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 24. FASCICULI 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. 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.

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 24.

AKADÉMIAI KIADÓ BUDAPEST

1960

INDEX

Acta Chim. Hung.

Tomus 24.

ALMÁSY, G.: Geschwindigkeitszusammenhänge adiabatischer Reaktionen, I. Einfache einseitig verlaufende, raumbeständige Reaktionen 197

ALMÁSY, G. und PALLAI, I.: Direkte Herstellung von Aceton aus dem Produktgas der partiellen Oxydation des Methans, II. Berechnung des adiabatischen Reactors. Beweis der Berechnung durch Versuche im Großlaboratoriums- und Betriebsmaßstabe 283

ALMÁSY, G. und PALLAI, I.: Direkte Herstellung von Aceton aus dem Produktgas der partiellen Oxydation des Methans, III. Arbeitsweise des dreibödigen adiabatischen Betriebsreaktors unter stationärem Bedingungen 385

ALMÁSY, G. und PALLAI, I.: Direkte Herstellung von Aceton aus dem Produktgas der partiellen Oxydation des Methans, IV. Arbeitsweise des dreibödigen adiabatischen Betriebsreaktors unter nicht stationären Bedingungen 399

AZÓRI, M. s. TÜDŐS, F. 91

ÁCS, M. s. KORÁNYI, GY. 333

ÁGOSTON, J. s. MEISEL-ÁGOSTON, J. 321, 327

BALLA, F.: Zersetzung des Vitamins C und Verhinderung derselben in der Lebensmittelindustrie, II. Einfluß der Wärme auf die Änderung des Gehaltes der Lebensmittel an Vitamin C während der Verarbeitung, Konservierung und Lagerung. Untersuchung der Verfahren zum Herabsetzen dieses Einflusses (russisch) 421

BALLA, F. und KISZEL, M.: Zersetzung des Vitamins C und Verhinderung derselben in der Lebensmittelindustrie, III—IV. Einfluß der ionisierenden Bestrahlung auf den Gehalt der Lebensmittel an Vitamin C (russisch) 437

BEREZHNIKH, T. s. TÜDŐS, F. 91

Book Reviews 107, 357

Buchbesprechungen 107, 357

CSÁSZÁR, J.: Absorptionsspektren einiger α,α'-Dipyridyl- und p-Phenanthrolin Metallkomplexe 55

CSÁSZÁR, J. und HORVÁTH, E.: Über die Absorptionsspektren von o-Phenanthrolin- und α,α'-Dipyridyl-Metallkomplexen 259

DŐRY, I., SZABÓ, G. und OPÓCZKY, P.: Untersuchungen von Verbindungen mit Sterangerüst, V. Neue Methode zur Einführung einer Hydroxylgruppe in die 21-Stellung der 20-Ketopregnanderivate 83

DUALSZKY, S. s. KISFALUDY, L. 301

FARKAS, L. und VÁRADY, J.: Über die Ringisomerisierung von Isoflavonen, I. Synthese des 5,7,8,4′-Tetrahydroxy-isoflavons und des 7,4′-Dimethyl-tectorigenins 225

FUCHS, O. s. HAJÓS, A. 418

GERECS, Á. und SOMOGYI, L.: Über das Verhalten von α-Oxy, α-halogen-tetrahydropyran- und -tetrahydrofuran-Verbindungen gegen Anilin und Arylhydrazine 73

HAJÓS, A. und FUCHS, O.: Untersuchungen auf dem Gebiete des Chloramphenicols, X. Herstellung des Chloramphenicols aus L-(+)-threo-β-p-Nitrophenylserin-n-butylester 411

HAIDEGGER, E. s. KÁROLYI, J. 157

HÓDOSSY, L. s. KÁROLYI, J. 157

HORVÁTH, E. s. CSÁSZÁR, J. 259

KÁROLYI, J., HAIDEGGER, E. und HÓDOSSY, L.: Erzeugung von Fettalkoholen mittels katalytischer Hochdruckhydrierung, II. 157
KISFALUDY, L.: p-Chlorcarbobenzoxyaminosäuren und -peptide, II. Über eine neue Synthese des Glutathions 309
KISFALUDY, L. und DUALSZKY, S.: p-Chlorcarbobenzoxyaminosäuren und -peptide, I. 301
KISS, Á. I. and MUTH, B. R.: Ultraviolet Light Absorption of Diphenylmethane Type Compounds Containing the Oxygen Group Elements 231
KORÁNYI, GY. and ÁCS, M.: Contact Boundary Angle of Water on Alkali Lime Silicate Glass Sheet 333
KISZEL, M. s. BALLA, F. 435
MAROS, L. MOLNÁR-PERL, I. und SCHULEK, E.: Beiträge zur Analytik der 1,2-Glykole und Polyoxyverbindungen, V. Bestimmung von Glyceronaldehyd über den bei Oxydation mit Perjodat gebildeten Formaldehyd 67
MAROS, L. MOLNÁR-PERL, I. und SCHULEK, E.: Oxydationen mit Perjodat, I. Die Bestimmung von Serin und Threonin über die bei der Oxydation mit Perjodat gebildeten Aldehyde und Ammoniak 213
MÁRTON, J. s. ÖTVÖS, L. 321, 327
MEISEL-ÁGOSTON, J. s. ÖTVÖS, L. 321, 327
MOLNÁR-PERL, I. s. MAROS, L. 67, 213
MUTH, B. R. s. KISS, Á. I. 231
NOSZKÓ, L. s. ÖTVÖS, L. 191
OPÓCZKY, P. s. DŐRY, I. 83
ÖTVÖS, L., MÁRTON, J. und MEISEL-ÁGOSTON, J.: Untersuchungen mit radioaktivem Essigsäureanhydrid, I. Über den Mechanismus der Dakin-West Reaktion 321
ÖTVÖS, L., MÁRTON, J. und MEISEL-ÁGOSTON, J.: Untersuchungen mit radioaktivem Essigsäureanhydrid, II. Über den Mechanismus der zwischen aromatischen Isocyanaten und Säureanhydriden stattfindenden Reaktion 327
ÖTVÖS, L. und NOSZKÓ, L.: Untersuchung des Mechanismus der Ketonbildung unter Verwendung von ^{14}C-Homocamphersäure 191
PALLAI, I.: Direkte Herstellung von Aceton aus dem Produktgas der partiellen Oxydation des Methans, I. Laboratoriumsversuche zur Bestimmung der scheinbaren kinetischen Konstanten 271
PALLAI, I. s. ALMÁSY, G. 283, 385, 399
PÁLYI, GY. s. PÉTER, F. 363
PAPP, E. und SOLYMÁR, K.: Einige Probleme der Herstellung und Prüfung des Reinstgalliums 449
PERL, I. s. MOLNÁR-PERL, I.
PÉTER, F., RUSZNÁK, I., PÁLYI, GY. and SZABADOS, I.: Investigation of Adsorption Waves, I. Investigation of the Reduction of Anthraquinone-1-sulphonic Acid at the Dropping Mercury Electrode 363
RUSZNÁK, I. s. PÉTER, F. 363
SCHULEK, E. s. MAROS, L. 67, 213
SOLYMÁR, K. s. PAPP, E. 449
SOMASUNDARAM, K. M. s. SURYANARAYANA, C. V. 31
SOMOGYI, L. s. GERECS, Á. 73
STRUBELL, W.: Mannichreaktionen mit Thymylketonen. 26. Mitteilung über p-Cymol und seine Derivate 475
SURYANARAYANA, C. V. and SOMASUNDARAM, K. M.: Dielectric Behaviour at the Miscibility Point in Some Ternary Systems 31
SZABADOS, I. s. PÉTER, F. 363
SZABÓ, G. s. DŐRY, I. 83
SZÁNTÓ, I. s. USHAKOV, S. N. 343
TÖRÖK, T.: Ein halbautomatisches Potentiometer-Analog-Rechengerät und seine Anwendung für die „vollständige" Auswertung in der Emissionsspektralanalyse 143
TÖRÖK, T. s. ZIMMER, K. 1, 111
TÜDŐS, F., BEREZHNIKH, T. and AZÓRI, M.: Inhibition of the Polymerization of Styrene by Stable Free Radicals, I. Kinetics of the Inhibition of the Polymerization of Styrene, I. Effect of Stable Free Radicals 91
USHAKOV, S. N. and SZÁNTÓ, I.: Investigations on Crosslinked Polymers, I. Preparation of Crosslinked Polyvinyl Acetate and Polyvinyl Alcohol, and Characterization of Their Properties 343
VAJTA, L.: Investigations of Lubricating Oils of Two-stroke Gasoline Engines, I. 19
VAJTA, L.: Investigation of Lubricating Oils of Two-stroke Gasoline Engines, II. 125

VAJTA, L.: Investigation of Lubricating Oils of Two-stroke Gasoline Engines, III.... 245
VAJTA, L.: Investigation of Lubricating Oils of Two-stroke Gasoline Engines, IV—V. 371
VÁRADY, J. s. FARKAS, L. 225
ZIMMER, K. und TÖRÖK, T.: Über den Abfunkeffekt, VII. 1
ZIMMER, K. und TÖRÖK, T.: Über den Abfunkeffekt, VIII. 111

СОДЕРЖАНИЕ

Агоштон, Й. см. *Мейсель—Агоштон, Й.* 321, 327
Азори, М. см. *Тюдёш, Ф.* 91
Альмаши, Г.: Скоростные зависимости адиабатических реакций, I. Простые реакции постоянного объема, протекающие в одном направлении 197
Альмаши, Г. и *Паллаи, И.:* Непосредственное получение ацетона из газа-продукта частичного окисления метана, II. Расчет диабатического реактора. Экспериментальное подтверждение расчета в крупнолабораторном и заводском масштабах 283
Альмаши, Г. и *Паллаи, И.:* Непосредственное получение ацетона из газа-продукта частичного окисления метана, III. Действие трехтарельчатого заводского адиабатического реактора в стационарном состоянии 385
Альмаши, Г. и *Паллаи, И.:* Непосредственное получение ацетона из газа-продукта частичного окисления метана, IV. Работа трехтарельчатого заводского адиабатического реактора в нестационарных условиях 399
Ач, М. см. *Корани, Дь.* 333
Балла, Ф.: Распадение витамина-С и препятствия его распада при производстве пищевых продуктов, II. Влияние тепла на изменение содержания витамина-С в пищевых продуктах при производстве, консервировании и хранении, а также испытание приемов для снижения этих влияний 421
Балла, Ф. и *Кисел, М.:* Распадение витамина-С и препятствие его распада при производстве пищевых продуктов, III—IV. Влияние ионизирующих изучений на содержание витамина-С в пищевых изделий 437
Бережных, Т. см. *Тюдёш, Ф.* 91
Вайта, Л.: Испытание смазочных масел для двухтактных бензиновых двигателей, I. 19
Вайта, Л.: Испытание смазочных масел для двухтактных бензиновых двигателей, II. 125
Вайта, Л.: Испытание смазочных масел для двухтактных бензиновых двигателей, III. 245
Вайта, Л.: Испытание смазочных масел для двухтактных бензиновых двигателей, IV—V. 371
Варади, Й. см. *Фаркаш, Л.* 225
Гереч, А. и *Шомоди, Л.:* Поведение α-окси и α-галоид-тетрагидропирановых и -тетрагидрофурановых соединений при их реакции с анилином и арилгидразинами 73
Говиндасвами, Ш. см. *Сурианараяна, Ц. В.* 31
Дэри, И., Сабо, Г. и *Опоцки, П.:* Исследования с соединениями стеранового скелета, V. Новый метод для введения гидроксильной группы в 21-ое положение 20-кето-прегнана 83
Дуалски, Ш. см. *Кишфалуди, Л.* 301
Кароли, Й., Гайдеггер, Э. и *Ходошши, Л.:* Получение жирных спиртов каталитической гидрогенизацией высокого давления 157
Кисел, М. см. *Балла, Ф.* 435
Кишфалуди, Л.: п-Хлор-карбобензокси-аминокислоты и-пептиды, II. Новый синтез глютатиона 309
Кишфалуди, Л. и *Дуалски, Ш.:* п-Хлор-карбобензокси-аминокислоты и -пептиды, I. 301
Киши, А. И. и *Мут, Б. Р.:* Об ультрафиолетовом светопоглощении соединений типа дифенилметана, содержащих элементы кислородной группы 231
Корани, Дь. и *Ач, М.:* Предельный контактный угол воды на известково-щелочно-силикатной стеклянной пластинке 333
Марош, Л., Мольнар-Перл, И. и *Шулек, Э.:* Данные к аналитике 1,2-гликолей и полиокси-соединений, V. Определение глицеринового альдегида посредством формальдегида, образующегося в процессе периодатного окисления . 67
Марош, Л., Мольнар-Перл, И. и *Шулек, Э.:* Окисления периодатом, I. Определение серина и треонина посредством образующихся при периодатном окислении альдегидов и аммониака 213

Мартон, Й. см. *Этвёш, Л.* 321, 327
Мейсель-Агоштон, Й. см. *Этвёш, Л.* 321, 327
Мольнар-Перл, И. см. *Марош, Л.* 67, 213
Мут, Б. Р. см. *Киши, А. И.* 231
Носко, Л. см. *Этвёш, Л.* 191
Опоцки, П. см. *Дёри, И.* 83
Пали, Дь. см. *Петер, Ф.* 363
Паллаи, И.: Непосредственное получение ацетона из газа-продукта частичного окисления метана, I. Лабораторные опыты по определению кажущихся кинетических постоянных 271
Паллаи, И. см. *Альмаши, Г.* 283, 385, 399
Папп, Э. и *Шольмар, К.:* О некоторых вопросах получения и испытания металлического галлия высокого чистоты 451
Перл, И. см. *Мольнар-Перл, И.*
Петер, Ф., Руснак, И., Пали, Дь. и *Сабадош, И.:* Исследование адсорпционных волн, I. Исследование восстановления антрахинон-1-сульфокислоты на капающем ртутном электроде 363
Рецензии книг 107, 357, 477
Руснак, И. см. *Петер, Ф.* 363
Сабо, Г. см. *Дёри, И.* 83
Сабадош, И. см. *Петер, Ф.* 363
Санто, И. см. *Ушаков, С. Н.* 343
Сомасундарам, К. М. см. *Сурианараяна, Ц. В.* 31
Сурианараяна, Ц. В. и *Сомасундарам, К. М.:* Диэлектрическое поведение некоторых тройных систем в точке смешивания 31
Тёрёк, Т.: Счетный прибор полуавтоматического действия для полной оценки и его применение в спектральном анализе 143
Тёрёк, Т. см. *Циммер, К.* 1, 111
Тюдёш, Ф., Бережных, Т. и *М. Азори:* Кинетика ингибирования полимеризации стирола, I. Влияние стабильных свободных радикалов 91
Ушаков, С. Н. и *Санто, И.:* Исследование пространственных полимеров, I. Получение пространственных поливинилацетата и поливинилспирта и характеристика их свойств 343
Фаркаш, Л. и *Варади, Й.:* Об изомеризации кольца изофлавонов, I. Синтез 5, 7, 8, 4'-тетраоксиизофлавона и 7, 4'-диметилтектиритенина 225
Фукс, О. см. *Хайош, А.* 411
Хайдеггер, Э. см. *Каролы, Й.* 157
Хайош, А. и *Фукс, О.:* Синтетические исследования в связи с хлорамфениколом, X. Получение хлорамфеникола из сложных эфиров трео-β-п-нитрофенилсерина 411
Ходоши, Л. см. *Каролы, Й.* 157
Хорват, Э. см. *Часар, Й.* 259
Циммер, К. и *Тёрёк, Т.:* Исследование эффекта обыскривания, VII. 1
Циммер, К. и *Тёрёк, Т.:* Исследование эффекта обыскривания, VIII. 111
Часар, Й.: Спектры поглощения некоторых металлических комплексов α, α'-дипиридила и о-фенантролина 55
Часар, Й. и *Хорват, Э.:* О спектре поглощения металлических комплексов о-фенантролина и α, α'-дипиридила 259
Шольмар, К. см. *Папп, Э.* 451
Шомоди, Л. см. *Гереч, А.* 73
Штрубелл, В.: Реакции манниха с тимилкетонами. 26-ое сообщение о п-цимоле и его производных 475
Шулек, Э. см. *Марош, Л.* 67, 213
Этвёш, Л., Мартон, Й. и *Мейсель-Агоштон, Й.:* Исследование с радиоактивным уксусным дигидридом, I. О механизме реакции Дэкин-Уэст 321
Этвёш, Л., Мартон, Й. и *Мейсель-Агоштон, Й.:* Исследования с радиоактивным уксусным ангидридом, II. Механизм реакции, происходящей между ароматическими изоцианатами и ангидридами кислот 327
Этвёш, Л. и *Носко, Л.:* Изучение механизма образования кетонов путем применение меченной C^{14} гомокамфорной кислоты 191

