form der Auswertungskurve

Es wurden Versuche mit Schraubenelektroden mit verschiedenen Drehgeschwindigkeiten durchgeführt. Letztere wurden durch Herabsetzen der Spannung des Motors hergestellt, wobei der »Gewindeabstand« der Schraubenelektrode unverändert blieb.

Aus Abb. 7 geht hervor, daß die gemessene Schwärzungsdifferenz — gleichzeitig mit der absoluten Schwärzung der Magnesiumlinie — beim Herabsetzen der Drehgeschwindigkeit der Elektrode, d. h. bei kleineren Funkenkraterabständen etwas abnimmt. Die Änderung der Drehgeschwindigkeit hat jedoch im untersuchten Bereich — in Übereinstimmung mit HURWITZ [7] und DOTSON [14] — keinen merklichen Einfluß auf die Form der Auswertungskurven und »Abfunkkurven« (vgl. [17]) der Schraubenelektroden.

* Die Konzentration der unter 0,001% Magnesium enthaltenden Aluminiumelektroden wurde durch Extrapolation bestimmt. Wenn auch bei Anwendung einer Schraubenelektrode die Auswertungskurve in diesem Bereich nicht vollkommen linear wäre, so weist sie immerhin eine kleinere Beugung auf als bei Verwendung einer fixen Elektrode.

Die Ergebnisse weisen darauf hin, daß die Genauigkeit der Messung im untersuchten Bereich auch durch die Bewegungsgeschwindigkeit nicht beeinflußt wird. Es führt nicht zu bedeutenden Fehlern, wenn die einzelnen Krater einander während einer langsamen Drehung berühren. In diesem Fall erreichen nämlich die Funken während der ganzen Belichtungszeit immer Punkte von ungefähr gleichem Zustand. Dies bedeutet daher, daß — obwohl bei einer bedeutenden Herabsetzung der Drehgeschwindigkeit die Krater einander teilweise überdecken und so die Bedingungen im Vergleich zu jenen der räumlich vollkommen getrennten Funkenkrater etwas ändern — die Funkenübergänge doch innerhalb der Grenzen der statistischen Schwankungen, einander gleichwertig bleiben. Es ist aber sehr wichtig, während der Aufnahme eine gleichmäßige Drehgeschwindigkeit der Schraubenelektroden zu sichern. Der Abstand der einzelnen »Gewinde« kann in einem willkürlichen Maße nicht verändert

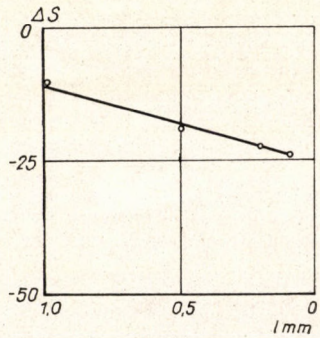


Abb. 7. Einfluß des Funkenkraterabstandes auf die Werte von $\Delta S_{Mg/Al}$

werden, da in diesem Falle — infolge des horizontalen »Kriechens« der Funken während der Aufnahme — die Entladung an Punkten jeweils gleichen Zustandes nicht gesichert werden kann.

Auf eine ausführliche Erklärung der beobachteten Erscheinungen kommen wir in unseren späteren Mitteilungen [18, 19] noch zurück.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden Untersuchungen mit schraubenförmig rotierenden Elektroden durchgeführt. Auf diese Weise ist es möglich, die Einschlagstellen der aufeinander folgenden Funkenübergänge räumlich zu trennen, und so die Rückzündung auf denselben Krater zu vermeiden. Eine Spektralkokille wurde für den Guß von Schraubenelektroden entwickelt, die für die Elektrodenhalter- und Drehvorrichtung geeignet ist. Bei Anwendung von Schraubenelektroden weisen die Schwärzungswerte eine geringere Streuung auf, die Auswertungskurve ist auch im Bereich niedrigen Magnesiumgehaltes geradlinig, und die auf der Aluminiumlinie gemessenen Schwärzungen sind niedriger als bei Aufnahmen mit fixen Elektroden. Beim Herabsetzen der Funkenkraterabstände nehmen die absoluten Linienschwärzungen etwas ab, die Form der Auswertungskurve und das Maß der Streuung werden jedoch durch die Verminderung der Drehgeschwindigkeit bis zu einer gewissen Grenze nicht beeinflußt.

LITERATUR

1. A. Betim: Compt. rend. **198,** 566 (1934).
2. J. J. Martin: Dissertation, München, 1937.
3. G. L. Mason, J. N. Adcock: Spectrochim. Acta **5,** 364 (1953).
4. J. K. Hurwitz: J. Opt. Soc. Amer. **42,** 484 (1952).
5. J. K. Hurwitz: J. Opt. Soc. Amer. **44,** 30 (1954).
6. J. K. Hurwitz: Spectrochim. Acta **7,** 1 (1955).
7. J. K. Hurwitz: Appl. Spectroscopy **10,** 124 (1956).
8. A. Beerwald, W. Seith: Z. Elektrochem. **44,** 814 (1938).
9. W. Seith, J. Herrmann: Spectrochim. Acta **1,** 548 (1941).
10. K. Bunge: Spectrochim. Acta **10,** 133 (1957).
11. T. Török, O. Szakács: Wiss. Sitzung d. L. Eötvös Univ. Budapest, 1956.
12. T. Török, O. Szakács: V. Landeskonf. d. Vereins Ung. Chemiker, Anal. Sekt., Pécs, 1956.
13. C. E. Harvey: Spectrochem. Proc. ARL, Los Angeles, 1950.
14. C. L. Dotson: Appl. Spectroscopy, **9,** 33 (1955).
15. K. Zimmer, T. Török: Über den Abfunkeffekt, I. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **12,** 285 (1959); Acta Chim. Hung. **22,** 183 (1960).
16. T. Török: Magyar Technika **4,** 85 (1951).
17. K. Zimmer, T. Török: Über den Abfunkeffekt, VI. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **13,** 11 (1960); Acta Chim. Hung. **22,** 383 (1960).
18. K. Zimmer, T. Török: Über den Abfunkeffekt, IX. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **13,** 383 (1960); Acta Chim. Hung. (in Vorbereitung).
19. K. Zimmer, T. Török: Über den Abfunkeffekt, X. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. (in Vorbereitung); Acta Chim. Hung. (In Vorbereitung).

ON THE SPARKING OFF EFFECT, V.

K. ZIMMER and T. TÖRÖK

(Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, L. Eötvös University, Budapest, and Department for Material Investigation, Csepel Iron and Metal Works, Budapest)

Received April 14, 1959

Summary

Investigations were carried out with electrodes rotating in a thread-like manner, to avoid back-ignitions into the same spark craters. A particular mould was devised for casting special cylinder electrodes. In the case of these electrodes, a smaller deviation in the blackening values was observed, the calibration curve was linear even at lower magnesium contents, and the blackenings measured on the aluminium line were lower too. On reducing the distance between spark craters, the absolute line blackenings hardly decreased. However, the shape of the evaluation curve and the extent of scattering were, to certain limit, not affected by the decrease of the rotation speed.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА ОБЫСКРИВАНИЯ, V.

К. ЦИММЕР и Т. ТЭРЕК

(Институт неорганической и аналитической химии Университета им. Л. Этвеша, Будапешт, и Отдел испытания материалов металлургической комбината »Чепель«, г. Будапешт)

Поступило 14 апреля 1959 г.

Резюме

Испытания были произведены с применением винтообразно вращающихся электродов. Таким способом создалась возможность для пространственного разделения мест пробивания следующих друг за другом искр и для исключения повторных зажиганий по тождественным кратерам. Для отливки винтообразных электродов, входящих в соответствующие держатели вращающего механизма, была сконструирована специальная излож-

ница. В случае применения винтообразных электродов отклонения отдельных значений почернения уменьшались, градуировочный график магния был выпрямлен и в сторону низких концентраций, и почернения по линии алюминия получились более низкими, чем в случае применения неподвижных электродов. Уменьшив расстояние между отдельными кратерами искры, абсолютные почернения линий в некоторой степени ослаблялись, однако понижение скорости вращения электродов до определенного предела не оказало влияние на ход определяющего графика и на значение рассеивания.

Károly Zimmer ; Budapest XII. Szendi u. 14.
Dr. Tibor Török ; Budapest XI. Zólyomi út 41.

ÜBER DEN ABFUNKEFFEKT, VI.*

K. ZIMMER und T. TÖRÖK

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest, und Materialprüfungsabteilung der Csepel Eisen- und Metallwerke, Budapest)

Eingegangen am 14. April 1959

11. Abfunken von Schraubenelektroden

Bei Anregung der Proben als Schraubenelektroden [1] können die Abfunkkurven auf zweierlei Art ermittelt werden.

1. Die Funken schlagen immer an neuen Stellen der Oberfläche ein. So ist — infolge der begrenzten Länge der Elektrode — nur ein äußerst kurzer Abschnitt der Abfunkkurve darstellbar. Bei den in vorliegenden Versuchen angewandten Elektroden von 80 mm Länge und 20 mm Durchmesser kann die Elektrode 12 Sekunden funken, falls die Drehungszahl derart eingestellt wird, daß zwischen den Mittelpunkten der benachbarten Funkenkrater ein Abstand von 1 mm bestehe. Während einer Belichtungszeit von 3 Sekunden ist es daher möglich, vier Aufnahmen zu bereiten. (In bezug auf die Beschreibung wird auf unsere vorherige Mitteilung hingewiesen [1].) Trotz der kurzen Abfunkzeit war die Auswertung doch durchführbar, da sich bei den einzelnen Aufnahmen praktisch dieselben Werte ergeben, d. h. daß die Kurve $S = f(t)$, bzw. $\Delta S = f(t)$ eine, mit der Abszissenachse parallel verlaufende Gerade darstellen. Wenn also die Funken bei den Entladungen an vorher noch nicht abgearbeiteten Stellen der Oberfläche einschlagen, so kann man keinen Abfunkeffekt an den Linien des Magnesiums und Aluminiums annehmen.

2. Ein dauerndes Abfunken ist auch zu beobachten, falls sich die Schraubenelektrode mit einer gleichmäßigen Geschwindigkeit hin und her bewegt. In diesem Falle ist in einem gewissen Maß ein resultierender Effekt jener Erscheinungen zu erwarten, die im Falle von fixen bzw. rotierenden Elektroden beobachtet wurden, da nach der Umkehr der Drehungsrichtung die nächste Reihe der Funkenentladungen teilweise an solchen Stellen auftrifft, an denen schon vorangehend Funkenkrater gebildet wurden. Bei den vorliegenden Versuchen folgten die drei Sekunden dauernden Aufnahmen in der ersten halben Minute sofort einander, während später eine stätig verlängerte Wartezeit zwischen den einzelnen Aufnahmen eingeschaltet wurde. Während dieser Wartezeit unterbrachen wir das Abfunken und die Drehung der Elektroden nicht.

* Mitteilung V.: Acta Chim. Hung. **22**, 373 (1960).

Auf der linken Seite von Abb. 1 sind die zeitlichen Änderungen der Schwärzungsdifferenzen dargestellt. Die Form der Kurve, die sich beim nacheinander oft wiederholten Abfunken der Manteloberfläche der Schraubenelektrode ergibt, ist jener Kurve ähnlich, die im Falle einer fixen Elektrode erhalten wird, obwohl im Maße der Schwärzungsänderungen gewisse Unterschiede erscheinen. Um einen Vergleich zu ermöglichen, wurden bei den Aufnahmen mit fixer Elektrode gleichfalls Spektralkohlen, als Gegenelektrode angewandt. Die erhaltene Abfunkkurve ist eigentlich stufenförmig, es war jedoch nicht möglich, diesen Umstand auf der mit einer zu dichten Zeitein-

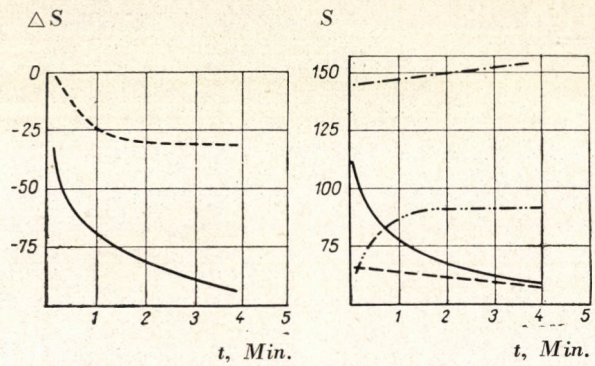


Abb. 1. Abfunkkurven von fixen bzw. Schraubenelektroden
Links: ——— bei fixer Elektrode
— — — — bei Schraubenelektrode
Rechts: Schwärzungen der Aluminiumlinie bei
—·—·— fixer Elektrode
··— —·· Schraubenelektrode
Schwärzungen der Magnesiumlinie bei
——— fixer Elektrode
— — — Schraubenelektrode

teilung versehenen Abbildung darzustellen. Wenn bei den mit einer fixen Elektrode ermittelten Aufnahmen der horizontale Abschnitt der Abfunkkurve — welcher aber auf Abb. 1 nicht dargestellt wurde — erreicht wird, sind die monotonen zeitlichen Schwärzungsänderungen im Falle einer sich hin und her drehenden Elektrode noch im Gange.

Wesentliche Unterschiede sind ersichtlich, wenn die Abfunkkurven — wie aus der rechten Seite von Abb. 1 hervorgeht — auf Grund der absoluten Schwärzungen dargestellt werden. Während bei den Aufnahmen mit einer fixen Elektrode die Anfangsperiode der Abfunkkurve der Magnesiumlinie einen äußerst steilen Teil aufweist, ist bei einer Schraubenelektrode eine Schwärzungsabnahme kaum wahrnehmbar. Dies ist darauf zurückzuführen, daß auf der hin und her schraubenförmig rotierenden zylindrischen Elektrode viel weniger Rückzündungen stattfanden als bei einer fixen Elektrode. Auf diese Weise erfolgten Konzentrationsänderungen auf der Elektrodenoberfläche nur in weit geringerem Maße [2, 3].

Die auf der Aluminiumlinie gemessenen Schwärzungen erhöhen sich bei fixen Elektroden nur sehr langsam, während bei Aufnahmen mit einer Schraubenelektrode in der ersten Minute eine große Schwärzungsaufnahme erfolgt. Die zwischen den, auf Grund der Schwärzungsdifferenzen ermittelten Abfunkkurven bei fixen bzw. bei Schraubenelektroden beobachtete Ähnlichkeit wird dadurch hervorgerufen, daß der Wert des Minuenden in der Relation $\Delta S = S_{Mg} - S_{Al}$ im ersteren Fall, d. h. bei fixer Elektrode abnimmt, während sich im anderen Fall, bei der Schraubenelektrode der Substrahende erhöht.

12. Form der Schwärzungskurven bei Anwendung von fixen bzw. Schraubenelektroden

Um die in bezug auf Auswertbarkeit notwendigen kürzesten Belichtungszeiten zu bestimmen, bereiteten wir Aufnahmen mit verschiedenen Belichtungszeiten mit jeweils frischen

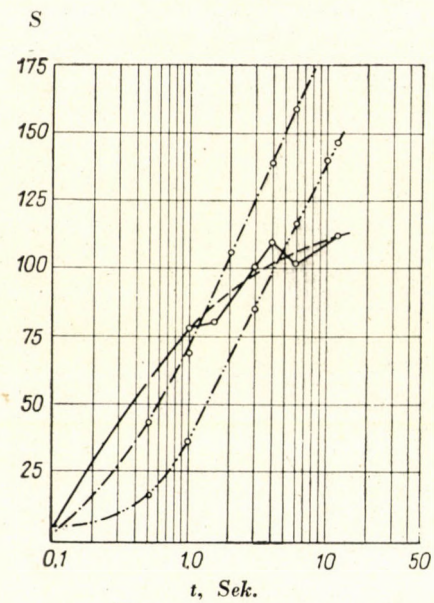


Abb. 2. Schwärzungskurven

——— Schwärzungen der Magnesium- bzw. —·—·— Aluminiumlinie, bei fixen Elektroden —··—··— Schwärzungen der Magnesiumlinie bei Schraubenelektroden

Proben, unter Anwendung von fixen bzw. Schraubenelektroden. Um einen genauen Vergleich zu ermöglichen, führten wir den Versuch im ersten Fall auf solche Weise durch, daß wir die Drehung der zylindrischen Elektrode durch Ausschalten des Motors abbrachen und eine vorher noch nicht abgearbeitete Stelle der Oberfläche abfunken ließen. Die Belichtungszeit wurde zwischen dem bei rotierenden Elektroden möglichen maximalen Wert von 12 Sek. und der noch meßbaren kürzesten Zeit von 0,1 Sek. variiert. Die so erhaltenen Ergebnisse sind aus Abb. 2 ersichtlich, wobei die Ordinate auf die übliche Weise die gemessenen Schwärzungen, während die Abszisse die logarithmischen Werte der Belichtungszeiten darstellt.

Im Falle einer Strahlung von konstanter Intensität ist der auf die horizontale Achse aufgetragene Wert dem logarithmischen Wert der Lichtmenge proportional, d. h. Abb. 2 stellt eigentlich die mit verschiedenen Belichtungszeiten aufgenommenen Schwärzungskurven dar. Jene Schwärzungskurven, die auf Grund der auf den Magnesium- bzw. Aluminiumlinien gemessenen Schwärzungen ermittelt wurden, weisen die übliche Form auf, da die Intensität des ausgestrahlten Lichtes während der Entladung, infolge der Gleichwertigkeit der einzelnen Funkenübergänge [1], tatsächlich konstant ist. Derselbe Fall besteht auch bei fixen Elektroden, wenn man die Schwärzungskurve auf Grund

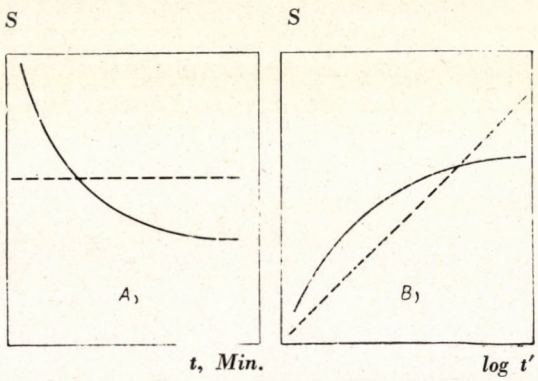


Abb. 3. Zusammenhang zwischen den Abfunk- (A) und Schwärzungskurven (B)
——— fixe Elektrode
— — — Schraubenelektrode

der Schwärzungen der Aluminiumlinie ermittelt, nachdem sich die Konzentration des Grundmetalles nicht in einem merklichen Maße ändert.

Die Intensität der Magnesiumlinien ist während des Funkens keineswegs konstant, weil sich die Magnesiumkonzentration auf der Elektrodenoberfläche und im strahlenden Dampfraum vermindert [2, 3, 4, 5]. Der Verlauf der Schwärzungskurve ist auf Grund von Abb. 3 verständlich. Der Grundtyp der zeitlichen Veränderungen der auf der Magnesiumlinie gemessenen Schwärzungen ist bei fixen bzw. bei Schraubenelektroden auf der linken Seite von Abb. 3 dargestellt. Auf der rechten Seite wurden gleichfalls die Schwärzungswerte auf die Ordinate aufgetragen, die einzelnen Punkte der Abszisse bedeuten aber hier die logarithmischen Werte der gesamten, vom Anfang der Entladungen berechneten Belichtungszeiten. Diese Schwärzungskurven entsprechen demgemäß den Integralen der auf der linken Seite dargestellten Abfunkkurven. Die Abnahme der Intensität der Magnesiumlinie während des Abfunkens führt dazu, daß die Schwärzungskurve durch Erhöhung der Belichtungszeit gegen die Abszissenachse konvergiert.

Aus Abb. 2 geht noch hervor, daß die auf der Magnesiumlinie gemessenen Schwärzungswerte, welche auf Grund von Aufnahmen mit einer fixen Elektrode ermittelt wurden, eine beträchtliche Streuung aufweisen. Beim Abfunken von

fixen Elektroden erfolgt der Funkenübergang — besonders am Anfang der Entladungen — in bezug auf die relativ kurzen Belichtungszeiten und infolge der statistischen Schwankungen der Funkeneinschlagstellen in gewissen Fällen an stärker abgefunkten Punkten als in anderen Fällen, und dies erhöht die Streuung.

Vorteile der Anwendung von Schraubenelektroden

Vom analytischen Gesichtspunkt bieten die sich schraubenförmig drehenden zylindrischen Elektroden folgende Vorteile:

1. Die Auswertungskurve ist in einem breiten Konzentrationsbereich linear [1, 6].
2. Der Abfunkeffekt wird beseitigt [7].
3. Die Analysenergebnisse bedeuten keine lokalen analytischen Daten, sondern die durchschnittliche Zusammensetzung der Probenoberfläche [8, 9, 10].
4. Der Analysenfehler wird bedeutend herabgesetzt [6, 8, 10].
5. Oberflächliche Verunreinigungen und Überzüge sind besonders leicht zu untersuchen [6, 10].
6. Der nachteilige Einfluß der Oxydation ist ohne Anwendung einer Schutzgasatmosphäre zu vermeiden [7].
7. Durch Erneuerung der Elektrodenoberfläche mittels Abdrehens ist es möglich, solche Änderungen in der Zusammensetzung des Probenmaterials an der Oberfläche zu untersuchen, die durch Korrosion, Diffusion usw. hervorgerufen werden.

In einem gewissen Maße ist es nachteilig, daß infolge der größeren Elektroden [1] mehr Material verbraucht wird, daß das Einstellen der Drehzahl gewisse Mehrarbeit erfordert, und daß mittels dieses Verfahrens nur zylindrische Proben analysiert werden können.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei Anwendung von schraubenförmig rotierenden Elektroden schlagen die Funken immer an frischen Punkten der Oberfläche ein, so daß eigentlich kein Abfunkeffekt stattfindet. Beim Hin- und Herdrehen der Schraubenelektroden tritt teils die Kombination der bei fixen und Schraubenelektroden beobachteten Wirkungen auf, obwohl die auf den Magnesium- bzw. Aluminiumlinien beobachteten Schwärzungen eine vollkommen verschiedene zeitliche Änderung aufweisen. Zu jenen Aufnahmen, bei welchen die Schwärzungskurven mit fixen Elektroden durch Variieren der Belichtungszeit ermittelt werden, sind die Magnesiumlinien unbrauchbar, da die Magnesiumkonzentration der Elektrodenoberfläche während des Abfunkens stark abnimmt.

LITERATUR

1. K. ZIMMER, T. TÖRÖK: Über den Abfunkeffekt, V. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **12,** 423 (1959); Acta Chim. Hung. **22,** 373 (1960).
2. K. ZIMMER, T. TÖRÖK: Über den Abfunkeffekt, IX. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **13,** 383 (1960); Acta Chim. Hung. (in Vorbereitung).
3. K. ZIMMER, T. TÖRÖK: Über den Abfunkeffekt, X. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. (in Vorbereitung Acta Chim. Hung. (in Vorbereitung).
4. K. ZIMMER, T. TÖRÖK: Über den Abfunkeffekt, III. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **12,** 405 (1959); Acta Chim. Hung. **22,** 255 (1960).
5. K. ZIMMER, T. TÖRÖK: Über den Abfunkeffekt, VIII. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **13,** 371 (1960); Acta Chim. Hung. (in Vorbereitung).
6. A. BEERWALD, W. SEITH: Z. Elektrochem. **44,** 814 (1938).
7. J. K. HURWITZ: Appl. Spectroscopy **10,** 124 (1956).
8. C. L. DOTSON: Appl. Spectroscopy **9,** 33 (1955).
9. J. DICKENS, R. PETIT: Congr. Groupe. Avance. Méthod. Anal. Spectr. Mét. **11,** 25 (1945).
10. W. SEITH, J. HERRMANN: Spectrochim. Acta **1,** 548 (1941).

ON THE SPARKING OFF EFFECT, VI.

K. ZIMMER and T. TÖRÖK

(Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, L. Eötvös University, Budapest, and Department for Material Investigation, Csepel Iron and Metal Works, Budapest)

Received April 14, 1959

Summary

Using electrodes rotating in a thread-like manner, spark transitions reach always fresh spots on the surface, thus, actually no sparking off effect takes place. When the screw electrodes are rotated in opposite directions consecutively, partially a combination of the effects observed in the case of stable and rotating electrodes appears. However, blackenings observed on the magnesium and aluminium lines, respectively, when plotted against time, are quite different. When the blackening curves are established with stable electrodes under variation of exposure times, the lines of magnesium cannot be used, due to the decrease of concentration of magnesium on the electrode surface during sparking off.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА ОБЫСКРИВАНИЯ, VI.

К. ЦИММЕР И Т. ТЭРЕК

(Институт неорганической и аналитической химии Университета им. Л. Этвеша, Будапешт, и Омдел испытания материалов металлургической комбината »Чепель«, г. Будапешм)

Поступило 14. апреля 1959 г.

Резюме

В слуьае применения винрообразно вращаюихся электродов пробивания искр происходят всегда на свежих местах, вследствие чего эффекта обыскривания собственно нет. Прив ращении сюода- и обратно винтовых электродов отчасти возникает комбинация эффектов, наблюдащихся в случае пруменения неподвихжных и вращающихся электродов, но изменение во воемени наблюдавшихся по линии магния и алюминия кривых почернения совершенно иное. Для составления кривых почернения времени освещения при съемках с неподвижными электродами нельзя применять линии магния, так как коцентрация магния на электродной поверхносри в процессе обыскривания уменьшается.

Károly ZIMMER; Budapest XII. Szendi u. 14.

Dr. Tibor TÖRÖK; Budupest XI. Zólyomi út 41.

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DEN DURCH SÄUREN KATALYSIERTEN RINGSCHLUSSMECHANISMUS DES ψ-JONONS, II*

WIRKUNG DES KATALYSATORS

D. SZABÓ

(Chemisches Institut der Medizinischen Universität, Pécs)

Eingegangen am 6. Juni 1959

In unserer ersten Mitteilung befaßten wir uns mit dem Mechanismus des Ringschlusses. Es wurde jedoch das Problem nicht gelöst, warum die Zusammensetzung des Cyclisates auf Einwirkung unterschiedlicher cyclisierender Katalysatoren variiert.

HIBBERT und CANNON [1] fanden, daß der durch Phosphorsäure verursachte Ringschluß ausschließlich α-Jonon liefert. Dasselbe wurde von HEILBRON und Mitarbeitern [2] bestätigt, während NAVES [3] in dieser Beziehung zu anderen Ergebnissen gelangte.

HEILBRON, JONES und SPINKS [4] waren der Meinung, daß man bei dem schwefelsauren Ringschluß des ψ-Jonon-semicarbazons nur β-Jonon erhält. Auch diese Feststellung wurde durch NAVES [3] widerlegt.

ROYALS nahm an [5], daß durch Einwirkung von starken Säuren eine β-Struktur, während bei Verwendung schwacher Säuren ein α-Isomer entsteht.

Es gelang NAVES [6], durch eine Reihe eingehender Untersuchungen die relative Zusammensetzung der auf Einwirkung von cyclisierenden Katalysatoren unterschiedlicher materieller Beschaffenheit und relativer Menge entstehenden Cyclisate festzustellen. Seine Untersuchungen weisen im wesentlichen darauf hin, daß auf Einwirkung von sehr schwach sauren oder sogar alkalischen Katalysatoren eine Ringschlußrichtung von hauptsächlich para-Menthantyp überwiegen wird. Beim Verstärken des sauren Charakters des Ringschlußmittels tritt der zu Jononen führende Ringschluß immer mehr in den Vordergrund. Die Anwendung von Phosphorsäure und Schwefelsäure lieferte immer α- und β-Jonon in äußerst verschiedenen Mengenverhältnissen. NAVES konnte aedoch keinen klaren Zusammenhang zwischen der quantitativen Zusammensetzung des Cyclisates und dem materiellen Charakter und der Menge des Ringschlußmittels feststellen.

Zweck vorliegender Untersuchungen war die Klarlegung der Umstände auf dem genannten Gebiet, und womöglich durch Versuche zu erklären, warum sich die relative Menge des β-Komponenten mit der Zunahme der Stärke jener Säure erhöht, die den Ringschluß verursacht. Demgemäß wurde die

* Mitteilung I: Acta Chim. Hung. **22,** 215 (1960).

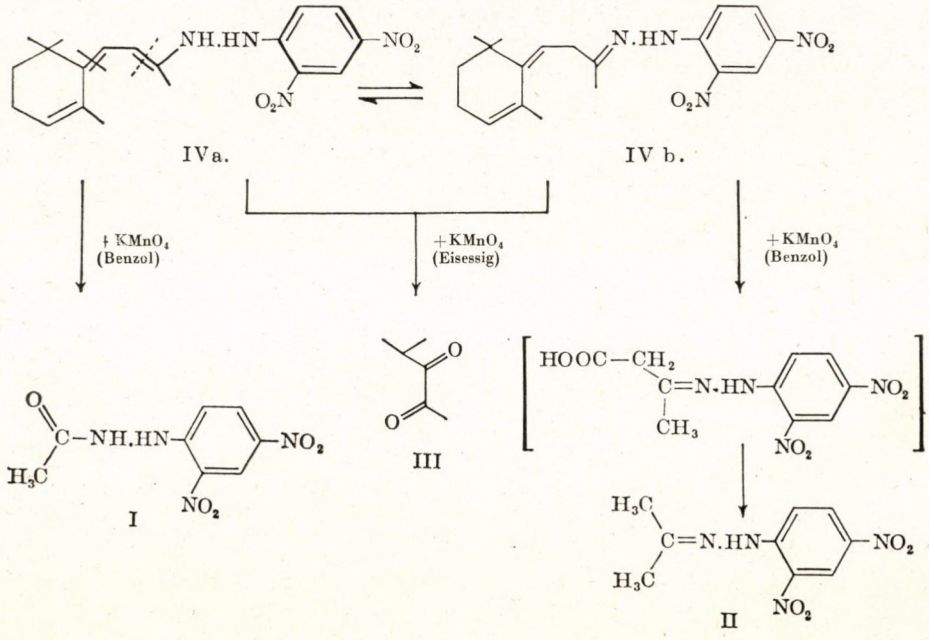
cyclisierende Wirkung der Phosphorsäure, als jenes Mittel, das die höchsten α-Jononmengen liefert, wie auch der Schwefelsäure, als jenes Mittel, welches verhältnismäßig zu den höchsten Ausbeuten an β-Jonon führt, eingehender untersucht.

Der Grundgedanke dieser Versuche war die Voraussetzung, daß bei dem Ringschluß mit Phosphorsäure bzw. Schwefelsäure möglicherweise ein bisher unbekanntes Zwischenprodukt existieren könnte, durch dessen Isolierung und Untersuchung sich das Problem klären ließe.

Es gelang in der Tat in beiden Fällen während dem sauren Ringschluß mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin ein solches Dinitrophenylhydrazon zu isolieren, welches weder mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon des α-Jonons noch mit jenem des β-Jonons identisch war.

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des im Falle der schwächeren Säure (der Phosphorsäure) erhaltenen Zwischenproduktes lieferte, bei seinem in Anwesenheit von Benzol durchgeführten Abbau, teils N-Acetyl-2,4-dinitrophenylhydrazin (**I**), teils aber Aceton-2,4-dinitrophenylhydrazon (**II**). Letzteres entstand annehmbar bei der Zerlegung des Acetessigsäure-2,4-dinitrophenylhydrazons, welches während des oxydativen Abbaues vorübergehend gebildet wurde.

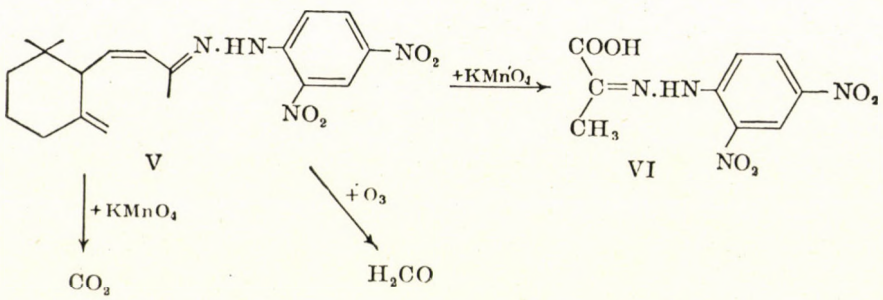
Beim Oxydieren mit Kaliumpermanganat in Eisessig entstand 2-Methylpentandion(3,4) (**III**). Während seiner Ozonolyse bildete sich neben geringen Mengen Formaldehyds hauptsächlich Acetaldehyd. Letzteres weist auf die Anwesenheit einer $CH_3-CH=$ Gruppe hin. Auf Grund der erwähnten Pro-



dukte stellt das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des phosphorsauren Zwischenproduktes strukturell das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des bisher unbekannten Retrojonons (**IV**) dar.

Die Benzollösung des 2,4-Dinitrophenylhydrazons von jenem Zwischenprodukt, das im Falle der stärkeren Säure (Schwefelsäure) erhalten wurde, wies auf Einwirkung von Kaliumpermanganat in einem stark sauren Medium schon in der Kälte eine reichliche Kohlendioxidentwicklung auf. Nach dem Verlauf der Oxydation konnte man auch Brenztraubensäure-2,4-dinitrophenylhydrazon (**VI**) isolieren.

Nach Ozonolyse ergab sich — gemäß den durch RUZIČKA [6] veröffentlichten quantitativen Verhältnissen — Formaldehyd, welcher als sein Dimedon-Addukt bestimmt wurde.

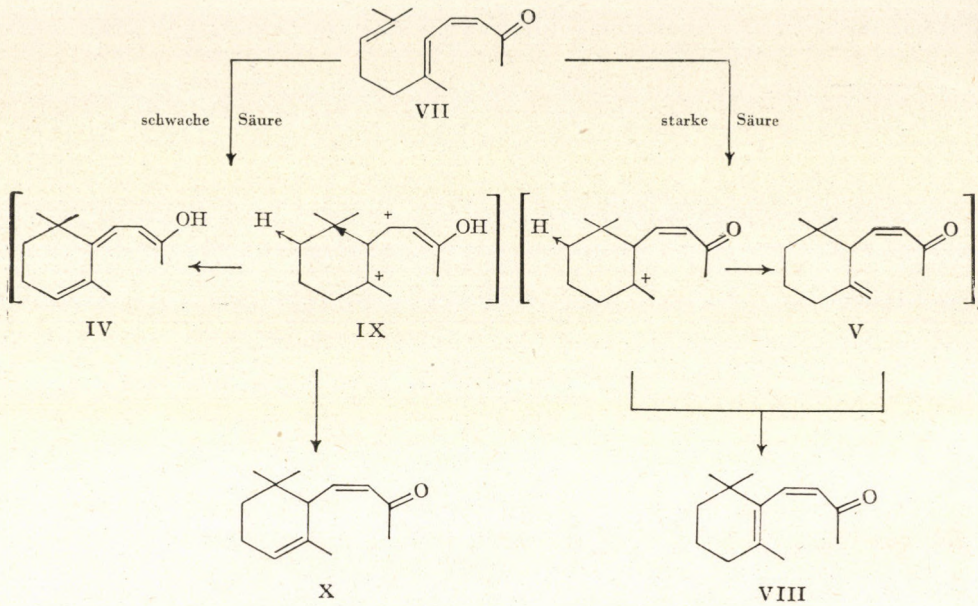


Auf Grund des oben Angeführten stellt das schwefelsaure Zwischenprodukt strukturell das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des γ-Jonons (**V**) dar.

Zusammenfassend kann man die durch eine starke bzw. schwache Säure verursachte Umwandlung des ψ-Jonons (**VII**) durch folgendes Schema veranschaulichen. Auf Einwirkung einer starken Säure entsteht durch das angenommene γ-Jonon, bzw. durch seine Isomerisation hauptsächlich β-Jonon (**VIII**), während mit einer schwächeren Säure — wahrscheinlich durch eine Zwischenstruktur vom Übergangstyp (**IX**) — überwiegend α-Jonon (**XI**) gebildet wird.

Es sei jedoch betont, daß obiges Schema nur die Hauptrichtungen der Reaktionen zeigt, und daß man außerdem mit der Umwandlung der einzelnen Produkte ineinander rechnen muß, wofür sich auch in der Literatur Beispiele finden [8]. Dieser Umstand erklärt, warum neben den Hauptprodukten auch die andere Komponente in geringem bzw. beträchtlichem Maße gebildet wird.

Die Ringschlüsse vom para-Menthantyp verfügen offenbar über einen komplizierteren Mechanismus als der vorgeführte. Deshalb verzichten wir hier auf eine Behandlung dieses Problems.



Beschreibung der Versuche

Retrojonon-2,3-dinitrophenylhydrazon (IV), seine Isolierung und Untersuchung

1 g ψ-Jonon wurde unter ständigem Rühren und Kühlen mit der Lösung von 1 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 12 g Phosphorsäure vom sp. Gew. 1,70 versetzt. Das stark verfärbte Gemisch wurde drei Stunden stehen gelassen, sodann tropfenweise zu eine Lösung von 9 g metallischem Natrium in 150 ml abs. Methanol gefügt. Das als gelbes Öl ausgeschiedene Dinitrophenylhydrazon wurde in Benzollösung überführt, mit Wasser gewaschen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und auf einer Säule von 1:1 Aluminiumoxid-Talkum chromatographiert. Zwei Streifen erschienen im Chromatogramm. Der obere schmale rote Streifen bestand aus unverändertem 2,4-Dinitrophenylhydrazin.

Der untere breite gelbe Streifen wurde aus der Säule mit Benzol entfernt, die Lösung filtriert und unter vermindertem Druck zur Trockne eingeengt. Der orangerote kristalline Rückstand wurde aus Methanol wiederholt umkristallisiert. Ausbeute 0,4 g, Schmp. 96—97°.

$C_{19}H_{24}O_4N_4$ (372,4). Ber. C 61,26; H 6,50; N 15,05. Gef. C 61,35; H 6,41; N 15,16%.

UV Absorptionsspektrum: λ_{max}: 376 mμ; ε_{max}: 28 300 (in Äthanol).

Das Dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 96—97° wurde 15 Minuten über seinem Schmelzpunkt gehalten (bei 130°). Nach Abkühlen und Umkristallisieren aus Methanol erhöhte sich der Schmelzpunkt der Substanz auf 147°. Misch-Schmp.: mit α-Jonon-2,4-dinitrophenylhydrazon vermischt, keine Schmp.-Erniedrigung.

Ozonolyse

Die Lösung von 0,317 g Dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 96—97° in 12 g Kohlenstofftetrachlorid wurde drei Stunden in einem langsamen Sauerstoffstrom auf solche Weise ozonisiert, daß das Gas, welches die Dinitrophenylhydrazonlösung verließ, noch in einem mit Eis gekühlten Kolben mit 10 ml Wasser gewaschen wurde. Des weiteren folgte man der Methode von RUZIČKA [7], und schied den Formaldehyd mit einer äthanolisch-wässerigen Dimedonlösung aus. Nach Stehenlassen über einige Stunden schied eine farblose kristalline Substanz (3 mg) aus, die aus Äthanol umkristallisiert bei 182—185° schmolz, sie ist demgemäß Formaldomedon.

Wurde die Mutterlauge noch weitere drei Tage stehen gelassen, so schied eine andere farblose kristalline Substanz aus. Nach Umkristallisieren aus wässerigem Äthanol und Trock-

nen wog sie 73 mg, Schmp. 139°. Mit Äthylidendimedon vermischt, zeigte das Gemisch keine Schmp.-Erniedrigung.

Nach den Untersuchungen von RUZIČKA gehen zwei Drittel des Formaldehyds und mit Rücksicht auf seine Flüchtigkeit annehmbar auch des Acetaldehyds verloren. Dementsprechend beträgt das erhaltene Kondensat beinahe genau ein Drittel der theoretisch berechneten Menge.

Oxydativer Abbau

A) Mit Kaliumpermanganat in Eisessig

Eine Lösung von 1,33 g intermediärem 2,4-Dinitrophenylhydrazon in 30 ml warmem Eisessig wurde mit einer Lösung von 2,26 g Kaliumpermanganat in 50 ml Wasser versetzt. Die Behandlung erfolgte durch Zugabe kleinerer Anteile und durch ein kurzes Kochen nach jeder Zugabe. Ein Teil des Wassers wurde abdestilliert, das Mangandioxid aus dem Rückstand durch Filtrieren entfernt, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach Einengen der getrockneten Ätherlösung schied man das Dinitrophenylhydrazon mit 0,1 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin ab. Beim Chromatographieren des erhaltenen Rohproduktes auf einer Säule von 1:1 Aluminiumoxid-Talkum wurde folgendes Chromatogramm erhalten:

1. 50 mm roter Streifen
2. 10 mm orangeroter Streifen
3. 10 mm gelber Streifen
4. 50 mm lichtgelber Streifen
5. 20 mm gelber Streifen

Streifen 1 bestand aus unverändertem 2,4-Dinitrophenylhydrazin.

Streifen 2 lieferte bei der üblichen Verarbeitung ein öliges Endprodukt, welches nicht weiter untersucht wurde. Dasselbe gilt auch für die Substanz des Streifens 3.

Streifen 4 zeigte nach der üblichen Verarbeitung und Umkristallisieren aus Methanol ein bei 95° beginnendes, sehr verzögertes Schmelzen auf. Die Substanz ist daher nicht homogen.

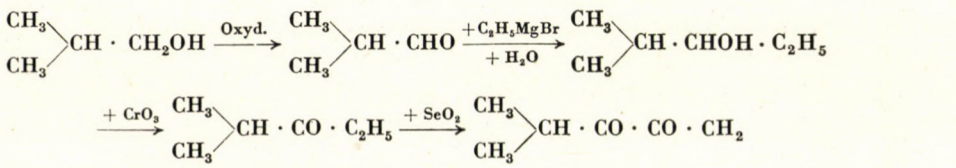
Bei der Verarbeitung von Streifen 5 ergab der Rückstand eine kristalline Substanz, nach Umkristallisieren aus Methanol, Schmp. 119,5—120,0°. Auf Grund des Schmelzpunktes und der Analysenergebnisse scheint diese Substanz das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des 2-Methyl-pentandions **(III)** zu sein.

$C_{12}H_{14}O_5N_4$ (294,3). Ber. C 48,98; H 4,80; N 19,04. Gef. C 48,93; 49,21; H 4,71; 4,90; N 19,16; 19,17%.

Synthese des 2-Methyl-pentandions(3,4) (Acetylisobutyryl)

Das Äthyl-isopropylcarbinol (Sdp. 113—115°) wurde mit Äthylmagnesiumbromid aus Isobutyraldehyd hergestellt, welch letzteres man aus primärem Isobutylalkohol (2-Methyl-propanol(1)] durch Oxydation mit Kaliumbichromat erhielt und durch sein Natriumbisulfitderivat reinigte. Die Oxydation des Äthyl-isopropylcarbinols mit Chromtrioxid lieferte Äthyl-isopropylketon (Sdp. 113—115°; Schmp. des Semicarbazons 80°). Die weitere in einem Schwefelkohlenstoffmedium mit Selendioxid vorgenommene Oxydation dieses Ketons ergab 2-Methyl-pentandion(3,4).

Obige Arbeitsweise wird durch folgendes Schema dargestellt:



Das 2-Methyl-pentandion(3,4) ist ein gelbes Öl, welches unter gewöhnlichem Druck bei 116° siedet. Schmp. seines 2,4-Dinitrophenylhydrazons 120°. Mit dem vorangehend beschriebenen 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 119,5—120,0° vermischt, zeigte sich keine Schmelzpunkterniedrigung.

$C_{12}H_{14}O_5N_4$ (294,3). Ber. C 48,98; H 4,80; N 19,04. Gef. C 49,19; H 5,04; N 19,10%.

B) Mit Kaliumpermanganat in Benzollösung

3 g ψ-Jonon wurden mit 20 g Phosphorsäure cyclisiert, mit einer phosphorsauren Lösung von 3 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin versetzt und zwei Stunden stehen gelassen. Sodann wurde das Gemisch mit 400 ml Benzol und mit einer Lösung von 40 g Kaliumpermanganat in 400 ml Wasser drei Tage geschüttelt, wobei die Kaliumpermanganatlösung in kleinen Anteilen hinzugefügt wurde. Nach Beendigung der Oxydation folgte ein Ansäuern mit Phosphorsäure. Das ausgeschiedene Mangandioxid wurde (nach Filtrieren) mit wässeriger Wasserstoffperoxidlösung gelöst, die färbige Benzolphase abgetrennt, mit Wasser säurefrei gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und auf einer Säule von 1:1 Aluminiumoxid und Talkum chromatographiert. Das Chromatogramm bestand aus folgenden Streifen:

5 mm gelber Streifen
1. 20 mm schwarzer Streifen
2. 50 mm dunkelgelber Streifen
3. 30 mm lichtgelber Streifen

Die schwarzen Streifen unter 1. weisen auf unverändertes Dinitrophenylhydrazin hin.

Nach der üblichen Verarbeitung des Streifens 2 blieb eine kristalline Substanz zurück. Nach Umkristallisieren aus Methanol Schmp. 180°.

Die aus Streifen 3 durch ähnliche Behandlung erhaltene kristalline Substanz wies einen Schmp. von 186° auf. Auf Grund des Schmelzpunktes und der Analysenergebnisse scheint diese Substanz N-Acetyl-2,4-dinitrophenylhydrazin **(I)** zu sein.

$C_8H_8O_5N_4$ (240,2). Ber. C 40,00; H 3,36; N 23,33. Gef. C 40,51; H 3,52; N 23,01%.

(Das aus 2,4-dinitrophenylhydrazin mit Eisessig und Essigsäureanhydrid bereitete N-Acetyl-2,4-dinitrophenylhydrazin wies einen Schmp. von 193° auf.)

Schmp. eines Gemisches aus obigem Dinitrophenylhydrazin (Schmp. 186°) und synthetischem N-Acetyl-2,4-dinitrophenylhydrazin: 191°.

Aus der Mutterlauge des N-Acetyl-2,4-dinitrophenylhydrazins schied nach längerem Stehen das Aceton-2,4-dinitrophenylhydrazon in Form gelber, glänzender Kristalle aus, Schmp. nach wiederholtem Umkristallisieren: 124° **(II)**.

Mit dem aus Aceton dargestelltem 2,4-Dinitrophenylhydrazon vermischt, erwies sich keine Schmelzpunkterniedrigung.

$C_9H_{10}O_4N_4$ (238,2). Ber. C 45,38; H 4,23; N 23,52. Gef. C 45,71; H 4,41; N 23,02%.

Isolierung und Untersuchung des γ-Jonon-2,4-dinitrophenylhydrazons (V)

1 g ψ-Jonon wurde unter Eiskühlung mit 50 ml 80%iger Schwefelsäure cyclisiert. Nach einer Wartezeit von zwei Stunden wurde das Reaktionsgemisch mit einer Lösung von 1 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in konzentrierter Schwefelsäure versetzt, eine Stunde stehen gelassen, in Benzol überführt, und die Benzolphase mit Wasser säurefrei gewaschen. Nach Trocknen wurde die Lösung auf eine Säule von 1:1 Aluminiumoxid-Talkum gegossen, wobei folgendes Chromatogramm erhalten wurde:

5 mm gelber Streifen
2 mm violetter Streifen
5 mm gelber Streifen
1. 60 mm gelber Streifen
2. ein diffuses blaues Adsorbat, welches teils aus der Säule eluiert wurde.

Von den obigen Streifen wurden nur Streifen 1 und 2 weiter untersucht. Streifen 2 erwies sich als eine Substanz öliger Konsistenz, so daß wir auf ihre ausführliche Prüfung verzichteten.

Streifen 1 lieferte bei der üblichen Verarbeitung 0,53 g eines kristallinen Rückstandes, der aus Methanol umkristallisiert einen Schmp. von 102—103° aufwies.

Die Angaben des ultravioletten Absorptionsspektrums stimmten mit jenen des Retrojonon-2,4-dinotrophenylhydrazons überein.

$C_{19}H_{24}O_4N_4$ (372,1). Ber. C 61,26; H 6,50; N 15,05. Gef. C 61,07; H 6,39; N 15,21%.

Ozonolyse

Die Lösung von 0,10 g Dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 102—103° in 20 ml Kohlenstofftetrachlorid wurde nach RUZIČKA [7] 4 Stunden ozonosiert, sodann nach Zugabe von 0,1 g Dimedon in 25 ml Wasser zwei Tage stehen gelassen, wobei 4 mg einer farblosen Substanz ausschieden, Schmp. 187°.

Oxydativer Abbau

Ein eisgekühltes Gemisch von 5 g ψ-Jonon und 60 ml 80%iger Schwefelsäure wurde nach einer Wartezeit von 1 Stunde mit einer Lösung von 5 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 80%iger Schwefelsäure versetzt. Nach Stehenlassen unter Eiskühlung für weitere zwei Stunden gab man 400 ml reines Benzol, 400 ml Wasser und in kleineren Anteilen 50 g Kaliumpermanganat hinzu, worauf eine starke Gasentwicklung stattfand. Dieses Gas erwies sich als Kohlendioxyd.

Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde das Gemisch zwei Tage lang unter weiterer Zugabe von Kaliumpermanganat geschüttelt. Die gebildete kleine Menge Mangandioxid wurde in einer wässerigen Lösung von Wasserstoffperoxid gelöst, die gefärbte Benzolphase mit Wasser gründlich gewaschen, sodann getrocknet und die Benzollösung auf eine Säule von 1:1 Aluminiumoxid-Talkum gegossen. Dabei ergab sich folgendes Chromatogramm:

50 mm gelblichroter Streifen
2 mm schwarzer Streifen
1. 70 mm bläulich grauer Streifen
2. 100 mm gelber Streifen
3. 30 mm gelber Streifen

Von den numerierten Streifen lieferte nur Streifen 2 eine kristalline Substanz, die nach wiederholtem Chromatographieren und Verarbeitung nach üblicher Weise sowie Umkristallisieren aus Äthanol einen Schmp. von 214—215° aufwies. Mit dem aus Brenztraubensäure hergestellten 2,4-Dinitrophenylhydrazon vermischt, ergab sich keine Schmelzpunkterniedrigung. Die Substanz ist daher Brenztraubensäure-2,4-dinitrophenylhydrazon (VI).

$C_9H_8O_6N_4$ (268,2). Ber. C 40,30; H 3,01; N 20,89. Gef. C 40,21; H 3,21; N 20,69%

ZUSAMMENFASSUNG

Die Einwirkung von Phosphorsäure und Schwefelsäure auf ψ-Jonon wurde vom Verfasser derart untersucht, daß er die 2,4-Dinitrophenylhydrazone der Zwischenprodukte, die sich bei der Cyclisation bildeten, isolierte und ihre Struktur klärte. Es wurde dabei festgestellt, nach welchem Mechanismus sich das α-, bzw. das β-Jonon aus ψ-Jonon ergibt. Den Untersuchungen gemäß bildet sich nämlich das α-Jonon über das Retrojonon bzw. über eine Verbindung ähnlicher Struktur, während das γ-Jonon weit eher als Ergebnis der Isomerisierung des vorübergehend entstandenen γ-Jonons zu betrachten ist.

LITERATUR

1. H. Hibbert, L. T. Cannon: J. Amer. chem. Soc. **46,** 119 (1924);
Haarmann, Reimer: DRP. 129027; Fortschritte Teerfarbenfabr. (Friedl.) **6,** 1246 (1900—1902).
2. I. M. Heilbron, W. E. Jones, A. Spinks: J. Chem. Soc. **1939,** 1554.
3. Y. R. Naves, P. Bachmann: Helv. Chim. Acta **26,** 2151 (1943).
4. Earl Royals: Ind. Eng. Chem. **38,** 546 (1946).
5. Y. R. Naves, P. Ardizio: Bull. Soc. chim. **1954,** M. 661;
Y. R. Naves, R. Wahl, P. Ardizio, Cl. Favre: Bull. Soc. chim. **1953,** M. 873.
6. C. F. Seidel, H. Schinz, L. Ruzčika: Helv. Chim. Acta **32,** 1739 (1949).
7. H. Köster: Ber. dtsch. chem. Ges. **77,** 553 (1944).

RESEARCHES INTO THE MECHANISM OF THE CYCLISATION OF ψ-IONONE CATALYZED BY ACIDS, II.

Effect of Catalyst

D. SZABÓ

(Institute of Chemistry, Medical University, Pécs)

Received June 6, 1959

Summary

The effect of phosphoric and sulphuric acid on ψ-ionone was investigated in such a way that the 2,4-dinitrophenyl hydrazones of the intermediates formed during cyclisation were isolated and their structure was cleared up. The mechanisms of the formation of α-ionone and β-ionone, respectively, from ψ-ionone were established. According to the investigations, α-ionone forms through retro-ionone or a compound of similar structure, whilst β-ionone develops the more by the isomerization of of the intermediarily formed γ-ionone.

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА КАТАЛИЗИРОВАННОГО КИСЛОТОЙ ЗАМЫКАНИЯ КОЛЬЦА ПСЕВДОИОНОНА, II.

Влияние катализатора

Д. САБО

(Химический институт Медицинского Университета, г. Печ)

Поступило 6 июня 1959 г.

Резюме

Автор изучал действие фосфорной и серной кислот на псевдоионон таким образом, что изолировал и вскрыл строение образующихся в процессе замыкания кольца 2,4-динитрофенил-гидразонов промежуточных соединений. Затем установил механизм образования α- и β-ионона из ψ-ионона. Согласно исследованиям автора в процессе образования α-ионона в качестве промежуточного продукта образуется ретро-ионон или соединение похожего строения, а β-ионон образуется скорее путем изомеризации получающегося в качестве промежуточного продукта γ-ионона.

Dezső Szabó; Pécs, Rákóczi út 80.

ULTRAVIOLET LIGHT ABSORPTION OF MONO-SUBSTITUTED BENZENE DERIVATIVES CONTAINING THE ELEMENTS OF THE OXYGEN GROUP

Á. I. KISS and B. R. MUTH

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

Received June 19, 1959*

The influence of substituents on the ultraviolet light absorption of benzene derivatives may be discussed very successfully on the basis of mesomeric, inductive, and hyperconjugative effects. The substituents containing elements of the sixth group of the periodic system affect the light absorption of the benzene molecule, due to their inductive and mesomeric action.

In this paper INGOLD's interpretation and symbols [1—4] will be used for the inductive and mesomeric effects. The relative magnitude of the inductive effect is determined by the electron-attracting power (electronegativity) of the substituent which can be immediately deduced from the periodic table. The electronegativity decreases with increasing atomic number in a certain group of the periodic system, thus —I effects of the substituents containing the elements of the sixth group will decrease in the order OH>SH>SeH.

The elements of the oxygen group have + M effects, due to the release of their unshared p-electrons. For this an interaction exists between the π-electrons of the benzene ring and the unshared p-electrons of the substituent (π-p-conjugation). The +M effect increases with increasing mobility of the unshared p-electrons. INGOLD presumed [2, 4] that the electron-releasing power of these elements could be predicted by FAJANS's polarisability rules. This assumption would give the sequence OH<SH<SeH for the +M effects of the elements of the sixth group.

On the other hand, it is obvious from a few different investigations [5—8] that the sequence in the change of the +M effect is the reverse of that predicted by FAJANS's rules. The absorption spectra, however, verify the first assumption of the sequence : the bathochromic shift of the absorption bands increases in the order O<S<Se.

At the same time, both the effects must be taken into account when examining the influence of substituents on the absorption spectra of mono-substituted benzene derivatives. In general, it may be stated that the effects of substituents produce a slight polarisation, already in the ground state of the molecule, resulting in a decrease of excitation energy.

* Presented March 25, 1960 by G. SCHAY.

Light absorption of benzene

Benzene exhibits three main groups of bands in the ultraviolet region. The low-intensity band at 255 mμ is ascribed to a forbidden transition ($A_{1g} \rightarrow B_{2u}$) to a homopolar excited state with B_{2u} trigonal symmetry [9]. This band is termed B-band (benzenoid absorption) by BRAUDE [10]. The band near 180 mμ corresponds to the transition ($A_{1g} \rightarrow E_{1u}$) to a fully dipolar excited state E_{1u}. The 200 mμ band may be ascribed to a transition ($A_{1g} \rightarrow E_{2g}$), the upper state of which has the symmetry E_{2g} [11]. The 180 and 200 mμ bands are termed E-bands (ethylenic absorption) [10].

Light absorption of phenol

The hydroxyl group exhibits $-I$ and $+M$ effects, where $+M > -I$. The $+M$ effect of the OH group is smaller than *e.g.* that of the NH_2 group. Thus the interaction between the 2p electrons of the oxygen atom and the π-electrons of the benzene ring is not very strong.

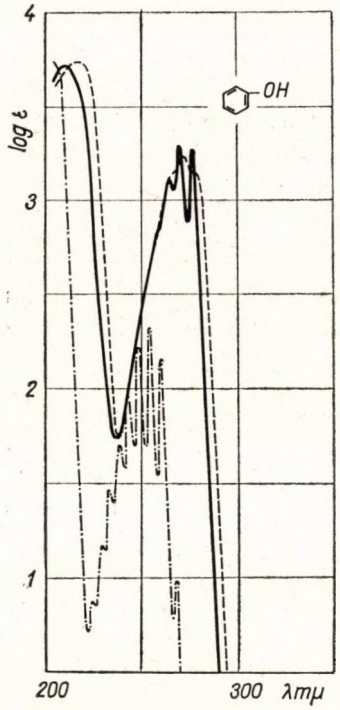


Fig. 1. Phenol
——— in light petroleum
- - - - - - in ethanol
-.-.-.-.- benzene in light petroleum

The spectrum of phenol (Fig. 1) shows a definite bathochromic displacement and increase in intensity. The B-band at 270 mμ is essentially produced by the same excitation process as in benzene. The E-band near 210 mμ corresponds to the $A_{1g} \rightarrow E_{2g}$ transition of benzene modified by the partial conjugation with the 2p electrons of the oxygen atom.

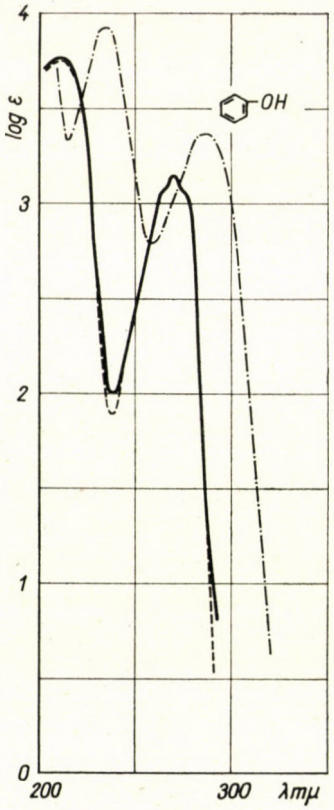


Fig. 2. Phenol
——— in water
- - - - - - in 10^{-3} *N* HCl
-.-.-.-.- in 10^{-2} *N* NaOH

In contrast to alcohols, phenol is a weak acid. Owing to the +M effect, the oxygen atom becomes slightly positive, and so attracts the electron pair of the O—H bond, thereby facilitating the release of a proton.

The results of spectroscopic investigations concerning the effect of ionisation are in good agreement with literature [12]. As expected, the slight dissociation existing in neutral solution does not cause a considerable shift which is affirmed by the close resemblance of the curves of phenol in distilled water and in a 10^{-3} *N* HCl solution (Fig. 2). The curve of the phenolate ion

(in 10^{-2} *N* NaOH solution) shows a significant bathochromic shift in comparison to that of undissociated phenol (Fig. 2), but has a great resemblance to the curve of aniline (Table I).

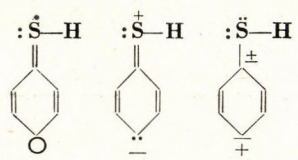
Table I

	λ_{max}	log ε	λ_{min}	log ε	λ_{max}	log ε	λ_{min}	log ε
Phenol (in 10^{-3} *N* HCl)	270	3,15	238	1,89	211	3,75	—	—
Aniline (in 10^{-3} *N* NaOH)	281	3,14	258	2,74	230	3,89	211	3,55
Phenolate (in 10^{-2} *N* NaOH)	287,5	3,36	260	2,79	235	3,92	216	3,31

The reason for this is the additional unshared electron pair on the oxygen atom, resulting in an increase of mesomerism. In addition to the enhanced +M effect, the +I effect is also acting due to the negative charge developed on the oxygen atom.

Thiophenol

The SH group, just as the OH group, possesses weak —I and strong +M effects. The latter is produced by the interaction between the unshared 3p electrons of the sulphur atom and the π-electron system of the aromatic nucleus. The curve of thiophenol consists of three bands (Fig. 3), and markedly differs from that of phenol. The B-band between 270 and 290 mμ shows a significant bathochromic shift but with lowered intensity. This band is ascribed to a transition whose excited state is mainly homopolar in character [13]. The curve of thiophenol exhibits a new band at 236 mμ being in position almost identical with the K-band of aniline at 234 mμ. This band may be ascribed to the new conjugated system consisting of the π-electrons of the benzene ring and the unshared p-electrons of the sulphur atom. The band near 200 mμ corresponds to the ethylenic absorption (E-band). The mesomeric structures **I**, **II**, and **III** are the approximate representations for the excited states of the B, K, and E-bands, respectively.



I **II** **III**

This interpretation corresponds to that given by KOCH [14].

Investigations concerning the effect of ionisation could not be carried out as thiophenol is entirely insoluble in water.

The solubility of non-electrolytes is determined by the van der Waals forces. The dipole interactions operating in these molecules are responsible

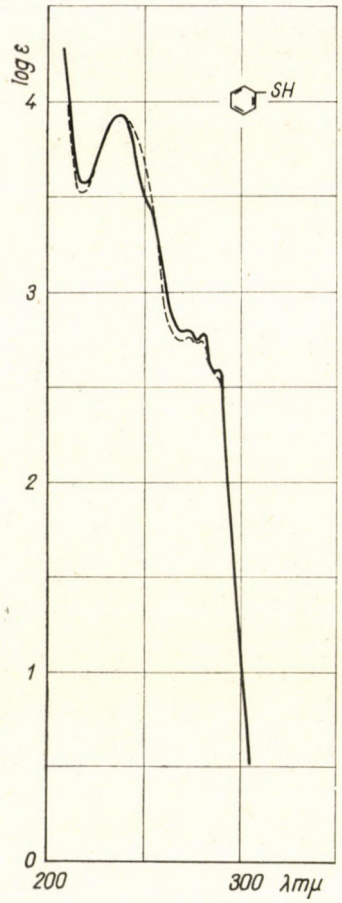


Fig. 3. Thiophenol
——— in light petroleum
- - - - - - in ethanol

for the hydration which comes into being by means of hydrogen bond formation. The capability of hydrogen bond formation decreases with the decreasing ionic character of the X—H bond (where X = F, O, N, Cl, S) as a consequence of the decrease of electronegativity. For this reason, the sulphur atom has an essentially smaller ability for hydrogen bond formation than the oxygen atom.

Recent investigations on infrared spectra [15], dipole moment measurements [16], and a new method based on partition of a reactant between the

vapour phase and the solution [17], uniformly support the fact that in aromatic compounds containing the SH group the presence of hydrogen bond is negligible. On the other hand, JOSIEN and co-workers [18] stated the existence of hydrogen bond in thiophenol by new infrared spectroscopic investigations. This, however, is not confirmed by the results of other examinations.

It is clear, on the basis of this survey, that although thiophenol is a stronger acid than phenol, it is insoluble in water.

Selenophenol

The SeH group, just as the OH and SH groups, exerts weak —I and strong +M effects. Here the +M effect is caused by the interaction of the un-

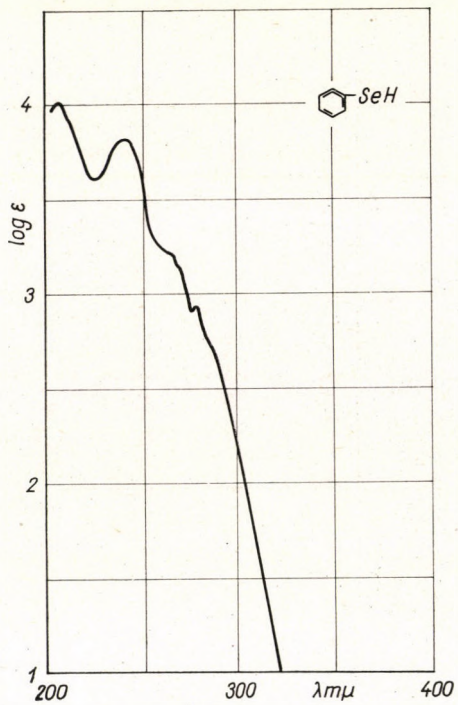


Fig. 4. Selenophenol in light petroleum

shared 4p electrons of the selenium atom and the aromatic π-electron system.

The spectra of selenophenol (Fig. 4) and thiophenol (Fig. 3) are very similar to each other, the excitation processes may be represented by the same mesomeric structures (**I—III**). The whole curve of selenophenol shows a slight bathochromatic shift compared to that of thiophenol (Table II), due to the greater mobility of the p-electrons of the selenium atom.

This interpretation is in accordance with the considerations of CHIERICI and PASSERINI [19], who stated that the band in the region 260—290 mμ corresponds to the excitation of the benzene chromophore, and the intensive band at 241 mμ may be attributed to the chromophore arising from the conjugation between the aromatic nucleus and the unshared electrons of the selenium atom.

Selenophenol, just as thiophenol, has an acid character. The investigation of the effect of ionisation on the spectra could not be carried out for the same reason as in the case of thiophenol. The above considerations concerning the

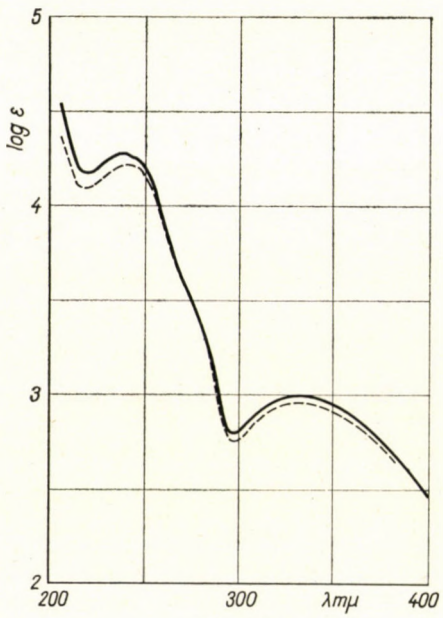
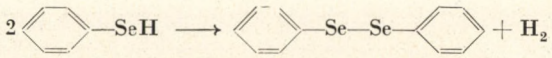


Fig. 5

——— Diphenyl diselenide in ethanol
- - - - - - Ethanolic solution of converted selenophenol

solubility of these compounds were confirmed by dipole moment investigations [20]. According to these results, the Se—H bond has a very weak polar character, therefore, the hydrogen bond formation will not play a role. This fact makes the insolubility of selenophenol in water clear.

Selenophenol is very unstable ; oxydises rapidly in air. The examination of the oxydation tendency of selenophenol in different solvents has shown that in hydrocarbon solutions the compound remains for several months unchanged and its spectrum is entirely reproducible. On the other hand, its ethanolic solution becomes already yellow during preparation. The reaction occurring here is the dimerisation of selenophenol.



The reaction may be exceedingly well studied by means of the absorption spectra.

The curve of the ethanolic solution of converted selenophenol is shown in Fig. 5, together with that of diphenyl diselenide. It is evident that both curves have the same shape. Diphenyl diselenide exhibits a well defined maximum at 334 mμ ($\log \varepsilon = 3{,}00$), while selenophenol (according to the data of the hydrocarbon solution, Fig. 4) does not show any extinction only below $\log \varepsilon = 0{,}60$. According to calculations at this maximum, 89,2% of the seleno-

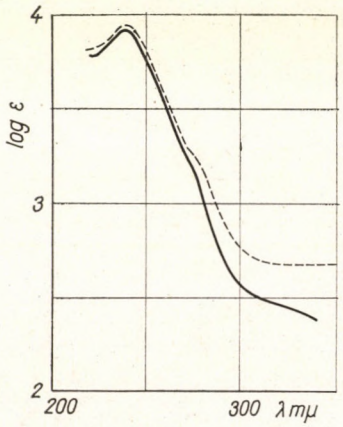


Fig. 6

- - - - - - Selenophenol in ethanol [19]
———— Calculated curve of a mixture of 23,4% diphenyl diselenide and 53,4% selenophenol

phenol is converted into diphenyl diselenide. The relatively higher extinction of the ethanolic solution of selenophenol in the region 270—280 mμ, in comparison to that of diphenyl diselenide, refers to the presence of a small amount of unchanged selenophenol whose B-band is in this region (Fig. 4). The curve of pure selenophenol in an ethanolic solution could not be exactly calculated from the difference of the curves of Fig. 5, due to the relatively small amount of selenophenol.

In literature only one selenophenol spectrum measured in ethanol is to be found. This curve, reported by CHIERICI and PASSERINI [19] (indicated by dotted line in Fig. 6) exhibits a horizontal part between 320 and 350 mμ ($\log \varepsilon = 2{,}67$) which may obviously be ascribed to the presence of diphenyl diselenide. In the opinion of the mentioned authors [19], the interpretation of this fact is difficult. Referred to the 334 mμ band of the diphenyl diselenide curve (Fig. 5), the solution examined by CHIERICI and PASSERINI contained

23,4% of diphenyl diselenide, that is 46,6% of the selenophenol was converted according to the above equation. This means that the solution contained 53,4% of selenophenol. The calculated extinction values of the mixture of 23,4% diphenyl diselenide and 53,4% selenophenol are plotted by a straight line on Fig. 6. The calculated curve is in good agreement with the measured one. The deviation may be ascribed to the fact that the extinction values of selenophenol were calculated from data measured in hydrocarbon solutions.