ÜBER DEN ABFUNKEFFEKT, VII.*

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 18. April 1959

13. Untersuchungen von Aluminiumschmelzen

Diffusionsvorgänge

Auf die Einwirkung der Entladungen an der Elektrodenoberfläche stattfindenden Konzentrationsverschiebungen [1] bringen solche Diffusionsvorgänge mit sich [2], die die Form der Abfunkkurven beeinflussen können [3]. Der Charakter dieser Vorgänge ist in der festen bzw. flüssigen Phase vollkommen verschieden. Die wichtige Rolle des Materialtransports durch Diffusion bei der Spektralanalyse wurde zuerst durch NALIMOW und IONOWA [4] betont. Ihrer Meinung nach liegt hier nicht nur eine Aktivierung der Diffusionsvorgänge auf Einwirkung der Funkenentladungen und infolge der Erwärmung der oberflächlichen Oxidschichte bzw. der mit ihr benachbarten Schichten vor, wie dies schon von FILIMONOW [5—8] erwähnt wurde. Das Wesentliche liegt darin, daß — wie es z. B. durch zahlreiche Untersuchungsergebnisse von binären Aluminiumlegierungen bewiesen wurde [9—29] — *die verschiedenen Komponente sehr unterschiedliche Diffusionskonstanten aufweisen und deren Wert außer der Temperatur in beträchtlichem Maße von der Qualität und Konzentration aller anwesenden Elemente abhängt* [11, 12, 17, 19, 22, 23, 28, 30—34]. In derselben geschmolzenen Legierung sind dagegen die Werte der Diffusionskonstanten der einzelnen Zusatzmetalle praktisch gleich und von den anderen Komponenten unabhängig.

Bestrebungen zur Beseitigung der Strukturwirkung

Bei der Spektralanalyse mit festen Elektroden kann auch die Struktur der zu untersuchenden Probe die Meßergebnisse beeinflussen. Diese Einflüsse können aber durch Zerstören des Metallgitters beseitigt werden. Die Lösungsspektralanalyse dient eigentlich unter anderem diesem Zwecke, obwohl die Intensitätsverhältnisse durch das statt des Metallgitters sich bildende Kristallgitter, welches sich durch Eintrocknen auf der Oberfläche der Kohlen- bzw. einer anderen Trägerelektrode bildet, beeinflußt werden.

Bei Entladungen von großer Energie wird das Schmelzen an der Elektrodenoberfläche stärker und die Einschmelztiefe des Metalls erhöht. Infolgedes-

* K. ZIMMER und T. TÖRÖK: Über den Abfunkeffekt, VI. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **13**, 11 (1960); Acta Chim. Hung. **22**, 383 (1960).

sen äußert sich die Einwirkung der Struktur in geringerem Maße [35—38]. Bei Analysen in wäßrigen Lösungen vermindert sich auch die Wirkung des dritten Partners [4, 39—46].

Neuerdings sind solche Versuche bekanntgegeben, bei welchen die Analyse nach dem Verdampfen der Probe durchgeführt wird, um die mit der Natur der festen Proben verbundenen Einwirkungen vollkommen zu beseitigen [47, 48]. ROUSE [49] verdampfte zuerst das zu prüfende Material von einer Kohlenelektrode durch Erwärmen mittels Induktion und wandte nur nachfolgend eine Funkenanregung an, d. h. die Vorgänge des Verdampfens und der Anregung wurden voneinander zeitlich getrennt.

Methoden der Schmelzanalyse

Bei der Analyse des Silumins rief WEDENSKI [50] eine elektrische Entladung zwischen einer fixen Elektrode und einem flüssigen Metallstrahl hervor, der aus einem Trichter aus Gußeisen, Platin, Quarz bzw. Glas floß. MAGEL, KULIN und KAUFMANN [51] beschrieben ein Verfahren für das induktive Schmelzen von Metallen ohne Tiegel, wobei die Analyse ebenfalls mittels eines flüssigen Metallstrahls durchgeführt wurde. So verlieren die auf den Elektroden stattfindenden Diffusions- bzw. Oxydations-Reduktionsvorgänge ihre Bedeutung. MÄDER und POETZELBERGER [52] beobachteten in flüssigem Hydronalium keinen Abfunkeffekt. Die Spektralanalyse von Magnesiumlegierungen wurde durch PATRIN und KULIGINA [53] in der Schmelzphase durchgeführt. BALANDIN und MANDELSTAM [54] untersuchten die Möglichkeit einer unmittelbaren Bestimmung der Zusammensetzung von Metallen im Bogenofen ohne Probenahme.

FREDERICKSON und CHURCHILL [55, 56, 57] beschäftigten sich ausführlich mit den spektralanalytischen Methoden der Schmelzen und beschrieben folgende Verfahren: Schmelzen mittels Funken von hoher Energie, mit Hilfbogen, mit glühender Platte, in einem Rohr-, Kern- bzw. Induktionsofen. Im Temperaturbereich 700—800 °C erwies sich die elektrische Heizspirale, während im Bereich 950—1000 °C die Heizung im Induktionsofen als die beste Methode zur Herstellung von Schmelzen. Obwohl die Anwendung einer inerten Gasatmosphäre zur Beseitigung der während der Schmelze und des Abfunkens in gesteigertem Maße stattfindenden Oxydationsvorgänge nötig wäre, untersuchten FREDERICKSON und CHURCHILL nur die Möglichkeiten eines Abfunkens in Luft.

Gerät zur Schmelzanalyse

Um den Einfluß der Legierungsstruktur, das Auftreten der Diffusionsvorgänge beim Funken fester Elektroden bzw. der Oxydation zu beseitigen, entwickelten wir ein Elektrodenschmelz- und -haltegerät, mit welchem die

Analyse von Aluminiumlegierungen bzw. von anderen Leichtmetallen sowie die Untersuchung der Abfunkvorgänge unter Anwendung einer Schutzgasatmosphäre im flüssigen Zustand der Proben durchgeführt werden können.

Das Gerät ist schematisch auf Abb. 1 dargestellt.* Eine bestimmte Menge der Aluminiumlegierung** wird grobstückig in das unten ausgebauchte U-förmige Quarzrohr (Abb. 2) durch seinen längeren Schenkel durch die offene Kupferkokille (Abb. 3) eingeführt. Der kürzere Schenkel des U-Rohres wurde mit

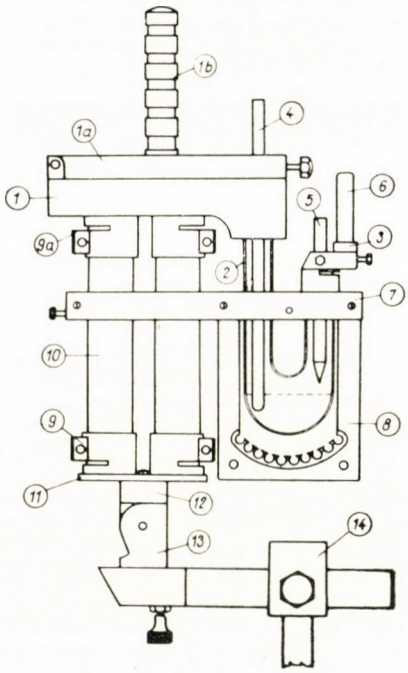


Abb. 1. Skizze des Geräts für Schmelzanalyse
Die technischen Zeichnungen der mit Ziffern versehenen Bestandteile dieses Geräts sind auf Abb. 2—6 bzw. 8—10 dargestellt

einem Ansatz aus Chromstahl (Abb. 4) mittels Asbestdichtung verbunden. Dieser Ansatz enthält die Gegenelektrode (Abb. 2) und auch ein anderes Kohlenstäbchen für Gaseinleitung (Abb. 5), die beide mit Seitenschrauben an den Ansatz befestigt werden können.

Die Gaseinleitung erfolgt zwecks Wärmeisolierung durch ein Kohlenstäbchen, das mit einer zentralen Bohrung versehen ist. Von außen ist es mittels eines Gummischlauches mit einer mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Gaswaschflasche verbunden, die mit dem Nadelventil der Argonflasche in

* Wir sprechen Herrn Mechaniker L. HORVÁTH für die Anfertigung dieses zur Schmelzanalyse dienenden Gerätes unseren Dank aus.

** Das entsprechende Schmelzvolumen des angewandten Quarzrohres beträgt 6 ml, was etwa 16 g Aluminium entspricht.

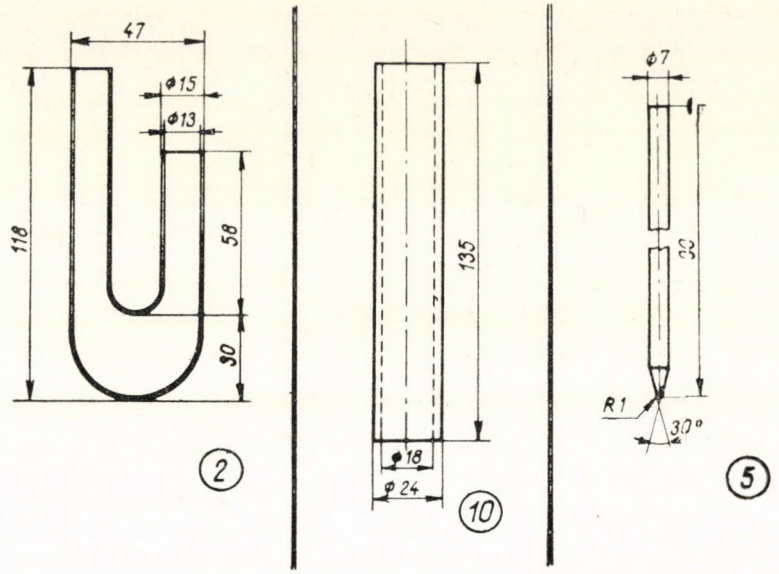


Abb. 2. Technische Zeichnung des Quarzrohres (2), des Isolierrohres aus Porzellan (10) und der Gegenelektrode (5)

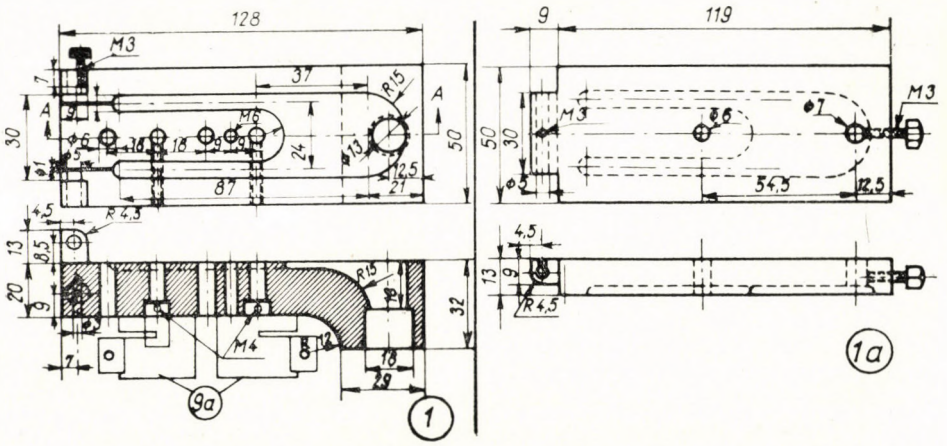


Abb. 3. Technische Zeichnung der Kupferkokille

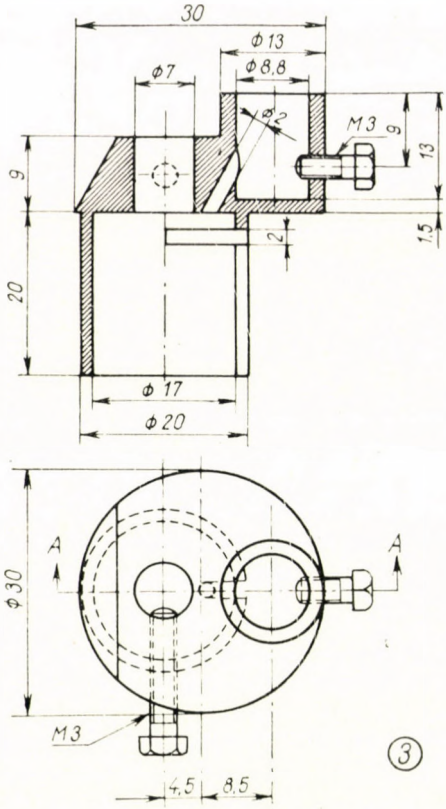


Abb. 4. Technische Zeichnung des Ansatzes zum Halten der Gegenelektrode

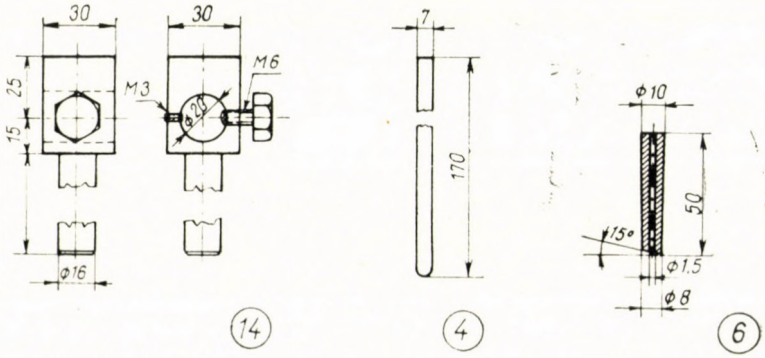


Abb. 5. Technische Zeichnung des Verbindungsstückes (14), das in die Hülse des an die optische Bank montierten Reiters eingesetzt werden kann; des in die Schmelze tauchenden Kohlenstabes (4) und des zur Gaseinleitung dienenden, mit einer zentralen Bohrung versehenen Kohlenstäbchens (6)