PhXR type compounds

The PhXR type compounds differ from the above interpreted derivatives in that an alkyl group, instead of the hydrogen atom, is attached to the heteroatom. The spectral data are summarized in Table II. The $-XR$ substituents (where X = O, S, Se ; $R = CH_3$, C_2H_5) exert +M effects, owing to the action of the unshared electron pairs of the heteroatom and +I effect because of the presence of alkyl groups. The latter increases in the order

$$CH_3 < C_2H_5 < i\text{—}C_3H_7 < t\text{—}C_4H_9.$$

Table II

	R	Reference	λ_{max}	log ε	λ_{max}	log ε	λ_{max}	log ε
C_6H_5OR	H		272,5	3,24	219	3,74	—	—
	CH_3	[21]	271	3,24	219	3,90	—	—
	C_2H_5	[13]	272	3,28	219,5	3,98	—	—
C_6H_5SR	H		279	2,75	238	3,93	—	—
	CH_3	[22]	280	(3,00)	254	3,98	—	—
	C_2H_5	[13]	278	3,04	255	3,93	205	4,10
C_6H_5SeR	H		262	(3,22)	241	3,82	—	—
	CH_3	[19]	266	3,61	248	3,81	—	—
	C_2H_5	[19]	270	3,58	247	3,69	—	—

Extinctions in parentheses refer to inflections. Data refer to ethanolic solutions, except for selenophenol which was measured in hydrocarbon solution.

The alkyl groups have also hyperconjugative effects which would be slight in this case because of the intervening heteroatom between the alkyl group and the benzene ring.

It is practical to discuss oxygen compounds separately from others, as no K-bands can be found in their spectra. In the spectra of anisole and phenyl ethyl ether as well as in that of phenol, the B- and E-bands have nearly the

same position (Table II). Thus it may be concluded that the inductive effect of the alkyl groups will have but a little influence on the excitation processes because of the relatively slight mobility of the unshared electrons of the oxygen atom. The spectra of these compounds may be interpreted on the basis of the considerations given for the spectrum of phenol.

This opinion is supported by some determinations given in literature. KISS, MOLNÁR, and SÁNDORFY [23] pointed out that the exchange of the hydrogen atom by an alkyl group in the OH group results in a slight bathochromic shift only. This means that the conjugation of the OH group is essentially due to the 2p electrons of the oxygen atom, and the alkyl groups have no considerable effect. ROBERTSON, SERIFF, and MATSEN [24] noted that owing to the greater electronegativity, the interaction with the alkyl groups is smaller for the oxygen atom than for the nitrogen. Therefore, in the case of nitrogen and sulphur atoms the inductive effects of the alkyl groups as affirmed by their spectra, can operate more easily.

An explanation of the light absorption mechanism for the phenyl alkyl sulphides and selenides was given by PASSERINI and co-workers [19, 25]. They regard the bands near 250 mμ as a perturbed form of the $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ transition of the π^6 chromophore of benzene. The bands near 270 mμ are ascribed to a similarly perturbed form of the transition of the 8-electron chromophore, labelled π^8, consisting of one unshared pair of sulphur or selenium electrons conjugated with the benzene ring.

On the basis of our considerations this explanation does not seem to be probable. It seems to contradict the general observation that in the case of all mono-, and polysubstituted benzene derivatives the excitation energy of the benzenoid absorption decreases, due to the destruction of the high symmetry of benzene. Furthermore, the high intensity of the 250 mμ bands (log ε = = 3,80—4,00) seems to be improbable in the case of a benzenoid absorption.

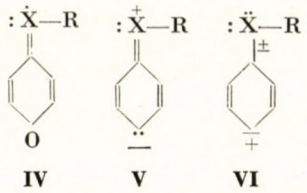
The close resemblance of the spectra, especially of the K-bands of aniline and dimethylaniline, or of thiophenol and phenyl-methyl sulphide, respectively [13], refers to the fact that the spectra are produced by analogous excitation processes (Table III).

Table III

	B-band		K-band	
	λ_{max}	log ε	λ_{max}	log ε
Aniline	286	3,18	235	3,90
Dimethylaniline	298	3,28	252	4,09
Thiophenol	279	2,75	238	3,93
Phenyl methyl sulphide (ref. [22])	280	(3,00)	254	3,98

(The data refer to ethanolic solutions)

Thus, it seems possible to explain the light absorption of sulphur compounds of the type *PhXR* on the basis of the mechanism given for thiophenol. The excited states of the B,K and E-bands may be represented by the mesomeric structures **IV, V** and **VI**, respectively.



IV **V** **VI**

The situation is the same for the selenium analogues. The marked bathochromic shift in the spectra of the SR and SeR derivatives, in contrast to the oxygen analogues, is due to the inductive effect of alkyl groups. Since this +I effect operates in the same direction as the +M effect of the heteroatom, it will contribute to the decrease of excitation energy.

Experimental

Thiophenol. Benzenesulphonyl chloride was reduced with zinc in aqueous sulphuric acid [26]. Colourless liquid, b. p. 169,5°, $n_D = 1{,}5895$

Selenophenol was obtained by treating phenyl magnesium bromide with selenium [27]. Colourless liquid, b. p. 8 mm 57—59°, rapidly oxydizes when exposed to air, especially in sunlight.

Absorption spectra. All spectra were determined with a Beckman Quartz Spectrophotometer, Modell DU. The method of determination, calculation and plotting the spectra was the same as previously described [28].

The solvents used were 96% ethanol, light petroleum (b. p. 70—90°) and distilled water, all of spectroscopic purity. For the purpose of ionisation examinations hydrochloric acid and sodium hydroxide of reagent grade were used.

SUMMARY

The absorption spectra of monosubstituted benzene derivatives containing the elements of the oxygen group may be successfully interpreted by means of the inductive and mesomeric effects. The mechanism of the light absorption and its relation to the molecular structure are discussed. The spectra of phenol and phenyl alkyl ethers as well as their sulphur and selenium analogues may be interpreted in the same way on the basis of the presented mechanism.

LITERATURE

1. C. K. Ingold: Ann. Repts. Progr. Chem. (Chem. Soc. London) **23,** 129 (1926).
2. C. K. Ingold: Chem. Rev. **15,** 225 (1934).
3. C. K. Ingold, E. H. Ingold: J. Chem. Soc. **1926,** 1310;
   C. K. Ingold: ibid. **1933,** 1120.
4. C. K. Ingold: Rec. Trav. Chim. **48,** 797 (1929).
5. G. Baddeley: J. Chem. Soc. **1950,** 663.
6. J. W. Baker, G. F. C. Barrett, W. T. Tweed: J. Chem. Soc. **1952,** 2831.
7. F. G. Bordwell, P. J. Boutan: J. Am. Soc. Chem. **78,** 854 (1956).
8. H. Lumbroso: Bull. Soc. Chim. France **1955,** 643.
9. M. Goeppert—Mayer, A. L. Sklar: J. Chem. Phys. **6,** 645 (1938);
   A. L. Sklar: J. Chem. Phys. **5,** 669 (1937); ibid. **7,** 984 (1939);
   M. Goeppert—Mayer, K. J. McCallum: Rev. Modern Phys. **14,** 248 (1942).

10. E. A. BRAUDE: Ann. Repts. Progr. Chem. (Chem. Soc. London) **42**, 105 (1945).
11. T. M. DUNN, C. K. INGOLD: Nature **176**, 65 (1955).
12. G. KORTÜM: Z. physik. Chem. B, **42**, 39 (1939).
13. K. BOWDEN, E. A. BRAUDE: J. Chem. Soc. **1952**, 1068.
14. H. P. KOCH: J. Chem. Soc. **1949**, 387.
15. D. PLANT, D. S. TARBELL, C. WHITEMAN: J. Am. Chem. Soc. **77**, 1572 (1955).
16. H. LUMBROSO, R. PASSERINI: Bull. Soc. Chim. France **1957**, 311.
17. R. L. DENYER, A. GILCHRIST, J. A. PEGG, J. SMITH, T. E. TOMLINSON, L. E. SUTTON: J. Chem. Soc. **1955**, 3889.
18. M. JOSIEN, P. DIZABO, P. SAUMAGNE: Bull. Soc. Chim. France **1957**, 423.
19. L. CHIERICI, R. PASSERINI: Atti Accad. naz. Lincei, Rend. classe Sci. fis. mat. nat. **14**, 99 (1953).
20. L. CHIERICI, H. LUMBROSO, R. PASSERINI: Bull. Soc. Chim. France **1955**, 686.
21. A. CERNIANI, R. PASSERINI, G. RIGHI: Boll. sci. fac. chim. ind. Bologna **12**, 114 (1954).
22. G. LEANDRI, A. MANGINI, R. PASSERINI: Gazzetta **84**, 3 (1954).
23. Á. KISS, J. MOLNÁR, C. SÁNDORFY: Compt. rend. **227**, 724 (1948); Bull. soc. chim. France **16**, 275 (1949).
24. W. W. ROBERTSON, A. J. SERIFF, F. A. MATSEN: J. Am. Chem. Soc. **72**, 1539 (1950).
25. A. MANGINI, R. PASSERINI: J. Chem. Soc. **1952**, 1168.
26. A. I. VOGEL: Practical Organic Chemistry, 3rd Ed. 1956. 827.
27. G. FOSTER: Org. Synth. **24**, 89 (1944).
28. Á. I. KISS, R. B. MUTH: Acta Chim. Hung. **7**, 373 (1955).

ÜBER DIE ULTRAVIOLETTE LICHTABSORPTION DER DIE ELEMENTE DER SAUERSTOFFGRUPPE ENTHALTENDEN MONOSUBSTITUIERTEN BENZOLDERIVATE

Á. I. KISS und B. R. MUTH

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

Eingegangen am 19. Juni 1959

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die Absorptionsspektren der die Elemente der Sauerstoffgruppe enthaltenden monosubstituierten Benzolderivate sind durch die induktiven und mesomeren Wirkungen erfolgreich zu behandeln. Der Mechanismus der Lichtabsorption und sein Zusammenhang mit der molekularen Struktur wurden untersucht. Die Spektren von Phenol- und Phenylalkyläther, ferner die von ihren Schwefel- und Selenanalogen können auf Grund des angegebenen Mechanismus nach einheitlichen Gesichtspunkten erklärt werden.

ОБ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОМ СВЕТОПОГЛОЩЕНИИ ОДНОЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА, СОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕМЕНТЫ КИСЛОРОДНОЙ ГРУППЫ

А. И. КИШ и Б. Р. МУТ

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

Поступило 19. июня 1959 г.

Р е з ю м е

Спектр поглощения однозамещенных производных бензола, содержащих элементы кислородной группы, успешно может обсуждаться при помощи индуктивного и мезомерного эффекта. Авторы изучали механизм светопоглощения и его связь со структурой молекулы. Спектры эфиров фенола и фенилалкилов, а также их сернистых и селеновых аналогов объясняемы на основании указанного механизма согласно единым принципам.

Árpád István KISS
Béla Róbert MUTH } Budapest XI. Stoczek u. 2.

KINETICS OF THE GAS PHASE NITRATION OF METHANE BY NITRIC ACID

G. SCHAY and J. GIBER

(Institute for Physical Chemistry, Technical University, Budapest, and Department of Physical Chemistry and Radiology, L. Eötvös University, Budapest)

Received July 8, 1959

Introduction

The nitration of hydrocarbons by nitric acid in gaseous phase may be considered as an up to date method for the preparation of the lower nitroparaffines. Nitroparaffines are known to be industrial solvents, basic materials of chemistry and important fuels. From practical aspects, nitromethane appears to be one of the most useful of this series [1].

But few authors dealt with the chemistry of the nitration of methane by nitric acid in gaseous phase [2, 3, 4, 5, 6], while a great number of communications are devoted to the nitration of the next higher hydrocarbon homologues. In addition, several excellent reviews were published on the chemistry of nitration in the gas phase [7, 8, 9]. It is of interest to note, however, that only a few treatises deal with the kinetical investigation of this type of reactions. Only fragmentary information is to be found for the kinetical characterization of this type of reactions: data on the activation energy of the nitration of methane established by HASS and co-workers [10], and a recent kinetical investigation on the nitration of ethane [11] giving data on the partial order of the reaction with respect to the nitrating agent.

Although several presumptions are to be found in literature [12, 6, 13] with respect to the mechanism of the overall reaction, on considering the small number of the measured kinetical data, it can be understood why so far no kinetically well founded theories on the mechanism of the overall reaction of this type of reactions could be evolved.

As the object of our investigations, we mainly chose the study of the overall nitration reaction of methane. Our work was facilitated by the fact that some of the partial reactions, particularly the thermal decomposition of nitromethane [14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22] and of nitric acid [23, 24, 25, 26] were recently examined with success by several authors. Our experimental data could directly be complemented by the kinetical results of JOHNSTON and co-workers [26] with respect to the decomposition of nitric acid, and by those of HILLENBRAND and KILPATRICK [14] as regards the decomposition of nitro-

methane. However, owing to some uncleared features, it was necessary to examine, in detail, the decomposition of nitromethane in the presence of nitric acid and nitrogen dioxide, a process which, according to our experiences, proved to be of a nature widely differing from that of the thermal decomposition of nitromethane by itself.

Experimental apparatus and method

The present experiments were carried out by a method and in an apparatus particularly evolved for this purpose. All the laboratory methods [2, 27, 10, 5, 6, 13, 11] so far applied in studies on the nitration by nitric acid in the gas phase (including the nitration of methane as well) have the following characteristics: *a)* a flow reactor of the spiral tube type, heated by a melted salt bath, was applied, *b)* the reagents were mixed in a separate pre-heated zone, *c)* the aim was to prepare, in every one experimental batch, a great enough amount of product, and the end components were determined by gradual separation and eventual individual isolation.

Although such procedure offers several advantages from the aspect of prospecting technological experiments, it is unacceptable for kinetical investigations. Namely, the limits of the reaction zone are undefined and its dimensions cannot be varied; unnecessarily great amounts of methane are required for any single test of too long duration; and finally, the mentioned analytical method seems to be cumbersome and, provided only small amounts of product are prepared, also rather unserviceable.

Therefore, it appeared essential to evolve an experimental apparatus and method, free of these drawbacks.

The scheme of our experimental apparatus is shown in Fig. 1.

The isotermal flow *reactor*, as the most important part of the apparatus, consisted of a rasotherm glass tube of 13/10 mm diameter with 5,6 cm^{-1} specific surface, placed vertically and heated by a resistance coil.

The reaction zone commences at the end of the dosing tubes where the separately pre-heated components are admixed. The lower joint of the reactor tube was considered as the border of the reaction zone. Namely, the reaction practically freezes here, due to the rapid decrease of temperature. Obviously, the above »definition« of the reaction zone is arbitrary to a certain extent as, although it was attempted to prevent this, some pre-decomposition and post-reaction may also take place outside of the defined space. It was possible to vary the length of the reaction zone and by this, also the reaction time, by applying dosing tubes of various lengths (and of various numbers, according to the type of the experiment).

The temperature of the reactor was measured by a thermoelement introduced from downwards. The absolute value of the measured temperature was uncertain to $\pm 1°$ C. Along the reaction zone, a decrease of temperature was only perceptible at the end, in a length of about 3—4 cm. It otherwise ranged $\pm 2°$ C around the temperature measured in the middle of the reaction zone (this being accepted as characteristic of the reaction). At any single point of the reactor, the temperature plotted against time proved to be stable to $\pm 0{,}5°$ C. The *pressure* in the reactor was practically atmospheric and constant.

The gaseous *mixture of products* leaving the reactor was led into a bath of acetone and dry ice (temperature about —70° C). The series of collector flasks was linked to the reactor by

an adequate joint, with ground necks. One experiment lasted about 15 minutes, and the amount of nitromethane formed in one nitration experiment ranged approximately 0,1 g.

Of the substances used, methane was the natural methane gas of Hajdúszoboszló contained in a steel flask. On applying this crude gas, carbon dioxide was removed by traps, then the gas dried. The natural gas contained 94,8% of methane, 3,8% of carbon dioxide, 1% of oxygen and 0,3% of carbon monoxide. No higher homologues and unsaturated hydrocarbons were present. Hydrogen, nitrogen and nitric acid (of 68,4%) were of commercial grade, whilst all other substances were prepared with conventional methods by us.

Gases were introduced by conventional procedures and liquids with the use of a carrier gas.

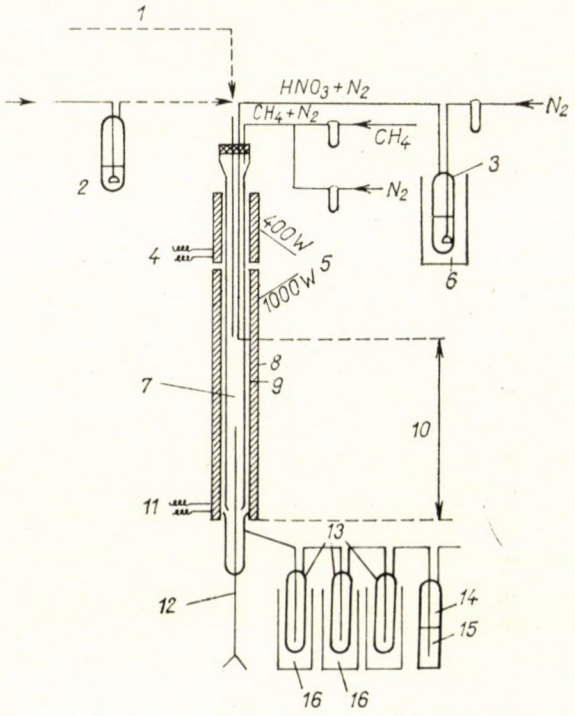


Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus. 1: Gaseous additive (CO, H_2), 2: Additive (CH_3NO_2 NO_2), 3: Evaporator, 4: Temperature control, 5: Heating coils, 6: Thermostat, 7: Reactor tube, 8: Refractory tube, 9: Iron tube, 10: Length of reactor, 11: Temperature control, 12: Thermoelement, 13: Receivers, 14: Gas traps, 15: 0,1 *N* alkali, 16: Mixture of acetone and dry

All experiments were carried out by an about 50% dilution with nitrogen.

For the purposes of *analysis*, samples of the end products taken from the solutions frozen in the collector flasks (after their elution with water and stabilisation by alkali), further from the uncondensed gases leaving, were examined. The condensate contained nitromethane, nitric acid and nitrogen dioxide as main products (and, respectively, nitrite and nitrate formed from the latter on elution by water, then stabilized with alkali) and minute amounts of formaldehyde, formic acid and cyanide as well. The gas leaving mostly consisted of nitrogen, methane and nitric oxide, and small percentages of carbon mo noxide and carbon dioxide, in addition.

Gas analyses were carried out in an absorption apparatus by the conventional method, with particular respect to nitric oxide. The analysis of the condensate extended mainly to products containing nitrogen. On oxidizing nitromethane to nitrite, the latter was determined by a method evolved earlier by us [28], with a relative error of 3%, without any previous separation. Nitric acid and nitrogen dioxide were determined as acidity (the amount of other substances of acidic nature in the condensate proved to be negligible). This method readily lent itself to routine investigations.

During the course of nitration reactions, the conversion of nitromethane proved to be reproducible in the various series of experiments up to a relative error of $\pm 5\%$. The nitrogen balance of an experiment was uncertain to about 10%, with an apparent loss mostly.

Kinetical characterization of the nitration reaction

In order to characterize the nitration reaction from a kinetical point of view, first we desired to clear up the apparent activation energy and the order of the complex reaction. For this purpose, several series of experiments were carried out.

Conversion curves and their interpretation

To begin with, the *conversion rates of the nitration reaction of methane by nitric acid** were established at atmospheric pressure, against the reaction times τ_K and temperature. In these experiments, about a 14-fold excess of methane, with respect to nitric acid, was applied. Namely, we made use of the fact, already mentioned in literature [10] but studied in detail only by us (cf. later on), that the conversion rates of the nitration reaction plotted against the excess of methane tend towards a limit value. In the present experiments, various conversion curves were established on maintaining a constant concentration of reagents and varying the temperature from 280 to 490° and the reaction time from 0,5 to 7 sec (the values were plotted in two different ways, *cf.* Figs. 2 and 3). It can be seen that the conversion curves plotted against either temperature or reaction time (when the other parameter is kept constant) show a maximum. This experience is qualitatively in accordance with the experimental results of HASS and BOYD [10], obtained in a narrower interval.

In the present series of experiments, the absolute maximum of conversion rates ranges about 15,8%, appearing at about 430° C and at a reaction time

* Conversion $= \dfrac{\text{moles of nitric acid converted into product}}{\text{moles of nitric acid introduced}}$

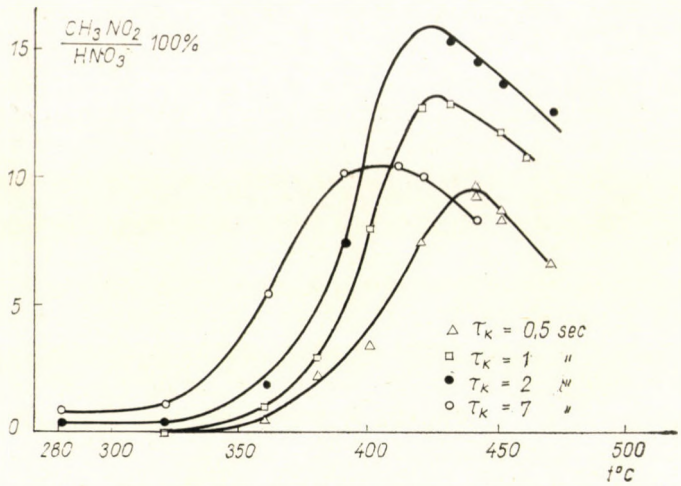


Fig. 2. Nitration of methane with nitric acid: correlation between conversion, temperature and reaction time

$[CH_4] \sim 47$ mole %, $[HNO_3] \sim 3$ mole %

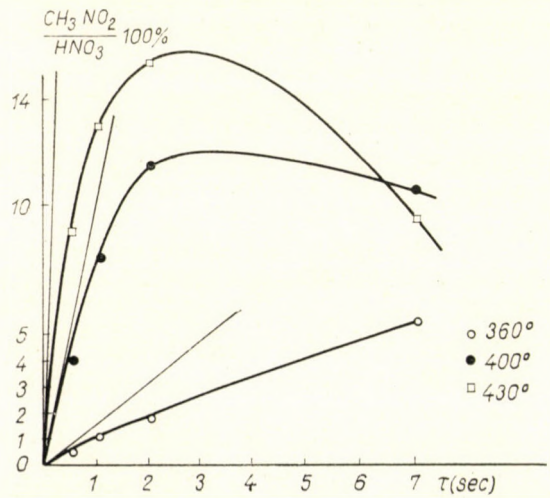


Fig. 3. Nitration of methane with nitric acid: conversion plotted against time

$[CH_4] \sim 47$ mole %, $[HNO_3] \sim 3$ mole %

$\tau_K = 2$ sec. According to literature [2, 6], also on varying other conditions (such as pressure, application of additives etc.), conversion rates only slightly exceed this value.

In the supplementary Fig. 4, *the main data of the analysis of the products* of the nitration reactions are shown (omitting the nitromethane data, already given in Fig. 2). It appears that the curves of both nitric oxide and acidity tend towards certain limit values. Additional determinations of nitrite in the mixture of products point, on considering that the nitrite content of the product mixture mainly forms from the nitrogen dioxide present in the gaseous

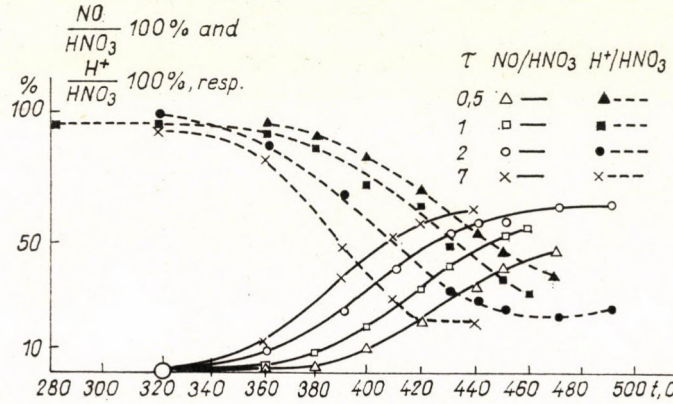


Fig. 4. Nitration of methane with nitric acid: curves of NO and acidity of the analysis of the product obtained

products, to the fact that after attaining these limit values, residual acidity almost exclusively formed from nitrogen dioxide developed as a secondary product.

The nitration reaction proper is decribed by the stoichiometric equation

$$CH_4 + HONO_2 \rightarrow CH_3NO_2 + H_2O$$

However, the conversion curves of this reaction *(cf.* Figs. 2 and 3) prove even without any calculations, that in place of a simple reaction, a complex process comprising several partial reactions is present.

The fact that the curves of conversion rates *vs.* reaction times (Fig. 3) pass a maximum shows that the nitration reaction is *followed by a consecutive decomposition of the nitromethane formed.*

It is significant that the values of *primary conversions to nitromethane* (without decomposition), as calculated from the maximum conversion rates (15—16%) under allowance for the empirical data on the nitromethane decomposition (*cf.* Fig. 5 and [35]), *do not attain 35%*. On considering that,

according to our experiments, the *pre-decomposition of nitric acid* before arriving at the reaction zone does never attain 5%, this indicates that *nitric acid or the active products of its decomposition are consumed, parallel to the nitration, by other reactions as well.*

With respect to the nature of these reactions, the nitrogen balance of the products gives some information. It appears from the experimental data (Fig. 4) that *the amount of nitrogen introduced into the system is present up to about 60 % as nitric oxide* in the case of a completed reaction, *i.e.* when the nitric acid applied is totally consumed. At the same time, according to our experimental

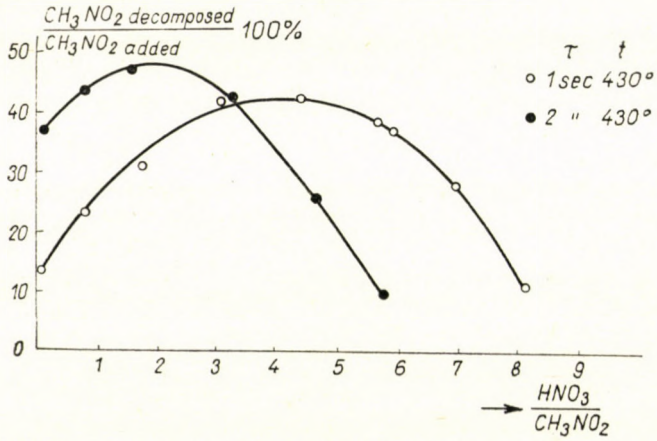


Fig. 5. Decomposition of nitromethane in the presence of nitric acid $[CH_3NO_2] \sim 1$ mole %

experiences, the self-decomposition of nitric acid or of the nitrogen dioxide developed from it,* together with the decomposition of nitromethane taking place in the presence of nitric acid cannot yield more than 4—5% of nitric oxide. The observed high rate of conversion to nitric oxide cannot be interpreted by a pre-decomposition or by a consecutive reaction. Instead, it is mainly to be attributed to one or more reactions parallel to nitration and presumably of an oxidative nature.

On the basis of the afore-mentioned considerations, the conclusion seems to be justified that *the complex nitration reaction comprises three funda-*

* The equilibrium, at 450° C, of the reaction

$$2\ NO_2 \rightleftharpoons 2\ NO + O_2$$

is shifted 35% to the right. However, the rate of this reaction is low with respect to the reaction times occurring in our experiments, being negligible against the decomposition rate of nitric acid, too. This is also confirmed by calculations carried out on the basis of the known rate equation published for this reaction by BODENSTEIN and RAMSTETTER [36]. Accordingly, even on taking the concentration of nitrogen dioxide, with an exaggerated estimation, equal to the initial one of nitric acid, only about 3% of the nitrogen dioxide should decompose in one second. Recent investigators, as *e.g.* JOHNSTON [26], arrived at similar results, on studying the decomposition of nitric acid and nitrogen dioxide.

mental partial reactions: 1. the nitration reaction proper, 2. an oxidation reaction parallel to nitration which produces nitric oxide, and 3. one or more consecutive decomposition reactions of nitromethane.

For comparison, similar *conversion curves* were also established for *the nitration of methane by nitrogen dioxide* (Fig. 6). The conversion curves disclosed shapes similar to those of the conversions with nitric acid. However, the optimum of the reaction appeared at markedly lower temperatures and the maximum conversion only slightly exceeded 4%, ranging 4,6% at $t = 310°$ C and $\tau_K = 4$ sec. Great importance may be attributed to the fact derived from these experiments, that under favourable conditions of nitration by nitric acid,

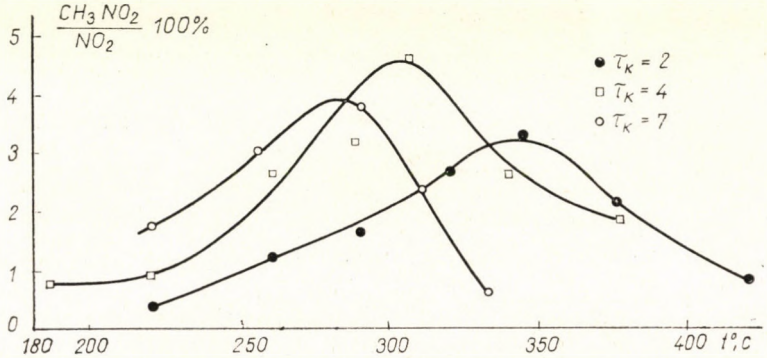


Fig. 6. Nitration of methane with nitrogen dioxide: correlation between conversion, temperature and reaction time

$[CH_4] \sim 47$ mole %, $[HNO_3] \sim 3{,}3$ mole %

the nitration effect of nitrogen dioxide proved to be negligible, hardly attaining 1%. This finding is also confirmed by earlier observations of other authors [6, 19].

Calculation of the apparent activation energy

In the case of a simple reaction, the attained rates of conversion are known to be identical when the reaction times (τ_K) change inversely to the changes in the rate constant (k):

$$k \cdot \tau_K = C$$

Thus, it is possible to calculate the values of the activation energy ($\Delta H^{\neq}$) from values pertaining to identical conversion rates by the equation

$$\log \tau_K = \frac{\Delta H^{\neq}}{4{,}575\, T} + \text{const.}$$

Although the nitration reaction was found to be of a complex nature, the decomposition reaction of nitromethane presumably remains insignificant at low conversion rates. Accordingly, *in this domain*, it can be expected *as possible to calculate quite reliably the common overall activation energy of both parallel reactions, that of nitration and of oxidation*, from the established conversion curves, on using the above equation. (It must be noted that this more or less plausible presumption appears to be supported also by the fact that, within acceptable errors, identical activation energies are obtained from the rates of conversion to nitromethane and to nitric oxide, respectively.)

Actually, such calculations on the nitration with nitric acid were carried out on the basis of Fig. 2, first making use of the sections at 3% and 5%, and

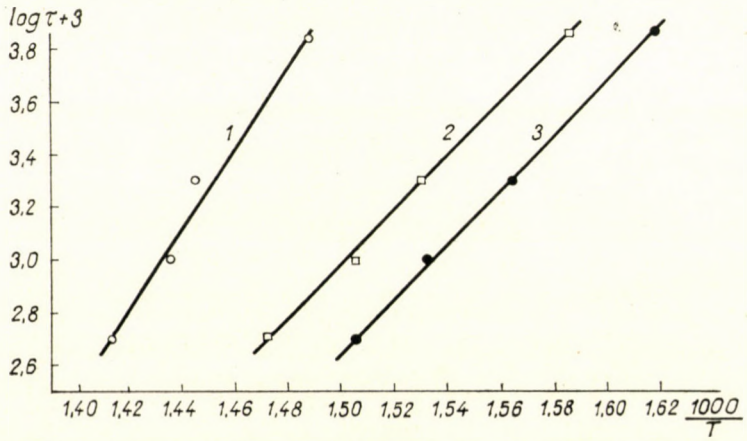


Fig. 7. Calculation of the activation energy of the nitration of methane with nitric acid. 1: Calculated from maximum values, 2: Calculated on the basis of 5% conversion, 3: Calculated on the basis of 3% conversion

also of the maximum values of the conversion curves. The values pertaining to these conversions are presented in Fig. 7 as $\log\tau$ *vs.* $1/T$. It appears that the pairs of values derived from the sections at 3% and 5% are located, within a small margin, on straight lines of about the same slope: activation energies calculated from these values range 45,8 and 46,2 kcal/mole, respectively. Calculation from maximum conversions does not meet the requirements for the application of the equation. Thus, the value of activation energy derived from these (70,6 kcal/mole) appears to be unreal.

On the basis of the afore-going, the overall activation energy of nitration by nitric acid, calculated from the mean of the values of both low-conversion sections ranges $\Delta H^{\neq} \approx 46$ kcal/mole. We may add as a control that the activation energy (45,5 kcal/mole) calculated from the initial slopes of Fig. 3 by the formula $\lg w_0 - 1/T$ is in fair accordance with the former value.

It is of interest to note that the activation energy calculated from the conversion curves of nitric oxide characteristic of the oxidation reaction (45 kcal/mole) also fairly approximates the former value, quite in accordance with the reaction mechanism suggested by us.

As mentioned, there is a value of activation energy given in literature [10] for the nitration by nitric acid, this value being $\Delta H^{\neq} = 52$ kcal/mole. Although it stands near to our result, it appears to be uncertain. On calculating it, HASS and BOYD made use of pairs of values pertaining to the maxima of conversion, which however, on one hand do not pertain to identical conversion rates, and further, at this stage of the reactions, side reactions already reach an appreciable extent and this extent is markedly varying for the different pairs of values.

Effect of the initial concentrations on the nitration reaction: the apparent partial orders of the reagents

In connection with the mentioned problems, three series of experiments were carried out.

In our first series of experiments, the effect of the concentrations of methane and nitric acid on the conversion of nitromethane was examined, *with temperature* ($t = 450°$ C) *and reaction time* ($\tau_K = 1$ sec.) kept constant, varying the concentrations of both reagents within broad limits. The experimental results are shown in Fig. 8 for varying excesses of methane (at constant nitric acid concentration) and in Fig. 9 for varying excesses of nitric acid (at constant methane concentration).

The observation that the curves of conversion rates *vs.* the ratio CH_4/HNO_3 tend, in the domain of *methane in excess*, to a relatively low limit value with increasing concentrations of methane, can completely be interpreted by the presumed parallel occurrence of oxidation and consecutive decomposition reactions. In the domain of *nitric acid in excess*, however, no unquestionable interpretation is yet available for the maximum character of the curves of conversion rates *vs.* concentrations of nitric acid. It seems, nevertheless, probable that by rising nitric acid concentrations, the probabilities of a side reaction of nitric acid [*cf.* reaction (4)] are increased rather than the decomposition of nitromethane [*cf.* reaction (3)].

The calculation of the apparent partial orders with respect to the initial substances of the reaction was carried out at 450° C in the conventional way, using the initial slopes (initial rates of reaction, w_0) of the curves of conversion rates *vs.* reaction times, established at various concentrations (Figs. 10 and 11). The computations of the partial orders are summarized in Table I.