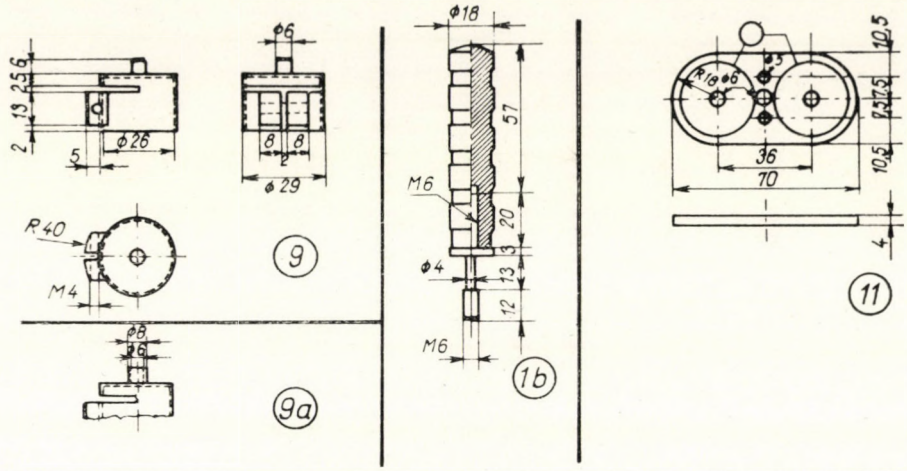


Abb. 6. Technische Zeichnung der Befestigungsschellen (9) des Porzellanrohres und dessen Gestells (11) sowie des Kokillengriffes (1b)

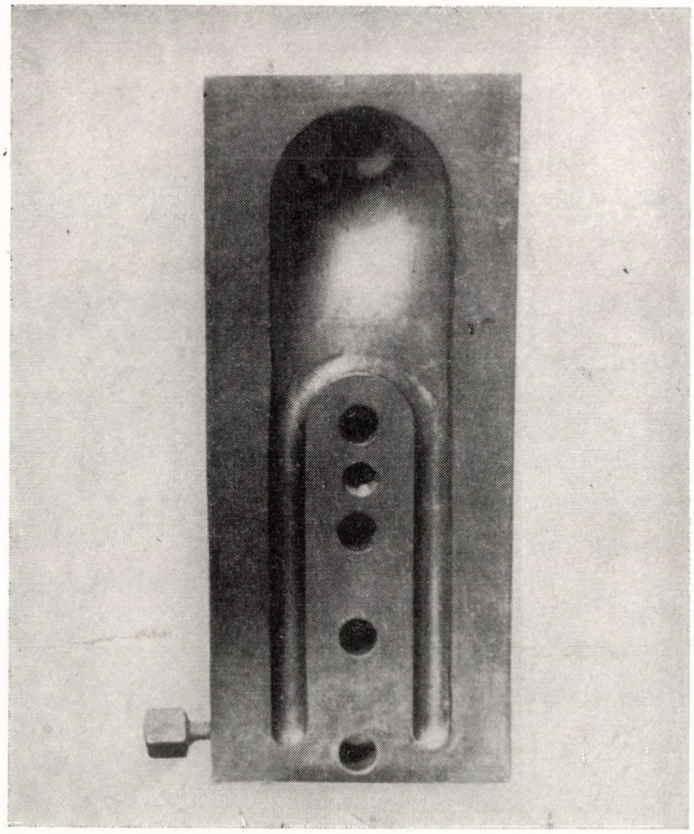


Abb. 7. Abbildung des unteren Teiles der Spektralkokille

Verbindung steht. Das andere Ende des durchbohrten Kohlenstäbchens ist schräg abgeschnitten, um das Eintreten des Gases ins Quarzrohr zu ermöglichen. Der andere, längere Schenkel des Quarzrohres ist ebenfalls durch eine Asbestdichtung mit der kupfernen Spektralkokille verbunden, deren zwei Teile mittels eines Griffs (Abb. 6) um ein Bolzengelenk gedreht werden können. Mit demselben Handgriff können mittels eines Schraubenganges von spezieller Konstruktion die beiden Teile der Kokille zusammengepreßt und fixiert werden. Die Abbildung des Kokillenunterteiles ist auf Abb. 7 dargestellt. Durch eine

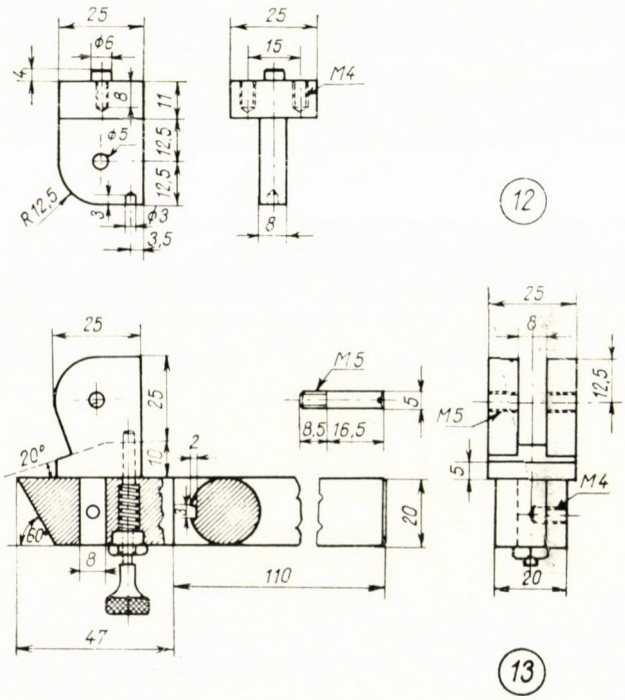


Abb. 8. Technische Zeichnung der Umkippvorrichtung des Gerätes

der zwecks Kühlung in der Kokille befindlichen Bohrungen wird ein Kohlenstab (Abb. 5) in das Quarzrohr eingeführt, um die Stromleitung zur Schmelze zu sichern.

Die Kokille, die zum Guß von zwei Elektroden dient, ist mit der aus Metall bereiteten Umkippvorrichtung (Abb. 8) — zwecks elektrischer bzw. Wärmeisolierung — mittels zweier Porzellanrohre (Abb. 2) verbunden, welche aus Verbrennungsrohren bestehen. Die Porzellanrohre sind durch je zwei Schellen (Abb. 6) befestigt. Der mit einer Gleitschiene versehene Seitenstab der Umkippvorrichtung kann mittels eines entsprechenden Verbindungsstückes

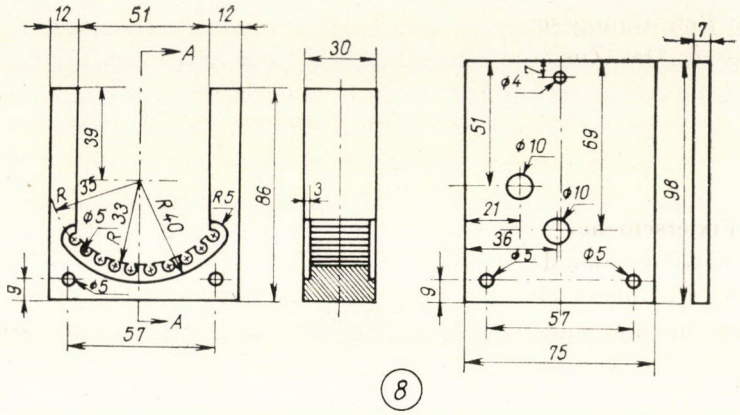


Abb. 9. Technische Zeichnung des Gehäuses aus keramischen Platten für den Heizkörper

(Abb. 5) in die Hülse des Reiters der optischen Bank eingesetzt werden. Das Gerät kann in allen erwünschten Richtungen bewegt werden.

Das Quarzrohr ist an ein Gehäuse aus besonders für diesen Zweck hergestellten keramischen Platten (Abb. 9) eingeschlossen, in den Rillen des unteren Teiles dieses Gehäuses sind Metallspiralen untergebracht. Die Enden dieses Heizkörpers sind den Befestigungsschrauben des keramischen Gehäuses zugeführt. Zwischen den Platten des keramischen Gehäuses und im Inneren des Heizkörpers, rund um das Quarzrohr, wird durch Asbestplatten für eine geeignete Isolierung gesorgt. Das keramische Gehäuse ist mittels zweier speziell aus-

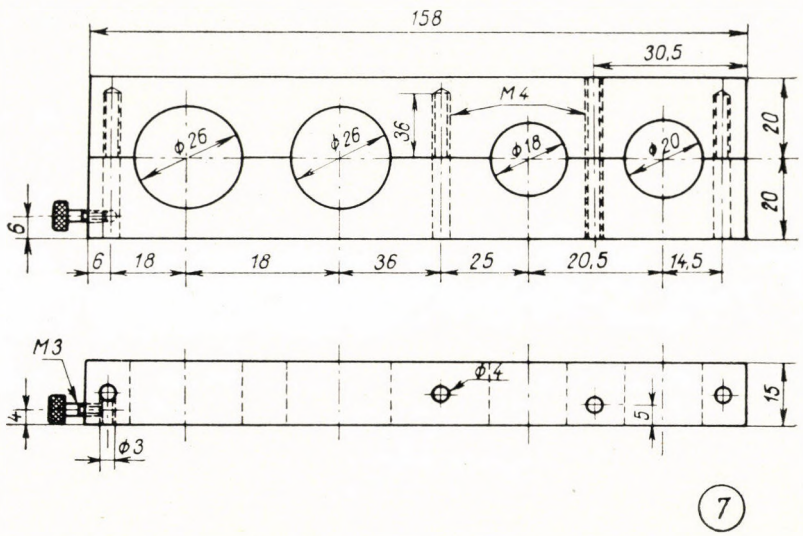


Abb. 10. Technische Zeichnung der Fixierschienen, die das Quarzrohr befestigen

gebildeten Befestigungsschienen (Abb. 10) an die isolierenden Porzellanrohre angeschlossen. Das Zusammenpressen der beiden Schienen durch Schrauben befestigt gleichzeitig auch den Ansatz des Quarzrohres sowie das Quarzrohr selbst — durch die schellenartige untere Ausbildung des Ansatzes — an den festen Teil des Geräts. Der zur Anregung benötigte elektrische Anschluß zum Schmelzelektrode erfolgt vom Kokillenkörper, zur Gegenelektrode aber von einer der Fixierschiene.

Die Metallspiralen des Heizkörpers bestehen aus Kanthal-D Widerstandsdrähten. Die Temperaturkontrolle erfolgt mittels eines Platin/Platin-Rhodium Thermoelements und eines Millivoltmeters. Im Inneren des Quarzrohres beträgt die Temperatur etwa 800 °C. Diese Temperatur genügt vollauf zum Schmelzen und zum Erhalten der Aluminiumlegierungen in geschmolzenem Zustand ohne Beschädigung des Quarzrohrmaterials, infolge einer Umwandlung in Cristobalit. Die Abmessungen und elektrischen Angaben der Heizspirale sind in Tabelle I angeführt. Das keramische Gehäuse ist mit einem

Tabelle I

Angaben über die Beheizung des Geräts zur Analyse von Schmelzen

Erforderliche Temperatur	T	800° C
Die zu heizende Fläche	F	200 cm^2
Energiebedarf	E	260 W
Heizspannung	U	95 V
Stromstärke	$I = E/U$	2,73 A
Heizdrahtdurchmesser	$\varnothing$	0,4 mm
Heizdrahtwiderstand	$R = U/I$	34,8 Ω
Spez. Widerstand des Kanthalheizdrahtes	ϱ	1,45 Ω mm^2m^{-1}
Heizdrahtwiderstand pro Meter (Durchmesser: 4 mm)	$\varrho_{0,4}$	11,6 Ω
Erforderliche Drahtlänge	$l = R/\varrho_{0,4}$	3000 mm
Gangzahl	$n = l/2\ r\pi$	240
Zahl der Heizspiralen	N	8
Länge der Heizspiralen	L	30 mm
Gewindeabstand	$t = N\ L/n$	1 mm

Guckloch versehen, um eine visuelle Kontrolle des Schmelzprozeßes zu ermöglichen. Eine andere Öffnung von 10 mm Durchmesser dient zur Durchführung des Lichtes —nach Justierung — aus der Funkenstrecke in den Spektrographen.

Nach der erfolgten Aufnahme wird die Anregung unterbrochen und das Quarzrohr umgekippt, wodurch die Schmelze in die Spektralkokille fließt, um dort rasch zu erstarren. Auf diese Weise ist es möglich eine in ihrer Zusam-

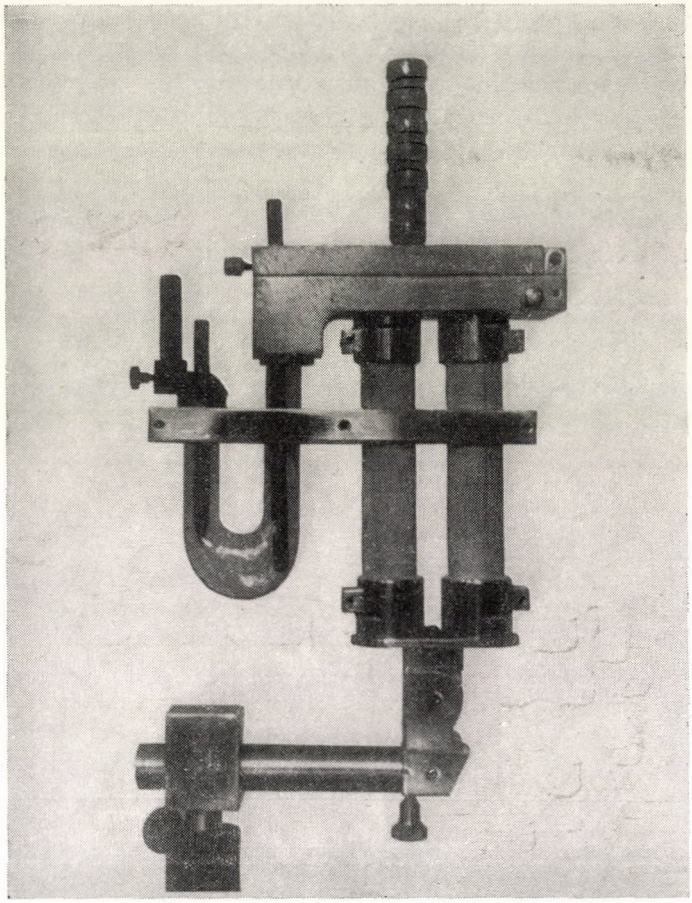


Abb. 11. Gerät zur Schmelzanalyse ohne Heizkörper

mensetzung der Schmelze vollkommen gleiche Aluminiumlegierung spektralanalytisch auch als feste Elektrode zu untersuchen. Dieses Verfahren ist besonders bei der Herstellung von Standarden, ferner beim Studium der Strukturwirkungen bedeutend. Am unteren Teil des Quarzrohres — außerhalb des keramischen Gehäuses — kann auch ein Elektromagnet angewandt werden, der durch Drehen eines in einem Quarzröhrchen eingeschmolzenen Weicheisenstäbchens, welches in das Quarzrohr, wo sich die Probe schmilzt, eingeführt wird, die Schmelze kräftig rührt. Mittels dieses Geräts können durch Einwaage verschiedene Leichtmetallegierungen von genauer Zusammensetzung hergestellt werden, ein Umstand, der offensichtlich analytische Bedeutung besitzt.

Die Abb. 11—14 zeigen das Gerät für Schmelzanalyse in einer Verkleinerung 1 : 4, u. zw. Abb. 11 ohne das keramische Gehäuse, Abb. 12 mit allem

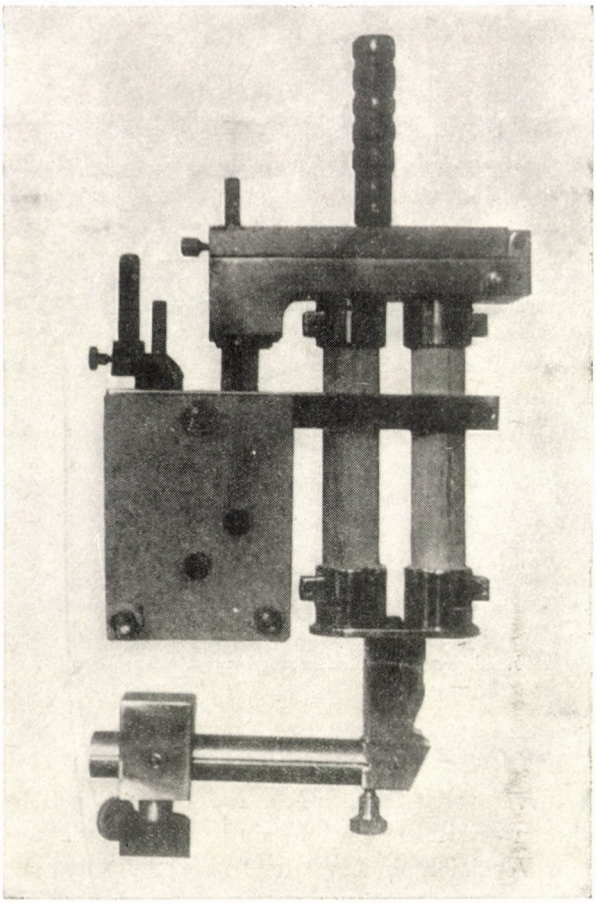


Abb. 12. Gerät zur Schmelzanalyse mit dem keramischen Gehäuse, für die Untersuchung bereitgestellt

Zubehör zur Analyse bereitgestellt, Abb. 13 nach der Analyse, in umgekippter Lage, wenn die Schmelze in die Spektralkokille einfließt, und Abb. 14 mit geöffneter Kokille, wenn man vor dem Schmelzen die Aluminiumlegierung einlegt bzw. nach dem Schmelzen die bereiteten festen Elektroden herausnimmt.

Versuchsbedingungen

Die bei der Analyse von Schmelzen angewandten Versuchsbedingungen sind in Tabelle II zusammengefaßt. Als Schutzgas wurde Argon [59] verwendet, da im Falle des Stickstoffes die Gefahr der Bildung von Aluminiumnitrid besteht, während sich Wasserstoff im geschmolzenen Aluminium löst. Die Geschwindigkeit des Argonstromes wurde mit Hilfe einer Gaswaschflasche geregelt, die konzentrierte Schwefelsäure enthielt.

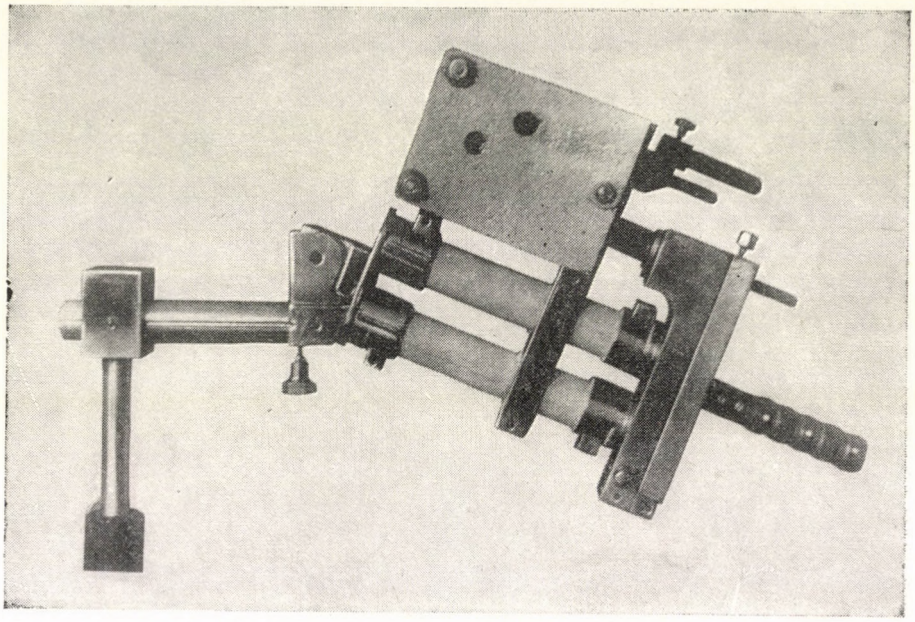


Abb. 13. Gerät zur Schmelzanalyse, umgekippt

Versuchsergebnisse

Die Abfunkkurven, welche auf Grund der mit den Schmelzelektroden bereiteten Aufnahmen ermittelt wurden, sind auf der rechten Seite der Abb. 15 dargestellt. Zum Vergleich sind auf der linken Seite dieser Abbildung jene Abfunkkurven veranschaulicht, die unter denselben Bedingungen mit derselben Aluminiumlegierung von 0,0025% Magnesiumgehalt mittels fester Elektroden erhalten wurden. Die feste Elektrode besaß ebenfalls eine ebene Oberfläche, und das Abfunken erfolgte auch unter Anwendung von Gegenelektroden aus Spektralkohle. Unter solchen Bedingungen war jedoch keine wesentliche Abweichung in der Form der Abfunkkurven im Vergleich zu jenen der früher beschriebenen [1, 60] wahrnehmbar.

Auf Grund der Abfunkkurven der Schmelze ergeben sich nachstehende Folgerungen:

1. Die auf der Magnesiumlinie gemessenen Schwärzungen verändern sich auch in diesem Falle während des Abfunkens.

2. In der Anfangsperiode ist die Intensitätsverminderung der Magnesiumlinie viel geringer, als bei Versuchen mit festen Elektroden.

3. Nach der Anfangsperiode nimmt die auf der Magnesiumlinie gemessene Schwärzung — im Gegensatz zu den Erfahrungen bei den festen Proben — in der Zeit weiter ab.

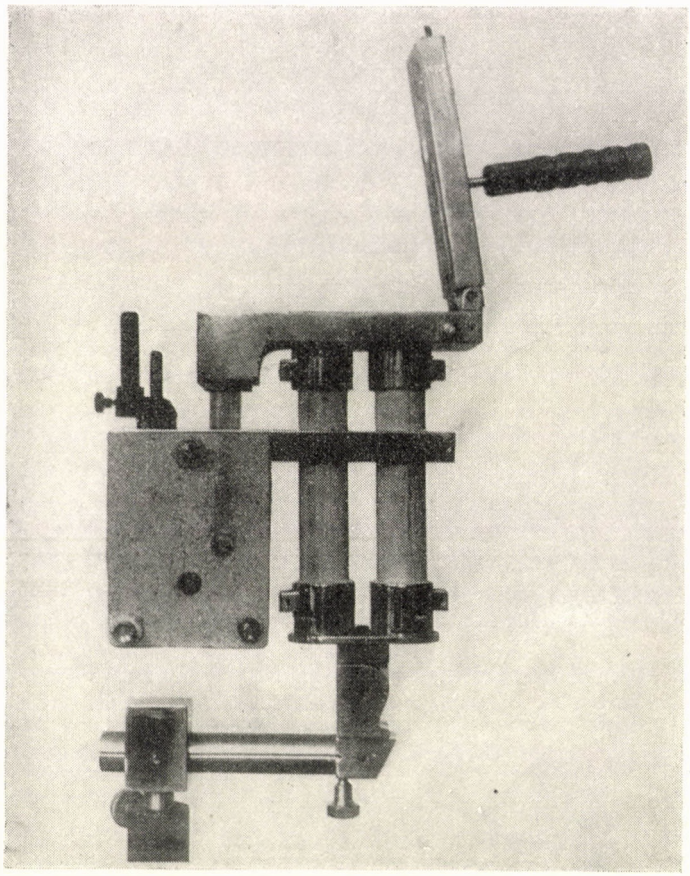
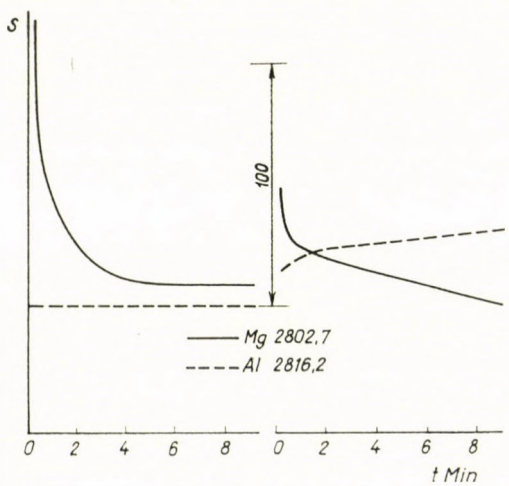


Abb. 14. Gerät zur Schmelzanalyse, mit geöffneter Kokille



Links: mit festen Elektroden

Rechts: mit Schmelzelektroden

Abb. 15. Abfunkkurven des Magnesiums und Aluminiums in Argon

Tabelle II

Aufnahmebedingungen bei der Analyse von Schmelzen

Anregung	
Einrichtung	Hochspannungsfunkenanreger* [58]
Netzspannung	220 V
Kondensatorkapazität	6000 pF
Eingeschaltete Selbstinduktion	Keine
Entlandungstyp	8 + 8
Vorfunkzeit	0
Belichtungszeit	15 Sek.
Elektroden	
Zusammensetzung	Aluminiumlegierung mit 0,0025% Magnesiumgehalt
Zustand	Flüssig
Temperatur	800 °C
Gegenelektrode	Spektralkohle
Gegenelektrodenform	H 6 60°
Elektrodenabstand	2,5 mm
Optische Bedingungen	
Spektrograph	ISP 22
Abbildung	Zwischenabbildung
Filter	100/20/4%
Spaltbreite	20 μ
Photographische Bedingungen	
Spektralplatte	Agfa Spektral-Platten blau extrahart
Plattenformat	9 × 24 cm
Entwickler	Kodak D 19 B
Temperatur des Entwicklers	18 °C
Entwicklungsdauer	4 Min.
Auswertung	
Photometer	MF-2
Vergrößerung	25fach
Spaltbreite	0,6 mm
Linienpaar	Mg 2802,7/Al 2816,2

* Um die Gefahr eines Funkendurchschlages zwischen dem Heizkörper und der Aluminiumschmelze zu beseitigen, wurde die mit der Aluminiumschmelze verbundene Pole geerdet, wodurch der Synchronschalter — infolge der bestehenden Schaltungsbedingungen des Anregers — aus dem Stromkreis geschaltet wurde. Auf diese Weise arbeiteten wir also mit ungesteuerten Funken.

4. Die Schwärzung der Aluminiumlinie verändert sich während des Abfunkens in geringem Maße.

Auf die Erklärung obiger Versuchsergebnisse — in Übereinstimmung mit den Ergebnissen unserer früheren Untersuchungen — kommen wir noch in unseren weiteren Mitteilungen [2, 3, 61] zurück.

ZUSAMMENFASSUNG

Um die Diffusionsvorgänge bei der Anregung von festen Aluminiumelektroden zu beseitigen bzw. den Einfluß der Legierungsstruktur und das Auftreten der Oxydation zu vermeiden, entwickelten Verfasser eine Elektrodenschmelz- und -haltevorrichtung, die die unmittelbare Spektralanalyse der auf elektrischem Wege gewonnenen Leichtmetallschmelze in einer Schutzgasatmosphäre und die Herstellung einer festen Elektrode mit gleicher Zusammensetzung wie die flüssige Legierung, ermöglicht. Mit Hilfe des Geräts ist es auch möglich, durch unmittelbare Einwaage eine Legierung von vorgeschriebener Zusammensetzung herzustellen.

Bei einer geschmolzenen Aluminiumlegierung, die auch Magnesium enthält, tritt an der Magnesiumlinie ein wesentlich geringerer Abfunkeffekt auf als im Falle einer festen Legierung und auch die Einstellung des stationären Zustandes verzögert sich.

LITERATUR

1. Zimmer, K., Török, T.: Über den Abfunkeffekt, III. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **12,** 405 (1959); Acta Chim. Hung. **22,** 255 (1960).
2. Zimmer, K., Török, T.: Über den Abfunkeffekt, IX. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **13,** 383 (1960); Acta Chim. Hung. (in Vorbereitung).
3. Zimmer, K., Török, T.: Über den Abfunkeffekt, X. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **14,** 251 (1960); Acta Chim. Hung. (in Vorbereitung).
4. Nalimow, W. W., Ionowa, K. I.: Ж. анал. хим. (Z. anal. Chem.) **9,** 76 (1954).
5. Filimonow, L. N.: Заводск. Лаб. (Betriebslabor.) **15,** 688 (1949).
6. Filimonow, L. N.: Заводск. Лаб. (Betriebslabor.) **15,** 919 (1949).
7. Filimonow, L. N.: Заводск. Лаб. (Betriebslabor.) **15,** 1178 (1949).
8. Filimonow, L. N.: Заводск. Лаб. (Betriebslabor.) **16,** 1200 (1950).
9. Beerwald, A.: Z. Elektrochem. **45,** 789 (1939).
10. Bungardt, W.: Luftfahrt-Forsch. **14,** 204 (1937).
11. Bungardt, W., Bollenrath, F.: Z. Metallkunde **30,** 377 (1938).
12. Bückle, H.: Metallkunde **34,** 130 (1942).
13. Bückle, H.: Z. Elektrochem. **49,** 238 (1943).
14. Freche, H. R.: J. Inst. Metals **3,** 296 (1936).
15. Freche, H. R.: Metals Techn. **3,** 13 (1936).
16. Freche, H. R.: Trans. Amer. Inst. Mining Met. Engrs. Technol. Publ. **1936,** 714.
17. Grube, G., Jedele, A.: Z. Elektrochem. **38,** 799 (1932).
18. Grube, G., Haefner, R.: Z. Elektrochem. **38,** 833 (1932).
19. Mehl, R. F.: Metals and Alloys **12,** 41 (1941).
20. Seith, W.: Z. Elektrochem. **41,** 872 (1935).
21. Seith, W., Etzold, H.: Z. Elektrochem. **40,** 829 (1934).
22. Seith, W., Herrmann, J.: Z. Elektrochem. **46,** 213 (1940).
23. Seith, W., Hofer, E., Etzold, H.: Z. Elektrochem. **40,** 322 (1934).
24. Seith, W., Jag, H.: Metallkunde **30,** 366 (1938).
25. Seith, W., Keil, A.: Z. Metallkunde **25,** 104 (1933).
26. Seith, W., Keil, A.: Z. Metallkunde **27,** 213 (1935).
27. Seith, W., Keil, A.: Z. Phys. Chem. **22,** 350 (1933).
28. Seith, W., Laird, I. C.: Z. Metallkunde **24,** 193 (1932).
29. Seith, W., Peretti, E.: Elektrochem. **42,** 570 (1936).
30. Burkhardt, A., Sachs, G.: Metallwirtsch. **14,** 1 (1935).
31. Gerzriken, S., Geller, A., Trofilenko, V.: Изв. Акад. Наук СССР. Физ. Хим. Анал. (Ber. Akad. Wiss. UdSSR, Phys. Chem. Anal.) **16,** 174 (1946).
32. Gerzriken, S., Dechter, I.: Журн. Техн. Физ. (Z. techn. Phys.) **17,** 881 (1947).
33. Rhines, F. N., Mehl, R. F.: Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs. Technol. Publ. **1938,** 833.
34. Rollin, R. V.: Phys. Rev. **55,** 231 (1939).
35. Burawlew, J. M.: Изв. Акад. Наук СССР. Сер. Физ. (Ber. Akad. Wiss. UdSSR, Phys. Ser.) **14,** 579 (1950).
36. Rudnewski, N. K., Sujewa, K. A.: Изв. Акад. Наук СССР. Сер. Физ. (Ber. Akad. Wiss. UdSSR. Phys. Ser.) **12,** 416 (1948).
37. Suchenko, K. A.: Изв. Акад. Наук СССР. Сер. Физ. (Ber. Akad. Wiss. UdSSR., Phys. Ser.) **5,** 258 (1941).