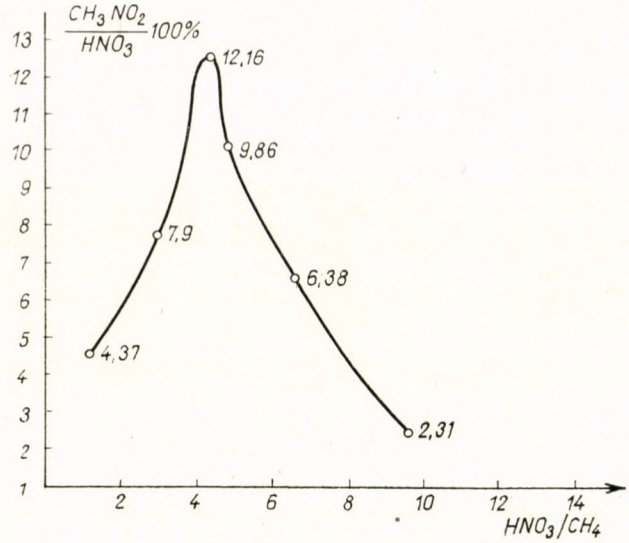


Fig. 8. Correlation between conversion and the mole ratio nitric acid to methane

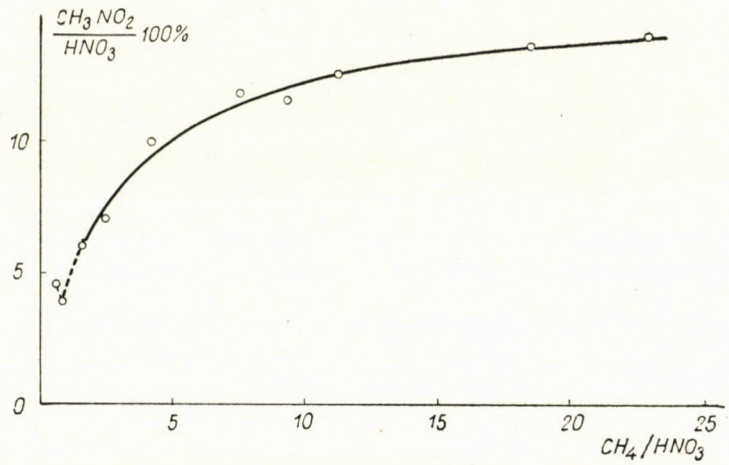


Fig. 9. Nitration of methane with nitric acid: correlation between conversion and the mole ratio methane to nitric acid

$t = 450°$, $\tau = 1$ sec, $[HNO_3] \sim 4$ mole %

On calculating the reaction orders, some uncertainty arises, due to the strong curvatures and subsequent decline of the isotherms. This is still more increased by the fact that the concentrations denoted in the figures as being constant, could not be kept actually quite constant with respect to one or the

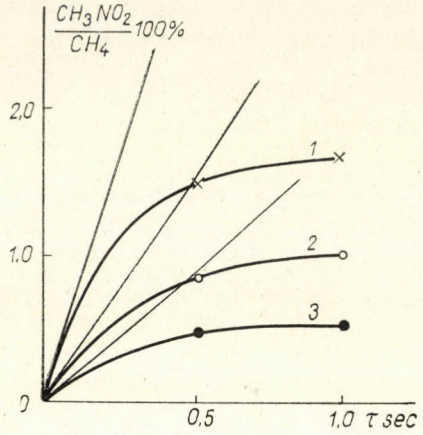


Fig. 10. Experiments for calculating the partial order with respect to methane
1: $t = 450°$, $[HNO_3] \sim 4$ mole %, $[CH_4] \sim 40$ mole %
2: $t = 450°$, $[HNO_3] \sim 4$ mole %, $[CH_4] \sim 20$ mole %
3: $t = 450°$, $[HNO_3] \sim 4$ mole %, $[CH_4] \sim 10$ mole %

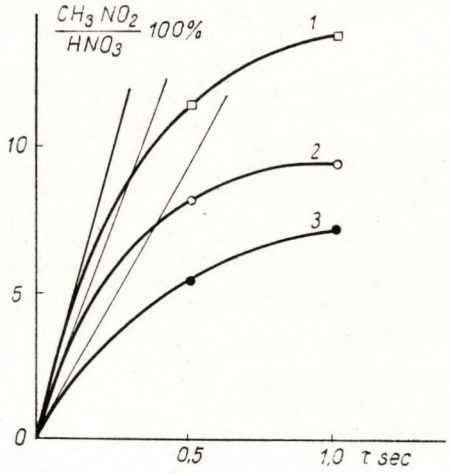


Fig. 11. Experiments for calculating the partial order with respect to nitric acid
1: 450°, $[CH_4] \sim 23$ mole %, $[HNO_3] \sim 5$ mole %
2: 450°, $[CH_4] \sim 23$ mole %, $[HNO_3] \sim 2{,}3$ mole %
3: 450°, $[CH_4] \sim 23$ mole %, $[HNO_3] \sim 1{,}5$ mole %

other reagent, from experiment to experiment. However, the uncertainty of the partial orders does not exceed $\pm 0{,}1$ units, and the values appear to be safe enough for the consequences to be drawn. It must be noted that with respect to the partial order of nitric acid, GEISELER recently [11] obtained the same result in connection with the nitration of ethane.

Table I

Calculation of the partial orders for methane and nitric acid, from Figs. 10 and 11, respectively

	No.	$\frac{\Delta \text{ conv.}}{\Delta \tau}$	$\log \frac{\Delta \text{ conv.}}{\Delta \tau}$	c_{CH_4} mole %	$\log c_{CH_4}$	c_{HNO_3} mole %	$\log c_{HNO_3}$	Partial order
Methane	1	41,14	1,614	37,9	1,579	—	—	max.: 0,57
	2	28,98	1,462	17,7	1,248	—	—	min.: 0,46
	3	19,20	1,283	8,6	0,935	—	—	mean: 0,51
Nitric acid	4	5,38	0,731	—	—	5,15	0,172	max.: 0,94
	5	2,72	0,435	—	—	2,50	0,398	min.: 0,94
	6	1,78	0,251	—	—	1,59	0,202	mean: 0,94

Table II

Calculation of the constants of the rate equation of the nitration reaction with nitric acid, using the isotherms of Fig. 3

Temperature, $^\circ K$	$\frac{\Delta \text{ conv.}}{\Delta \tau \, 100}$	Initial concentration of CH_4 mole/l	Initial concentration of HNO_3 mole/l	k_o	$e^{-\frac{46000}{RT}}$	$A.10^{-15}$	Mean value of $A.10^{-15}$
633	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$	$9{,}0 \cdot 10^{-3}$	$6{,}1 \cdot 10^{-4}$	0,17	$1{,}7 \cdot 10^{-16}$	1,0	
673	$1{,}1 \cdot 10^{-1}$	$8{,}6 \cdot 10^{-3}$	$5{,}8 \cdot 10^{-4}$	1,08	$1{,}86 \cdot 10^{-15}$	0,6	0,9
703	$6{,}1 \cdot 10^{-1}$	$8{,}1 \cdot 10^{-3}$	$5{,}5 \cdot 10^{-4}$	6,77	$6{,}31 \cdot 10^{-15}$	1,1	

The empirical rate equation valid for the initial period of the complex reaction

Using the kinetical data hitherto obtained for the reaction, the following rate equation can be established for the initial period of the reaction where the consecutive reactions are still negligible:

$$w_0 = A \cdot e^{-\Delta H^{\neq}/RT} [CH_4]^x [HNO_3]^y$$

In this rate equation, the values of apparent activation energy and of partial order, already calculated for the reaction, may be used. It is also possible to calculate the value of A, as shown in Table II, on the basis of the initial slopes of the isothermal conversion curves *vs.* reaction times.

By substituting rounded values into it, the empirical rate equation assumes its final form:

$$w_0 = 0{,}9 \cdot 10^{15} \cdot e^{-46000/RT} [CH_4]^{0{,}5} [HNO_3]$$

Effect of gaseous additions on the nitration reaction

In order to obtain further data in connection with the mechanism of the reaction, *the effect of gaseous additions, such as nitric oxide, nitrogen dioxide, hydrogen and carbon monoxide, on the nitration reaction* was examined. Of these experiments, particularly the results of the former two series (*cf.* Figs. 12 and 13) contributed to the knowledge of the fundamental properties of the mechanism, although the effects of the addition of hydrogen and carbon monoxide on the conversion rates (*cf.* Figs. 14 and 15) are of interest, too.

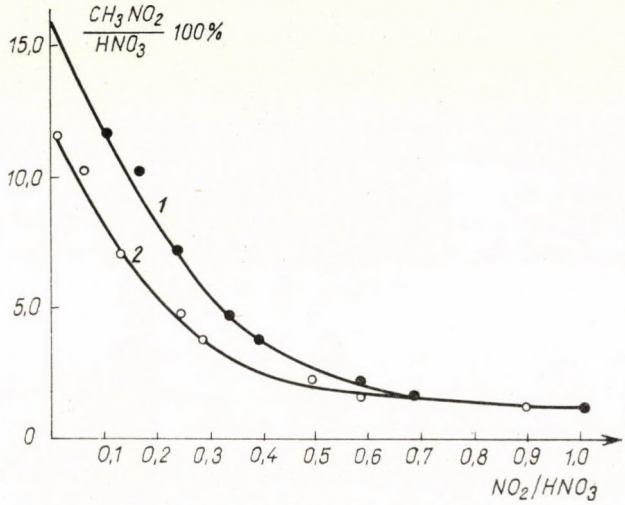


Fig. 12. Effect of nitric oxide on the nitration of methane with nitric acid $[HNO_3] \sim 6$ mole %, $CH_4/HNO_3 \sim 8{,}0$, $\tau = 1$ sec, $t = 440°$

1: NO/HNO_3 calculated with total nitric oxide present
2: NO/HNO_3 calculated only with nitric oxide separately added

It appears from the experimental data that the reaction is markedly inhibited by the addition of both nitric oxide and nitrogen dioxide to the reaction mixture. Both inhibition curves tend towards a limit value. It must be noted that in connection with nitric oxide, the inhibiting effect, though mentioned in literature [6], has not yet been established in form of a complete inhibition curve.

From among the experimental results, it is of interest that the conversion is appreciably reduced (to a value of about 1%) by small excesses of *nitrogen dioxide* (NO_2/HNO_3 = about 0,6). On commenting upon this finding one must consider, on one hand, that nitrogen dioxide here does not act in the accustomed way (see *e. g.* [29]), *i. e.* by dissociating into nitric oxide (*cf.* footnote on page 415), and, on the other hand, that the limit value of the conversion of the

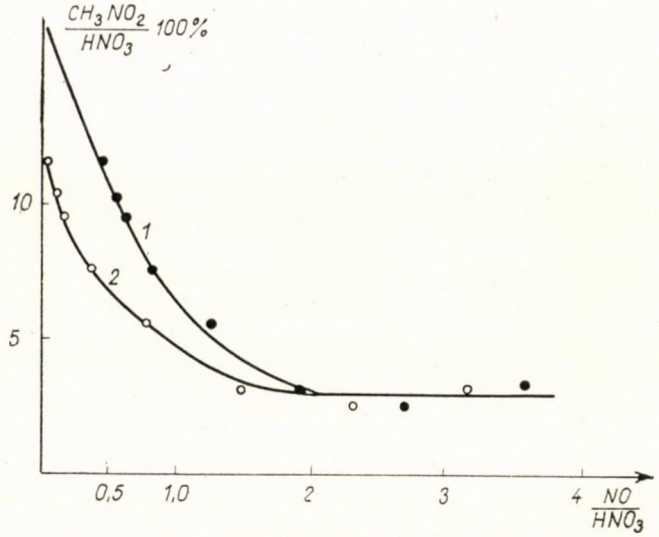


Fig. 13. Effect of nitrogen dioxide on the nitration of methane with nitric acid
$[HNO_3] \sim 6$ mole %, $CH_4/HNO_3 \sim 8{,}0$, $\tau = 1$ sec, $t = 440°$
1: NO_2/HNO_3 calculated with total NO_2 present
2: NO_2/HNO_3 calculated only with NO_2 separately added

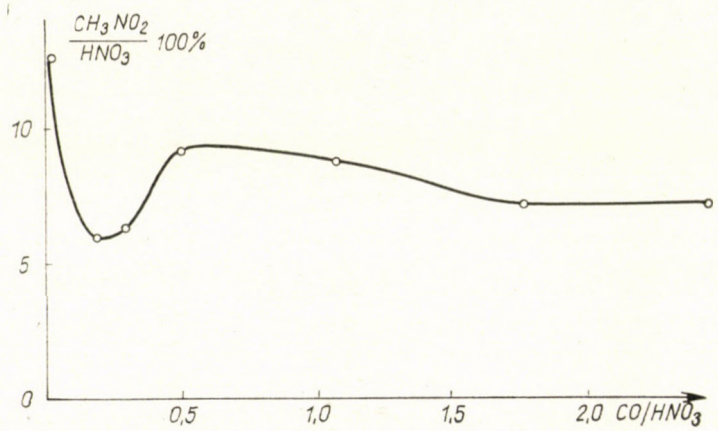


Fig. 14. Experiments to clear up the effect of CO at the nitration of methane with nitric acid
$[HNO_3] \sim 3$ mole %, $CH_4/HNO_3 \sim 14$, $\tau = 1$ sec, $t = 430°$

inhibited reaction is nearly equal to the nitrating capability of nitrogen dioxide alone under similar conditions. Attention must also be paid to the fact that the inhibiting effect of *nitric oxide* ranges far below that of nitrogen dioxide: the inhibition attains the limit value (conversion = 3 %) only at an appreciable excess, at about the double of the amount of nitric acid applied.

The inhibition curves of *carbon monoxide and hydrogen*, both of which behave as reducing agents in the given reaction mixture, are similar, with the common characteristic that their conversion curves pass a minimum on raising the concentration of the additive.

In connection with these experiments, it must also be noted that, according to our complementary investigations, under the experimental conditions of the overall reaction nitric acid, methane and nitrogen dioxide, respectively, are practically not affected by either nitric oxide, hydrogen or carbon monoxide. Consequently, the effect of these gases is without doubt due to their reaction with the secondary products of the initial substances.

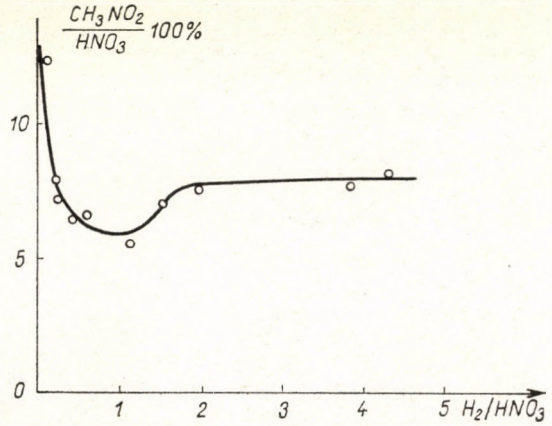


Fig. 15. Experiments to clear up the effect of H_2 at the nitration of methane with nitric acid $[HNO_3] \sim 3$ mole %, $CH_4/HNO_3 \sim 14$, $\tau = 1$ sec, $t = 430°$

The suggested mechanism of the reaction

The results of our experiments so far carried out in connection with the nitration of methane by nitric acid, are obviously unsatisfactory for a decisive proof of the details of the complex mechanism of the reaction. It is indubitable, however, that beyond the purely theoretical presumptions so far published [6, 3], the solution of several problems of the mechanism was brought nearer by these experiments. Our forthcoming discussions refer to the initial period of the reaction, where the extent of the consecutive decomposition of nitromethane is still negligible, due to the low concentrations of nitromethane.

The presumed reaction scheme

It is known that at the present stage of the theory of complex processes, appreciable difficulties are encountered when one tries a theoretical calculation

of the experimentally established rate of a complex chemical process, on considering all the elementary partial reactions, due to the mathematical inoperability of the system of differential equations which describe the system. In practice, this problem can only be solved by a simplified reaction scheme which still contains all the reactions fundamentally characteristic of the mechanism.

In our further discussions we can undoubtedly exclude *any molecular mechanism of nitration* and oxidation, respectively. The inhibiting effect of added gases, as observed by us, is an argument against a molecular mechanism and in favour of a radical one. This is also supported by the consideration that in the case of a molecular mechanism, much more pairs of electrons had to be rearranged in one elementary step, than is usually feasible.

Let us start from the radical character of the reaction and consider that a) at the temperatures of the present experiments the pyrolysis of methane can be excluded as a source of radicals and b) the activation energy of the overall reaction ($\Delta H^{\neq} = 46$ kcal/mole) is practically in accordance with that of the decomposition of nitric acid ($\Delta H^{\neq} > 40$ kcal/mole [26]) and also with that of the primary dissociation energy of the $HO-NO_2$ bond of nitric acid ($\Delta H^{\neq} = 45$ kcal/mole). So, it seems to be justified to suggest that *the initial step of the reaction* is the activated decomposition of nitric acid (in the presence of the great excess of nitrogen as diluting gas)

$$HONO_2 + N_2 \rightarrow NO_2 + OH + N_2 \qquad (1)$$

and, respectively, when in addition to nitrogen, also appreciable amounts of methane are present

$$HONO_2 + CH_4 \rightarrow NO_2 + OH + CH_4 \qquad (2)$$

This mechanism of the primary decomposition of nitric acid is greatly supported by the experiments of JOHNSTON and co-workers [26]. It must be noted that on adding nitrogen dioxide in excess to the mixture, one must take into account also the opposed reaction, as already experienced by JOHNSTON:

$$OH + NO_2 + N_2 \text{ (or } CH_4) \rightarrow HONO_2 + N_2 \text{ (or } CH_4) \qquad (1a)$$

In our opinion, this mechanism is capable of interpreting the inhibition exerted by nitrogen dioxide. This is, at the same time, a further evidence supporting the presumption that it is not molecular nitric acid which acts as the nitrating agent.

As under the conditions of nitration with nitric acid, methane is practically not nitrated with nitrogen dioxide, the possible reactions of the formed

hydroxyl radicals **must be considered in order to find the probable further steps of nitration:**

$$OH + CH_4 \rightarrow CH_3 + H_2O \quad (3)$$

$$OH + HNO_3 \rightarrow NO_3 + H_2O \quad (4)$$

Reaction (3) is known from literature [30, 31, 32] to be exothermic (by 13 kcal.), having an activation energy of 8,5 kcal./mole, and so is a reaction of the rapid type. Reaction (4) is included, in turn, in the mechanism of decomposition of nitric acid as established by JOHNSTON [26], and the validity of the rate equation derived by its consideration makes the occurrence of this reaction, at least, probable. The significance of this step in the nitration reaction is undoubtedly secondary with respect to that of reaction (3), due to the great excess of methane applied.

It must be noted that the significance of any consecutive reactions of the possibly formed nitrogen trioxide

$$NO_3 + CH_4 \rightarrow CH_3 + HNO_3$$

$$NO_3 + CH_4 \rightarrow CH_3NO_2 + OH$$

(complemented by the decomposition reactions of nitrogen trioxide) is only commensurable with that of reaction (3), further of reactions (7) and (5), respectively, at appreciable concentrations of nitrogen trioxide. It appears that the reaction of nitrogen trioxide, where methyl radicals form, cannot compete with reaction (3). Owing to the central position of the carbon atom in methane, it is highly improbable that the nitration reaction would take place in one single step *(i. e.* according to the second above equation). Thus, these reactions may be omitted in our further discussions, due to their subordinate significance. (However, as already mentioned, reaction (3) can be suppressed by reaction (4) or at least, the latter may attain an equivalent significance in the presence of excess nitric acid. The present discussion does not include this case.)

In connection with *the reactions of the methyl radicals* formed, mainly the nitration reactions

$$CH_3 + HONO_2 \rightarrow CH_3NO_2 + OH \quad (7)$$

$$CH_3 + NO_2 \rightarrow CH_3NO_2 \quad (5)$$

are to be considered. From a thermodynamical point of view, no objection can be raised against reaction (7) as it is exothermic (by 11 kcal.), although its course is presumably markedly impeded by the expected steric hindrances. Reaction (7) is capable of forming chains when combined with reaction (3).

Not only because usual [21, 30], it seems justified to reckon with reaction (5). This reaction is similarly exothermic (by 56 kcal.) and discloses presumably a low activation energy, although, to our knowledge, it was so far not possible to directly prove its occurrence (perhaps in a ternary collision for which there are ample partners in the reaction mixture discussed).*

Besides the mentioned reactions of methyl radicals, we also should consider, in order to interprete the formation of nitrogen oxide parallel to nitration, the highly probable reaction

$$CH_3 + NO_2 \rightarrow CH_3 \cdots ONO \rightarrow CH_3O + NO \qquad (6)$$

At the collision of a methyl radical and nitrogen dioxide, the intermediate complex $CH_3 \ldots ONO$ can form without any difficulty, at an adequate collision geometry. This intermediate complex possesses an appreciable excess energy (of about 56 kcal./mole), due to the liberated heat of reaction. This is amply enough for splitting the bond $CH_3O—NO$, its energy being but 38,9 kcal./mole (all the other bonds of the intermediate complex are markedly stronger [21]).

In the scheme of the reaction, it seems unnecessary to reckon with *the recombination of radicals*. According to the data of literature [31, 32] with respect to the hydroxyl radical, opinions are unanimous in that the rate of recombination of hydroxyl radicals ranges in the presence of methane, and in general, of hydrocarbons, markedly below that of reaction (3) taking place with methane. In the presence of a great excess of methane the neglection of the reaction is still more justified. With respect to methyl radicals, this justification is also supported by the general experience at the nitration of paraffines (*e. g.* [8]), according to which the formation of higher homologues could not be detected at the nitrations with nitric acid in the gas phase.

The theoretical rate equation valid for the initial period of the nitration reaction

Complex processes (cf. *e. g.* CHRISTIANSEN [33]) can be classified as stepwise progressing, closed-chain stationary (unbranched chain) and branching-chain reactions. In the case of stepwise progressing and of closed-chain

* According to our experimental experiences, the known experiment by MCCLEARY and DEGERING [12] cannot be taken as proof. Namely, our own experiments (which cannot be dealt with here in detail) disclosed that under the experimental conditions applied by these authors, lead tetraethyl practically does not decompose. Thus, the high conversion observed in their experiment should not be attributed to the reaction of alkyl radicals formed during this decomposition. It must be noted that according to our experiences, vapours of lead tetraethyl and lead tetramethyl quantitatively react with both nitric acid and nitrogen dioxide even at 50° C or in the liquid phase where a higher concentration of free alkyl radicals is completely excluded. Accordingly, in our opinion, the experiment by MCCLEARY and DEGERING must be interpreted by a mechanism other than the radical one.

stationary reactions, where the Bodenstein principle is applicable [34], the theoretical rate equation can be calculated by using this principle.

The kinetical data of the nitration reaction of methane by nitric acid in the gas phase, mainly the fact that conversion monotonously decreases with reaction time, unambiguously exclude a branched-chain character of the reaction [34]. Thus, the theoretical rate equation of nitration and oxidation can be calculated, in principle, using the above-selected reactions for the initial period of the reaction, when the decomposition of methane is still negligible.

However, difficulties are encountered on considering that, in principle, *i. e.* qualitatively, either a chain reaction consisting of short chains or a stepwise progressing radical reaction can be brought into accordance with the mentioned elementary steps and with the experimental data. It seems even justified to presume that both types of mechanism can concordantly take place parallel to each other.

As in the case discussed, the theoretical treatment of a combined mechanism would be extremely difficult, so the single types were examined separately. A simplified scheme of stepwise progressing reactions which could readily be brought into accordance with the experimental facts [consisting of reactions (1), (2), (3), (4), (5) and (6)] appears to be the most suitable one for describing the nitration reaction, in contrast to a likewise simplified mechanism of chain character [comprising the initial steps (1), (2), the chain (3)—(7)—(3)—(7) and the chain-closing step (5)]. An attempt is made to prove this in the following.

The rate equation obtained on presuming a stepwise mechanism

The reactions

$$HONO_2 + N_2 \rightarrow OH + NO_2 + N_2 \quad (1)$$

$$HONO_2 + CH_4 \rightarrow OH + NO_2 + CH_4 \quad (2)$$

$$OH + CH_4 \rightarrow CH_3 + H_2O \quad (3)$$

$$OH + HNO_3 \rightarrow NO_3 + H_2O \quad (4)$$

$$CH_3 + NO_2 \rightarrow CH_3NO_2 \quad (5)$$

$$CH_3 + NO_2 \rightarrow CH_3O + NO \quad (6)$$

make it possible to derive a rate equation on the basis of the principle of quasi-steady radical concentrations (it is sufficient to apply this principle only to the hydroxyl and methyl radicals, although owing to the nature of the series of reactions, it extends to nitrogen dioxide as well):

$$\frac{d\,[CH_3\,NO_2]}{d\tau} = k_5\,[CH_3]\,[NO_2]$$

$$\frac{d\,[CH_3\,NO_2]}{d\tau} = \frac{k_5}{k_5 + k_6}\,\frac{\left[k_1\,[N_2] + k_2\,[CH_4]\right]\,[HNO_3]}{1 + \dfrac{k_4\,[HNO_3]}{k_3\,[CH_4]}} \qquad \text{(a)}$$

where the indices refer to the numeration in the reaction scheme, τ is the time and the k-s the respective rate constants.

In the case of excess methane, the rate equation obtained on the basis of the stepwise mechanism can be readily brought into accordance with the empirical initial partial orders calculated from the initial reaction rates. For this purpose, it is only necessary to assume

$$k_4\,[HNO_3] \ll k_3\,[CH_4]$$

in which case the rate equation simplifies to the form:

$$\frac{d\,[CH_3\,NO_2]}{d\tau} = \frac{k_5}{k_5 + k_6}\left[k_1\,[N_2] + k_2\,[CH_4]\right]\,[HNO_3] \qquad \text{(b)}$$

In the case of excess methane, this simplification may be justified when we presume that $k_4 \ll k_3$. (Namely, if *e. g.* $k_4 = 0{,}1\ k_3$ and $HNO_3/CH_4 < 0{,}4$, then the denominator in question becomes but 1,04, and this value does not affect the partial orders of the simplified rate equation to an appreciable extent.) As during the course of the present experiments the total concentration of methane and nitrogen, $[M]$, was constant, it is possible to further transform the simplified rate equation:

$$w_{\text{theor.}} = \frac{d\,[CH_3\,NO_2]}{d\tau} = \frac{k_5}{k_5 + k_6} \cdot k_1\,[M]\,[HNO_3]\left\{1 + \left[\frac{k_2}{k_1} - 1\right]\frac{[CH_4]}{[M]}\right\} \qquad \text{(c)}$$

or for the conversion curves (provided the constant introduced concentration of nitric acid is meant by $[HNO_3]$):

$$\frac{d\,([CH_3\,NO_2]/[HNO_3])}{d\tau} = \frac{k_5}{k_5 + k_6}\,[M]\left\{1 + \left[\frac{k_2}{k_1} - 1\right]\frac{[CH_4]}{[M]}\right\} \qquad \text{(d)}$$

Although the partial order of methane in equ. (c) is formally different from that in the empirical equation, equation (c) still gives an effective correlation with concentrations identical to that of the empirical equation. On applying equation (c) for the slopes of the conversion curves of Fig. 10, solving the obtained system of equations in all possible variations and taking the mean values of the results, we can obtain the values of the groups of constants of equ. (d) for 450° C:

$$\frac{k_5}{k_5 + k_6} k_1 [M] = 0{,}12$$

$$\frac{k_2}{k_1} = 7{,}8$$

Making use of these values, the initial rate calculated from the empirical rate equation and that calculated from the theoretical rate equation (c) can be compared, for arbitrarily chosen identical concentrations and at the temperature 450° C.

$$w_{\text{emp.}} = 0{,}9 \cdot 10^{15} \cdot e^{-\frac{46000}{RT}} [CH_4]^{0{,}5} [HNO_3]$$

For an initial concentration of $6{,}6 \cdot 10^{-3}$ mole/l of methane and of $4{,}8 \cdot 10^{-4}$ mole/l of nitric acid, and with $[M] = 1{,}7 \cdot 10^{-2}$ mole/l, a theoretical initial rate of $w_{\text{theor.}} = 2{,}1 \cdot 10^{-4}$ mole/l · sec. is obtained, in fair accordance with the value of $w_{\text{emp.}} = 3{,}9 \cdot 10^{-4}$ mole/l · sec. At the same time this result also proves the usefulness of the theoretical rate equation.

The *chain mechanism* comprising the reactions

$$HNO_3 + N_2 \rightarrow NO_2 + OH + N_2 \quad (1)$$

$$HNO_3 + CH_4 \rightarrow NO_2 + OH + CH_4 \quad (2)$$

$$OH + CH_4 \rightarrow CH_3 + H_2O \quad (3)$$

$$CH_3 + HNO_3 \rightarrow CH_3NO_2 + OH \quad (7)$$

$$CH_3 + NO_2 \rightarrow CH_3NO_2 \quad (5)$$

leads in a similar way to the rate equation.

$$\frac{d[CH_3NO_2]}{d\tau} = \frac{k_3 [HNO_3]^2 \{k_1 [N_2] + k_2 [CH_4]\}}{k_5 [NO_2]} + [HNO_3] \left\{k_1 [N_2] + k_2 [CH_4]\right\}$$

If the chain mechanism would be the decisive process, the first term of the rate equation would dominate. In this case, however, nitric acid would be expected to possess an order greatly deviating from 1.

It appears that it is more difficult to bring this type of mechanism into accordance with the empirical facts. At the same time, this mechanism is not capable of interpreting the high conversion to nitric oxide, either. Although reaction (6) beside reaction (5) can also play the role of a chain closing process, this, on considering the high conversion to nitric oxide, would require so frequent chain ruptures that it would be practically impossible for the chains to develop. In connection with the chain mechanism, the formation of nitric oxide could only be interpreted by the reaction

$$CH_3 + HONO_2 \rightarrow CH_3O + NO + OH$$

However, in view of its endothermic character, this reaction hardly seems presumable to be of importance.

All the discussed facts point out that reaction (7) and the mechanism derived from it can only play a secondary role in the overall reaction. *Accordingly, the scheme of the stepwise reaction appears, in our opinion, to be more suitable for describing the nitration reaction.*

SUMMARY

For their experimental investigations, the authors evolved a flow reactor where the reaction time, the temperature and the applied doses of components can be varied in a simple manner. The duration of a nitrating run ranges for about 15 minutes, the amount of nitromethane formed in an experiment is of the order of magnitude of 0,1 g.

An analytical procedure was evolved for the quantitative determination of the products without any separation.

Conversion rates of the nitration of methane by nitric acid at atmospheric pressure were established against reaction time and temperature, respectively. These experiments were carried out between 280—490° C and in the reaction time interval $\tau_K = 0{,}5$—7 sec. The conversion curves, plotted against temperature and time, respectively, show maxima. The optimum conversion of nitration was found at 15,8% (at $t = 430°$ and $\tau_K = 2$ sec.).

On the basis of the conversion curves and of the analysis of products, it appears to be probable that the complex nitration reaction consists of three fundamental partial processes: *a)* the nitration reaction proper, *b)* an oxidation reaction parallel to nitration which generates nitric oxide and *c)* one or more consecutive decomposition reactions of nitromethane.

The effect of the concentrations of methane and nitric acid on the reaction was investigated.

On utilizing the data of the partial orders of the reaction calculated from experimental results and the value of the activation energy, the following approximative equation was found for the rate of reaction in the initial period of the nitration reaction:

$$w_0 = 0{,}9 \cdot 10^{15} \cdot e^{-46000/RT} [CH_4]^{0,5} [HNO_3]$$

The results point to the fact that under conditions favourable for the nitration with nitric acid, neither nitrogen dioxide alone, nor the molecular (undecomposed) nitric acid are capable of nitration.

Experimental results can be best fitted on assuming that the nitration of methane with nitric acid in gas phase is a stepwise radical type reaction, although the possibility of the existence of short chains cannot completely be excluded. The presumable mechanism is presented.

On the basis of the most probable reaction scheme, an equation was evolved for the rate of reaction, which can be brought into accordance with the empirical rate equation.

Nitric oxide, nitrogen dioxide as well as carbon monoxide and hydrogen, too, proved to inhibit the nitration reaction.

LITERATURE

1. J. Giber, Cs. Szántai: Magyar Kém. L. **11,** 147 (1956).
2. H. B. Hass, E. B. Hodge, B. M. Wanderbilt: Ind. Eng. Chem. **28,** 339 (1936).
3. G. K. Landon: U. S. Patent 2 164 475, 2 164 774. (1939).
4. O. W. Rideout: U. S. Patent 2 291 345 (1943).
5. H. B. Hass, H. Schechter, L. G. Alexander, D. B. Hatcher: Ind. Eng. Chem. **39,** 919 (1947).
6. H. B. Hass, L. G. Alexander: Ind. Eng. Chem. **41,** 2266 (1949).
7. P. H. Groggins: Unit Processes in Org. Synth. (McGraw Hill) 3rd ed. 1947, and 4th ed. 1952, respectively.
8. H. B. Hass, H. Schechter: Ind. Eng. Chem. **39,** 817 (1947).
9. A. V. Topchiev: Нитрование углеводоров и других органических соединений. (Nitration of Hydrocarbons and Other Organic Compounds) (Izdat. Akad. Nauk SSSR., Moscow) 1956.
10. T. Boyd, H. B. Hass: Ind. Eng. Chem. **34,** 300 (1942).
11. G . Geiseler: Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61,** 296 (1957).
12. R. V. McCleary, E. D. F. Degering: Ind. Eng. Chem. **30,** 64 (1938).
13. G. B. Bachmann, L. M. Addison, I. W. Hewett, M. T. Atwood, M. Pollack: J. Org. Chem. **17,** 906 (1952); **19,** 312 (1954).
14. L. J. Hillenbrand, M. I. Kilpatrick: J. Chem. Phys. **19,** 381 (1951); **21,** 252 (1953).
15. H. A. Taylor, V. V. Vesselovsky: J. Phys. Chem. **32,** 1095 (1935).
16. T. L. Cottrell, T. J. Reid: J. Chem. Phys. **18,** 1036 (1950).
17. T. L. Cottrell, T. E. Graham, T. J. Reid: Trans. Faraday Soc. **47,** 584 (1951).

18. C. FRÉJACQUES: Compt. rend. **231,** 1061 (1950); Dissertation, Université de Paris, 1953.
19. H. F. HARNSBERGER: Dissertation, University of California. 1951. (From abstracts *e. g.* [8, 14].)
20. K. H. MUELLER: J. Am. Chem. Soc. **77,** 3459 (1955).
21. P. GRAY: Trans. Faraday Soc. **51,** 1367 (1955).
22. P. GRAY, A. D. JOFFE, L. ROSELAAR: Trans. Faraday Soc. **51,** 1489 (1955).
23. W. R. FORSYTHE, W. F. GIAUQUE: J. Am. Chem. Soc. **64,** 48 (1942).
24. E. Z. JONES: J. Am. Chem. Soc. **65,** 2274 (1943).
25. C. FRÉJACQUES: Compt. rend. **232,** 2206 (1951); Dissertation, Université de Paris, 1953.
26. H. S. JOHNSTON, L. FOHRING, JU-SHENG TAO, G. H. MESSERLY: J. Am. Chem. Soc. **73,** 2319 (1951); J. Phys. Chem. **57,** 390 (1953).
27. H. J. HIBSHMAN, E. H. PIERSON, H. B. HASS: Ind. Eng. Chem. **32,** 427 (1940).
28. J. GIBER, T. MEISEL: Magyar Kém. Foly. **65,** 260 (1959).
29. Z. SZABÓ, D. GÁL: Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **7,** 426 (1956).
30. E. W. R. STEACIE: Atomic and free radical reactions (Rheinhold Publ. Corp. New York) 1954.
31. A. B. NALBANDYAN, (Editor): Kinetics of Oxidation Reactions (Akadémiai Kiadó, Budapest) 1954. (In Hungarian.)
32. G. H. N. CHAMBERLAIN, D. E. HOARE, A. D. WALSH: Disc. Faraday Soc. **14,** 89 (1953).
33. J. A. CHRISTIANSEN: Handbuch der Katalyse I. (p. 244).
34. Z. SZABÓ: Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **1,** 11 (1952).
35. G. SCHAY, J. GIBER, J. TAMÁS, D. SOÓS: Magyar Kém. Foly. **65,** 351 (1959).
36. M. BODENSTEIN: Z. phys. Chem. **100,** 106 (1922).