38. SUCHENKO, K. A.: Изв. Акад. Наук СССР, Сер. Физ. (Ber. Akad.Wiss. UdSSR., Phys. Ser.) **14,** 590 (1950).
39. MÜLLER-URI, G.: Spectrochim. Acta **1,** 560 (1949).
40. RUSSANOW, A. K., ALEXEJEWA, W. M.: Зав. Лаб. (Betriebslabor.) **7,** 963 (1938).
41. RUSSANOW, A. K., ALEXEJEWA, W. M.: Зав. Лаб. (Betriebslabor.) **8,** 963 (1939).
42. RUSSANOW, A. K., BODUNKOW, B. I.: Зав. Лаб. (Betriebslabor.) **7,** 573 (1938).
43. BOROWIK, S. A., BOROWIK-ROMANOWA, T. F.: Докл. Акад. Наук СССР, **30,** 732 (1941).
44. BOROWIK, S. A., BOROWIK-ROMANOWA, T. F.: Изв. Акад. Наук СССР, Отд. Хим. Наук (Ber. Akad. Wiss. UdSSR., Abt. Chem. Wiss.) **1948,** 161.
45. BOROWIK, S. A., BOROWIK-ROMANOWA, T. F.: Изв. Акад. Наук СССР, Сер. Физ. (Ber. Akad. Wiss. UdSSR. Phys. Ser.) **14,** 663 (1950).
46. DELANEY, J. C., OWEN, L. E.: Anal. Chem. **23,** 577 (1951).
47. MANDELSTAM, S. L., SEMENOW, N. N., TUROWZEWA, Z. M.: Ж. Анал. Хим. (Z. anal. Chem.) **11,** 9 (1956).
48. SAIDEL, A. N., KALIJEWSKI, N. I., LIPIS, L. W., TSCHAIKA, U. P., BELAJEW, J. I.: Ж. Анал. Хим. (Z. anal. Chem.) **11,** 21 (1956).
49. ROUSE, A. C.: J. Opt. Soc. Amer. **40,** 82 (1950).
50. WEDENSKI, L. E.: Изв. Акад. Наук СССР, Сер. Физ. (Ber. Akad.Wiss. UdSSR., Phys. Ser.) **11,** 281 (1947).
51. MAGEL, T. T., KULIN, P. A., KAUFMANN, A. R.: J. Metals **4,** 1286 (1952).
52. MÄDER, H., POETZELBERGER, R.: Spectrochim. Acta **1,** 213 (1939).
53. PATRIN, M., KULIGINA, N. I.: Зав. Лаб. (Betriebslabor.) **22,** 1318 (1956).
54. BALANDIN, W. N., MANDELSTAM, S. L.: Зав. Лаб. (Betriebslabor.) **23,** 545 (1957).
55. FREDERICKSON, L. D., CHURCHILL, J. R.: Anal. Chem. **26,** 795 (1954).
56. FREDERICKSON, L. D., CHURCHILL, J. R.: Anal. Chem. **26,** 1166 (1954).
57. FREDERICKSON, L. D., CHURCHILL, J. R.: IV. Pittsburgh Conf. on Anal. Chem. and Appl. Spectroscopy, 1953.
58. TÖRÖK, T.: Magyar Technika **4,** 81 (1951).
59. ZIMMER, K., TÖRÖK, T.: Über den Abfunkeffekt, IV. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **12,** 415 (1959); Acta Chim. Hung. **22,** 265 (1960).
60. ZIMMER, K., TÖRÖK, T.: Über den Abfunkeffekt, I. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **12,** 285 (1959); Acta Chim. Hung. **22,** 183 (1960).
61. ZIMMER, K., TÖRÖK, T.: Über den Abfunkeffekt, VIII. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud, Oszt. Közl. **13,** 371 (1960); Acta Chim. Hung. (in Vorbereitung).

ON THE SPARKING OFF EFFECT, VII.

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 18, 1959

Summary

An apparatus was evolved for supporting and melting electrodes, in order to avoid the diffusion processes occurring at the excitation of solid aluminium samples. On using this apparatus, it is possible to carry out the direct spectrochemical analysis of melts in a protecting gas atmosphere, and to produce solid electrodes of a composition identical with that of the liquid alloy. In the case of a melted aluminium alloy containing magnesium, a markedly weaker sparking off effect appears, and the stationary state is attained in a longer time than in the case of solid electrodes.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА ОБЫСКРИВАНИЯ, VII.

К. ЦИММЕР и Т. ТЭРЕК

(Институт неорганической и аналитической химии, Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт, и Отдел испытания материалов металлургическово комбината «Чепель», г. Будапешт)

Поступило 18. апреля 1959 г.

Резюме

С целью исключения диффузионных процессов, возникающих при возбуждении твердых алюминиевых электродов, а также для устранения влияния структуры сплава, и возникновения окисления, авторами было сконструировано специальное приспособление держателя — плавителя электродов, способствующее непосредственному проведению спектрального анализа электрически расплавленного испытуемого материала в атмосфере инертного газа и получению твердого электрода с тождественным жидкому сплаву химическим составом. При помощи данного приспособления можно получить и сплав точно определенного состава путем непосредственной навески. В случае сплава алюминия с магнием в расплавленном состоянии возникает значительно меньший эффект обискрывания и установление стационарного состояния смещается по сравнению с подобными явлениями, наблюдаемыми в твердом состоянии.

Dr. Károly Zimmer; Budapest XII. Szendi u. 14
Dr. Tibor Török; Budapest XI. Zólyomi út 41.

ИСПЫТАНИЕ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ ДЛЯ ДВУХТАКТНЫХ БЕНЗИНОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ, I.

Л. ВАЙТА

(Трест Нефтяной Промышленности ВНР, Будапешт)

Поступило 27 мая 1959 г.

I. Нынешнее состояние по снабжению двухтактных бензиновых двигателей смазочными маслами. Цель экспериментов, выбор и испытание постоянных факторов. Влияние смазочных масел на октановое число бензина

1.1 *Смазка двухтактных двигателей и связанные с ней проблемы*

Как известно, смазка двухтактных двигателей осуществляется как правило смазочным маслом, вмешанным в моторное топливо. Смазочное масло, растворенное в бензине, за карбюратором в виде капель переходит через всасывающую трубу, и попадает в картер. Часть смазочного масла в картере осаждается, обеспечивая таким образом необходимую смазку, затем, попадя в цилиндр, в процессе выхлопа частью удаляется через выхлопное отверстие, частью осаждается на стенках цилиндра, или сгорает. Таким образом смазка двухтактных двигателей несколько отличается от принятых методов, в связи с которой возникают следующие проблемы:

1) растворимость смазочных масел в бензине;

2) образование капель смазочного масла за карбюратором;

3) проблемы по смазке (ойлинесс («маслянистость»), прочность масляной пленки, вязкость на месте смазки, окислительная стабильность и т. д.);

4) сгорание смазочного масла в цилиндре и в выхлопной трубе.

В связи с упомянутыми выше проблемами возникает ряд таких вопросов, на которые технолог по смазочным маслам и конструктор двигателей не могут дать научно обоснованный ответ. Такими вопросами являются например:

а) в данном двигателе каким должно быть применяемое соотношение смазочное масло—топливо;

б) какое влияние физико-химических свойств смазочного масла (химической структуры, среднего молекулярного веса и т. д.) на процесс сгорания в двигателе (детонация);

в) требования по технике смазки (вязкость и т. д.).

1.2 *Рассмотрение распространенности двухтактных двигателей*

1,21 Двухтактные двигатели заграницей

Перечисленные выше проблемы заграницей не возбуждали всеобщего интереса. Двухтактные двигатели распространялись в первую очередь в Средней Европе. Однако в течение последних лет количество двухтактных

двигателей в значительной мере возросло и в западноевропейских странах. В настоящее время в Европе — смотря по численности двигателей — выпускается гораздо больше двухтактных, чем четырехтактных двигателей. Естественно, с точки зрения мощности в л. с. отношение обратное.

Двухтактные бензиновые двигатели и в настоящем не имеют особого значения в Советском Союзе и в странах США, таким образом вполне понятно, что последние информации об исследовательских работах занимаются главным образом работами, проведенными в странах Европы.

1,22 Двухтактные двигатели в ВНР

В Венгерской Народной Республике (ВНР) с точки зрения как наличности, так и производства моторов, первое место занимают двухтактные бензиновые двигатели, так как мотоциклетные двигатели отечественного производства являются без исключения двухтактными. В результате этого, по мощности в л. с. отношение обратное и в ВНР.

Двухтактные бензиновые двигатели как правило снабжены цилиндрами с литражем 50—300 см³. Характерным примером для малолитражных двигателей служит мотоцикл т. н. «Мопед». Характерный представитель двухтактного бензинового двигателя с литражем около 1 л, — это тип № 311, выпускаемый моторным заводом в г. Эйзенах. Упомянутый малолитражный двигатель — одноцилиндровый, а тип № 311 — трехцилиндровый.

1,3 *Недостатки, выявленные в связи с применением моторных масел для двухтактных двигателей*

Недостатки, выявленные в связи с применением моторных масел для двухтактных двигателей, могут быть разделены на 2 группы: часть их связана с обычными проблемами по технике смазки, а другая часть связана с отложениями, возникающими в цилиндре двигателя, точнее в продувочном канале и в выхлопной системе.

По практике, для смазки двухтактных двигателей вообще применялись те-же моторные масла, что и для четырехтактных. Это однако вызвало больше неисправности. Моторные масла для четырехтактных двигателей — особенно масла «**prémium**» и «**heavy duty**» — выпускаются из года в год все с возрастающим количеством присадочных материалов. Присадочные материалы являются органическими соединениями, содержащими в себе различные металлы, и так понятно, что при сгорании моторных масел с высоким содержанием присадочных материалов образуется зола, и продувочные каналы двигателя заполняются отложениями. Эта проблема еще затруднена, тем, что в течение последних лет возросло количество именно малолитражных двигателей, где отложениями, образующимися в продувочных каналах небольшого размера вызваны серьезные затруднения.

Перечисленные выше проблемы имеют место прежде всего в Европе; оказалось, что вопрос моторных масел для двухтактных двигателей необходимо решить самостоятельно, независимо от вопроса моторных масел для четырехтактных двигателей. «Ясно — пишет *Розенбек* — что США, где эксплуатируется мало двухтактных двигателей, не могли оказать помощь, так, что здесь речь идет о специальной задаче по смазке» [1].

1.4 *Исследования, связанные с двухтактным двигателем*

1,41 Сводка литературы

С целью решения проблемы были начаты исследовательские работы в нескольких странах. Во Французском Нефтяном Институте (**Institut Français du Pétrole**) были проведены эксперименты в сотрудничестве с обществом Шелл (**Shell**).

Дейзон [2] исследовал вопрос заедания поршня. Это явление, т. е. явление заклинивания поршня — имеет место и в условиях ВНР. Дейзон доказал, что заклинивание поршня, как правило, вызвано чрезмерным тепловым расширением последнего. Алюминиевый поршень с допуском зазора 0,15 мм, в отверстии цилиндра с диаметром 52 мм заклинивается при температуре около 280 °C, из за неодинакового теплового расширения двух главных деталей.

Значит, при температурах упомянутого порядка, в результате теплового расширения, нагрузка на масляную пленку многократно превышает нормальное значение. Поршнем вызвано заедание, если масляная пленка не способна уже сопротивляться нагрузке. По данным экспериментов, маслом с хорошей липкостью обеспечена смазка до температуры, выше на 30°, а в случае нелипких масел, повышение доли масла в смеси бензин-масло также принесло улучшение результатов.

Эти эксперименты указывают, что образование масляной пленки имеет большое значение в случае масел, применяемых для двухтактных бензиновых двигателей. Разумеется однако что недостатки термической обработки поршня не могут быть компенсированы за счет смазочного масла.

А. Шиллинг и его сотрудники [3] занимались вопросом смазки двухтактных бензиновых двигателей с литражем 50—150 см³. Авторами были исследованы вопросы по упомянутой теме, от изготовления смеси масло—бензин, до конструкционных проблем двигателей. Авторами подчеркивается, что одной из самых важных проблем является вопрос сгорания смазочного масла. Количество смазочного масла, сгоревшего в камере сгорания двухтактного двигателя пятикратно превышает количество масла, сгоревшего в цилиндре четырехтактных двигателей. Из свойств масла на сгорание большое влияние оказывают химический состав, вязкость и средняя температура кипения. На образование осаждений в значительной мере влияют также кон-

струкционные показатели двигателя, как например: количество и форма выхлопных отверстий, тип и продувочная система цилиндра, оформление выхлопной системы, то обстоятельство, что во время продувки в выхлопный канал попадает смесь воздуха, бензина и масла и т. д.

Упомянутыми авторами вопрос нагарообразования был исследован на двигателях с литражем 50 см³, а проблемы смазки на двигателях с литражем 125 см³ и выше. По их установлению, для решения этих вопросов необходимо тесное сотрудничество между моторными заводами и заводами, выпускающими нефтепродукты.