ÜBER DIE KINETIK DER NITRIERUNG DES METHANS IN GASPHASE MITTELS SALPETERSÄURE

G. SCHAY und J. GIBER

(Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Technischen Universität, Budapest, und Lehrstuhl für Physikalische Chemie und Radiologie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 8. Juli 1959

Zusammenfassung

Ein Apparat vom Strömungssystem wurde von den Verfassern für Zwecke vorliegender Versuche entwickelt, in welchem man die Durchströmungsdauer, die Temperatur und die Zufuhr der verschiedenen Komponenten sehr einfach variieren kann. Ein Nitrierungsversuch erfordert etwa 15 Minuten, und die Menge des in einem Versuch entstandenen Nitromethans zeigt eine Größenordnung von 0,1 g.

Es wurde eine analytische Methode für die quantitative Bestimmung der Produkte ohne Abtrennung entwickelt.

Die Konversionsangaben der Nitrierung des Methans mit Salpetersäure bei gewöhnlichem Druck wurden als Funktion der Durchströmungsdauer und der Temperatur ermittelt. Die Versuche wurden im Temperaturbereich 280—490° C bzw. im Zeitintervall von $\tau_K = 0{,}5$—7 Sek. durchgeführt. Die Kurven der Konversionswerte in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. der Reaktionsdauer wiesen ein Maximum auf. Das Optimum der Konversion der Nitrierung ergab sich zu 15,8% (bei $t = 430°$ C und $\tau_K = 2$ Sek.).

Auf Grund der ermittelten Kurven der Konversion und der Analysenergebnisse gelangen Verfasser zur wahrscheinlichen Annahme, daß die komplexe Nitrierungsreaktion aus drei grundlegenden Teilvorgängen besteht: *a)* die eigentliche Nitrierungsreaktion, *b)* die mit der Nitrierung parallel verlaufende, Stickstoffmonoxid entwickelnde Oxydationsreaktion und *c)* die nachfolgende Zersetzungsreaktion (bzw. -reaktionen) des Nitromethans.

Der Einfluß der Konzentrationen von Methan und Salpetersäure auf die Reaktion wurde eingehend untersucht.

Auf Grund der aus den Versuchsergebnissen berechneten Daten über den Umsatz bei der Reaktion und über die Aktivierungsenergie entwickelten Verfasser folgende, für die Anfangsperiode der Nitrierungsreaktion gültige annähernde Geschwindigkeitsgleichung:

$$w_0 = 0{,}9 \cdot 10^{15} \cdot e^{-46000/RT} \, [CH_4]^{0{,}5} \, [HNO_3]$$

Die Versuchsergebnisse weisen darauf hin, daß unter den günstigen Bedingungen der Nitrierung mit Salpetersäure weder das Stickstoffdioxid allein, noch die molekulare (unzerlegte) Salpetersäure nitrieren können.

Die Nitrierung des Methans mit Salpetersäure in Gasphase kann in bester Übereinstimmung mit den Versuchserfahrungen als eine stufenweise verlaufende Radikalreaktion betrachtet werden, obwohl man eventuelle kurze Ketten nicht völlig auszuschließen vermag. Der angenommene Mechanismus wurde vorgeführt.

Auf Grund des wahrscheinlichsten Reaktionsschemas wurde die Geschwindigkeitsgleichung der Reaktion entwickelt, die mit der empirischen Geschwindigkeitsgleichung gut übereinzustimmen scheint.

Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid, Kohlenmonoxid und Wasserstoff üben auf die Nitrierungsreaktion gleichfalls eine inhibierende Wirkung aus.

КИНЕТИКА НИТРИРОВАНИЯ МЕТАНА АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Г. ШАИ и Я. ГИБЕР

(Кафедра физической химии Технического Университета, г. Будапешт, и Кафедра физической химии и радиологии Университета им. Л. Этвёша, г. Будапешт)

Поступило 8 июля 1959 г.

Р е з ю м е

Авторы для своих исследований сконструировали прибор поточной системы, в котором время цикла и температура, а также подача различных компонентов изменяемы простым методом. Длительность одного опыта по нитрированию примерно 15 минут, а количество образующегося в одном опыте нитрометана составляет величину порядка 0,1 г.

Разработали аналитический прием для разделения и количественного определения продуктов.

Определена конверсия нитрирования метана азотной кислотой при атмосферном давлении в зависимости от времени цикла и температуры. Исследования проводились в интервалле от 280 °C до 490 °C и $\tau_K = 0{,}5-7$ секунд. Кривые конверсии как в зависимости от температуры, так и в зависимости от времени, проходят через максимум. Оптимум конверсии нитрирования равен 15, 8% ($t = 430°C$, $\tau_K = 2$ сек.).

На основании кривых конверсии и анализа продуктов авторы пришли к вероятному предположению, что комплексная реакция нитрирования состоит из трех частичных реакций: реакции нитрирования; параллельной нитрированию окислительной реакции, дающей окись азота; и реакции (реакций) консекутивного разложения нитрометана.

Изучали также и влияние концентрации метана и азотной кислоты на реакцию.

Используя данные относительно порядке реакции, высчитанные из экспериментальных данных, и величину энергии активирования составили приближенное уравнение скорости, действительное для начальной фазы реакции нитрирования:

$$w_0 = 0{,}9 \cdot 10^{15} \cdot e^{-46000/RT} [CH_4]^{0,5} [HNO_3]$$

Полученные данные указывают на то, что при благоприятных для нитрирования азотной кислотой условиях ни сама двуокись азота, ни молекулярная (неразложившаяся) азотная кислота не оказывают нитрирующего действия.

Нитрирование метана в газовой фазе азотной кислотой — в полном согласии с экспериментальными данными — может считаться ступенчатой радикальной реакцией, но нельзя при этом исключить наличие возможных коротких цепей. Авторы описали предполагаемый механизм.

На основании самой вероятной схемы реакции авторы описали уравнение скорости реакции, которое находится в согласии с эмпирическим уравнением скорости реакции.

На реакцию нитрирования оказывает ингибиторное действие окись и двуокись азота, окись углерода, а также и водород.

*

Prof. Dr. Géza Schay; Budapest XI. Stoczek u. 2.
János Giber; Budapest VIII. Puskin u. 11—13.

ANALYSIS OF THE PRODUCTS OF NITRATION OF METHANE IN THE GAS PHASE

DETERMINATION OF NITROMETHANE IN THE PRESENCE OF NITRITE

J. GIBER and T. MEISEL

(Department for Industrial Organic Chemistry, Technical University, Budapest)

Received July 8, 1959*

Methane can be nitrated in the gas phase with nitric acid and nitrogen dioxide. Neither of these reactions take place according to a simple stoichiometric equation. Instead, as a result of a great number of side reactions, a mixture of products of a very complex nature is obtained on nitration with both types which are identical from a qualitative aspect (containing nitromethane, nitric acid, nitrogen dioxide, water, some formaldehyde, hydrogen cyanide and formic acid, appreciable amounts of unconverted methane, further nitric oxide, some carbon dioxide, carbon monoxide and a number of other oxidation and decomposition products present in minute quantities).

In the mixture of products obtained on the nitration of methane in the gas phase, the main analytical task is to determine nitromethane in the presence of other nitrogen-containing products. Accordingly, it is not our intention in the present study to deal with the complex analysis of the mixture of products. In this respect we refer to the dissertation of one of us [1].

From the complex mixture of products leaving the reactor, on passing a series of collector flasks which contain a mixture of acetone and dry ice, the portion condensing at $-70°$ C under atmospheric pressure, is separated.

The frozen condensate contains besides nitromethane, mainly nitrogen dioxide, nitric acid and water. The frozen contents of the collector flasks (further denoted shortly as mixture of products) was washed with distilled water into a 100 ml measuring flask, after slowly warming the flasks externally by lukewarm water.

On carrying out the washing procedure, done with a certain skill, nitrogen dioxide developed during heating, and other higher nitrogen oxides, together with other substances present, can be dissolved in distilled water as a homogeneous mixture, without any significant losses. In order to prevent the decomposition of nitrite ions formed during the washing procedure, the liquid in the measuring flask was slightly (to about pH 10) alkalified with a known

* Presented November 6, 1959 by G. SCHAY

volume of sodium hydroxide solution, then made up to volume with distilled water to obtain the stock solution.

According to literature, the content of nitromethane of the mixture of products of the nitration experiments in the gas phase was, up to the present, determined separating by extraction and by gravimetry [2]. Nitration experiments in the gas phase may, however, be essentially accelerated and the dimensions of the experimental reactor to a marked extent reduced when it is possible to determine nitromethane without a complete separation of the mixture of products [1, 3].

Several methods are known for the determination of nitromethane and nitroparaffines, respectively. A number of analytical procedures has also recently been published [4]. However, the methods so far proposed were, in general, unsuitable for the analysis of the complex reaction mixture without separation.

The evolved method and its discussion

In essence, the method evolved by us consists in oxidizing nitromethane quantitatively to nitrite and determining this latter. When the stock solution, as in our case too, originally contains nitrite, then the content of nitrite must be determined prior to and after oxidizing, and the nitromethane content corresponding to the increase of nitrite concentration must be calculated from the differences of both nitrite determinations.

When in the stock solution nitrite is present in a great excess with respect to the concentration of nitromethane, and this is mainly the case at nitrations with nitrogen dioxide, there is a relatively small difference between both nitrite determinations (prior to and after the oxidation of nitromethane). Thus, the content of nitromethane can only be calculated from this difference with great error. According to our experiences, however, the determination of nitromethane can, even in this case, be carried out with a satisfactory accuracy when, prior to oxidizing nitromethane, an appreciable portion of the nitrite content of the stock solution is decomposed by an adequate method.

The analytical procedure evolved according to this principle will be given later. First, it appears necessary to discuss some problems of the evolved method in detail.

Modification of the determination of nitrite. Availability of diazotised sulphanilic acid linked to oxy-naphthoic acid for the photometric determination of nitrite. It was also our intention to use the conventional Griess—Ilosvay reaction for the photometric determination of nitrite. However, diazotised sulphanilic acid linked to β-naphthol proved to be too sensitive, with respect to the expected concentrations of nitrite. Besides, too high dilutions would be

required. In our case, operating conditions of a simpler nature were hoped for by applying the photometric method to the dye obtained by combining diazotised sulphanilic acid with oxy-naphthoic acid.

As no data were found in literature with respect to the conditions of application of this dye reagent, previous investigations were required. It was found that

a) the light absorption of the dye is in the domain pH 10 to 14 independent of the pH value (Fig. 1). However, at low pH values, the light absorption depends on these values and the liquid becomes slightly turbid, due to the precipitation of oxy-naphthoic acid. It seems practical to prepare the dye at pH values between 10 and 12,

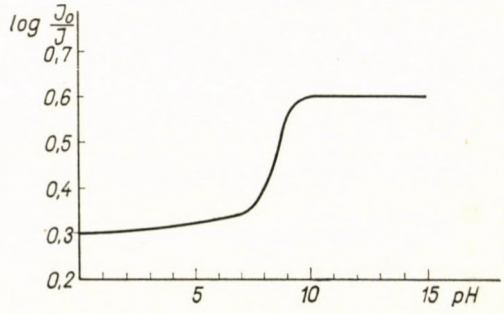


Fig. 1. Correlation of pH values and the light absorption of oxynaphthoic acid linked to diazotised sulphanylic acid

b) the colour of the dye stabilizes in 10 minutes, after combining the dye-forming components (Fig. 2), and it remains stable for a long time (about 24 hours),

c) the Lambert—Beer law proved to be valid in the interval required (from 0,1 to 20 γ/ml of nitrite concentration),

d) the absorption maximum of the dye plotted against wave-lengths is disclosed by Fig. 3,

e) the solutions required for the procedure can be stored for a long time without any alteration,

f) in order to control the photometric data, a calibration curve was established with thrice recrystallized authentic sodium nitrite, and the nitrite concentrations were determined in the series of experiments by using this curve.

Choosing the oxidizing reaction of nitromethane and investigation of this reaction. The purpose of this reaction is, as mentioned, to convert nitromethane into nitrite according to a known stoichiometry. On testing several other reactions [4], the best technique proved to consist of a reaction suggested earlier by SIVET [5], although not published so far in detailed form, namely in oxidizing nitromethane with an alkaline solution of hydrogen peroxide.

Under defined conditions this reaction takes place quantitatively, in that one mole of nitrite forms from one mole of nitromethane. The optimum conditions of reaction were established by varying the concentrations of alkali and of hydrogen peroxide, further the temperature and duration of the reaction. On following the prescriptions later given, it is possible to satisfactorily attain the quantitative conversion of nitromethane in an aqueous solution containing 0,5 to 3,0 mg of nitromethane/ml. This concentration corresponds

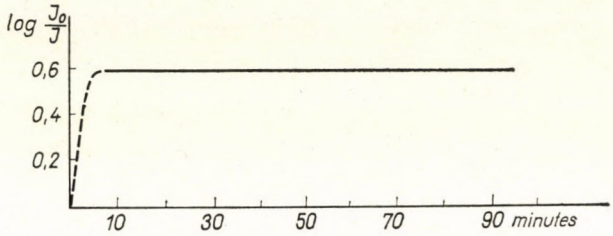


Fig. 2. Correlation of the light absorption of oxynaphthoic acid linked to diazotised sulphanylic acid and the period of time elapsed since the mixing of components forming the dye

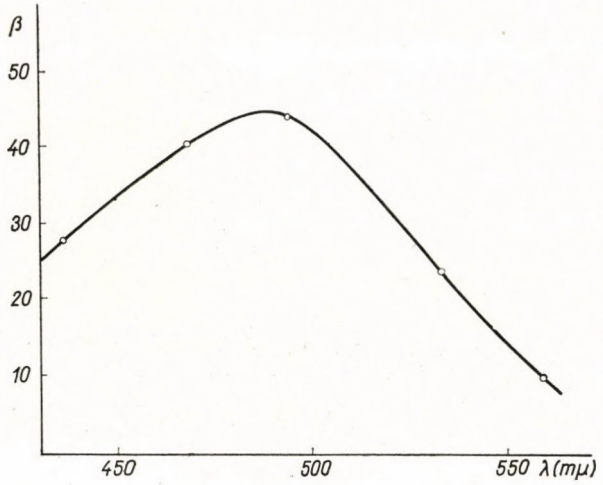


Fig. 3. Absorption curve of oxynaphthoic acid linked to diazotised sulphanylic acid

to the maximum concentration of nitromethane which occurred in our experiments with respect to the nitration of methane.

On completing the oxidation of nitromethane, excess hydrogen peroxide must be decomposed as its presence interferes with the formation of dye. This can be carried out simply by boiling the liquid.

In the course of the present experiments it was found that *a)* stock solutions which only contain nitromethane, do not show dye formation on the simple addition of the dye-forming components, *i. e. without oxidizing* with an

alkaline solution of hydrogen peroxide. Thus, nitromethane does not interfere with the determination of nitrite, *b)* nitrite, as to be expected, does not convert when boiled with an alkaline solution of hydrogen peroxide. Thus, during the oxidation of nitromethane, the nitrite in solution does not participate in a secondary reaction, and the nitrite present does not interfere with the determination of nitromethane.

These observations make it possible to determine nitrite and nitromethane in the presence of each other.

Investigation of a method suitable for the decomposition of great excesses of nitrite in the presence of nitromethane. The best method for decomposing great excesses of nitrite proved to be the reaction with urea. However, it did not appear practical to completely decompose nitrite with urea as any possible excess of urea might interfere with the determination of nitromethane, by its reaction with the nitrite developed during oxidation. The problem could be solved by applying a quantity of urea equivalent to only 80% of the nitrite content of the stock solution. Thus, the added urea will be completely decomposed by nitrite in excess. It is practical, however, to decompose eventual traces of urea by boiling for a time the alkaline solution.

The decomposition products of urea practically do not interfere with the analysis, the formed nitrogen and carbon dioxide are theoretically inactive here, and the minute amount of water formed by the reaction has *practically* no influence at all.

Technique of the method

Solutions required:

50% solution of sodium hydroxide
1:5 diluted hydrochloric acid
1% sulphanilic acid solution
1% solution of oxy-naphthoic acid containing 4% sodium hydroxide
30% hydrogen peroxide solution

Determination of nitrite. Measure with a pipet 2,00 ml of the stock solution into a 100 ml measuring flask, add 20 ml of distilled water, neutralize with hydrochloric acid, add 1 ml of 1:5 diluted hydrochloric acid and 5 ml of 1% sulphanilic acid solution. Shake the flask gently, allow the diazotization to take place for 1 minute, add 10 ml of a 1% solution of oxy-naphthoic acid which also contains 4% of alkali, complete the red liquid with distilled water to volume, and after 10 minutes determine the nitrite content in a Pulfrich photometer in the conventional way, applying a green filter.

Determination of nitromethane in the presence of nitrite. The concentration of nitrite of the stock solution is determined as described above (I).

Measure 2 ml of the stock solution into a 15 ml flask equipped with a condenser, add 2 ml of a 50% sodium hydroxide solution and 1 ml of a 30% hydrogen peroxide solution. Heat the flask with a microburner, keep it at a gentle boiling point for about 10 minutes in order to decompose hydrogen peroxide. After about 6—8 minutes, the end of the decomposition process is indicated by the disappearance of the fine oxygen bubbles and by knocks. Now stop the boiling, allow the flask to cool, wash its content into a 100 ml measuring flask, complete to volume. Take an aliquot, neutralize, and determine its nitrite content again (II) as described above. The content of nitromethane of the stock solution can be calculated from the difference of both nitrite determinations (I and II) referring to the same volume of stock solution. The error of the suggested determination of nitromethane ranges 2—3 relative per cents.

Determination of nitromethane in the presence of a great excess of nitrite. Determine the nitrite content of the stock solution in a 2 ml sample as described above.

Then add dry solid urea to the stock solution (or to an aliquot of it) in a dry beaker. The amount of urea should be equivalent to only 80% of the quantity of nitrite. Keep the beaker on a 30° water bath for about 20 minutes to decompose a part of excess nitrite.

Transfer two 2 ml portions of the above treated stock solution into flasks equipped with a 15 ml condenser, add 2 ml of a 50% solution of sodium hydroxide and boil the flasks for about 10 minutes in order to decompose the eventual unreacted traces of urea.

On determining the content of nitrite in one of the flasks (III) as described above, add 1 ml of a 30% solution of hydrogen peroxide and boil further until excess hydrogen peroxide decomposes (*cf.* above). Subsequently, wash the contents of the flask into a 100 ml measuring flask and complement to volume. Then determine the content of nitrite in an aliquot of the solution (IV). Calculate the content of nitromethane of the stock solution from the difference of nitrite contents (III and IV) referring to the same volume of stock solution. The error of the determination here ranges 2—3 relative per cents.

The method described above lends itself, in addition to the determination of nitromethane, also to the determination of any mononitroparaffines. Complemented by certain investigations, it is also suitable for the determination of polynitroparaffines.

For cases of importance, from a practical point of view, we examined the interfering effect of alien substances on the analysis. As already mentioned, the presence of nitric acid and of other components of the mixture of nitration products did not interfere with the method. As the purpose of these investigations comprised another field, it did not appear necessary to extend the examination of interfering substances any further.

Thanks are due to chemical engineers L. MACZÓ and J. TAMÁS for their participation in the practical tests of the evolved method and to Miss I. BAKAI for carrying out a part of the series of experiments.

SUMMARY

A method was evolved for the determination of nitromethane in the presence of nitrite. By this method, it is possible to analyse the complex mixture of products obtained on the nitration of methane in the gas phase without any separation. The error of the method ranges 3 relative per cent, its sensitivity 0,1 γ/ml. The method is based on the quantitative conversion of nitromethane into nitrite and the subsequent determination of nitrite by photometry.

LITERATURE

1. J. GIBER: Dissertation for the partial fulfillment of the requirements for the title of a candidate of the chemical sciences. Budapest, 1957. (In Hungarian.)
2. G. B. BACHMAN: J. Org. Chem. **17,** 906 (1952);
   G. GEISELER: Z. Elektrochem. **61,** 296 (1957).
3. G. SCHAY, J. GIBER: Magyar Kém. Foly. **65,** 311, 313, 348 (1959).
4. R. HOUL, G. UHLEN: Angew. Chem. **61,** 1058 (1948);
   L. R. JONES, J. A. RIDDICH: Anal. Chem. **24,** 1533 (1952);
   H. F. LAUNER, J. TOMIMOTSU: Anal. Chem. **25,** 1767 (1953);
   E. A. PEREGUD, B. S. BOIKINA: Зав. Лаб. (Plant Labor.) **22,** 292 (1956).
5. R. SIVET: Anal. Chem. **27,** 317 (1955).

ANALYSE DES PRODUKTES DER METHANNITRIERUNG IN GASPHASE

Bestimmung des Nitromethans neben Nitrit

J. GIBER und T. MEISEL

(Lehrstuhl für Industrielle Organische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 8. Juli 1959

Zusammenfassung

Verfasser entwickelten ein Verfahren zur Bestimmung des Nitromethans neben Nitrit. Durch diese Methode ist es möglich, die Analyse des komplexen Mischproduktes der Methannitrierung in Gasphase, ohne vorangehende Trennung durchzuführen. Der Fehler des Verfahrens beträgt 3 rel.%, während seine Empfindlichkeit gleich 0,1 γ/ml ist. Das Verfahren beruht auf der quantitativen Umwandlung des Nitromethans zu Nitrit und die nachfolgende Bestimmung des Nitrits durch Photometrieren.

АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ НИТРИРОВАНИЯ МЕТАНА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Определение нитрометана в присутствии нитрита

Я. ГИБЕР и Т. МЕЙСЕЛЬ

(Кафедра промышленной органической химии Технического Университета, г. Будапешт)

Поступило 8 июля 1959 г.

Резюме

Авторы разработали метод для определения нитрометана возле нитрита в неразделенной, комплексной смеси продуктов нитрирования метана в газовой фазе. Точность метода: 3 относ. %, а чувствительность 0,1 γ/мл. Метод основывается на эквивалентном превращении нитрометана в нитрит, и фотометрическом определении нитрита.

János Giber; Budapest VIII. Puskin u. 11—13.
Tibor Meisel; Budapest XI. Gellért tér 4.

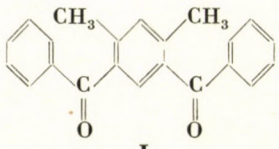
EINFACHE UND AUSGIEBIGE SYNTHESE DES PENTACENS

V. Bruckner, A. Karczag (Wilhelms), K. Körmendy, M. Mészáros und J. Tomasz

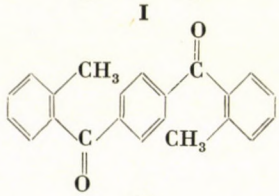
(Organisch-Chemisches Institut der L. Eötvös-Universität, Budapest)

Eingegangen am 20. Oktober 1959.

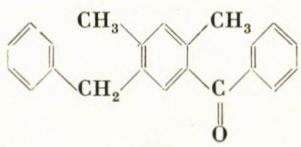
Es sind bisher zwei Wege für die Synthese des Pentacens (**V**) bekannt geworden. Als erste haben Clar und John [1] durch Dehydrierung des 6.13-Dihydro-pentacens (**IV**) Pentacen gewonnen. Die Herstellung des 6.13-Dihydropentacens erfolgte durch Pyrolyse des 1.3-Dimethyl-4.6-dibenzoyl-benzols (**I**), oder des 1.4-Di-*o*-toluyl-benzols (**II**), oder schließlich des 1.3-Dimethyl-4-benzyl-6-benzoyl-benzols (**III**), doch verläuft die Reaktion bei den letztgenannten zwei Ketonen (**II, III**) nicht einsinnig, sondern es entsteht auch der angulare Kohlenwasserstoff Pentaphen. Diese unerwünschte Begleitreaktion tritt bloß bei der Pyrolyse von ganz reinem 1.3-Dimethyl-4.6-dibenzoyl-benzol (**I**) nicht auf, deshalb kann dieses Keton als die am ehesten geeignete Schlüsselsubstanz der Pentacen-Synthese nach Clar und John bezeichnet werden, um so mehr, da hier die Pyrolyse zu einem Gemisch von 6.13-Dihydropentacen und Pentacen führt, das auch ohne Trennung unmittelbar zu Pentacen verarbeitet werden kann.



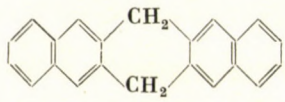
I



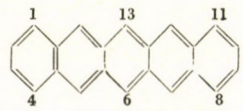
II



III



IV



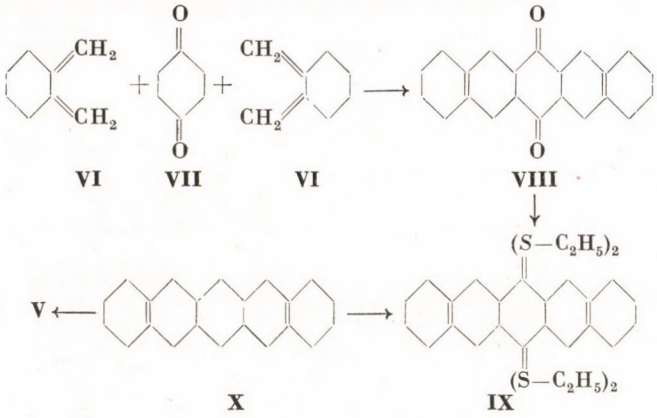
V

Das Diketon **I** läßt sich aus *m*-Xylol mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid in zwei Arbeitsgängen (über das *m*-Xylophenon) aufbauen; die Ausbeute beträgt auf *m*-Xylol bezogen etwa 28% d. Th.

Leider findet man keine genaue Angabe über die Ausbeute, die bei der thermischen Umsetzung des Diketons **I** zum Kohlenwasserstoffgemisch erreichbar ist. Es wird bloß in einer früheren Mitteilung [2] an Hand der allgemeinen Beschreibung der Arbeitsweise erwähnt, daß aus *m*- und *p*-Diketonen in einer Ausbeute von etwa 20—25% d. Th. ein Kohlenwasserstoffgemisch erhältlich ist, doch bezieht sich diese Angabe nicht auf das damals noch nicht

untersuchte Diketon **I**, sondern auf anders substituierte *m*-Dibenzoyl-benzole. Bei der Beschreibung der Dehydrierung von 6.13-Dihydro-pentacen (**IV**) zu Pentacen (**V**), die auf dreierlei Weise durchgeführt wurde, ist entweder die angesetzte Menge oder die Ausbeute nicht angegeben. So ist zwar bemerkt, daß bei der Dehydrierung mit Natur-Kupfer C bei 380° i. V. das Pentacen »in ausgezeichneter Ausbeute« gewinnbar ist, und daß auf diese Art auch das Gemisch von 6.13-Dihydropentacen (**IV**) und Pentacen (**V**) unmittelbar zu Pentacen (**V**) verarbeitet werden kann, doch fehlt die Angabe über die angesetzte Menge. Da jedoch hier das Pentacen durch Sublimation i. V. gewonnen wird, so dürfte dieses langwierige Verfahren auch wegen der apparativen Erfordernisse zur bequemen Herstellung größerer Pentacenmengen (z. B. 50—100 g) kaum geeignet sein. — Eine zweite Art der Dehydrierung von **IV** zu **V** wurde in siedendem Nitrobenzol mit Phenanthrenchinon bewirkt, wobei schon nach 20—25 Min. das Pentacen zur kristallinen Ausscheidung gelangt. Hier ist die Menge des Ansatzes (9 g **IV**, 6 g Phenanthrenchinon, 400 ml Nitrobenzol) angegeben, nicht aber die Ausbeute an Pentacen (auch nicht auf qualitative Art). Schließlich ist bei der dritten Art der Dehydrierung von **IV** zu **V**, die in siedendem Xylol mit Chloranil durchgeführt wird, die angesetzte Menge nur in »Teilen« angegeben und ohne jeglichen Vermerk über die Ausbeute. Dies scheint übrigens das am wenigsten geeignete Dehydrierungsverfahren zu sein, da sich ein Teil des gebildeten Pentacens mit Chloranil weiter umsetzt.

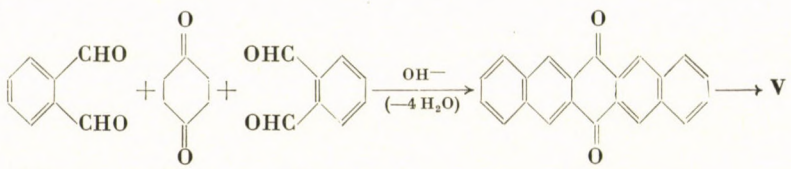
Der zweite bekannte Weg für die Pentacen-Synthese, der von BAILEY und MADOFF [3] eröffnet wurde, gestaltet sich folgendermaßen: 1.2-Dimethylen-cyclohexan (**VI**) wird mit *p*-Benzochinon (**VII**) zum Hexadekahydro-pentacen-6.13-chinon **VIII** umgesetzt, aus diesem — da seine unmittelbare Umwandlung zu Pentacen **V** nicht durchführbar ist — zuerst das Bis-diäthylmercaptol **IX** hergestellt. Letzteres läßt sich gleich in rohem Zustand mit Raney-Nickel in siedendem Alkohol zum Octadekahydro-pentacen **X** entschwefeln, das schließlich durch Erhitzen mit Pd-Tierkohle zum Pentacen (**V**) dehydriert werden kann.



Nach Angabe der Autoren [3] beträgt die Ausbeute an Pentacen 30% d. Th. auf 1.2-Dimethylen-cyclohexan (**VI**) bezogen. Obwohl die amerikanischen Forscher bemerken, daß ihre Synthese den älteren Pentacen-Synthesen überlegen ist, ist dies schwerlich der Fall, da erstens die, besonders in apparativer Hinsicht nicht einfache und auch sonst ziemlich umständliche Synthese des 1.2-Dimethylen-cyclohexans (**VI**) [4] schon schwer in die Waage fällt, zweitens der oben geschilderte Weg selbst praktisch nur zur Herstellung ganz kleiner Mengen Pentacens geeignet ist. So wurde z. B. der Umsatz **VIII** → **IX** mit bloß 3 g des Diketons **VIII** durchgeführt, danach mußten zur reduktiven Entschwefelung des bei diesem Ansatz anfallenden (rohen) Bis-diäthylmercaptols **IX** 50 g (!) Raney—Nickel angewandt werden. Dies hatte zur Folge, daß nach erfolgter Reaktion der Katalysator — um einen Substanzverlust durch Adsorption zu vermeiden — mit heißem Benzol im Zentrifugenrohr gründlich ausgewaschen werden mußte (Ausbeute an **X** 1,4 g = 55% d. Th.). — Noch schwerfälliger ist der letzte Schritt der Synthese, d. h. die Dehydrierung von **X** zu Pentacen (**V**), die durch Erhitzen mit Pd-Tierkohle auf 245° durchgeführt wird, wobei jedoch ein Teil des hydrierten Produktes **X** unverändert sublimiert und wiederholt angesetzt werden muß. Das mit dem Katalysator durchsetzte Pentacen läßt sich schließlich nur durch eine zeitraubende Vakuumsublimation in CO_2-Strom gewinnen, deren Tempo wegen der unüberschreitbaren Temperaturgrenze von etwa 300° nicht gesteigert

werden kann. Dies alles macht es verständlich, daß die amerikanischen Forscher bloß 75 mg der Verbindung **X** dehydriert und auf diese Weise nur 52 mg (72% d. Th.) reines Pentacen hergestellt haben.

RIED und ANTHÖFER [5] haben schon im Jahre 1953 darüber berichtet, daß sich *o*-Phthalaldehyd (**XI**) mit Cyclohexan-1.4-dion (**XII**) in alkoholischer Lösung durch Einwirkung von wenig Lauge schon bei Raumtemperatur fast augenblicklich zu Pentacen-6.13-chinon (**XIII**) kondensiert. Dadurch wurde ein aussichtsreicher neuer Weg zur Synthese des Pentacens geboten, da es bekannt ist, daß Chinone, die aus kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen herstellbar bzw. ableitbar sind, auf verschiedene Weise zu ihren aromatischen Grundkohlenwasserstoffen reduziert werden können. Wir haben gefunden, daß sich eine Reduktion des Pentacen-6.13-chinons (**XIII**) zu Pentacen (**V**) besonders vorteilhaft mit Aluminium-cyclohexylat in siedendem Cyclohexanol durchführen läßt, d. h. mit Hilfe eines Verfahrens, das erstmalig von COFFEY und BOYD [6] zur derartigen Reduktion von Chinonen (z. B. Anthrachinon zu Anthracen) angewandt worden ist.



XI **XII** **XI** **XIII**

Das Pentacen (**V**) schied sich schon aus der siedenden Cyclohexanollösung — in der das Pentacen-6.13-chinon (**XIII**) selbst aufgelöst war — in Form seiner charakteristischen, tiefblauen Kristalle aus, und ließ sich durch einfaches Waschen der Reihe nach mit Cyclohexanol, heißem Eisessig, konz. Salzsäure und heißem Wasser ohne nennenswerten Verlust in analysenreinen Zustand bringen.

Einstweilen wurde die Reduktion unter folgenden Versuchsbedingungen durchgeführt: die Lösung von 20—60 g des Pentacen-6.13-chinons (**XIII**) in der Reagenzlösung, die aus einer dem Chinon gleichen Menge Aluminiums und der zwanzigfachen Menge Cyclohexanols in Gegenwart von Sublimat und Tetrachlormethan frisch bereitet worden war, wurde unter Luftausschluß (trockener Stickstoffstrom) 48 Stdn. rückfließend gekocht. Die Ausbeute an analysenreinem Pentacen (**V**) war unabhängig von der Größe des Ansatzes und betrug 46—51% d. Th. Die Untersuchung der Frage, wie die Änderung der Versuchsbedingungen die Ausbeute beeinflußt, ist noch im Gange. Diesbezügliche Versuche, über die später berichtet werden soll, zeigten schon bisher, daß die Ausbeute, die sehr wesentlich auch von der Menge des bei der Bereitung der Reagenzlösung angewandten Sublimats und Tetrachlormethans abhängt, trotz

Verminderung der Erhitzungsdauer bis auf 4—6 Stdn. und Verzicht auf den Luftausschluß noch etwas erhöht werden kann.