Лавал и *Фламанд* [4] — подобно как и авторы предыдущей работы — приняли участие в работах, проведенных совместно английскими и французскими предприятиями. Авторы излагают применяемые ими методы экспериментов. Испытания были направлены главным образом на закупоривание продувочного отверстия, и были проведены путем непрерывных или циклических испытаний на стенде, а также шоссейных испытаний. При применении различных типов моторных масел, после пробега 1400—1500 км, закупоривание продувочного отверстия составляло 35—50%. На состав отдельных масел авторы в рамках статьи не останавливались. По мнению *Тоула* [5], моторные масла для двухтактных двигателей должны соответствовать — наряду с многочисленными прочими требованиями — с двух противоположных точек зрения: препятствовать закупориванию продувочных отверстий и препятствовать заеданию поршня. Первому требованию лучше всего соответствуют масла SAE 10 со средним индексом вязкости, а второму — масла SAE 50 с высоким индексом вязкости. Для сравнительных испытаний автором были применены масла с индексом вязкости 70—100; хорошим влиянием обладают присадочные материалы антиокислительные heavy-duty и служащие для повышения маслянистости.

1,42 Выпускаемые двухтактные двигатели и присадочные материалы

В области производства моторных масел для двухтактного двигателя типа Отто не создалось единой практики между заводами смазочных масел в западных странах.

Начиная с конца 1957 года выпускается также моторное масло, специально для двухтактных двигателей, как правило в предварительно разжиженном виде, но часто разжижение представляет единственную разницу между маслами для двухтактных и четырехтактных двигателей.

Отдельные продукты резко отличаются друг от друга как по выбору характера основного масла, так и по применению присадочных материалов.

Фирмой Монсанто выпускается присадка для двухтактных двигателей типа Отто, под названием «Монто 22» [6]. Сульфатная зола в этой присадке

составляет 9,2%. Присадку рекомендуется прибавлять к нафтеновому основному маслу со средним индексом вязкости, в количестве 4%.

Фирмой Эссо [7] в качестве беззольной присадки предлагается 1—5% жирной кислоты с атомным числом C_{10-20}, или их эфиров, образованных одноатомным спиртом, без связывания химического характера основного масла.

По данным испытания образцов моторного масла Шелл «2 Т», индекс вязкости масла, несодержащего разбавителя составляет 98, а содержание золы 0,24%.

По сводке *Кадмера* [9] дальнейшими присадками к моторным маслам для двухтактных двигателей типа Отто являются: Лубрисол 234, Аколуб 51, Монто 38. Первая содержит в себе 8% бария, последние две являются беззольными. Смотря по их действию, они окислительные ингибиторы, антикоррозионные, детергентные.

В 1958 году в Германской Народной Республике также приступили к производству моторных масел с беззольной присадкой для двухтактных двигателей типа Отто [10], из моторного масла, очищенного растворителем. Это так зазываемое масло «**Hyzett**».

В Чехословакии выпускается очищенное серной кислотой и предварительно разбавленное смазочное масло без присадки, под названием **DT Mix.**

1,43 Трудности, связанные с характером двухтактного двигателя

Как видно, по вопросу смазочных масел для двухтактных двигателей не создавалась единая позиция ни в специальной литературе, ни в промышленной технике. Невыясненность вопроса с одной стороны может быть объяснена тем, что новые типы смазочных масел были внедрены на основании эмпирических испытаний. Однако без систематично проведенных испытаний, основанных на научных соображениях нельзя приблизиться к сущности данного вопроса.

Решение вопроса смазочных масел для двухтактных бензиновых двигателей затруднено тем обстоятельством, что эти двигатели — именно из за простоты конструкции — обладают многочисленным трудно оцениваемым свойством. У двухтактных двигателей картер выполняет две функции: он служит одновременно и для наполнения цилиндра рабочей смесью. Процессы, происходящие в цилиндре, не отделяются друг от друга так ярко, как это видно в случае четырехтактного двигателя; обмен зарядов в цилиндре трудно репродуцируемый. Поэтому часто изменяется конечное давление компрессии. Большинство этих двигателей охлаждается воздухом, что приводит к более значительному колебанию рабочей температуры, и т. д. С точки зрения смазочных масел испытание в значительной мере затруднено тем, что у этого типа двигателей нет отработанного масла.

1.5 *Цель испытаний*

Проблематика двухтактных двигателей может быть разделена на 2 части:

а) испытание сгорания моторных масел;

б) испытание масел по технике смазки.

Указанные выше две проблемы конечно не могут быть отделены друг от друга. Физико-химические свойства смазочных масел определяют характер последних в обоих случаях.

К испытаниям может быть приступлено все таки только начиная с систематичного изучения одной из проблем. Выяснение явлений сгорания является более важным, чем вопросы по технике смазки, так как, в области последней мы имеем больше сведений. Если с точки зрения сгорания удастся создать самую подходящую композицию, то необходимые по технике смазки значения уже могут быть установлены. При нынешней технологии производства смазочных масел это вполне возможно.

Однако о процессах сгорания отдельных смазочных масел мы знаем очень мало. Единственные испытания, связанные только частично с этой проблемой, были проведены *Кингом* [11]. Кинг и его сотрудник доказали, что растительные масла и кастроль понижают октановое число бензина. Испытания проводились с бензином с присадками, повышающими октановое число.

Это значит, что испытания приходилось начать с самого начала. Целью было поставлено установление следующих:

1) Имеется-ли зависимость между пределом сжатия растворов смазочного масла в бензине и концентрацией раствора, а также свойствами растворяемого моторного масла;

2) Имеется-ли несгоревшее смазочное масло в отходящем газе двухтактных двигателей; если имеется такое отработанное масло, какая степень отработанности в случае моторных масел различной химической структуры, и в случае смесей с различной степенью разжижения;

3) Можно-ли установить разницу в процессах сгорания моторных масел с различной структурой;

4) Определение экспериментальной методики для выяснения перечисленных выше зависимостей.

1.6 *Постоянные факторы для испытаний*

1,61 Применяемый для целей испытаний бензин

Прежде чем начать экспериментальную работу, необходимо было выбрать несколько параметров. В ходе экспериментов приходилось решить вопрос применяемого бензина, испытываемых моторных масел, а также типов двигателей, служащих для измерений.

В качестве топлива во всех экспериментах применялся бензин с октановым числом 70, качественные показатели которого указаны в таблице № 1. Этот тип бензина был выбран потому, что степени сжатия нынешних отечественных двухтактных двигателей октановое число 70 соответствует, и как в настоящее время, так и в течение последующих лет большинство этих двигателей будет эксплуатироваться на таком бензине.

Таблица № I

Применяемый при испытаниях этилбензин Е 70

Октановое число по мо. методу	71
Удельный вес при 15 °C	0,746
Начало кипения, °C	53
5 об.% перегоняется до °C	61
10 «	72
20 «	86
30 «	100
40 «	111
50 «	120
60 «	127
70 «	136
80 «	145
90 «	159,5
95 «	171
97,5 «	186
Конец кипения, °C	194
Перегоняется до 79 °C, об%	15
« 100 «	30
« 145 «	80
Остатки	0,6
Потери	0,9
Этиловая жидкость (Р—9) мл/кг бензина	0,65
Содержание серы	0,02
Проба на медной пластинке %	отрицательная
Кислотность мг КОН/100 мл	1,2
Водорастворимые кислоты и щелочь	∅
Механические примеси %	∅
Содержание воды %	∅

1,62 Испытуемые моторные масла

Для целей испытания были выбраны 3 вида масел с различными химическими характеристиками, показатели которых указаны в таблице № 11.

Масло I очищено растворителем, и это масло употребляется уже годами для эксплуатации отечественных двухтактных бензиновых двигателей. Масла II и III очищены серной кислотой, со соответственно повышающимся содержанием нефтеноароматов.

Масло I готовится вмешиванием остаточного масла. Как это видно по данным таблицы II, между химическими структурами этих масел можно наблюдать значительные отклонения. Индекс вязкости масла 1—82, тот же самый у масел II и III, соответственно 28 и 14. Число Конрадсона у масла I равно 0,49, то же самое у масла II и III соответственно 0,39 и 0,45. Относительно высокое число Конрадсона у масла I указывает не на недостаточную степень очистки, а оно зависит от парафинистого характера. Парафинистый характер однако не отражается на температуре застывания этого масла, так как значения — 10 °C было достигнуто при помощи присадки для понижения температуры застывания. Характеризованный выше порядок химического характера может быть подтвержден и другими показателями, как например, анилиновой точкой, вязкостно-весовой константой, показателем преломления (12).

Таблица № II

Испытание моторных масел для экспериментов

Обозначение моторного масла	I	II	III
Плотность при 20 °C	0,898	0,929	0,932
Показатель преломления при °C	1,4951	1,5131	1,5150
Кинематическая вязкость			
при 50 °C сст	90,40	142	151
при 100 °C сст	13,97	15,78	15,96
Вязкость при 50 °C, E°	11,91	18,69	19,87
100 °C, E°	2,11	2,40	2,43
Индекс вязкости по Д Д	82	28	14
Вязкостно-весовая константа	0,8301	0,8677	0,8708
Анилиновая точка °C	107,7	88,8	87,0
Температура застывания по МС, °C	—10	—24	—20
Температура вспышки по Маркуссону, °C	242	246	241
Коксуемость по Конрадсону %	0,49	0,39	0,45
Кислотное число мг(KOH)г	0,05	0,07	0,12
Содержание золы %	0,0185	0,0172	0,0022
Содержание воды %	∅	∅	∅
Содержание асфальтенов %	∅	∅	∅
Свободн. минер. кислота и щелочь	∅	∅	∅
Механические примеси %	∅	∅	∅

Перегонка по Петеркин Феррису, под абс. давлением 10 мм рт.ст.

Начало кипения, °C	238	250	247
5 об.% перегоняется до C	257	263	260
10 «	270	279	270
20 «	286	292	283
30 «	305	300	290
40 «	316	307	298
50 «	321	315	307
60 «	342	323	318
70 «	355	330	328
80 «	370	337	338
90 « ..... все фракции		346	352
95 « ..... 85 об.%		353	362
Конец кипения		360	372
До 300 °C перегоняется об.%	28	30	41

Температура вспышки у всех указанных масел практически одинакова (241—246 °C). Что касается вязкости, она наиболее низкая у масла I, и наивысшая у масла III. С точки зрения фракционного состава можно установить следующие: из испытания масла I согласно дестилляции по Петеркин Феррису хорошо видна роль вмешивания остаточного масла. У масел II и III находим почти одинаковую кривую перегонки, температуры кипения для 50% фракции составляют 315, и 307 °C. Необходимо однако отметить, что масло II является более узкой фракцией, т. е. начало кипения у него выше на 3 °C и конец кипения ниже на 12 °C, чем у масла III.

1.7 *Эксперименты по определению влияния смазочных масел на октановое число*

Для испытания влияния смазочных масел на октановое число бензинов, кроме указанных выше трех видов моторных масел, были использованы также их фракции селективной адсорбции, веретенные и моторные масла различного происхождения и белое (медицинское) масло (**Pharm. Hung. Ed.V.**) Характеристика моторных масел уже изложена выше (табл. № II). Характерные данные веретенных и моторных масел показаны в таблице № III. Как видно, испытанию подвергались 3 вида веретенных и 9 видов машинных масел. Машинные масла были продукты марки М 30, М 40 и М 50. Из каждого масла были выбраны 3 вида с различными структурами, и повышающимся содержанием нафтено-ароматов. Так например, в масле I, происходящем из месторождения Лишпе (Будафа—Ловаси), у марки М 30, содержание нафтено-ароматических колец составляет 37%, в масле II — 39% и в масле III — 45%. Те-же самые значения у марки М 40 повышаются с 35%, через 42% до 44%, а у марки М 50 с 35%, через 42% до 45%. Подобная тенденция может быть наблюдена также в случае веретенных масел (В—30).

Из масел были изготовлены смеси с различной степенью разжижения. Были установлены октановые числа этих смесей по моторному методу (табл. № IV).

Таблица № III

Характеристика веретенных и машинных масел

Масла I.	B—30	M—30	M—40	M—50
Плотность при 20 °C	0,891	0,909	0,910	0,911
Показатель преломления, 20 °C	1,5051	1,5142	1,5150	1,5151
Вязкость при 20 °C сст.	48,30	187,6	267,7	315,3
« 50 °C сст.	13,07	32,93	42,75	47,89
« 50 °C °E	2,13	4,43	5,68	6,35
Температура застывания, °C	+ 6	0	+ 5	+ 5
Температура вспышки (по Маркуссону), °C	187	222	234	243
Кислотное число мг(KOH)г	0,14	0,15	0,035	0,035
C_A %	27,1	27,3	27,3	26,7
C_N %	6,8	9,4	7,6	8
Масла II.	**B—30**	**M—30**	**M—40**	**M—50**
Плотность при 20 °C	0,900	0,911	0,917	0,921
Показатель преломления 20 °C	1,5048	1,5139	1,5151	1,5180
Вязкость при 20 °C, сст.	40,75	198,8	279,5	370,24
50 °C, сст.	11,13	33,00	42,00	50,80
« 50 °C E°	1,93	4,44	5,59	6,75
Темп. застывания °C	— 55	— 38	— 34	— 32
Темп. вспышки (по Маркуссону), °C	170	210	218	224
Кислотное число, мг(KOH)г	0,021	0,08	0,023	0,088
C_A %	23,5	25,9	24,4	25,8
C_N %	24,5	12,9	17,7	16,0
Масла III.	**B—30**	**M—30**	**M—40**	**M—50**
Плотность при 20 °C	0,905	0,922	0,925	0,927
Показатель преломления, 20 °C	1,5090	1,5189	1,5212	1,5219
Вязкость при 20 °C, сст.	10,30	31,45	43,86	47,87
« 50 °C, E°	1,86	4,25	5,82	6,37
Темп. застывания, °C	— 48	— 34	— 32	— 30
Темп. вспышки (по Маркус.), °C	172	201	206	203
Кислотное число мг(KOH)г	0,06	0,12	0,09	0,12
C_A %	26,4	26,6	27,6	27,4
C_N %	23,7	18,4	16,0	18,0

Таблица № IV

Понижение октанового числа бензина, вызываемое добавлением масла

(Исходное октановое число бензина: 71)

	Масло I		*Масло* II		*Масло* III	
	пропорция смеси		пропорция смеси		пропорция смеси	
	1:10	1:30	1:10	1:30	1:10	1:30
Основное масло	3	2	3	1	2	1
В—30	6	3	5	3	5	3
М—30	5	3	5	3	5	3
М—40	4	3	5	3	4	2
М—50	4	3	5	3	4	4
Белое (медицинск.) масло	7	4	—	—	—	—

1,71 Оценка результатов испытаний

По результатам испытаний можем установить следующие:

1) Прибавление смазочного масла вызывает понижение октанового числа бензина. В случае испытанных масел можно было установить понижение октанового числа бензина на 1—7 единиц.

2) Степень понижения выше в случае смесей с высшей концентрацией масла в бензине.

3) Степень понижения — главным образом в случае прибавления масла в большей пропорции — ниже у масел нафтено-ароматического характера, и выше у масел парафинистого характера.