Die äußerst einfache Herstellung des Pentacen-6.13-chinons (**XIII**), die RIED und ANTHÖFER [5] nur für einen kleinen Ansatz (0,005 Mol **XII** + 0,01 Mol **XI**) und ohne Vermerk der Ausbeute beschrieben haben, läßt sich ohne weiteres auch auf viel größere Ansätze (z. B. 0,18 Mol **XII** + 0,36 Mol **XI**) übertragen. Die Ausbeute beträgt für das aus Dimethylformamid einmal umkristallisierte Produkt **XIII**, das zur weiteren Verarbeitung genügend rein ist, rund 80% d. Th.

Cyclohexan-1.4-dion (**XII**) läßt sich — der Literaturangabe [7] entsprechend — aus Succinylobernsteinsäure-diäthylester (Cyclohexan-1.4-dion-2.3-dicarbonsäure-diäthylester) sehr leicht und in vorzüglicher Ausbeute gewinnen. Die Herstellung des Succinylobernsteinsäure-diäthylesters durch Autokondensation des Bernsteinsäure-diäthylesters, die mit metallischem Natrium bewirkt werden kann, wurde im Schrifttum wiederholt beschrieben [8, 9]. Das schnellste Verfahren, das von LIEBERMANN [9] ausgearbeitet worden ist, ließ sich durch eine geringe Abänderung der Durchführung, die im Versuchsteil beschrieben wird, wesentlich verbessern. Auf diese Weise konnte in einer Ausbeute von 81,6% d. Th. ein schwach gelbliches Rohprodukt vom Schmp. 120—123° (Schmp. der Reinsubstanz 126—127°) gewonnen werden, das ohne weitere Reinigung zur Herstellung des Cyclohexan-1.4-dions geeignet war.

Die neue Pentacen-Synthese ist an Einfachheit und Ausgiebigkeit den bisher bekannten Synthesen weit überlegen. Die Reduktion mit Aluminium-tri-cyclohexylat oder anderen Alkoholaten ließe sich — allem Anschein nach — auch zur Herstellung von höheren Gliedern der Acenreihe aus den entsprechenden Chinonen, oder vielleicht auch Dichinonen und Oxychinonen mit Erfolg heranziehen. Derartige Untersuchungen wurden bereits in Gang gesetzt.

Beschreibung der Versuche

o-Phthalaldehyd (XI) wurde nach THIELE und GÜNTHER [10] aus *o*-Xylol hergestellt.

Succinylobernsteinsäure-diäthylester wurde durch folgende Abänderung des Verfahrens von LIEBERMANN [9] hergestellt. In einem Planschliffbecher (1 l) wurde ein Gemisch von 200 g Bernsteinsäure-diäthylester und 120 ml Essigester mit 60 g unter Xylol zerstäubtem und nachher mit wasserfreiem Äther gewaschenem metallischem Natrium 4 Stdn. unter stetigem Rühren auf 100° erwärmt (Rückflußkühler, Feuchtigkeitsausschluß). Längeres Erhitzen gefährdet die Ausbeute. Man kühlte auf Raumtemperatur ab und führte das erstarrte, mit Essigester durchtränkte Produkt portionsweise in 3 l gerührtes Eiswasser ein. Dabei ist wegen der Zersetzung des überschüssigen Natriums Vorsicht geboten. Nach dem Ansäuern der erhaltenen rötlichbraunen Lösung schied der Succinylobernsteinsäure-diäthylester in Form schwachgelber Nadeln aus. Die Substanz wurde abgesaugt, mit kaltem Wasser wiederholt, dann mit Alkohol einmal gewaschen. Sie wog nach dem Trocknen 120 g (81,6% d. Th.) und schmolz bei 120—123°. Eine aus Benzol-Alkohol wiederholt umkristallisierte Probe, die farblos anfiel, zeigte den richtigen Schmp. von 126—127° [9]. Die Herstellung des Cyclohexan-1.4-dions (s. unten) erfolgte aus dem Rohprodukt.

Cyclohexan-1.4-dion (XII)

Die Verseifung und Decarboxylierung des Succinylobernsteinsäure-diäthylesters (s. oben) zu Cyclohexan-1.4-dion (**XII**) wurde durch kurzes Erhitzen mit Wasser im Schüttelautoklaven bei 200° nach dem bereits bekannten Verfahren [7] durchgeführt. Ansatz: 200 g roher Ester (Schmp. 120—123°); das Rohprodukt lieferte nach zweimaligem Umkristallisieren aus den gleichen Teilen Alkohol (Tierkohle, Kältemischung) 53,1 g (63% d. Th.) farbloser Nadeln, die den richtigen Schmp. von 78—79° zeigten.

Pentacen-6.13-chinon (XIII)

Die von RIED und ANTHÖFER [5] angegebene Herstellungsart wurde auf viel größere Ansätze übertragen und auch in ihrer Durchführung einigermaßen abgeändert. Eine Lösung von 20,16 g (0,18 Mol) Cyclohexan-1.4-dion (**XII**) und 48,24 g (0,36 Mol) *o*-Phthalaldehyd (**XI**) in 2400 ml Alkohol wurde mit 36 ml 5 proz. Kalilauge versetzt. Unter starker Braunfärbung und gelinder Selbsterwärmung (etwa 40°) des Gemisches setzte die Ausscheidung des Chinons sofort ein. Man ließ 5 Stdn. bei Raumtemperatur stehen, schleuderte danach das Produkt ab und wusch es im Zentrifugenrohr dreimal mit Alkohol aus. Das schmutziggelbe Rohprodukt wog nach dem Trocknen 49,5 g (89,3% d. Th.). Durch einmaliges Umkristallisieren aus der 140-fachen Menge Dimethylformamids wurde in Form dottergelber Nadeln ein reines Produkt gewonnen, das — übereinstimmend mit der Literaturangabe [5] — bei 378° (unkorr.) schmolz. Ausbeute an Reinprodukt 44 g (79,5% d. Th.).

Pentacen (V)

In einem eingeschliffenen Dreihalskolben (3 l) mit angesetztem Rückflußkühler, der ein Natronkalkrohr trug, wurden 50 g aus technisch reinstem Aluminium (99,99%) bereitete Späne und 1 g Quecksilber (II)chlorid mit 1 l wasserfreiem Cyclohexanol und 10 ml Tetrachlormethan übergossen. Man erwärmt mit freier Flamme vorsichtig so lange, bis die schon bei Raumtemperatur einsetzende Reaktion einen lebhaften Lauf nimmt. Durch zeitweiliges Eintauchen des Kolbens in Eiswasser läßt sich die Reaktion so regeln, daß sie auch weiterhin sehr lebhaft bleibt, aber trotzdem nicht zu stürmisch wird. Diese Bereitungsart des Aluminium-cyclohexylats ist der bereits beschriebenen [6] deshalb vorzuziehen, weil so die Reaktion der Regel nach schon binnen 2 Stdn. beendet ist und eine ganz klare Lösung entsteht. Sobald dies erreicht war, ließ man durch die Apparatur einen trockenen, sauerstoff- und kohlensäurefreien Stickstoffstrom streichen. Zu diesem Zweck diente ein Gaseinleitungsrohr, das auf den einen seitlichen Hals des Kolbens mit Hilfe eines Schliffes montiert war und dessen Ende 2—3 cm überhalb der Flüssigkeitsoberfläche endete. Nach etwa 15 Min. wurden durch den zweiten seitlichen Hals des Kolbens (der bisher verschlossen war) 50 g Pentacen-6.13-chinon (**XIII**) in die inzwischen etwas abgekühlte Lösung eingeführt und danach das Gemisch 48 Stdn. rückfließend gekocht (Ölbad). Das Chinon löste sich schon in einigen Minuten vollständig auf, wobei sich die Lösung tiefrot anfärbte. Nach 1—2 Stunden war auch schon die Ausscheidung von Pentacen gut zu beobachten. Nach Ablauf der Erhitzungsdauer ließ man — nach Entfernung des Heizbades — das Gemisch bis auf etwa 50° abkühlen (1—2 Stunden). Inzwischen sammelte sich das kristallin ausgeschiedene Pentacen als Bodenkörper an. Jetzt wurde die überstehende Flüssigkeit abgehebert, dann das Kristallgut im Zentrifugenrohr dreimal mit je 120 ml warmem (50°) Cyclohexanol und hierauf zweimal mit je 120 ml Eisessig durch Aufschlämmen und Abschleudern gewaschen. Nun wurde das Produkt mit 150 ml Eisessig bis zum beginnenden Sieden erhitzt, wobei sich ein farbloses Beiprodukt (das einstweilen nicht näher untersucht wurde) herauslöst. Das Gemisch wurde noch heiß filtriert (Glasfritte), danach das Produkt auf der Nutsche der Reihe nach mit warmem Eisessig, kaltem Wasser, 25 proz. Salzsäure, warmem Wasser und zum Schluß mit Alkohol gründlich gewaschen. Das so gewonnene, analysenreine Pentacen, das tiefblaue, kupferglänzende Kristalle darstellt, wog nach dem Trocknen (110°) 23 g. Ausbeute 50,9% d. Th.

$C_{22}H_{14}$ (278,35). Ber. C 94,9; H 5,1. Gef. C 94,9; H 5,3; Asche 0,00%.

Sämtliche Eigenschaften des Produktes stimmten mit den in der Literatur beschriebenen überein. Es läßt sich bei Unterdruck (0,1 mm) im Kohlensäurestrom bei 270—280° unverändert sublimieren.

*

Die Hrn. I. TERÉNYI und L. VINCZELLÉR haben bei der Durchführung der Versuche sehr gute technische Hilfe geleistet, wofür wir auch an dieser Stelle danken.

ZUSAMMENFASSUNG

Pentacen (**V**), das bisher nur schwierig zugänglich war [1, 3], ließ sich durch Reduktion des leicht gewinnbaren [5] Pentacen-6.13-chinons (**XIII**) mittels Aluminium-tri-cyclohexylat in siedendem Cyclohexanol sehr einfach herstellen. Das Verfahren ist auch zur Herstellung größerer Mengen Pentacens geeignet.

LITERATUR

1. E. Clar, Fr. John: Ber. **62,** 3021 (1929); **63,** 2967 (1930); **64,** 981, 2194 (1931).
2. E. Clar, Fr. John, B. Hawran: Ber. **62,** 947 (1929).
3. W. J. Bailey, M. Madoff: J. Am. Chem. Soc. **75,** 5603 (1953).
4. W. J. Bailey, H. R. Golden: J. Am. Chem. Soc. **75,** 4780 (1953).
5. W. Ried, F. Anthöfer: Angew. Chem. **65,** 601 (1953); **66,** 604 (1954).
6. S. Coffey, V. Boyd: J. Chem. Soc. **1954,** 2469.
7. H. Meerwein: Ann. **398,** 248 (1913);
   J. R. Vincent, A. F. Thomson jr., L. J. Smith: J. Org. Chem. **3,** 603 (1939).
8. F. Herrmann: Ann. **211,** 309 (1882);
   A. Jeanrenaud: Ber. **22,** 1282 (1889);
   A. Uspehski, I. Turin: Ref.: C. **1923,** III. 754.
9. H. Liebermann: Ann. **404,** 287 (1914).
10. J. Thiele, O. Günther: Ann. **347,** 107 (1906); (s. auch: Org. Synth. **34,** 83 (1954).

A SIMPLE AND PRODUCTIVE SYNTHESIS OF PENTACENE

V. BRUCKNER, A. KARCZAG (WILHELMS), K. KÖRMENDY, M. MÉSZÁROS and J. TOMASZ

(Institute of Organic Chemistry, L. Eötvös University, Budapest)

Received October 20, 1959

Summary

It was found by the authors that it is possible to prepare pentacene (**V**), a compound so far available with difficulty [1, 3], by reducing the readily available [5] pentacene-6.13-quinone (**XIII**) in boiling cyclohexanol by aluminium tri-cyclohexylate. The suggested method also lends itself to the production of greater quantities of pentacene.

ПРОСТОЙ И БОЛЕЕ ПРОДУКТИВНЫЙ СИНТЕЗ ПЕНТАЦЕНА

В. БРУКНЕР, А. КАРЦАГ (ВИЛЬХЕЛЬМС), К. КЭРМЕНДИ, М. МЕСАРОШ и И. ТОМАС

(Институт органической химии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт)

Поступило 20 октября 1959 г.

Резюме

Авторы установили, что трудно доступный до сих пор [1, 3] пентацен (**V**) можно получить легко и просто таким образом, что легко доступный [5] пентацен-6.13-хинон (**XIII**) восстанавливают в кипящем циклогексаноле алюминий-три-циклогексилатом. Предлагаемый прием пригоден и для получения более значительного количества пентацена.

Prof. Viktor Bruckner
Frau Adrienne Karczag (Wilhelms)
Károly Körmendy
Miomir Mészáros
Jenő Tomasz

Budapest VIII. Múzeum körút 4/b.

POLYOXYCHROMONE, II.

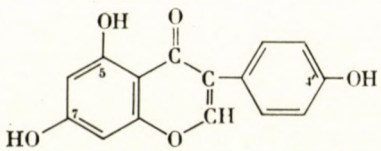
SYNTHESE DES 2,6-DIMETHYL-7-OXYISOFLAVONS UND DES 6-METHYL-7-OXYISOFLAVONS

†G. ZEMPLÉN, L. FARKAS und T. SATTLER*

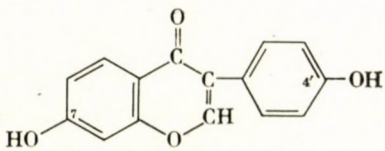
(Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 12. November 1959

Aus den Keimblättern der Sojabohnen wurden durch WALZ [1] zwei Glucoside isoliert, deren Struktur er selbst aufklärte. Das eine Glucosid ist das in *Genista tinctoria L.* schon früher nachgewiesene Genistin [2], das andere das Daidzin [3]. Das Aglucon des Genistins stellt das 5,7,4′-Trioxyisoflavon [4] dar (**I**), während jenes des Daidzins das 7,4′-Dioxyisoflavon [5] (**II**) ist. Im Falle dieser beiden Glucoside knüpft sich je ein Molekül Glucose an das Aglucon u. zw. bei der am 7. Kohlenstoffatom befindlichen Hydroxylgruppe.



I



II

Die Synthese des Genistins wurde durch ZEMPLÉN und FARKAS [2], die des Daidzins und Daidzeins durch FARKAS und VÁRADY [3] durchgeführt.

OKANO und BEPPU [6] berichteten über die überraschende Beobachtung, daß sie bei Extraktion der Sojabohnen die folgenden Isoflavone als Nebenprodukte erhielten: Tatoin (5,4′-Dioxy-8-methylisoflavon), Methylgenistein (5,7,4′-Trioxy-8-methylisoflavon), Isogenistein (5,7,2′-Trioxy-isoflavon) und Methyl-isogenistein (5,7,2′-Trioxy-8-methylisoflavon).

Von diesen Verbindungen — im Gegensatz zu den bisher bekannten Polyoxy- bzw. Alkoxyisoflavonen — wurde allgemein angenommen, daß sie C-Methylisoflavone seien. Bei der Darstellung des Genistein-trimethyläthers erhielten ROBINSON und BAKER [7] C-Methylgenistein-trimethyläther, welcher jedoch in der Natur nicht vorkommt.

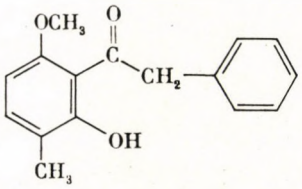
Unsere erste Zielsetzung war der Strukturbeweis des Tatoins durch Synthese.

* Doktoratsdissertation von T. SATTLER, Budapest, 1946. Der Versuchsteil vorliegender Mitteilung wurde bereits i. J. 1944/1945 durchgeführt, blieb jedoch infolge von Umständen, die nicht von den Verfassern abhingen, unveröffentlicht.

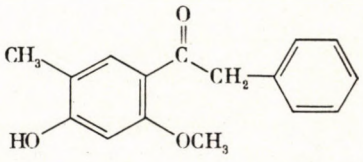
Der Kresorcin-p-monomethyläther [8, 9] wurde in vorzüglicher Ausbeute zweckdienlich durch die Clemmensensche Reduktion des aus β-Resorcylaldehyd [10] mittels Methylierens erhaltenen 2-Oxy-4-methoxy-benzaldehyds hergestellt. Im Gegensatz zu anderen Autoren [11, 12] wandten wir beim Methylieren p-Toluol-sulfonsäure-methylester an, um die Bildung von Nebenprodukten zu vermeiden.

Als Modellversuch führten wir zuerst eine Hoesch-Synthese mit Benzylcyanid durch, wobei zwei isomere Ketone zu erwarten sind. Unter den gegebenen Umständen kann nämlich die Ketongruppe theoretisch in ortho- oder para-Stellung zur OH-Gruppe eintreten, obwohl infolge sterischer Gründe der letztere Fall wahrscheinlicher ist.

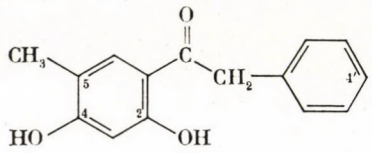
Nach Hydrolyse des Ketimids ergab sich jedoch nur ein einziges Produkt. Beim Kochen des Ketons mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid fand statt eines Ringschlusses nur Acetylierung statt, indem nach Verseifen das ursprüngliche Keton zurückgewonnen wurde. Daraus folgerten wir, daß das Produkt das Keton **VI** sei, dessen Entmethylieren zu (2,4-Dioxy-5-methylphenyl)-benzylketon (**VII**) führte. Von diesem neuen Keton ausgehend, erhielten wir das 2,6-Dimethyl-7-oxyisoflavon (**VIII**) durch Synthese nach Kostanecki—Robinson.



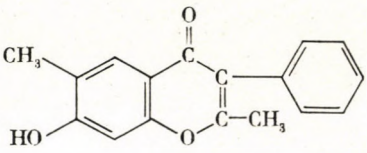
V



VI

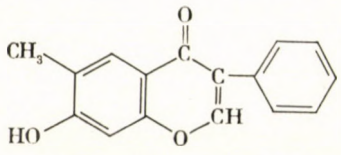


VII



VIII

Zunächst versuchten wir den Kresorcin-dimethyläther mit Benzylcyanid reagieren zu lassen. Leider erhielten wir auch in diesem Falle ein einziges Produkt, das sich mit dem methylierten Produkt des Ketons **VI** als identisch erwies. Schließlich bereiteten wir — um das 6-Methyl-7-oxyisoflavon herzustellen — den 4-Benzyläther des Ketons **VII**, dessen Ringschluß mit Formyläthylester zum 7-Benzyloxy-6-methylisoflavon führte. Durch Entbenzylieren des letzteren mit Salzsäure erhielten wir sodann das 7-Oxy-6-methylisoflavon (**IX**).



IX

Die Synthese des als Tatoin angenommenen Isoflavons konnte also nicht durchgeführt werden.

Die ursprünglichen Annahmen von OKANO und BEPPU [6] wurden jedoch nach einem Jahrzehnt durch die Synthesen von WHALEY [13], BAKER, HARBORNE und OLLIS [14], ferner SESHADRI und Mitarbeitern [15] eindeutig widerlegt. Es geht aus diesen neuen Untersuchungen hervor, daß die schon durch WALZ [1] früher beschriebenen Isoflavone bzw. ihre ungenügend gereinigten Derivate von OKANO und BEPPU als neue und bisher unbeschriebene C-Methylverbindungen betrachtet wurden.

Als Ergänzung sei noch erwähnt, daß in den natürlichen Stoffen bisher keine C-Methylisoflavone nachgewiesen wurden.

Beschreibung der Versuche

2-Oxy-4-methoxybenzaldehyd

Die Lösung von 30 g 2,4-Dioxybenzaldehyd in 150 ml wasserfreiem Aceton wurde mit 37 g frisch ausgeglühtem Natriumcarbonat behandelt, sodann 49 g p-Toluolsulfonsäuremethylester zur siedenden Lösung innerhalb 4 Stunden tropfenweise zugefügt. Nach weiteren zwei Stunden Kochens wurde die Lösung angesäuert und einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Nach einem acetonhaltigen Vorlauf ging der 2-Oxy-4-methoxybenzaldehyd über, eine Verbindung mit Vanillengeruch, Schmp. 42° (Lit. [11] 41—42°). Ausbeute 22 g. Farbenreaktion mit Eisen(III)chlorid in Methanol: dunkelrot.

$C_8H_8O_3$ (152,14). Ber. OCH_3 20,41. Gef. OCH_3 20,02%.

1-Methyl-2-oxy-4-methoxybenzol. Kresorcin-p-monomethyläther

247 ml 15% Salzsäure, 22 ml Eisessig und 14 g einer äthanolischen Lösung von 2-Oxy-4-methoxybenzaldehyd wurden auf 123 g Zinkamalgam gegossen und das Gemisch auf dem Wasserbade 6 Stunden gekocht, wobei man noch 250 ml 15% Salzsäure zufügte. Nach Abkühlen wurde die Lösung filtriert, dreimal mit je 50 ml Benzol extrahiert, die Benzollösungen getrocknet, das Benzol entfernt und das rückständige Öl im Vakuum destilliert (Sdp. 30 mm: 123°). Das Öl bildete rasch Prismenkristalle: 9 g, Schmp. 44° (Lit. [8]: 47°).

$C_8H_{10}O_2$ (138,16). Ber. OCH_3 22,46. Gef. OCH_3 22,47%.

(2-Methoxy-4-oxy-5-methyl)-benzylketon (VI)

Die Lösung von 5 g Kresorcin-methyläther in 50 ml wasserfreiem Äther wurde mit 3 g pulverisiertem wasserfreiem Zinkchlorid und 6 g frisch destilliertem Benzylcyanid versetzt, sodann die Lösung mit trockenem Wasserstoffchloridgas gesättigt, und 12 Stunden im Kühlschrank stehen gelassen. Nach Zugabe von 1 g Zinkchlorid wurde Wasserstoffchloridgas noch 30 Minuten durchgeleitet, und die Lösung 13 Stunden stehen gelassen. Nach Abgießen des Äthers wurde das salzsaure Ketimid mit 10 ml Anteilen von Äther gut durchgearbeitet, in 200 ml Wasser gelöst und 1 Stunde gekocht. Beim Abkühlen schied das Keton teils kristallinisch aus. Aus einem Gemisch von Äthanol und Wasser mehrmals umkristallisiert, Schmp. 129°. Farbenreaktion mit Eisen(III)chlorid in methanolischem Medium: olivgrün.

$C_{16}H_{16}O_3$ (256,29). Ber. OCH_3 12,11. Gef. OCH_3 12,00%.

Ringschlußversuch mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, (2-Methoxy-4-oxy-5-methylphenyl)-benzylketon

2 g wasserfreies Natriumacetat wurden einer Lösung von 0,5 g Keton **VI** in 25 ml Essigsäureanhydrid zugefügt, das Gemisch 14 Stunden unter Rückflußkühler gekocht, sodann in 150 ml Wasser gegossen. Nach Zersetzung des Anhydrids schied ein braunes Öl aus, das sich in keine feste Substanz umwandelte. Eine Lösung von 0,2 g dieses Öls in 3 ml Methanol wurde mit 3 ml 3%iger Natriumhydroxidlösung einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, mit Beinkohle entfärbt, filtriert, sodann 12 ml heißes Wasser zugefügt und die Lösung mit 10%iger Schwefelsäure schwach angesäuert. Eine weiße kristalline Substanz schied aus, Schmp. aus einem Gemisch von Wasser und Methanol 129°. Mit der Ausgangssubstanz vermischt, zeigte sich keine Schmelzpunkterniedrigung.

(2,4-Dioxy-5-methylphenyl)-benzylketon (VII)

Die Lösung von 1 g (2-Methoxy-4-oxy-5-methylphenyl)-benzylketon in 40 ml wasserfreiem Benzol wurde mit 1,5 g fein pulverisiertem wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt, das Gemisch 4 Stunden unter Rückflußkühler gekocht, und die abgekühlte Benzollösung zweimal mit je 50 ml 2%iger Salzsäurelösung geschüttelt. Das Keton wurde aus der Benzollösung mit 2n Natriumhydroxidlösung extrahiert. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung schied ein rötliches Öl aus, welches sich in einigen Minuten in schöne quadratische Kristalle umwandelte: 0,7 g Rohprodukt. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus wässerigem Methanol: Schmp. 96°. Farbenreaktion mit Eisen(III)chlorid in Methanollösung: dunkelgrün.

$C_{15}H_{14}O_3$ (242,26). Ber. C 74,36; H 5,83. Gef. C 73,92; H 5,95%.

2,6-Dimethyl-7-acetoxy-isoflavon

Die Lösung von 0,25 g (2,4-Dioxy-5-methylphenyl)-benzylketon in 12,5 ml Essigsäurea nhydrid wurde mit 1 g wasserfreiem Natriumacetat versetzt, das Gemisch 14 Stunden unter Rückflußkühler gekocht, dann in 70 ml Wasser gegossen. Nach Zersetzung des Anhydrids entwickelten sich die schönen Prismenkristalle des rohen Isoflavons: 0,22 g. Aus wässerigem Methanol wiederholt umkristallisiert, Schmp. 161°.

$C_{19}H_{16}O_4$ (308,32). Ber. C 74,01; H 5,23. Gef. C 73,75; H 5,42%.

2,6-Dimethyl-7-oxyisoflavon (VIII)

Die Lösung von 0,4 g 2,6-Dimethyl-7-acetoxyisoflavon in 6 ml Methanol wurde mit 6 ml 6%iger Natriumhydroxidlösung versetzt und einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Entfärben, Filtrieren und einer Zugabe von 30 ml heißen Wassers wurde die Lösung mit 10%iger Schwefelsäurelösung angesäuert: 0,3 g Kristalle schieden aus. Nach Umkristallisieren aus 7 ml Methanol, Schmp. 245—246°. Farbenreaktion mit Eisen(III)chlorid in Methanollösung: negativ.

$C_{17}H_{14}O_3$ (266,28). Ber. C 76,67; H 5,30. Gef. C 76,32; H 5,52%.

(2-Oxy-4-benzyloxy-5-methylphenyl)-benzylketon

Die Lösung von 1 g (2,4-Dioxy-5-methylphenyl)-benzylketon und 1 g frisch destilliertem Benzylchlorid in 10 ml wasserfreiem Aceton wurde mit 0,7 g ausgeglühtem Kaliumcarbonat 7 Stunden gekocht, sodann das Gemisch in 100 ml Wasser gegossen, das Benzylchlorid durch Wasserdampfdestillation entfernt und die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert: 1 g Rohprodukt. Nach viermal wiederholtem Umkristallisieren aus einem Gemisch von 15 ml Methanol und 2 ml Wasser, Schmp. 108°.

$C_{22}H_{20}O_3$ (332,38). Ber. C 79,49; H 6,06. Gef. C 79,12; H 6,25%.

6-Methyl-7-benzyloxy-isoflavon

Die Lösung von 1 g (2-Oxy-4-benzyloxy-5-methylphenyl)-benzylketon in 20 ml frisch destilliertem Formyläthylester wurde in kleinen Anteilen auf 0,9 g Natriumpulver gegossen und das Reaktionsgemisch mit einer Kältemischung gekühlt. Die langsame Zugabe erforderte etwa eine halbe Stunde. Sodann wurde der Kolben mit einem Pfropfen geschlossen, der mit einer Kapillare versehen war, und 12 Stunden im Eisschrank stehen gelassen. Dann wurde

das überschüssige Natriumpulver durch Zufügen von kleinen Eisstückchen zerlegt und der Ester durch Destillation entfernt: 0,8 g Rohprodukt. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus wässerigem Methanol, Schmp. 165—167°.

$C_{23}H_{18}O_3$ (342,37). Ber. C 80,68; H 5,30. Gef. C 80,42; H 5,35%.

6-Methyl-7-acetoxy-isoflavon

0,4 g 6-Methyl-7-benzyloxyisoflavon wurden mit einem Gemisch aus 12 ml Eisessig und 4 ml konzentrierter Salzsäure 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Verdünnen mit Wasser schieden 0,2 g rohes Isoflavon aus, welches in Pyridinlösung mit Essigsäureanhydrid acetyliert wurde. Nach Behandlung des rohen acetylierten Produktes auf bekannte Weise folgte ein Umkristallisieren aus Aceton: Schmp. 137—138°.

$C_{18}H_{14}O_4$ (294,29). Ber. C 73,46; H 4,80. Gef. C 73,15; H 4,86%.

6-Methyl-7-oxyisoflavon (IX)

Die Lösung von 0,2 g 6-Methyl-7-acetoxyisoflavon in 6 ml Methanol wurde mit 10 ml 5%iger Natriumhydroxidlösung versetzt, einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, entfärbt und filtriert. Die alkalische Lösung wurde nach Zugabe von 30 ml heißem Wasser mit 10%iger Schwefelsäure schwach angesäuert, die ausgeschiedenen weißen Kristalle abfiltriert und getrocknet: Schmp. 250°.

$C_{16}H_{12}O_3$ (252,26). Ber. C 76,18; H 4,80. Gef. C 75,94; H 4,82%.

2,4-Dimethoxy-toluol. Kresorcin-dimethyläther

50 ml 15%ige Salzsäure wurden zu 45 g Zinkamalgam gegossen, die Mischung erwärmt, und als sich schon eine lebhafte Wasserstoffentwicklung zeigte, 5 g 2,4-Dimethoxy-benzaldehyd und 6 ml Eisessig zugefügt. Das Gemisch wurde sodann 4 Stunden unter Rückflußkühler gekocht, wobei stündlich je 10 ml 15%ige Salzsäure zugeführt wurden. Nach Abkühlen wurde die filtrierte Lösung mit 30 ml Benzol geschüttelt, getrocknet und das Benzol durch Destillation entfernt. In einem Vakuum von 30 mm ging der Dimethyläther bei 110—120° über. Ausbeute 1 g.

$C_9H_{12}O_2$ (152,19). Ber. $(OCH_3)_2$ 40,79. Gef. $(OCH_3)_2$ 40,63%.

(2,4-Dimethoxy-5-methylphenyl)-benzylketon

a) Die Lösung von 1,6 g Kresorcin-dimethyläther und 2 g Benzylcyanid in 10 ml wasserfreiem Äther wurde mit 1 g Zinkchlorid versetzt, mit trockenem Wasserstoffchloridgas gesättigt und 12 Stunden im Eisschrank stehen gelassen. Nach Zufügen von 0,5 g Zinkchlorid wurde wieder trockenes Wasserstoffchloridgas 15 Minuten eingeleitet. Nach Aufarbeiten in der schon früher beschriebenen Weise Ausbeute; 1,5 g Keton. Nach Umkristallisieren aus wässerigem Methanol Schmp. 99°.

$C_{17}H_{18}O_3$ (270,31). Ber. $(OCH_3)_2$ 22,95. Gef. $(OCH_3)_2$ 23,47%.

b) Die Lösung von 0,5 g (2-Methoxy-4-oxy-5-methylphenyl)-benzylketon in 0,8 ml 10%iger Natriumhydroxidlösung wurde unter kräftigem Umrühren mit kleinen Anteilen von 0,25 g Dimethylsulfat versetzt. Nach etwa einer halben Stunde Rührens schied eine weiße kristalline Substanz aus. Nach Filtrieren, Waschen mit Wasser und Trocknen: 0,3 g. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus wässerigem Methanol Schmp. 99°. Mit dem aus Kresorcin-dimethyläther mittels Benzylcyanids hergestellten Keton vermischt, war keine Schmelzpunkterniedrigung zu beobachten.

$C_{17}H_{18}O_3$ (270,31). Ber. $(CH_3O)_2$ 22,95. Gef. $(CH_3O)_2$ 22,72.

Dank gebührt dem Institut für Organische Chemie der Universität Szeged für die Durchführung der Analysen.

ZUSAMMENFASSUNG

Das 6-Methyl-7-oxyisoflavon stellten Verfasser aus (2-Oxy-4-benzyloxy-5-methyl)-benzylketon durch Ringschluß mit Formyläthylester und nachfolgendem Entbenzylieren dar, während das 2,6-Dimethyl-7-oxyisoflavon aus (2,4-Dioxy-5-methyl)-benzylketon durch Synthese nach Kostanecki—Robinson bereitet wurde.

Es wurde festgestellt, daß C-Methylisoflavone auf dem geschilderten Weg gewonnen werden können.

LITERATUR

1. E. Walz: Ann. **489,** 118 (1931).
2. G. Zemplén, L. Farkas: Ber. **76,** 1110 (1943).
3. L. Farkas, J. Váradi: Chem. Ber. **92,** 819 (1959).
4. G. Zemplén, L. Farkas, N. Schuller: Acta Chim. Hung. **19,** 277 (1959).
5. L. Farkas: Chem. Ber. **90,** 2940 (1957).
6. K. Okanu, J. Beppu: Chem. Abs. **34,** 429 (1940).
7. W. Baker, R. Robinson: J. Chem. Soc. (London) **1926,** 2713.
8. L. Limpach: Ber. **24,** 4139 (1891).
9. D. G. Harvey, W. Robson, J. Levine: J. Chem. Soc. (London) **1938,** 97.
10. R. Adams: J. Am. Chem. Soc. **45,** 2373 (1923).
11. E. Ott, E. Nauen: Ber. **55,** 925 (1922).
12. L. Claisen, O. Eisleb: **A 401,** 29 (1913).
13. W. B. Whaley: J. Am. Chem. Soc. **75,** 1059 (1953).
14. W. Baker, J. B. Harborne, W. D. Ollis: J. Chem. Soc. (London) **1953,** 1860.
15. V. K. Ahluwalia, M. M. Bhasin, T. R. Seshadri: Cur. Sci. (India) **22,** 363 (1965).

POLYOXYCHROMONES, II.

Synthesis of 2,6-Dimethyl-7-hydroxy-isoflavone and 6-Methyl-7-hydroxy-isoflavone

† G. ZEMPLÉN, L. FARKAS and T. SATTLER

(Institute of Organic Chemistry, Technical University, Budapest)

Received November 12, 1959

Summary

6-Methyl-7-hydroxy-isoflavone was prepared by the authors from (2-hydroxy-4-benzyloxy-5-methyl)-benzylketone by ring closure with ethyl formate and subsequent debenzylation, whilst 2,6-dimethyl-7-hydroxy-isoflavone was obtained from (2,4-dyhydroxy-5-methyl)-benzylketone by Kostanecki—Robinson synthesis.

It was proved that C-methyl-isoflavones can be produced in this way.

ПОЛИОКСИХРОМОНЫ, II.

Синтез 2,6-диметил-7-гидрокси-изофлавона и 6-метил-7-гидроксиизофлавона

† Г. ЗЕМПЛЕН, Л. ФАРКАШ и Т. САТТЛЕР

(Институт органической химии Технического Университета, г. Будапешт)

Поступило 12 ноября 1959 г.

Резюме

Авторы получили 6-метил-7-гидрокси-изофлавон таким образом, что (2-гидрокси-4-бензилокси-5-метил)-бензилкетон циклизировали этилформиатом, а затем полученный продукт дебензилировали. 2,6-диметил-7-гидрокси-изофлавон получили из (2,4-дигидрокси-5-метил)-бензилкетона при помощи синтеза Костанецки—Робинсона.

Авторы установили, что таким образом можно получить С-метил-изофлавоны.

Loránd Farkas; Budapest XI. Gellért tér 4.
Tamás Sattler; Berlin (DDR.).

DECARBOXYLATION OF 1-HYDROXY-2-NAPHTHOIC ACID

S. S. MUHAMMAD, Mrs. J. LALITHA and E. V. SUNDARAM

(Chemistry Department, Osmania University, College of Science, Hyderabad 7, India)

Received November 16, 1959*

HAMMICK and co-workers [1] established that ortho- and para-hydroxy-benzoic acids undergo decarboxylation by an S_E2 mechanism. It appeared to be of interest to know the behaviour of hydroxy-naphthoic acids in decarboxylation and to compare them with the hydroxy benzoic acids. A survey of the literature shows that the hydroxy-naphthoic acids are less stable than the naphthoic acids [2]. Thus, whereas α-naphthoic acid decomposes at 295° C, 2-hydroxy-1-naphthoic acid readily loses carbon dioxide when heated in boiling water, though 1-hydroxy-2-naphthoic acid and other hydroxy naphthoic acids do not decompose so easily and require higher temperatures. Hence, the use of high boiling point solvents, such as glycol, glycerol, aniline and resorcinol, seemed essential. But molten resorcinol, in which salicylic and para-hydroxy benzoic acids decarboxylate easily, proved to be ineffective in the decarboxylation of 1-hydroxy-2-naphthoic acid. In view of this observation, a detailed study of the latter acid seemed desirable.

Experimental

All the chemicals were of special purity. 1-Hydroxy-2-naphthoic acid was 'Eastman' quality, while glycerol and glycol were B. D. H. Analar samples, and aniline was Merck's extra pure product. The solvents glycerol, glycol and aniline, when heated alone did not emit carbon dioxide.

Experiments were conducted in an oil thermostat which was electrically heated, the heater being combined with a sunvic energy regulator and sunvic relay (Fig. 1). Temperatures were read with a 300° C thermometer with an accuracy of $\pm$ 0,5° C. The bath liquid was a local "sweet oil" which on heating for 24 hours at 300° C, emitted volatile vapours and then behaved as a non-volatile liquid below 300° C.

The reaction vessel consisted of a modified Walton apparatus [3], the mouth of which was made of a ground glass joint with stopper, to which a glass tube was attached, and this served as a delivery tube for the carbon dioxide formed. The side tube had also a neck made of glass joint. The stopper for this had a spoon device, where a weighed amount of the acid could be kept in a small test tube, which could be dropped by a slight turn of the stopper. Both the top and side stoppers were lubricated with the slightest amount of silicone grease.

The gas collecting burette had a capacity of 100 ml and was filled with water saturated with carbon dioxide, prepared from marble and pure hydrochloric acid.

The procedure consisted of taking a measured volume of a solvent in the Walton tube and heating it to a desired constant temperature in the thermostat. Then the small test tube containing a weighed amount of the acid was carefully placed over the spoon device of the side stopper. The delivery tube was connected to the gas burette. When the level of water in the burette became steady, it indicated constancy of temperature in the Walton apparatus.

Now by a slight turn of the side stopper, the test tube was introduced in the solvent. Three minutes were allowed for the acid to dissolve and attain the temperature of the solvent. Then zero reading was taken on the gas burette and after suitable intervals the volume v_t of the carbon dioxide was recorded.

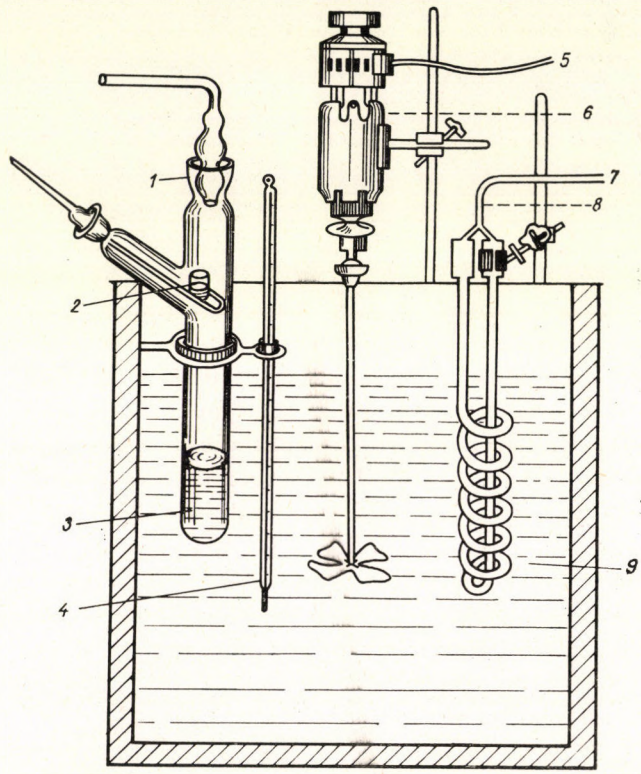


Fig. 1. 1: Walton's modified apparatus; 2: small tube containing acid; 3: solvent; 4: thermometer; 5: to main; 6: mechanical stirrer with motor; 7: to energy regulator and sunvic relay; 8: heater; 9: sweet oil

In each run, 40 ml of the solvent (previously saturated with carbon dioxide) was taken and a 0,5034 g sample of 1-hydroxy-2-naphthoic acid was introduced into it. This is the amount required to produce 60 ml of carbon dioxide (N. T. P.) on complete decomposition:

$$\underset{\text{1-hydroxy-2-naphthoic acid}}{C_{10}H_6(OH)\cdot COOH} = \underset{\alpha\text{-naphthol}}{C_{10}H_7(OH)} + CO_2$$

In all experiments, the final volume of carbon dioxide evolved was about 99% of the theoretical yield. Therefore, in actual practice v_∞ was taken to be 60 ml and the volumes v_t of carbon dioxide (reduced to N. T. P.) at different time intervals t, were measured. In each case $\log v_\infty - v_t$ were plotted against the respective time intervals 't'. The slope of the resulting straight line, when multiplied by 2,303, yielded the rate constant.

For each solvent, at each temperature at least 3 runs were conducted in the above manner and the rate constants obtained were averaged. Tables I and II contain the rate constants in the decarboxylation of 1-hydroxy-2-naphthoic acid in the solvents glycol and glycerol at different temperatures.

Table I

Decarboxylation of 1-hydroxy-2-naphthoic acid in glycol

Temperature °C	Rate constants $\times 10^4$ sec^{-1}	Average $\times 10^4$ sec^{-1}
153	4,53; 5,15; 5,28	5,32
163	12,92; 13,65; 12,27	12,95
170	24,21; 22,87; 25,68	24,25
178	44,71; 48,86; 46,10	46,56

Table II

Decarboxylation of 1-hydroxy-2-naphthoic acid in glycerol

Temperature °C	Rate constants $\times 10^4$ sec^{-1}	Average $k \times 10^4$ sec^{-1}
146	4,44; 4,22; 4,04	4,23
153	8,37 7,63; 7,91	7,97
163	17,80; 18,32; 16,76	17,63
170	32,10; 30,44; 32,69	31,74
178	55,74; 59,17; 57,12	57,35

In each case the values of the rate constants at a given temperature did not deviate from the mean value by more than 5%.

Since resorcinol proved to be unsuitable as solvent in the decomposition of 1-hydroxy-2-naphthoic acid, it was decided to investigate the effect of a base. Observations with added aniline (0,1 g in 40 ml solution) indicated that the rate of reaction was higher in the presence of added aniline than in pure glycol or glycerol. Therefore, another set of experiments was performed using aniline as solvent. Here also the rate followed the first order of kinetics. The data obtained at different temperatures are shown in Table III.

Table III

Decarboxylation of 1-hydroxy-2-naphthoic acid in aniline

Temperature °C	Rate constants $\times 10^4$ sec^{-1}	Mean $k \times 10^4$ sec^{-1}
140	8,14; 8,08; 8,02	8,08
146	13,15; 12,92; 14,03	13,37
153	19,99; 22,96; 21,31	21,42
160	32,96; 36,21; 34,89	34,69
168	61,23; 59,42; 55,88	58,85

In order to examine the data obtained, it was necessary to derive the activation energies E, frequency factors A, free energies of activation $F^{\cdot}$ and entropies of activation $S^{\cdot}$.

The activation energies E were obtained from the plots of log k *vs.* $1/T$ (Fig. 2).

The Arrhenius equation $k = Ae^{-E/RT}$ was used to calculate the frequency factors A, whilst the Eyring equations [4]

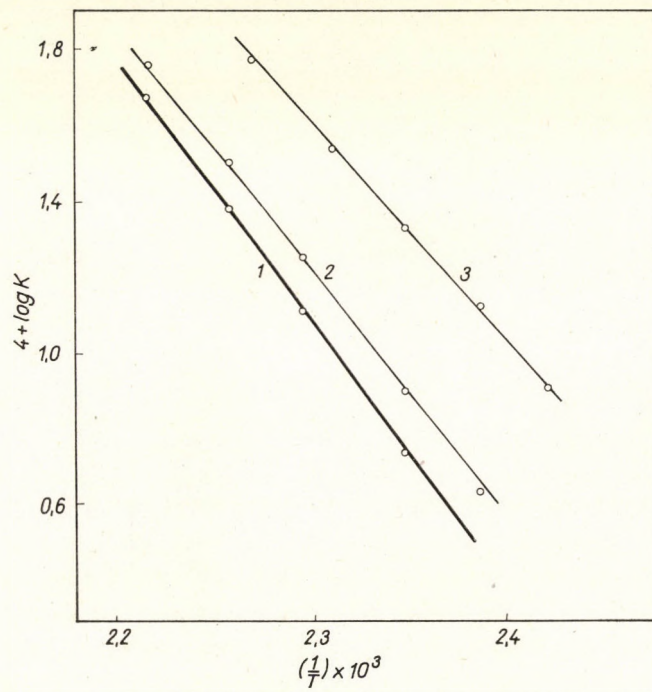


Fig. 2. Curve 1: solvent glycol 32,080 cal; 2: solvent glycerol 29,900 cal; 3: solvent aniline 26,470 cal

$$\Delta F^{\cdot} = 2{,}303\, RT \log (RT/Nhk)$$
$$\Delta S^{\cdot} = (\Delta H^{\cdot} - \Delta F^{\cdot})/T$$

gave the free energies of activation $\Delta F^{\cdot}$ and entropies of activation $\Delta S^{\cdot}$. Here k is the rate constant and the term $\Delta H^{\cdot}$ is the enthalpy of activation, taken equal to $E - RT$, where E is the observed activation energy and T the temperature at which entropy and free energy are being calculated. These results are presented in Table IV.

Table IV

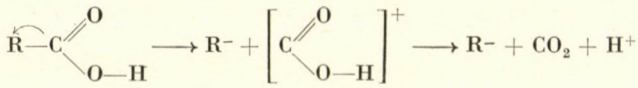
Data for the decarboxylation of 1-hydroxy-2-naphthoic acid in different solvents

Solvent / Property	Glycol	Glycerol	Aniline
$k \times 10^4\,\mathrm{sec}^{-1}$ (153° C)	5,32	7,97	21,42
E Cal	32 080	29 900	26 470
log A	13,2	12,2	10,9
ΔH · Cal	31 230	29 050	25 620
ΔF· Cal (153° C)	31 650	31 310	30 470
ΔS· e. u (153° C)	—1,0	—5,3	—11,4

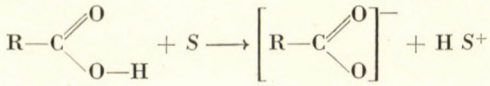
Discussion

The results entered above show that the decarboxylation of 1-hydroxy-2-naphthoic acid is a first-order reaction occurring by an S_E1 mechanism. On the other hand, salicylic acid has been shown by HAMMICK and co-workers [1] to decompose by the S_E2 mechanism. This difference is due to the fact that 1-hydroxy-2-naphthoic acid unlike salicylic acid has no marked electron density developed at the α-carbon atom (adjacent to the carboxyl group), owing to the operation of steric factors in the naphthalene ring and the consequent inhibition of resonance [5].

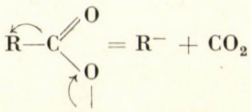
The unimolecular decarboxylation [6, 7] involves the heterolytic fission of the carbon-carboxy bond:



This is facilitated by the ionizing action of the solvent 'S'

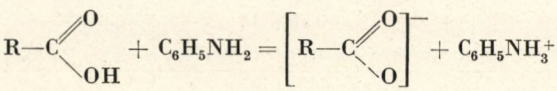


since the carboxylate anion undergoes heterolytic decomposition more easily



Polyhydric alcohols such as glycol and glycerol also facilitate the process of ionization [8]. The enhanced rate in the solvent glycerol compared to glycol (Table IV) indicates that the former is more efficient as ionizing agent than glycol.

The acceleration of the rate by the addition of aniline also supports the above assumption. The formation of the anilinium ions is accompanied by the formation of carboxylate anions:



and decarboxylation takes place rapidly. Thus the solvent aniline is much more effective than the weakly ionizing solvents glycol and glycerol.

SUMMARY

The decarboxylation of 1-hydroxy-2-naphthoic acid in the solvents glycol, glycerol and aniline is a S_E1 reaction. The activation energies, frequency factors, enthalpies, free energies and entropies of activation were calculated. The mechanism of the reaction is diseussed.

LITERATURE

1. D. L. L. Hammick and co-workers: J. Chem. Soc. **1950,** 778; **1951,** 1384; see also M. Schubert *et al.:* J. Amer. Chem. Soc. **71,** 2639 (1949); **76,** 9 (1954).
2. E. H. Rodd, J. Van Alphen: The Chemistry of Carbon Compounds, edited by E. H. Rodd, (Elsevier Co.) p. 1329.
3. Walton: Z. Phys. Chem. **47,** 185 (1904).
4. S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring: The Theory of Rate Processes (McGraw-Hill) 1941, Chapter III and IV.
5. G. M. Badger: Quart. Rev. (Chem. Soc. London) **2,** 147 (1951).
6. B. R. Brown: Quart. Rev. (Chem. Soc. London) **2,** 131 (1951).
7. Mrs. Aziz Mirza: Ph. D. Thesis, 1956 (The Osmania University, India) p. 54.
8. L. W. Clark: J. Amer. Chem. Soc. **77,** 3130 (1955).

ÜBER DIE DECARBOXYLIERUNG DER 1-HYDROXY-2-NAPHTHOSÄURE

S. S. MUHAMMAD, Frau J. LALITHA und E. V. SUNDARAM

(Osmania Universität, Haiderabad, Indien)

Eingegangen am 16. November 1959

Zusammenfassung

Die in Glycol, Glycerin bzw. Anilin durchgeführte Decarboxylierung der 1-Hydroxy-2-naphthosäure stellt eine Reaktion vom Typ S_E1 dar. Verfasser berechneten die Aktivierungsenergien, Frequenzfaktoren, Enthalpien, freien Energien und Entropien der Aktivierung, und behandeln auch den Reaktionsmechanismus.

ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ 1-ГИДРОКСИ-2-НАФТО-КИСЛОТЫ

С. С. МУХАММАД, Й. ЛАЛИТА и Е. В. СУНДАРАМ

(Университет Османия, г. Хайдерабад, 7, Индия)

Поступило 16 ноября 1959 г.

Резюме

Декарбоксилирование 1-гидрокси-2-нафтокислоты в гликоле, глицерине и анилине, как в растворителях, представляет собой реакцию типа S_E1. Авторы рассчитали энергии активирования, частотные коэффициенты, энталпии, свободные энергии и энтропии активирования, а также обсуждают механизм реакции.

S. S. Muhammad
Mrs. J. Lalitha
E. V. Sundaram

Chemistry Department, Osmania University, College of Science, Hyderabad 7, India

ON THE CONSISTENCY OF CHEMICAL BOND STRENGTHS

Z. G. SZABÓ and T. BÉRCES

(Institute for Inorganic and Analytical Chemistry, University of Szeged, Szeged, Hungary)

Received November 27, 1959*

Two years ago one of the authors (Z. G. SZABÓ) [1] reported in a paper those investigations which pointed out that the different values for bond strengths, determined in different compounds and obtained by different methods, are not without any regularity, and mostly they cannot be attributed to differences in experimental methods. Instead, the real value of a bond strength between even the same two atoms may be different depending on the nature of other atoms or atom groups connected with the atoms in question. Such influencing of the bond strength may unitarily and numerically be taken into account on postulating that an atom or an atom group alters by independent and constant values the bond strength between atoms A and B which the atoms or atom groups are linked with. From this postulate follows quite obviously to assume an ideal bond strength, the experimentally found bond strengths being the more or less modified values of it. The method not being an absolute one, this ideal bond strength was termed by us as conventional basic value. The neighbouring atom groups, corresponding to their electron attraction ability, decrease this ideal bond strength according to their decrements given in Kcal. In the paper referred to, we had given these conventional basic values for some of the most frequently used and already experimentally measured chemical bonds, together with the decrements of certain influencing atoms and atom groups, respectively.

The marked agreement between the experimentally found and calculated bond dissociation energies had at that time already indicated that the principle given in the postulate correctly reflects the effects controlling the energetics of chemical bonds.

Three years elapsed since that time, the values published were mainly based on experimental data of literature before 1956, and the energies of numerous new bonds were determined or earlier measurements controlled. An excellent critical review of these results was given by SEHON and SZWARC [2].

The present paper has a double aim; on the one hand to calculate new

* Text of a lecture by Z. G. SZABÓ, held at the session of November 6, 1959.

conventional basic values and decrements, and to correct the previous ones on the basis of recent data of literature, and on the other, to establish the consistency of the data obtained by our calculation method which, at the same time, gives enough foundation for the statement of a new principle, well-applicable in reaction kinetics.

In this paper we wish to point out further that the extrapolation method for the determination of bond strengths by power series, proposed by the Soviet school [3,4] gave up not only the principle of additivity, but, the coefficients of the power series being consistent only within a single homologous row, the method is greatly restricted in its application. However, recently the Soviet authors have also turned to the calculation of bond strengths on the basis of the principle of additivity as presented in SEMENOV's recent book and his lecture held on the MENDELEEV Congress in Moscow [5], so that they interpret the differences in the dissociation energies of a certain bond on the basis of GLOCKLER's theorem [5a], taking into consideration the energy resulting from the stabilization of the electron system of the radicals formed. This energy is named "joining energy" by SEMENOV (GLOCKLER's reorganization energy) which additively influences the bond energy.

Considering the most recent data in literature we have established conventional basic values and decrements for the bonds listed in Table I.

Further, we present in Table II some bond strengths calculated from the conventional basic values and decrements and compare them with the most recent data in literature and, if there are any, with earlier data, too.

We have given these data on bond strengths more detailed not only for the sake of proving the principle formulated in the postulate (since we are of the opinion that today less data would also be satisfactory) but

1. to estimate the efficiency of our method from the comparison of experimentally found, sometimes very scattering data with those obtained with our method of calculation,

2. to reveal where are such great and unjustified differences which could indicate the revision of the conventional basic values and decrements taken as the basis for the calculation, or where the experimental data or their evaluation may be inaccurate. This latter is very probable taking into consideration the difficulties of the experimental determination of bond strengths.

3. to emphasize the regular difference which appears *e. g.* in the bonds of some compounds containing phenyl radical(s) and, thus, to direct the further improvement of the method of calculation.

To illustrate how scattering the experimental data are it is enough to mention the following bonds: CF_3-Cl; CH_3-SH and $HO-OH$. The controversies about the reaction mechanism of the homogeneous decomposition of hydrogen peroxide are well-known, which at the same time makes the correct establishing of the activation energies illusory. One must exert special care to

Table I

Conventional basic values

Bonds	Values	Bonds	Values
≡C—C≡	161	≡C—S—	127
≡C—H	139	≡C—N=	145
≡C—F	155	—O—H	129
≡C—Cl	120	—O—O—	66
≡C—Br	106	—S—S—	103
≡C—J—	93	—S—H	104
≡C—O—	146	=N—N=	112
=C=O	200		

Decrements

Atom groups	Values	Atom groups	Values
—H	13	—$OC(CH_3)_3$	15
—F	14	—C_6H_5*	32
—Cl	19	—C_6H_5	34
—Br	18	—o-$C_2H_4CH_3$	41
—O	22	—m-$C_6H_4CH_3$	39
=O	35	—p-$C_6H_4CH_3$	40
≡N	18	—(o,m,p)—$CH_2C_6H_4F$	38
—CH_3	15	—C_6H_4—C_6H_5	34
=CH_2	25	—cyclo C_6H_{11}*	41
≡CH	11	—α-cumyl	16
—CH_2Cl	22	—9-fluorenyl*	61
—$CHCl_2$	32	—α-naphthyl	36
—CCl_3	42	—β-naphthyl	35
—C_2H_5	16	—9-phenanthryl*	38
—CH=CH_2	36	—9-anthracyl*	40
—C≡CH	22	—p-MeO—C_6H_4*	34
—$COCH_3$	18	—CO—C_2H_5	18
—CH=CH=CH_3	33	—CO—C_3H_7	18
—$C(CH_3)$=CH_2	37	—CO—$(CH_2)_{10}CH_3$	18
—CH_2—$C(CH_3)$=CH_2	37	—CO—C_6H_5	19

Decrements with asterisk (*): one carbon atom of the aromatic ring is also one of the atoms of the influenced bond.

Table II

Splitting bond	Bond strength		
	Calcd.	Old	New
		data in literature	
C—C			
CH_3—CHO	74	75	65 [16]; 78 ± 6 [6]; 71,5 [7]
C_2H_5—CHO	72	—	~67 [16]
CF_3—CF_3	77	—	62 [8]; 65 [9]
CH_3—CO · CH_3	72	—	72 [10]
CH_3CO—$OCCH_3$	61	—	56,6 [11]
CH_3CO—$CH_2C_6H_5$	51	—	50 [11]
C_6H_5—CHO	81	—	88 ± 4 [12]
C_6H_5—COCl	75	—	~96 [13]
C—H			
CF_3—H	97	—	102 ± 2 [14]; 103 ± 4 [15]
CCl_3—H	82	—	88,9 ± 3 [15]
C_2H_5—H	98	98	98,5 ± 3 [16]
n-Pr—H	97	95—100	98 [17]
i-Pr—H	96	—	86,7 ± 3,2 [16]
CH_2 : CH · CH_2—H	77	77	76,5 ± 2 [18]; 79 ± 6 [19]
CH_2 : C · CH_2—H, CH_3	76	—	76 ± 3 [19]
CH_3 · CH : CH · CH_2—H	80	—	80 ± 3 [19]
C_6H_5—H	107	—	101 [20]
C_6H_5 · CH_2—H	79	77—78	77,5 ± 1,3 [21]; 77 ± 3 [22]; 95 [23]; 89,5 [24]; 83 [20]; 78,5 [20]
C—Cl			
CH_3—Cl	81	81	85,5 [25]
CF_3—Cl	78	—	79 ± 2 [8]; 83 ± 3 [15]
CCl_3—Cl	63	—	67,9 ± 3 [15]; 55 ± 3 [25]
i-C_3H_7—Cl	77	—	73,3 ± 2,3 [16]
CH_2 : CH · CH_2—Cl	58	58	59,3 ± 2 [26]
C_6H_5 · CH_2—Cl	60	—	68 [13]
$(C_6H_5)_2$ · CH—Cl	39	—	56 [27]
C_6H_5 · CO—Cl	51	—	73,2 [13]
$(C_6H_5)_3C$—Cl	18	—	48 [27]
C—Br			
CCl_3—Br	49	49	49,5 ± 3 [15]
n-C_3H_7—Br	64	—	67,9 [28]
i-C_3H_7—Br	63	—	58,8 ± 2,3 [16]; 67,6 [28]
CH_2 : CBr—Br	63	—	63 ± 2 [25]
CH_2 : CH · CH_2—Br	44	48	45 [29]; 45,5 [7]; 47,5 ± 2 [30]; 47,7 ± 2,5 [19]
CH ⋮ C · CH_2—Br	58	—	57,9 ± 3,2 [16]
C_6H_5 · CH_2—Br	46	—	44,7 ± 3 [19]; 50,5 ± 2 [27]
C_6H_5 · C_6H_4 · CH_2—Br	46	—	46 [2]
α-naphthyl · CH_2—Br	44	—	44 [27]
β-naphthyl · CH_2—Br	45	—	45 [27]
$(C_6H_5)_2$ · CH—Br	25	—	44 [27]
9-fluorenyl—Br	45	—	44,5 [27]

Table II (continued)

Splitting bond	Bond strength		
	Calcd	Old	New
		data in literature	
C—J			
CH_3—J	54	54—55	54,7 ± 1,7 [31]; 50,7 ± 1,5 [19]; 56,3 ± 2.5 [19]; ≦ 53 [32]
CF_3—J	51	—	≃48,5 [33]
i-C_3H_7—J	50	—	42,4 ± 2,3 [16]
$CH_2 : CH \cdot CH_2$—J	31	—	35,2 [19]
$CH \vdots C \cdot CH_2$—J	45	—	45,7 ± 3,2 [16]
$CH_2 : \underset{\displaystyle CH_3}{C} \cdot CH_2$—J	30	—	31,6 [34]
$CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2$—J	34	—	33 ± 2 [34]
C_6H_5—J	61	—	60,9 ± 1,8 [35]
$C_6H_5 \cdot CH_2$—J	33	—	37,4 [36]; 39 [37]; 36,5 [7]; 34,6[19]; 43,2 ± 1,8[35]; 38[20]
p-MeO · C_6H_4—J	59	—	59,2 ± 2 [38]
cyclo-C_6H_{11}—J	52	—	52 ± 3 [38]
C—N			
CH_3—NO_2	62	—	≃58 [20]
S—H			
H · S—H	91	95,3	89 ± 4 [39]
C—S			
CH_3—SH	75	75	67 [40]
$C_6H_5 \cdot CH_2$—SH	54	—	53 ± 2 [40]
C_2H_5—SH	73	—	63,5 [40]
$C_6H_5 \cdot CH_2$—S · CH_3	52	—	54 ± 2 [40]
O—O			
HO—OH	40	—	48 [41]; 48,5 [41]; ∼51 [42]
CH_3O—OCH_3	36	—	∼37 [43]
$CH_3 \cdot CO \cdot O$—$O \cdot COCH_3$	30	30	29,5 [14]; ∼ 30 [15]
$C_2H_5 \cdot COO$—$O \cdot COC_2H_5$	30	—	30 [44]
$C_3H_7 \cdot CO \cdot O$—$O \cdot CO \cdot C_3H_7$	30	—	29,6 [44]
$CH_3 \cdot (CH_2)_{10} \cdot CO \cdot O$ | $CH_3 \cdot (CH_2)_{10} \cdot CO \cdot O$	30	—	∼30,4 [45]
$C_6H_5 \cdot CO \cdot O$—$O \cdot CO \cdot C_6H_5$	28	—	29 [46]
α-cumyl · O—O · α-cumyl	34	—	34 [46]
O—H			
HO—H	116	—	116,5 [47]
$CH_3 \cdot CO \cdot O$—H	111	—	111,5 [48]
$C_2H_5 \cdot CO \cdot O$—H	111	—	109,5 [48]
$C_3H_7 \cdot CO \cdot O$—H	111	—	102,5 [48]
$C_6H_5 \cdot CO \cdot O$—H	110	—	102 [48]
C—F			
CH_3—F	116	—	109 [49]
CF_3—F	113	—	116,5 [8]; 121,4 [15]; 143 ± 5 [33]
CCl_3—F	98	—	102 ± 7 [15]

the deviation found in the value of the energy needed for the elimination of the formyl radical in some of the aldehydes. If there were no numerous examples for the consistency of the experimentally found bond strengths and those calculated with the new 35 Kcal decrement for the =O radical, the correctness of this decrement may be put to question. However, considering the good agreement of the calculated bond strengths, we are of the opinion that the cause of the deviation in the thermal decomposition of aldehydes probably lays in the evaluation of the experimental data.

In our first paper we have already pointed out that not only the decrement of the phenyl radical has a strikingly high value, but, due to its large steric extension, the degree of influencing also varies, namely it is less than the calculated one. One may expect that on gathering more and more experimental data it becomes possible to give numerically the factor which governs the less influencing effect, due to steric relations.

At last we must emphasize the fact that where more data were obtained from careful and many times reproduced measurements, these data fairly agree not only with each other but with the calculated value, too. Such are *e. g.* the bond energies determined in the compounds

$$CH_2 : CH \cdot CH_2—H\,;\ C_6H_5 \cdot CH_2—H\,;\ CH_2 : CH \cdot CH_2—Br\,;\ CH_3—J;\ C_6H_5 \cdot CH_2—J;$$
$$C_6H_5 \cdot CH_2—J;\ CH_3 \cdot CO \cdot O—O \cdot CO \cdot CH_3.$$

Our second purpose, outlined in the introduction, namely, to state whether the bond strengths represent consistent quantities, already seems to be proved on assuming the conventional basic values. The consistency of bond strengths is even more striking when the heats of formation of radicals are calculated from different dissociation processes resulting in the same radicals. In the dissociation process

$$A—B = A + B$$

the heat of formation of radical A is given by the following equation:

$$\Delta H_f\,(A) = \mathrm{D}\,(A—B) + \Delta H_f\,(AB) — \Delta H_f\,(B)$$

which contains, besides the heats of formation of the dissociating compound and of the radicals formed, furthermore the bond strength of molecule $A—B$, $\mathrm{D}\,(A—B)$. In the knowledge of the heat of formation of molecule AB and that of one of the radicals formed *(e. g.* radical B*)*, on substituting the bond strength calculated with our method, the heat of formation of radical A is obtained. To judge the reliability of our method of calculation of bond strengths it is advantageous to examine the heats of radical formation because then the dissociation reactions of different bonds, resulting in the radicals in question, serve as a basis of comparison.

Table III

Compound	Calcd. bond strength, Kcal	Heat of formation of the compound, Kcal	Heat of formation of allied radical, Kcal	Heat of formation of the radical, Kcal
CH_3				
CH_3—CH_3	½(83 —	20,24)	=	31,38
CH_3—H	100 —	17,89 —	52,1 =	30,01
CH_3—OH	94 —	48,49 —	10,0 =	35,51
CH_3—Cl	81 —	19,6 —	28,61 =	32,79
CH_3—Br	67 —	8,5 —	26,71 =	31,79
CH_3—J	54 +	4,5 —	25,59 =	32,91
CH_3—NH_2	80 —	6,7 —	41,0 =	32,3
C_2H_5				
C_2H_5—H	98 —	20,24 —	52,1 =	25,66
C_2H_5—C_2H_5	½(79 —	29,81)	=	24,60
C_2H_5—Cl	79 —	25,1 —	28,61 =	25,29
C_2H_5—Br	65 —	13,0 —	26,71 =	25,29
C_2H_5—J	52 —	0,6 —	25,59 =	25,81
C_2H_5—CH_3	81 —	24,82 —	31,9 =	24,28
C_2H_5—OH	92 —	56,24 —	10,0 =	25,76
C_2H_5—NH_2	78 —	11,6 —	41,0 =	25,4
n-C_3H_7				
n-C_3H_7—H	97 —	24,82 —	52,1 =	20,08
n-C_3H_7—n-C_3H_7	½(77 —	39,96)	=	18,52
n-C_3H_7—OH	91 —	61,17 —	10,0 =	19,83
n-C_3H_7—CH_3	80 —	29,81 —	31,9 =	18,28
n-C_3H_7—C_2H_5	78 —	35,00 —	25,2 =	17,8
n-C_3H_7—Cl	78 —	31,1 —	28,61 =	18,29
n-C_3H_7—Br	64 —	18,7 —	26,71 =	18,59
n-C_3H_7—J	51 —	5,8 —	25,59 =	19,61
i-C_3H_7				
i-C_3H_7—H	96 —	24,82 —	52,1 =	19,08
i-C_3H_7—i-C_3H_7	½(75 —	42,49)	=	16,26
i-C_3H_7—CH_3	79 —	31,45 —	31,9 =	15,65
i-C_3H_7—C_2H_5	77 —	36,92 —	25,2 =	14,88
i-C_3H_7—n-C_3H_7	76 —	41,66 —	18,7 =	15,64
i-C_3H_7—OH	90 —	64,2 —	10,0 =	15,8
p-C_4H_9				
p-C_4H_9—H	97 —	29,81 —	52,1 =	15,09
p-C_4H_9—n-C_4H_9	½(77 —	49,82)	=	13,59
p-C_4H_9—CH_3	80 —	35,00 —	31,9 =	13,10
p-C_4H_9—C_2H_5	78 —	39,96 —	25,2 =	12,84
p-C_4H_9—n-C_3H_7	77 —	44,89 —	18,7 =	13,41
p-C_4H_9—i-C_3H_7	76 —	46,60 —	15,6 =	13,80
p-C_4H_9—OH	91 —	67,81 —	10,0 =	13,19
p-C_4H_9—Cl	78 —	35,7 —	28,61 =	13,69
s-C_4H_9				
s-C_4H_9—H	95 —	29,81 —	52,1 =	13,09
s-C_4H_9—CH_3	78 —	36,92 —	31,9 =	9,18

Table III (continued)

Compound	Calcd. bond strength, Kcal	Heat of formation of the compound, Kcal	Heat of formation of allied radical, Kcal	Heat of formation of the radical, Kcal
s-C_4H_9—C_2H_5	76 —	41,02 —	25,2 =	9,78
s-C_4H_9—n-C_3H_7	75 —	45,96 —	18,7 =	10,34
s-C_4H_9—i-C_3H_7	74 —	47,62 —	15,6 =	10,78
s-C_4H_9—p-C_4H_9	75 —	50,82 —	13,4 =	10,78
s-C_4H_8—s-C_4H_9	½(73 —	50,91)	=	11,04
t-C_4H_9				
t-C_4H_9—H	94 —	31,45 —	52,1 =	10,45
t-C_4H_9—CH_3	77 —	39,67 —	31,9 =	5,43
t-C_4H_9—C_2H_5	75 —	44,35 —	25,2 =	5,45
t-C_4H_9—n-C_3H_7	74 —	49,29 —	18,7 =	6,01
t-C_4H_9—i-C_3H_7	73 —	48,96 —	15,6 =	8,44
t-C_4H_9—p-C_4H_9	74 —	52,44 —	13,4 =	8,16
t-C_4H_9—s-C_4H_9	72 —	52,61 —	10,2 =	9,19
t-C_4H_9—t-C_4H_9	½(71 —	53,99)	=	8,50
i-C_4H_9				
i-C_4H_9—H	97 —	31,45 —	52,1 =	13,45
i-C_4H_9—CH_3	80 —	36,92 —	31,9 =	11,18
i-C_4H_9—C_2H_5	78 —	41,02 —	25,2 =	11,78
i-C_4H_9—n-C_3H_7	77 —	46,6 —	18,7 =	11,7
i-C_4H_9—i-C_3H_7	76 —	48,30 —	15,6 =	12,10
i-C_4H_9—p-C_4H_9	77 —	51,50 —	13,4 =	12,10
i-C_4H_9—s-C_4H_9	75 —	52,44 —	10,2 =	12,36
i-C_4H_9—t-C_4H_9	74 —	53,77 —	7,3 =	12,93
i-C_4H_9				
i-C_4H_9—i-C_4H_9	½(77 —	52,44)	=	12,28
i-C_4H_9—OH	91 —	69,05 —	10,0 =	11,95
p-C_5H_{11}				
p-C_5H_{11}—H	97 —	35,0 —	52,1 =	9,9
p-C_5H_{11}—CH_3	80 —	39,96 —	31,9 =	8,14
p-C_5H_{11}—C_2H_5	78 —	44,89 —	25,2 =	7,91
p-C_5H_{11}—n-C_3H_7	77 —	49,82 —	18,7 =	8,48
p-C_5H_{11}—i-C_3H_7	76 —	51,50 —	15,6 =	8,90
p-C_5H_{11}—p-C_4H_9	77 —	54,74 —	13,4 =	8,86
p-C_5H_{11}—p-C_5H_{11}	½(77 —	59,76)	=	8,62
CH_2 : CH				
CH_2 : CH—H	101 +	12,5 —	52,1 =	61,4
CH_2 : CH—CH_3	84 +	4,88 —	31,9 =	56,98
CH_2 : CH—C_2H_5	82 +	0,28 —	25,2 =	57,08
CH_2 : CH—n-C_3H_7	81 —	5,0 —	18,7 =	57,3
CH_2 : CH—i-C_3H_7	80 —	6,92 —	15,6 =	57,48
CH_2 : CH—Cl	82 +	7,5 —	28,61 =	60,89
CH_2 : CH—CH_2 · CH : CH_2	61 +	25,20 —	28,8 =	57,4
CH_2 : CH—CH : CH_2	½(85 +	66,6)	=	75,8