4) Из смазочных масел одинакового структурного типа — главным образом в случае прибавления масла в большей пропорции — масло с низшей средней температурой кипения, и с низшей вязкостью вызывает более значительное понижение октанового числа. Согласно данным испытания, в случае масел с одинаковым характером, у масел с более низкой средней температурой кипения (В—30) понижение октанового числа составляло 5—6 единиц, а у масел с более высокой температурой кипения (М—40) — 4—5 единиц.

5) Масло М—40 и белое (медицинское) масло — молекулярный вес которых почти одинаковый — указывают на то, что белое масло, обладающее наиболее парафинистым характером, вызывает более значительное понижение октанового числа, чем масло, являющееся относительно менее парафинистым.

На основании изложенных выше наблюдений можно сделать следующие выводы:

1) При эксплуатации двухтактных бензиновых двигателей во всех случаях необходимо считаться с тем, что *вмешивание смазочного масла в бензин понижает октановое число последнего.* Значит, двухтактные бензи-

новые двигатели эксплуатируются на моторном топливе, октановое число которого ниже имеющегося уровня октанового числа топлива.

2) Степень понижения октанового числа бензина зависит также от химического характера прибавляемого масла.

3) Понижающее влияние смазочных масел на октановое число, связано также с их средней температурой кипения.

РЕЗЮМЕ

Общие проблемы по смазке двухтактных бензиновых двигателей. Цель экспериментов. Данные испытания бензина и смазочных масел, применяемых в экспериментах. Влияние смазочных масел на предел сжатия бензинов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rossenbeck, Martin: Erdöl und Kohle **7,** 144 (1954),
2. Dayson, A.: Revue de l'Institut Francais du Pétrole. **11,** 1489 (1956).
3. Schilling, A., Flamand, M., Pierre, I.: Moteurs à deux temps et graissage. Journal de la Société des Ingenieurs de l'Automobile. No. Spec. du Salon 1956.
4. Laval, R., Flamand, M.: Revue de l'Institut Français du Pétrole, **10,** 657 (1955).
5. Towle, A.: Some Problems in the Lubrication of Small Two-Stroke Petrol Engines. Scientific Lubrication. Conference Issue. 1957. 120—123.
6. Monsanto Oil Additives: Information Sheet 571109-B-M-22 — M. 22. Monsanto Chemicals Limited. Monsanto House, London SW 1.
7. B. P. 735777. (1956. VIII. 31).
8. Пробы: Закрытые пробы, отобранные у колонок в г. Ганновер ГФР, в ноябре 1957 г. и Шелл Берлин, в окт. 1958 г.
9. Kadmer, E.: Über die Wirkstoffe in legierten Motorenölen. (Augsburg). 1957.
10. Протокол совещания рабочей группы по теме № 29 Постоянной Комиссии по нефтяной и газовой промышленности СЭВ-а. Баку 1958 г.
11. King, R. O.: Canad. Journal of Research **26,** 125 (1948)

UNTERSUCHUNG DER SCHMIERÖLE VON ZWEITAKT-BENZINMOTOREN, I.

L. VAJTA

(Ungarischer Mineralölindustrietrust Budapest)

Eingegangen am 27. Mai 1959

Zusammenfassung

Darstellung der mit den Schmierölen von Zweitakt-Benzinmotoren verbundenen allgemeinen Probleme. Zielsetzung vorliegender Versuche. Untersuchungsangaben des Benzins bzw. der Schmiermittel, die bei den Versuchen angewandt wurden. Einfluß von Schmierölen auf die Kompressionstragfähigkeit des Benzins.

INVESTIGATION OF LUBRICATING OILS OF TWO-STROKE GASOLINE ENGINES, I.

L. VAJTA

(Hungarian Trust of the Mineral Oil Industry, Budapest)

Received May 27, 1959

Summary

The general problems connected with the lubrication of two-stroke gasoline engines are presented. The scope of the investigations. Data of investigation of gasoline and lubricating oils used for the experiments. Effect of lubricating oils on the resistance of gasolines to compression.

Dr. László Vajta; Budapest V. Szent István körút 11.

DIELECTRIC BEHAVIOUR AT THE MISCIBILITY POINT IN SOME TERNARY SYSTEMS

C. V. SURYANARAYANA and K. M. SOMASUNDARAM

(Physico-chemical Laboratory, Annamalai University, Annamalainagar, South India)

Received November 5, 1959.

Introduction

In a recent publication (this journal) on 'The role of dielectric constant at the miscibility point in the ternary system 2-propanol—water—toluene' we have shown that just at the transition of the disappearance of the phase boundary after the addition of an optimum amount of a third component which is freely miscible with the two heterogeneous components, thus, resulting in the formation of a ternary system, the equation

$$\sum_{3} L_3 x_3 = L_{1\,2,3} \tag{1}$$

holds. The implications of equation (1) were also discussed therein. In this paper we are reporting studies made along the same lines with the following systems.

1. Methanol—water—carbon tetrachloride.
2. 1-Propanol—water—nitromethane.
3. 1-Propanol—water—benzene.
4. 1-Propanol—water—carbon tetrachloride.
5. 2-Propanol—water—nitromethane.
6. 2-Propanol—water—cyclohexane, and
7. 1-butanol—water—1-butyl acetate.

Experimental

Procedures for preparation of solutions and measurements of dielectric constant, density, and viscosity are the same as reported earlier *(loc. cit.)*.

Purification of the components

2-Propanol was purified as reported earlier.

Methanol. Commercial methanol was purified [1] by treatment with magnesium activated by iodine. Five grams of clean, dry magnesium turnings and 0,5 of resublimed iodine were placed in a 2-litre round bottomed Pyrex flask and the latter was fitted with a reflux condenser. 50 to 75 ml of methanol were added to the condenser and the mixture was warmed over a water bath until the iodine disappeared. The mixture was heated until all the magnesium was converted into the methoxide. About 800 ml of methanol were then added, and the mixture boiled for 30 minutes under reflux. The product was then distilled with the exclusion of moisture and the product boiling at 64,6° C was then collected. The first 25 ml of the distillate were discarded. The distillate collected later was stored in a Pyrex bottle.

Carbon tetrachloride. E. Merck's pro analysi variety was distilled and the distillate boiling at 76,8° C was collected and stored in a Pyrex bottle.

1-Propanol. Purest commercial 1-propanol [2] was dried with anhydrous potassium carbonate and distilled. The fraction boiling between 97—98° C was collected and further dried with magnesium activated with iodine. The product was then distilled with the exclusion of moisture and the distillate boiling at 97,2° C was collected and preserved in a Pyrex bottle.

Nitromethane. Purest commercial nitromethane [3] was dried over anhydrous calcium chloride and fractionally distilled. The fraction boiling at 100,8 to 101,1° C was further dried over phosphorus pentoxide and fractionally distilled. The fraction distilling at 100,5° C was collected and stored in a Pyrex bottle.

Benzene. B. D. H. Analar variety of benzene was dried over anhydrous calcium chloride, filtered and distilled. The distillate boiling at 80,1° C was collected and preserved in a Pyrex bottle.

Cyclohexane. E. Merck's pure reagent [4] was washed several times in the cold with a mixture of concentrated nitric and sulphuric acids to nitrate any benzene that might have been present. After repeated washings with distilled water it was fractionally distilled over sodium and the fraction boiling at 80,6° C was collected and preserved in a Pyrex bottle.

1-Butanol. E. Merck's pure variety of 1-butanol [5] was dried over anhydrous potassium carbonate and distilled after filtration from the desiccant. The fraction boiling at 117,8° C was collected and stored in a Pyrex bottle.

1-Butyl acetate. Purest commercial 1-butyl acetate [6] was purified by drying with anhydrous magnesium sulphate and after filtering from the desiccant, distilling it fractionally and collecting the fraction boiling at 126,5° C. It was stored in a Pyrex bottle.

The above solvents were purified as and when required and used up soon without long storage. All of them gave physical constants in good agreement with values recorded previously in literature.

All experiments were done at 35° C.
Results obtained are given below.

Discussion

The main aim of these investigations has been to compare the applicability of equation

$$\sum_k P_k x_k = P_{1,2,\ldots k} \tag{2}$$

with that of equation (1).

Table Ia shows that in the methanol—water—carbon tetrachloride system equation (2) thoroughly fails and equation (1) applies rather satisfactorily, considering some small deviations due to inevitable experimental difficulties involving evaporation of volatile components as negligible.

Table IIa shows that in the 1-propanol—water—nitromethane system both equations (1) and (2) are equally applicable.

Table I

Methanol—water—carbon tetrachloride

Mole fraction			Density	Viscosity in centipoises	Dielectric constant
Methanol x_1	Water x_2	CCl_4 x_3			
0,6770	0,1403	0,1828	1,0900	0,787	19,1
0,6808	0,1940	0,1252	1,0270	0,782	24,7
0,6705	0,2540	0,0756	0,9651	0,780	32,0
0,6579	0,2731	0,0691	0,9579	0,789	33,1
0,6349	0,3135	0,0516	0,9348	0,800	35,9
0,6091	0,3510	0,0399	0,9219	0,818	38,0
0,5658	0,4100	0,0242	0,9135	0,856	41,8
0,4695	0,5188	0,0119	0,8971	0,912	47,5

Table Ia

$\sum_3 P_3 x_3$	$P_{1,2,3}$	% deviation from the mean value	$\sum_3 L_3 x_3$	$L_{1,2,3}$	% deviation from the mean value
32,95	41,15	11,1	0,8024	0,8576	3,3
32,41	38,46	8,5	0,8410	0,8876	2,7
31,66	35,60	5,9	0,8750	0,9118	2,1
31,34	34,93	5,4	0,8801	0,9141	1,9
31,25	33,42	3,4	0,8929	0,9208	1,5
30,05	32,07	3,2	0,9022	0,9249	1,2
29,00	29,80	1,3	0,9150	0,9315	0,9
26,96	27,47	0,9	0,9285	0,9396	0,6

Table II

1-Propanol—water—nitromethane

Mole fraction			Density	Viscosity in centipoises	Dielectric constant
1-Propanol x_1	Water x_2	Nitro-methane x_3			
0,2041	0,2063	0,5896	1,0070	0,659	30,7
0,2220	0,3231	0,4549	0,9860	0,704	31,8
0,2112	0,4008	0,3880	0,9813	0,739	33,1
0,1946	0,5132	0,2922	0,9734	0,805	35,6
0,1665	0,6171	0,2164	0,9712	0,881	39,2
0,1975	0,6282	0,1743	0,9517	0,932	38,3
0,1673	0,6491	0,1835	0,9649	0,919	40,2
0,1378	0,7635	0,0988	0,9592	1,028	46,0
0,1220	0,8166	0,0616	0,9552	1,090	49,4
0,1002	0,8652	0,0348	0,9592	1,106	53,5

Table IIa

$\sum_3 P_3 x_3$	$P_{1,2,3}$	% deviation from the mean value	$\sum_3 L_3 x_3$	$L_{1,2,3}$	% deviation from the mean value
46,59	46,9	0,29	0,9151	0,9084	0,37
43,06	43,37	0,36	0,9187	0,9111	0,42
40,32	40,62	0,37	0,9226	0,9147	0,43
36,36	36,64	0,39	0,9285	0,9200	0,46
32,51	32,78	0,41	0,9345	0,9272	0,39
32,59	32,90	0,48	0,9329	0,9255	0,40
31,46	31,73	0,43	0,9357	0,9290	0,36
27,25	27,76	0,93	0,9425	0,9484	0,31
25,27	25,43	0,32	0,9459	0,9414	0,24
23,34	23,41	0,14	0,9493	0,9461	0,17

Table IIIa shows that in the system 1-propanol—water—benzene equation (2) thoroughly fails and equation (1) applies rather satisfactorily.

Table III

1-Propanol—water—benzene

Mole fraction			Density	Viscosity in centipoises	Dielectric constant
1-Propanol x_1	Water x_2	Benzene x_3			
0,4374	0,2290	0,3334	0,8375	0,77	9,50
0,4424	0,3510	0,2067	0,8407	0,93	13,4
0,4246	0,4420	0,1334	0,8461	1,07	17,6
0,3946	0,5020	0,1035	0,8519	1,16	20,0
0,3616	0,5597	0,0800	0,8588	1,25	23,8
0,3303	0,6117	0,0581	0,8662	1,33	27,0
0,2801	0,6817	0,0382	0,8786	1,43	31,7
0,2160	0,7591	0,0249	0,8966	1,52	37,8

Table IIIa

$\sum_3 P_3 x_3$	$P_{1,2\,3}$	% deviation from the mean value	$\sum_3 L_3 x_3$	$L_{1\,2,3}$	% deviation from the mean value
41,33	49,71	9,2	0,6931	0,7391	3,2
40,39	46,99	7,6	0,7772	0,8052	1,8
38,87	43,94	6,4	0,8278	0,8468	1,1
37,16	41,41	5,4	0,8508	0,8638	0,76
35,39	39,15	5,0	0,8708	0,8835	0,72
33,67	36,66	4,2	0,8880	0,8966	0,48
31,12	33,28	3,4	0,9064	0,9109	0,25
27,93	29,50	2,7	0,9218	0,9247	0,16

Table IVa shows that in the system 1-propanol—water—carbon tetrachloride equation (2) thoroughly fails and equation (1) holds excellently.

Table IV

1-Propanol—water—carbon tetrachloride

Mole fraction			Density	Viscosity in centipoises	Dielectric constant
1-Propanol x_1	Water x_2	Carbon tetrachloride			
0,5068	0,1530	0,3402	1,1320	1,01	8,3
0,5158	0,2550	0,2342	1,0750	1,11	10,4
0,4937	0,3123	0,1940	1,0450	1,18	12,0
0,4670	0,3956	0,1372	1,0080	1,26	15,1
0,4212	0,4849	0,0939	0,9763	1,36	19,4
0,3698	0,5704	0,0597	0,9501	1,45	23,9
0,2931	0,6736	0,0333	0,9344	1,55	30,6
0,2296	0,7504	0,0200	0,9275	1,63	37,2

Table IVa

$\sum_3 P_3 x_3$	$P_{1,2,3}$	% deviation from the mean value	$\sum_3 L_3 x_3$	$L_{1,2,3}$	% deviation from the mean value
45,21	53,46	8,4	0,6787	0,7073	2,1
44,58	50,47	6,2	0,7494	0,7577	0,55
42,99	48,99	6,5	0,7786	0,7859	0,50
41,12	46,05	5,7	0,8194	0,8243	0,30
38,47	42,70	5,2	0,8534	0,8598	0,37
35,66	38,78	4,2	0,8820	0,8840	0,11
31,71	33,84	3,3	0,9078	0,9082	0,10
28,56	30,28	2,9	0,9235	0,9237	0,01

Table Va shows that in the system 2-propanol—water—nitromethane, both equations (1) and (2) are equally applicable.