Table III (continued)

Compound	Calcd. bond strength, Kcal	Heat of formation of the compound, Kcal	Heat of formation of allied radical, Kcal	Heat of formation of the radical, Kcal
$CH_2 : CH \cdot CH_2$				
$CH_2 : CH \cdot CH_2—H$	77 +	4,88 —	52,1 =	29,78
$CH_2 : CH \cdot CH_2—CH_3$	60 —	0,28 —	31,9 =	27,82
$CH_2 : CH \cdot CH_2—C_2H_5$	58 —	5,0 —	25,2 =	27,8
$CH_2 : CH \cdot CH_2—n\text{-}C_3H_7$	57 —	9,96 —	18,7 =	28,34
$CH_2 : CH \cdot CH_2—i\text{-}C_3H_7$	56 —	11,66 —	15,6 =	28,74
$CH_2 : CH \cdot CH_2—n\text{-}C_4H_9$	57 —	14,85 —	13,4 =	28,75
$CH_2 : CH \cdot CH_2—n\text{-}C_5H_{11}$	57 —	19,82 —	8,5 =	28,68
$CH_2 : CH \cdot CH_2—CH_2 : CH \cdot CH_2$	½(37 +	20,8)	=	28,9
$CH_2 : CH \cdot CH_2—OH$	71 —	30,7 —	10,0 =	30,3
$CH_2 : CH \cdot CH_2—Cl$	58 +	0,6 —	28,61 =	29,99
$CH_2 : CH \cdot CH_2—Br$	44 +	12,1 —	26,71 =	29,39
$CH_2 : CH \cdot CH_2—J$	31 +	22,0 —	25,59 =	27,41
C_6H_5				
$C_6H_5—H$	107 +	19,82 —	52,1 =	74,72
$C_6H_5—CH_3$	90 +	11,95 —	31,9 =	70,05
$C_6H_5—C_2H_5$	188 +	7,12 —	25,2 =	69,92
$C_6H_5—n\text{-}C_3H_7$	87 +	1,87 —	18,7 =	70,17
$C_6H_5—i\text{-}C_3H_7$	86 +	0,94 —	15,6 =	71,34
$C_6H_5—p\text{-}C_4H_9$	87 —	3,30 —	13,4 =	70,30
$C_6H_5—OH$	101 —	21,71 —	10,0 =	69,29
$C_6H_5—Br$	74 +	25,4 —	26,71 =	72,69
$C_6H_5—Cl$	88 +	12,5 —	28,61 =	71,89
$C_6H_5CH_2$				
$C_6H_5CH_2—H$	79 +	11,95 —	52,1 =	38,85
$C_6H_5CH_2—CH_3$	62 +	7,12 —	31,9 =	37,22
$C_6H_5CH_2—C_2H_5$	60 +	1,87 —	25,2 =	36,67
$C_6H_5CH_2—n\text{-}C_3H_7$	59 —	3,30 —	18,7 =	37,00
$C_6H_5CH_2—Cl$	60 +	5,2 —	28,61 =	36,59
$C_6H_5CH_2—Br$	46 +	15,6 —	26,71 =	34,89
$C_6H_5CH_2—J$	33 +	26,4 —	25,59 =	33,81
$C_6H_5CH_2—OH$	73 —	25,0 —	10,0 =	38,0
HCO				
HCO—H	91 —	28,29 —	52,1 =	10,61
$HCO—CH_3$	74 —	39,72 —	31,9 =	2,38
$HCO—C_2H_5$	72 —	46,0 —	25,2 =	+ 0,8
$HCO—n\text{-}C_3H_7$	71 —	52,5 —	18,7 =	— 0,2
$HCO—C_6H_5$	81 —	11,2 —	70,7 =	— 0,9
HCO—OH	85 —	86,7 —	10,0 =	—11,7
$HCO—CH_2 \cdot CH : CH_2$	51 —	20,6 —	28,8 =	1,6
CH_3CO				
$CH_3CO—H$	89 —	39,72 —	52,1 =	— 2,82
$CH_3CO—CH_3$	72 —	51,79 —	31,9 =	—11,69
$CH_3CO—C_2H_5$	70 —	58,2 —	25,2 =	—13,4
$CH_3CO—OH$	83 —	97,4 —	10,0 =	—24,4
$CH_3CO—i\text{-}C_3H_7$	68 —	66,8 —	15,6 =	—14,4
$CH_3CO—n\text{-}C_3H_7$	69 —	65,1 —	18,7 =	—14,8

Table III (continued)

Compound	Calcd. bond strength, Kcal	Heat of formation of the compound, Kcal	Heat of formation of allied radical, Kcal	Heat of formation of the radical, Kcal
CH_3CO				
CH_3CO—Cl	70 —	59,0 —	28,61 =	—17,61
CH_3CO—Br	56 —	46,6 —	26,71 =	—17,31
CH_3CO—J	43 —	31,8 —	25,59 =	—14,39
$C_2H_5 \cdot CO$				
C_2H_5CO—H	88 —	46,0 —	52,1 =	—10,1
C_2H_5CO—C_2H_5	69 —	64,6 —	25,2 =	—20,8
C_2H_5CO—CH_3	71 —	58,2 —	31,9 =	—19,1
n-$C_3H_7 \cdot CO$				
n-C_3H_7CO—H	88 —	52,5 —	52.1 =	—16,6
n-C_3H_7CO—CH_3	71 —	65,1 —	31,9 =	—26,0
n-C_3H_7CO—n-C_3H_7	68 —	78,4 —	18,7 =	—29,1
$(CH_3)_3\ CO$				
$(CH_3)_3CO$—H	113 —	77,0 —	52,1 =	—16,1
$(CH_3)_3CO$—$CO \cdot (CH_3)_3$	½(34 —	83,0)	=	—24,5
C_6H_5CO				
C_6H_5CO—H	70 —	11,2 —	52,1 =	6,7
C_6H_5CO—Cl	51 —	28,9 —	28,61 =	— 6,51
C_6H_5CO—Br	37 —	15,6 —	26,71 =	— 5,31
C_6H_5CO—J	24 —	1,30 —	25,59 =	— 2,89
C_6H_5CO—OH	65 —	25,0 —	10,0 =	30,0
C_6H_5CO—NH_2	50 —	30,0 —	41,0 =	—21,0
C_6H_5CO—CH_3	53 —	24,0 —	32,0 =	— 2,9
CH_3O				
CH_3O—H	114 —	48,08 —	52,1 =	+13,82
CH_3O—CH_3	92 —	43,06 —	31,9 =	+17,04
C_2H_5O				
C_2H_5O—H	113 —	56,23 —	52,1 =	+ 4,67
C_2H_5O—OC_2H_5	½(34 —	48,8)	=	— 7,4

In Table III the heats of formation of 21 radicals are given, calculated, as far as there were data at our disposal, from possibly numerous compounds. The first column in Table III gives the compound from which the radical forms by the dissociation of the underlined bond, the second column shows the dissociation energy of this bond, while the third the heat of formation of the compound taken from different tables [37, 50, 51, 52, 53]. The following figures were used as initial values for heats of formation of atoms and allied radicals, respectively, given in the second place in the equation:

$H_f(H)$	= 52,1 kcal	$H_f(J)$	= 25,59 kcal
$H_f(Cl)$	= 28,61 kcal	$H_f(OH)$	= 10,0 kcal
$H_f(Br)$	= 26,71 kcal	$H_f(NH_2)$	= 41,0 kcal

As can be seen from Table III, the heats of formation of radicals calculated from the dissociation reactions of different compounds, in general, satisfactorily agree with each other; the deviation rarely is as great as ± 3 Kcal, the maximum error amounts to mostly ± 1 Kcal or less. Regular deviation can be observed in the values of the heat of formation of the radical when calculated from a process like $R - H \rightarrow R + H$ type. Then the heat of formation of the radical is by some Kcal higher than the average value. The greater radical R is, the higher the deviation. This indicates that radical R, bound to hydrogen, does change the electron distribution of the bond $R-H$ in such a way that the hydrogen atom emerges more or less into the radical. Obviously, the deviation depends on the nature of the attached radical. In the case of methane it cannot be expected that the three hydrogens, connected with the C atom, exert the same effect on the fourth C—H bond as if the C atom would be linked to other, larger radicals. The heat of formation of a methyl radical calculated from the dissociation $CH_4 \rightarrow CH_3 + H$ cannot essentially differ from the heats of formation of radical CH_3 calculated from other decomposition reactions. The four hydrogen atoms, arranged tetrahedrally, represent the fully balanced effect of forces.

Anomalous values are obtained when one of the atoms of the bond in question is connected with other large radicals. The deviation between the calculated and found values of bond strengths may be attributed to the above mentioned steric hindrance. Table IV summarizes the average heats of formation of different radicals. When gathering these data, the anomalous results were regarded to be erroneous and so left out of consideration.

The numerical values of the heats of formation of radicals may be used in solving many problems in the field of thermodynamics and of structural chemistry. We do not want to discuss these possibilities in this paper. However, we must point out that the good consistency of bond strengths calculated according to quite different methods makes possible to establish a basic principle of reaction kinetics.

The principal aim of modern reaction kinetics is the best knowledge of elementary reactions of complex chemical processes, as well as the radicals in them and to search for the most correct determination of elementary rate constants. This is not an easy task, the mechanisms even in simpler cases are too complicated, thus it is very difficult to determine an elementary rate constant. But investigators of reaction kinetics still attempt to reach this aim as to-day the principle of transferability of elementary rate constants is generally accepted [54]. This means that a homogeneous elementary reaction always

Table IV

Radical	Calculated heats of formation, Kcal
CH_3	31,9 ± 1,0
C_2H_5	25,2 ± 1,0
n-C_3H_7	18,7 ± 1,0
i-C_3H_7	15,6 ± 1,0
p-C_4H_9	13,4 ± 0,5
s-C_4H_9	10,2 ± 1,0
t-C_4H_9	7,3 ± 2,0
i-C_4H_9	12,0 ± 1,0
p-C_5H_{11}	8,5 ± 0,5
$CH_2 : CH$	57,8 ± 1,0
$CH_2 : CH \cdot CH_2$	28,8 ± 1,0
C_6H_5	70,7 ± 1,0
$C_6H_5CH_2$	36,0 ± 2,0
CHO	0,7 ± 2,0
CH_3CO	—14,8 ± 3,0
C_2H_5CO	—20,0 ± 1,0
n-C_3H_7CO	—27,5 ± 1,5
$(CH_3)_3CO$	—24,5
C_6H_5CO	— 4,4 ± 2,0
CH_3O	17,0
C_2H_5O	— 7,4

takes place according to the same kinetical parameters, independently of its mechanism. This principle already is a great contribution to the evaluation of the overall rate of complex chemical processes, and its importance will surely further increase in the future.

A further help in choosing elementary reactions is the fact that bond strengths, when the effects influencing them are taken into account, have constant values, and thus can be transferred from one reacting system to another. Therefore we think that the principle of transferability of elementary rate constants must be supplemented in the future with the *principle of transferability of the non-influenced, ideal bond strengths.* Up to now the widespread application of this apparent principle was hindered by two facts. The first was the novelty of the concept of bond strength, *i. e.* of the bond dissociation energy, introduced by SZWARC and EVANS only in 1950 [55], and even to-day it is frequently not distinguished from the average bond energy. On the other hand,

for a longer time there were only a few correct bond strength values known and there was no method for the calculation of the requested experimental data. The different values for the bond energies in different compounds forced the chemists to use them only with the greatest care. The establishment of the consistency of bond strengths obviated this difficulty of the way of estimating activation energies and other energetical factors.

SUMMARY

The consistency of influenceless, ideal bond strengths, from which the transferability of these bond strengths from one compound to another follows, is pointed out by the authors.

LITERATURE

1. Z. G. Szabó; Z. Elektrochemie **61,** 1083 (1957); Magyar Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl. **10,** 51 (1958).
2. A. H. Sehon, M. Szwarc: Ann. Rev. Phys. Chem. **8,** 439 (1957).
3. V. V. Voevodsky: Doklady A N. U. S. S. R. **79,** 455 (1955).
4. V. I. Vedeneev: Doklady A. N. U. S. S. R. **114,** 571 (1957).
5. N. N. Semenov: On the Basic Problems of Chemical Kinetics. (Izd. A. N. U. S. S. R. Moscow) 1959 (in Russian);
   N. N. Semenov: Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity (Izd. A. N. U. S. S. R., Moscow) 1958 (in Russian).
5a. G. Glockler: J. Phys. Chem. **56,** 289 (1952).
6. M. Niclause, cited by M. Letort: Chim. & Ind. (Paris), **76,** 430 (1956).
7. J. S. Roberts, H. A. Skinner: Trans. Faraday Soc. **45,** 339 (1949).
8. B. S. Rabinovitch, J. F. Reed: J. Chem. Phys. **22,** 2092 (1954).
9. G. O. Pritchard, H. O. Pritchard, H. I. Schiff, A. F. Trotman—Dickenson: Chemistry and Ind. **1955,** 896.
10. M. Szwarc, W. J. Taylor: J. Chem. Phys. **23,** 2310 (1955).
11. D. Clark, H. O. Pritchard: J. Chem. Soc **1956,** 2136.
12. R. I. Reed: Trans. Faraday Soc. **52,** 1195 (1956).
13. M. Szwarc, W. J. Taylor: J. Chem. Phys. **22,** 270 (1954).
14. A. Rembaum, M. Szwarc: J. Am. Chem. Soc. **76,** 5978 (1954).
15. J. B. Farmer, I. H. S. Henderson, F. P. Lossing, D. G. H. Marsden: J. Chem. Phys. **24,** 348 (1956).
16. J. B. Farmer, F. P. Lossing: Can. J. Chem. **33,** 861 (1955).
17. H. T. C. Chilton, B. G. Gowenlock: Trans. Faraday Soc. **50,** 824 (1954).
18. A. H. Sehon, M. Szwarc: Proc. Roy. Soc. (London), **A 209,** 110 (1951).
19. F. P. Lossing, K. U. Ingold, I. H. S. Henderson: J. Chem. Phys. **22,** 1489 (1954).
20. A. H. Sehon, M. Szwarc: Annual Review of Physical Chem. **8,** 439 (1957).
21. M. Szwarc: J. Chem. Phys. **16,** 128 (1948).
22. D. O. Schissler, D. P. Stevenson: J. Chem. Phys. **22,** 151 (1954).
23. F. P. Lossing, K. U. Ingold, I. H. S. Henderson: J. Chem. Phys. **22,** 621 (1954).
24. H. R. Anderson, Jr., H. A. Sheraga, E. R. Van Arstdalen: J. Chem. Phys. **21,** 1258 (1953).
25. A. E. Schilov: Thesis, Moscow, 1955.
26. A. E. Schilov: Doklady Akad. Nauk U. S. S. R. **98,** 601 (1954).
27. J. J. Throssel, M. Ladayki, M. Szwarc: Unpublished results.
28. J. W. Linnet: Proc. Roy. Soc. (London), **A 216,** 361 (1952).
29. A. Maccoll: J. Chem. Soc. **1955,** 965.
30. M. Szwarc, B. N. Ghosh, A. H. Sehon: J. Chem. Phys. **18,** 1142 (1950).
31. R. J. Nichol, A. R. Ubbelohde: J. Chem. Soc. **1952,** 415.
32. H. Branson, C. Smith: J. Am. Chem. Soc. **75,** 4138 (1953).
33. V. H. Dibeler, R. M. Reese, F. L. Mohler: J. Research Natl. Bur. Standards **57,** 113 (1956).

34. C. A. McDowell, F. P. Lossing, I. H. S. Henderson, I. B. Farmer: Can. J. Chem. **34,** 345 (1956).
35. W. S. Graham, R. J. Nichol, A. R. Ubbelohde: J. Chem. Soc. **1955,** 115.
36. M. Gazith, R. M. Noyes: J. Am. Chem. Soc. **77,** 6091 (1955).
37. M. Szwarc: Chem. Revs. **47,** 75 (1950).
38. D. Brennan, A. R. Ubbelohde: J. Chem. Soc. **1956,** 3011.
39. A. H. Sehon: J. Am. Chem. Soc. **74,** 4722 (1952).
40. A. H. Sehon, B. de B. Darwent: J. Am. Chem. Soc. **76,** 4806 (1954).
41. P. A. Giguère, I. D. Liu: Can. J. Chem. **35,** 283 (1957).
42. P. A. Giguère, I. D. Liu: J. Am. Chem. Soc. **77,** 6477 (1955).
43. Y. Takezaki, C. Takeuchi: J. Chem. Phys. **22,** 1527 (1954).
44. A. Rembaum, M. Szwarc: J. Chem. Phys. **23,** 909 (1955).
45. C. E. H. Bawn, R. G. H. Halford: Trans. Faraday Soc. **51,** 780 (1955).
46. H. C. Bailey, G. W. Godin: Trans. Faraday Soc. **52,** 68 (1956).
47. S. N. Foner, R. L. Hudson: J. Chem. Phys. **25,** 602 (1956).
48. I. Jaffe, E. J. Prosen, M. Szwarc: J. Chem. Phys. **27,** 416 (1957).
49. N. W. Luft: Z. Elektrochem. **60,** 94 (1956).
50. M. H. Karapetyanc: Kémiai termodinamika (Akadémiai Kiadó, Budapest) 1959. (Translated into Hungarian.)
51. A. F. Trotman-Dickenson: Gas Kinetics (Butterworths Sci. Publ., London, 1955).
52. T. Erdey-Grúz, G. Schay: Elméleti Fizikai Kémia, II, (Tankönyvkiadó, Budapest) 1954 (in Hungarian).
53. C. H. Hodgman, R. C. Weast, S. M. Selby (editors): Handbook of Chemistry and Physics Vol. 2. (Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland) 1955.
54. H. S. Johnston: Ann. Rev. Phys. Chem. **8,** 249 (1957).
55. M. Szwarc, M. G. Evans: J. Chem. Phys. **18,** 618 (1950).

ÜBER DIE KONSISTENZ DER CHEMISCHEN BINDUNGSSTÄRKEN

Z. G. SZABÓ und T. BÉRCES

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität, Szeged)

Eingegangen am 27. November 1959

Z u s a m m e n f a s s u n g

Es wird darauf hingewiesen, daß die unbeeinflußten, idealen Bindungsstärken konsistente Werte darstellen. Daraus folgt, daß die Werte der Bindungsstärken von einer Verbindung auf andere Verbindungen zu übertragen sind.

О КОНСИСТЕНЦИИ СИЛЫ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ

З. Г. САБО и Т. БЕРЦЕШ

(Институт неорганической и аналитической химии Университета, г. Сегед)

Поступило 27. ноября 1959 г.

Р е з ю м е

Авторы указывают на то, что величины свободных от внешних влияний, идеальных сил связей показывают определенную консистенцию, из чего следует, что силы связей могут переноситься с одного соединения на другие соединения.

Prof. Dr. Zoltán G. Szabó
Dr. Tibor Bérces
} **Szeged, Beloiannisz tér 7.**

BESTIMMUNG DES PERJODATS ÜBER DEN BEI DER OXYDATION VON ÄTHYLENGLYKOL GEBILDETEN FORMALDEHYD

L. MAROS, Frau I. MOLNÁR-PERL und E. SCHULEK

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 1. Dezember 1959

Zur Bestimmung des Perjodats neben Jodat sind mehrere Methoden bekannt. MÜLLER und WEGELIN [1] sowie WILLARD und GREATHOUSE [2] reduzieren das Perjodat in gepufferter alkalischer Lösung (Natriumbicarbonat-, Borsäure-Borat enthaltende Lösungen) mit Jodid,

$$JO_4^- + 2\,J^- + H_2O = JO_3 + J_2 + 2\,OH^- \qquad (1)$$

und titrieren das im Laufe der Reaktion gebildete Jod mit Natriumarsenit-Meßlösung. FLEURY und LANGE [3] reduzieren in alkalischer Lösung mit Mangan(II)sulfat, wonach das in der Reaktion gebildete Mangan(IV)oxid nach Filtration und Waschen, in saurer Lösung jodometrisch titriert wird. SCHWICKER [4] bestimmt die Summe des Perjodats und Jodats jodometrisch und reduziert das Perjodat in einer zweiten Lösung mit alkalischem Wasserstoffperoxyd. Nach Entfernung des überschüssigen Wasserstoffperoxyds durch Kochen wird das Jodat jodometrisch gemessen. Die Menge des Perjodats kann aus der Differenz der beiden Messungen errechnet werden. MALAPRADE [5] reduziert das Perjodat in saurer Lösung mit Mannit zu Jodat und bestimmt das Jodat bzw. die Summe des Jodats und Perjodats jodometrisch.

Die Malapradesche Reaktion wird in organisch-chemischen Gruppenanalysen ausgedehnt angewandt. Im Sinne dieser Reaktion reduzieren die α-Glykole das Perjodat unter Bildung von 2 Molekülen Aldehyd zu Jodat. Im Laufe der Reaktion zwischen Perjodat und Äthylenglykol werden zwei Moleküle Formaldehyd gebildet.

$$CH_2OH—CH_2OH + JO_4^- = 2\,CH_2O + JO_3^- + H_2O \qquad (2)$$

Wir entwickelten eine neue Methode zur Bestimmung der α-Glykole und Polyoxyverbindungen [6—9]. Nach dieser werden die sich im Laufe der Oxydation bildenden Aldehyde mit Hilfe der früher vorgeschlagenen »Bisulfit-Cyanid«-Methode [10, 11] direkt bestimmt. Die Reaktion zwischen Perjodat und Äthylenglykol ist ein rasch und eindeutig verlaufender Prozeß; die von uns vorgeschlagene direkte jodometrische Methode gestattet die Bestimmung

des sich dabei bildenden Formaldehyds mit großer Genauigkeit. Nach den von uns durchgeführten Untersuchungen kann diese Methode auch zur direkten Bestimmung des Perjodats herangezogen werden.

Bei der Bestimmung läßt man das Perjodat in schwefelsaurer Lösung mit Äthylenglykol reagieren und versetzt die Lösung nach einer entsprechenden Wartezeit mit Natriumsulfit. Das Sulfit reduziert das gebildete Jodat und liefert mit dem Formaldehyd Formaldehydbisulfit:

$$CH_2O + HSO_3^- = CH_2OHSO_3^- \qquad (3)$$

Der Sulfitüberschuß wird nun mit Jodlösung oxydiert und das Formaldehydbisulfit in alkalischer Lösung mit Kaliumcyanid zusammengebracht.

$$CH_2OHSO^- + CN^- = CH_2OHCN + SO_3^{2-} \qquad (4)$$

Im Laufe der Reaktion bildet sich Glykolsäurenitril und Sulfit. Letzteres kann nach Ansäuern der Lösung und Anwendung von Pentan als Sperrflüssigkeit mit Jodlösung direkt titriert werden. Die bei der Titration verbrauchte Jodlösung ist der Menge des Perjodats proportional. Das Äquivalentgewicht des Perjodats ist ein Viertel des Molekulargewichts.

Beschreibung der Methode

Reagenzien:

0,1n Jodlösung
5%ige Jodlösung
6%ige Äthylenglykollösung
1,5 molare Natriumsulfitlösung
10%ige Schwefelsäure
20%ige Salzsäure
20%ige Natriumhydroxidlösung
10%ige Essigsäure
0,2%ige alkoholische Methylrotlösung
1,0%ige mit 0,1% Salicylsäure abgebaute und konservierte Kartoffelstärkelösung
Kaliumcyanid (kristallinisch)
Pentan

10—30 ml der 0,04—0,06 g analytisch genau eingewogene Kalium-, oder Natriummetaperjodat bzw. Perjodsäure enthaltenden Lösung werden in einem 100 ml-Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Glasstopfen mit 1 ml Schwefelsäure angesäuert und sodann mit 1 ml Äthylenglykollösung versetzt. Nach 30 Minuten wird aus einer eingeteilten 10 ml Pipette Natriumsulfit in die Lösung getropft, bis die Farbe des anfangs ausgeschiedenen Jods verschwindet und dann noch 0,5—1 ml Natriumsulfit zugegeben. Die Lösung wird nun in Gegenwart von 1 Tropfen Methylrotindikator mit Natriumhydroxidlösung schwach alkalisch gemacht, mit Essigsäure neutralisiert, mit 1 ml Essigsäure angesäuert und mit 5 ml Pentan überschichtet. Nach 30 Minuten

wird der Sulfitüberschuß mit 5%iger Jodlösung in Gegenwart von 10 Tropfen Stärke als Indikator zum großen Teil oxydiert und aus einer Bürette mit 0,1n Jodlösung bis zur beginnenden Blaufärbung titriert. Nach Erreichen des Endpunktes wird der Kolben verschlossen und energisch durchgeschüttelt wobei der Stopfen von Zeit zu Zeit gelockert werden soll, um auch das am Schliff haftende Sulfit zu oxydieren. Nachdem das Pentan wieder eine zusammenhängende Schicht auf der Oberfläche der Lösung gebildet hat, wird diese mit 3 ml Natriumhydroxidlösung versetzt und dann im Kolbeninhalt 0,2—0,3 g festes Kaliumcyanid gelöst. Das Reaktionsgemisch wird nun vorsichtig umgeschwänkt, nach 3 Minuten mit Salzsäure neutralisiert und mit 1m l Salzsäure angesäuert. Schließlich titriert man unter langsamem Umschwänken mit 0,1 n Jodlösung bis zur beginnenden Blaufärbung. Bei Erreichen der blauen Farbe schüttelt man die Lösung gut durch und titriert, falls notwendig, mit weiteren 1—2 Tropfen Jodlösung bis zur bleibenden blauen Farbe.

1 ml 0,1n Jodlösung entspricht 5,348 mg $NaJO_4$, 5,750 mg KJO_4 bzw. 4,798 mg HJO_4.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I

KJO_4 Einwaage, g/100 ml	Zur Bestimmung eingemessene Lösungsmenge, ml	Verbrauchte 0,1n J_2-Lösung, ml		Gefunden KJO_4	
		einzeln	Durchschnitt	mg	%
0,5766	10,06	10,07 10,08 10,07	10,07	57,91	99,83
	5,04	5,04 5,05 5,04	5,04	28,98	99,72
	2,01	2,01 2,00 2,01	2,01	11,56	99,73

ZUSAMMENFASSUNG

Verfasser entwickelten ein neues Verfahren zur Bestimmung von Perjodat. Nach der neuen Methode läßt man die saure Perjodatlösung mit Äthylenglykol reagieren und bestimmt den im Laufe der Reaktion gebildeten Formaldehyd direkt mit Hilfe der durch Verfasser ausgearbeiteten jodometrischen »Bisulfit-Cyanid«-Methode. Das Äquivalentgewicht des Perjodats ist bei dieser Bestimmung ein Viertel des Molekulargewichts.

Der Fehler der Methode beträgt ± 0,3%.

LITERATUR

1. E. Müller, G. Wagelin: Z. anal. Chem. **52,** 755 (1913).
2. H. H. Willard, L. H. Greathouse: J. Am. Chem. Soc. **60,** 2869 (1938).
3. P. Fleury, J. Lange: J. pharm. chim. (8) **17,** 107 (1933).
4. A. Schwicker: Z. anal. Chem. **110,** 161 (1937).
5. L. Malaprade: Bull. soc. chim. France (4) **43,** 683 (1928).
6. L. Maros, E. Schulek: Acta Chim. Hung. **20,** 359 (1959).
7. E. Schulek, L. Maros: Acta Chim. Hung. **20,** 443 (1959).
8. L. Maros, E. Schulek: Acta Chim. Hung. **21,** 91 (1959).
9. L. Maros, E. Schulek: Acta Chim. Hung., **22,** 63 (1960)
10. L. Maros: Acta Chim. Hung. **19,** 57 (1959).
11. E. Schulek, L. Maros: Acta Chim. Hung. **17,** 369 (1958).
12. E. Schulek, L. Maros: Acta Chim. Hung. **19,** 473 (1959).

DETERMINATION OF PERIODATE THROUGH THE FORMALDEHYDE FORMED AT THE OXIDATION OF ETHYLENE GLYCOL

L. MAROS, I. MOLNÁR-PERL and E. SCHULEK

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

Received December 1, 1959

Summary

A new method was evolved by the authors for the determination of periodate. By this method, the acid solution of periodate is reacted with ethylene glycol and the formaldehyde formed during this reaction is directly determined by the iodometric "bisulphite-cyanide" method developed by them earlier. In this procedure, the equivalent weight of periodate is ¼ of the molecular weight.

The error of the results obtained by this method ranges ± 0,3%.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРИОДАТА ПОСРЕДСТВОМ ФОРМАЛЬДЕГИДА, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Л. МАРОШ, И. МОЛЬНАР-ПЕРЛ и Э. ШУЛЕК

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

Поступило 1. декабря 1959 г.

Резюме

Авторы разработали новый метод для определения периодата. Метод заключается в следующем: кислый раствор периодата заставляют реагировать с этиленгликолем, а образующийся в процессе реакции формальдегид непосредственно определяют разработанным ими ранее иодометрическим «бисульфит-цианидным» методом. При этом эквивалентный вес периодата равен одной четверти молекулярного веса.

Ошибка результатов, полученных данным методом, равна ± 0,3%.

Dr. László Maros
Frau J. Molnár-Perl
Prof. Dr. Elemér Schulek

Budapest VIII. Múzeum körút 4/b.

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor

A kézirat nyomdába érkezett: 1960. V. 2 — Terjedelem: 9 (A/5) ív, 42 ábra

60.51253 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

The Acta Chimica publish papers on chemistry in English, German, French and Russian.

The Acta Chimica appear in volumes consisting of four parts of varying size, 4 volumes being published a year.

Manuscripts should be addressed to

Acta Chimica
Budapest 62, Postafiók 440.

Correspondence with the editors should be sent to the same address.

The rate of subscription is 110 forints a volume. Orders may be placed with "*Kultura*" Foreign Trade Company for Books and Newspapers (Budapest VI. Népköztársaság útja 21. Account No. 43-790-057-181) or representatives abroad.

Les Acta Chimica paraissent en français, allemand, anglais et russe et publient des mémoires du domaine des sciences chimiques.

Les Acta Chimica sont publiés sous forme de fascicules. 4 fascicules seront réunis en un volume (4 volumes par an).

On est prié d'envoyer les manuscrits destinés à la rédaction à l'adresse suivante:

Acta Chimica
Budapest 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. Népköztársaság 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, французском, английском и немецком языках.

«*Acta Chimica*» выходят отдельными выпусками разного объема. 4 выпусков составляют один том. 4 томов публикуются в год.

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. Népköztársaság útja 21. Текущий счет № 43-790-057-181) или его заграничные представительства и уполномоченные.

INDEX

ANORGANISCHE UND ANALYTISCHE CHEMIE — INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY — НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

K. Zimmer und T. Török: Über den Abfunkeffekt, V. — *К. Циммер* и *Т. Тэрек:* Исследование эффекта обыскривания, V. 373

K. Zimmer und T. Török: Über den Abfunkeffekt, VI. — *К. Циммер* и *Т. Тэрек:* Исследование эффекта обыскривания, VI. 383

J. Giber and T. Meisel: Analysis of the Products of Nitration of Methane in the Gas Phase. Determination of Nitromethane in the Presence of Nitrite. — *Я. Гибер* и *Т. Мейсель:* Анализ продуктов нитрирования метана в газовой фазе. Определение нитрометана в присутствии нитрата 435

L. Maros, I. Molnár-Perl und E. Schulek: Bestimmung des Perjodats über den bei der Oxydation von Äthylenglykol gebildeten Formaldehyd. — *Л. Марош, И. Мольнар-Перл* и *Э. Шулек:* Определение периодата посредством формальдегида, образующегося при окислении этиленгликоля 475

PHYSIKALISCHE CHEMIE, REAKTIONSKINETIK — PHYSICAL CHEMISTRY, REACTION KINETICS — ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КИНЕТИКА РЕАКЦИИ

Á. I. Kiss and B. R. Muth: Ultraviolet Light Absorption of Monosubstituted Benzene Derivatives Containing the Elements of the Oxygen Group. — *А. И. Киш* и *Б. Р. Мут:* Об ультрафиолетовом светопоглощении однозамещенных производных бензола, содержащих элементы кислородной группы 397

G. Schay and J. Giber: Kinetics of the Gas Phase Nitration of Methane by Nitric Acid. — *Г. Шаи* и *Я. Гибер:* Кинетика нитрирования метана азотной кислотой в газовой фазе 409

Z. G. Szabó and T. Bérces: On the Consistency of Chemical Bond Strengths. — *З. Т. Сабо* и *Т. Берцеш:* О консистенции силы химических связей 461

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY — ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

D. Szabó: Untersuchungen über den durch Säuren katalysierten Ringschlußmechanismus des ψ-Jonons, II. Wirkung des Katalysators. — *Д. Сабо:* Изучение механизма катализированного кислотой замыкания кольца псевдоионона, II. Влияние катализатора 389

V. Bruckner, A. Karczag (Wilhelms), K. Körmendy, M. Mészáros und J. Tomasz: Einfache und ausgiebige Synthese des Pentacens. — *В. Брукнер, А. Карцаг (Вильхельмс), К. Кёрменди, М. Месарош* и *Й. Томас:* Простой и более продуктивный синтез пентацена 443

†G. Zemplén, L. Farkas und T. Sattler: Polyoxychromone, II. Synthese des 2,6-Dimethyl-7-oxyisoflavons und des 6-Methyl-7-oxyisoflavons. — *†Г. Земплен, Л. Фаркаш* и *Т. Саттлер:* Полиоксихромоны, II. Синтез 2,6-диметил-7-гидроксиизофлавона и 6-метил-7-гидрокси-изофлавона 449

S. S. Muhammad, J. Lalitha and E. V. Sundaram: Decarboxylation of 1-Hydroxy-2-naphthoic Acid. — *С. С. Мухаммад, Й. Лалита* и *Е. В. Сундарам:* Декарбоксилирование 1-гидрокси-2-нафто-кислоты 455