Table V

2-Propanol—water—nitromethane

Mole fraction			Density	Viscosity in centipoises	Dielectric constant
2-Propanol x_1	Water x_2	Nitro-methane x_3			
0,01830	0,9522	0,02950	0,9995	1,44	68,3
0,08677	0,8398	0,07343	0,9752	1,97	53,8
0,1010	0,7927	0,1064	0,9757	1,93	50,8
0,1262	0,7129	0,1610	0,9747	1,80	44,6
0,1437	0,6275	0,2288	0,9788	1,62	40,9
0,1538	0,5641	0,2819	0,9833	1,45	38,4
0,1581	0,4952	0,3467	0,9908	1,31	36,5
0,1591	0,3656	0,4755	1,0060	1,09	34,3
0,1537	0,2488	0,5977	1,0200	0,95	32,8
0,0745	0,1158	0,8098	1,0670	0,85	33,9

Table Va

$\sum_3 P_3 x_3$	$P_{1,2,3}$	% deviation from the mean value	$\sum_3 L_3 x_3$	$L_{1,2,3}$	% deviation from the mean value
19,69	19,21	1,20	0,9575	0,9572	0,02
24,06	24,08	0,04	0,9478	0,9461	0,09
25,84	25,93	0,20	0,9453	0,9423	0,16
28,88	29,02	0,25	0,9400	0,9354	0,25
31,95	32,21	0,39	0,9352	0,9301	0,27
34,22	33,33	1,31	0,9317	0,9258	0,32
36,58	36,83	0,35	0,9286	0,9219	0,36
40,89	41,20	0,38	0,9230	0,9173	0,31
44,67	45,00	0,36	0,9187	0,9137	0,27
47,86	48,08	0,23	0,9189	0,9164	0,14

Table VIa shows that in the system 2-propanol—water—cyclohexane equation (2) thoroughly fails and equation (1) holds well.

Table VI

2-Propanol—water—cyclohexane

Mole fraction			Density	Viscosity in centipoises	Dielectric constant
2-Propanol x_1	Water x_2	Cyclo-hexane x_3			
0,3880	0,2674	0,3447	0,7814	0,92	7,2
0,4010	0,3780	0,2210	0,7956	1,12	10,4
0,3934	0,4542	0,1525	0,8079	1,26	14,8
0,3762	0,5111	0,1126	0,8183	1,36	17,0
0,3508	0,5714	0,0779	0,8351	1,48	21,0
0,3251	0,6184	0,0565	0,8447	1,56	25,0
0,2918	0,6708	0,0374	0,8592	1,62	29,2
0,2475	0,7318	0,0208	0,8792	1,66	35,2

Table VIa

$\sum_3 P_k x_k$	$P_{1,2,3}$	% deviation from the mean value	$\sum_3 L_k x_k$	$L_{1,2\,3}$	% deviation from the mean value
39,72	49,41	10,9	0,6724	0.6757	0,24
39,24	47,23	9,2	0,7588	0,7591	0,02
38,03	44,90	8,3	0,8084	0,8125	0,25
36,79	42,49	7,2	0,8385	0,8424	0,23
35,22	39,50	5,7	0,8663	0,8696	0,19
33,74	37,29	5,0	0,8842	0,8890	0,27
31,95	34,48	3,8	0,9016	0,9038	0,12
29,64	31,18	2,5	0,9186	0,9196	0,05

Table VIIa shows that in the system 1-butanol—water—1-butyl acetate equation (2) does not hold satisfactorily. But equation (1), though apparently not satisfactory, may be said to hold fairly well.

Table VII

1-Butanol—water—1-butyl acetate

Mole fraction			Density	Viscosity in centipoises	Dielectric constant
1-Butanol x_1	Water x_2	1-Butyl acetate x_3			
0,3367	0,3012	0,3621	0,8474	0,97	10,6
0,3988	0,3912	0,2100	0,8429	1,26	13,4
0,4212	0,4420	0,1369	0,8410	1,47	16,4
0,4426	0,4646	0,09298	0,8387	1,64	17,0
0,4500	0,4854	0,06457	0,8377	1,75	18,7
0,4554	0,4991	0,04536	0,8370	1,85	19,5
0,4577	0,5123	0,03009	0,8368	1,94	20,1
0,4633	0,5190	0,01772	0,8360	2,02	20,6
0,4736	0,5184	0,00803	0,8347	2,06	21,0

Table VIIa

$\sum_3 P_k x_k$	$P_{1,2,3}$	% deviation from the mean value	$\sum_3 L_k x_k$	$L_{1,2,3}$	% deviation from the mean value
58,99	65,15	4,9	0,7769	0,7619	0,98
53,72	58,32	4,1	0,8280	0,8058	1,36
50,75	54,84	3,9	0,8535	0,8371	0,97
49,42	52,18	2,7	0,8672	0,8420	1,50
48,17	50,60	2,5	0,8823	0,8545	1,6
47,36	49,34	2,1	0,8846	0,8602	1,4
46,60	48,18	1,7	0,8906	0,8642	1,5
46,19	47,46	1,3	0,8946	0,8674	1,5
46,23	47,28	1,1	0,8969	0,8696	1,5

Of course, there are several factors responsible for the fact that equation (2) has no universal validity. Even for non-polar molecules the conditions required to fulfil fairly closely for the validity of Clausius—Mosotti equation have been enumerated by FRÖHLICH [7]: "These conditions require a) elastic displacement only, b) absence of non-dipolar (short range) interaction between molecules, c) isotropy of the polarizability of a molecule and d) isotropy or cubic

symmetry in the arrangement of the molecules". BÖTTCHER [8] while discussing a correction to the Clausius—Mosotti equation even for non-polar dielectrics mentions two possibilities to account for the deviations: "a) The formula itself might be inaccurate; b) the polarisability of a particle might be dependent on the temperature, the pressure and the presence of surrounding particles." Of course all our experiments have been made at a constant temperature of 35° C. To add to the above factors all the systems we have investigated contain at least two polar components.

What would require to be explained now is the validity of equation (1). We had already discussed this point in our investigations on the ternary system '2-propanol—water—toluene' (this journal), and stated that, at the point of miscibility, the condition of mole fractions of the respective components being equal to volume fractions seems to be satisfied, at least formally. It is our aim to find some plausible explanation for this behaviour.

Tables VIII to XV present results obtained with some homogeneous binary solutions involving the components in the ternary systems.

Table VIII gives our data for the methanol—water system at 35°. At 25° the dielectric constants of methanol—water mixtures were determined by ALBRIGHT and GOSTING [9], JONES and DAVIES [10], AKERLÖF [11], DRUDE [12] and THWING [13]. Similarly the density of methanol—water system was studied by GRIFFITHS [14], CHAPAS [15], CLIFFORD and CAMPBELL [16] and CARR and RIDDICK [17]. The viscosity of this system was determined by ISHIKAWA [18], GETMAN [19], DUNSTAN [20] and MIKHAILOV [21]. Table VIIIa shows that both equations (1) and (2) are complied with in this system.

Table VIII

Methanol—water

Mole fraction		Density	Viscosity in centipoises	Dielectric constant
Methanol x_1	Water x_2			
—	1,0000	0,9941	0,72	74,9
0,0536	0,9464	0,9786	0,81	71,2
0,1348	0,8652	0,9585	0,93	66,6
0,1995	0,8005	0,9436	0,98	62,0
0,3120	0,6880	0,9183	1,00	56,0
0,4463	0,5537	0,8892	0,94	50,6
0,5712	0,4288	0,8634	0,84	45,8
0,7082	0,2918	0,8371	0,75	41,2
0,8816	0,1184	0,8061	0,62	36,0
1,0000	—	0,7772	0,47	30,8

Table VIIIa

$\sum_{2} P_k x_k$	$P_{1,2}$	% deviation from the mean value	$\sum_{2} L_k x_k$	$L_{1\,2}$	% deviation from the mean value
—	17,42	—	—	0,9610	—
18,49	18,40	0,2	0,9582	0,9590	0,04
20,12	19,86	0,6	0,9539	0,9563	0,13
21,41	21,02	0,9	0,9506	0,9530	0,13
23,68	23,13	1,2	0,9447	0,9482	0,18
26,35	25,74	1,2	0,9375	0,9430	0,29
28,86	28,26	1,0	0,9310	0,9374	0,34
31,61	31,07	0,8	0,9238	0,9305	0,36
35,08	34,69	0,6	0,9149	0,9208	0,32
—	37,45	—	—	0,9086	—

A graph (not given) of viscosity *vs.* mole percent of methanol shows a peak at about 28 mole % of methanol, whereas molar and volume polarizations vary, respectively with mole fraction of methanol in a linear way. Previous workers obtained an identical maximum of viscosity round about the same concentration of methanol in water. They have all attributed the viscosity maximum as due to compound formation. HASSEL and UHL [22] noted that the molecular polarization values for mixtures of chloroform and ether were anomalously high and suggested the explanation that this was due to molecular combination involving solute—solvent interaction. It is well known that in the majority of examples where 1—2 interaction occurs, either hydrogen bonding, or strong dipole association between the solute and solvent are to be expected. It is also known [23, 24] that the effect of association on the dielectric constant depends on the sizes and shape of the participating dipoles. In this context, merely from the viscosity peak it is rather unsafe, particularly in the absence of absorption and Raman spectra to conclude the existence of a compound of whatever composition between methanol and water. Regarding the compliance of equations (1) and (2) it can be seen that both hold excellently well.

Table IX gives the results obtained with methanol—carbon—tetrachloride at 35° C. At 25° some work was reported earlier. STRANATHAN [25] determined the dielectric constants of mixtures of methanol and carbontetrachloride. PESCE and EVDOKIMOFF [26] determined the density of mixtures of this system. WOLF and LIMA [28] measured the viscosity of this system. Only the curve (not given) of molar polarization versus mole percent of methanol shows a peak at about 50 mole % of the alcohol. The viscosity curve is a continuous curve. It is clear too that it is rather difficult to pronounce any opinion

Table IX

Methanol—carbon tetrachloride

Mole fraction		Density	Viscosity in centipoises	Dielectric constant
Methanol x_1	CCl_4 x_2			
—	1,000	1,565	0,79	2,2
0,2374	0,7626	1,478	0,88	3,6
0,5147	0,4853	1,326	0,83	9,0
0,7074	0,2926	1,172	0,75	15,5
0,8162	0,1838	1,057	0,69	21,1
0,9014	0,0986	0,9454	0,63	26,1
0,9501	0,0499	0,8708	0,59	29,0
0,9709	0,0291	0,8362	0,57	30,4
0,9811	0,0189	0,8181	0,55	31,2
1,000	—	0,7772	0,47	30,8

Table IXa

$\sum_2 P_k x_k$	$P_{1,2}$	% deviation from the mean value	$\sum_2 L_k x_k$	$L_{1\,2}$	% deviation from the mean value
—	28,16	—	—	0,2865	—
30,37	39,14	12,6	0,4342	0,4634	3,3
32,95	50,01	20,6	0,6068	0,7278	9,1
34,74	47,86	15,9	0,7266	0,8290	6,6
35,75	44,79	11,2	0,7943	0,8700	4,6
36,54	41,60	6,5	0,8474	0,8930	2,6
36,99	39,53	3,3	0,8775	0,9033	1,5
37,19	38,62	1,9	0,8905	0,9074	0,9
37,28	38,18	1,2	0,8969	0,9097	0,7
—	37,45	—	—	0,9086	—

regarding any compound formation herein for the same reasons given in the discussion on the system methanol—water. Regarding the applicability of equations (1) and (2), it is clear that (2) does not hold at all, whereas (1) does not give such great differences, though even (1) does not hold fully satisfactorily.

Table X shows the results obtained with the system 1-propanol—nitromethane at 35°C. Both the equations (1) and (2) are seen to be excellently applicable.

Table X

1-Propanol—nitromethane

Mole fraction		Density	Viscosity in centipoises	Dielectric constant
1-Propanol x_1	Nitromethane x_2			
—	1,000	1,1100	0,57	35,1
0,06102	0,9390	1,0820	0,64	33,3
0,1286	0,8714	1,0530	0,63	31,2
0,2631	0,7370	1,0090	0,64	27,8
0,3538	0,6462	0,9699	0,65	25,9
0,4509	0,5492	0,9385	0,67	24,3
0,5517	0,4483	0,9090	0,70	22,9
0,6530	0,3472	0,8796	0,76	21,6
0,7954	0,2046	0,8428	0,87	20,3
1,000	—	0,7918	1,61	18,9

Table Xa

$\sum_k P_k x_k$	$P_{1,2}$	% deviation from the mean value	$\sum_k L_k x_k$	$L_{1,2}$	% deviation from the mean value
—	50,55	—	—	0,9192	—
51,42	51,56	0,14	0,9153	0,9149	0,03
52,40	52,62	0,21	0,9111	0,9099	0,07
54,37	54,63	0,24	0,9030	0,8991	0,22
55,65	55,86	0,19	0,8968	0,8928	0,22
57,08	57,25	0,15	0,8913	0,8861	0,29
58,52	58,55	0,03	0,8845	0,8796	0,27
60,02	59,96	0,05	0,8788	0,8730	0,33
62,06	61,93	0,10	0,8695	0,8658	0,21
—	65,01	—	—	0,8566	—

Table XI shows results obtained with the system 1-propanol—benzene at 35°C. At 25°C HENNINGS [29] and STAROBINETS [30] determined the dielectric constants of mixtures of 1-propanol and benzene. SPELLS [31] measured the viscosity of the system. It is clear from Table XIa that both equations (1) and (2) fail thoroughly.

Table XI

1-Propanol—benzene

Mole fraction		Density	Viscosity in centipoises in	Dielectric constant
1-Propanol x_1	Benzene x_2			
1,0000	—	0,7918	1,6	18,9
0,9241	0,0761	0,8015	1,1	17,5
0,8125	0,1875	0,8093	0,91	14,8
0,6928	0,3074	0,8175	0,78	11,9
0,5711	0,4289	0,8252	0,70	9,3
0,4493	0,5508	0,8330	0,64	6,8
0,3071	0,6929	0,8418	0,59	4,6
0,1593	0,8407	0,8511	0,57	3,2
0,0888	0,9112	0,8557	0,56	2,7
—	1,000	0,8631	0,52	2,3

Table XIa

$\sum_2 P_k x_k$	$P_{1,2}$	% deviation from the mean value	$\sum_2 L_k x_k$	$L_{1,2}$	% deviation from the mean value
—	65,01	—	—	0,8566	—
62,11	64,89	2,2	0,8140	0,8463	2,4
57,82	64,42	5,4	0,7513	0,8215	4,4
53,26	63,13	8,4	0,6843	0,7852	7,7
48,58	60,34	10,8	0,6158	0,7340	9,3
43,92	55,42	11,6	0,5475	0,6591	8,8
38,46	47,04	10,0	0,4675	0,5455	6,7
32,80	37,11	6,2	0,3845	0,4198	4,5
30,09	32,34	3,6	0,3447	0,3616	1,9
—	26,69	—	—	0,2950	—

Table XII shows results obtained with the system 1-propanol—carbon tetrachloride. LIMA *(loc. cit.)* had reported viscosity data of this system at 25°C. Both equations (1) and (2) fail with this system.

Table XII

1-Propanol—carbon tetrachloride

Mole fraction		Density	Viscosity in centipoises	Dielectric constant
1-Propanol x_1	Carbon tetrachloride			
—	1,0000	1,565	0,79	2,2
0,1813	0,8189	1,451	0,91	3,0
0,2990	0,7010	1,369	0,92	4,3
0,3990	0,6013	1,302	0,93	5,5
0,5031	0,4969	1,227	0,95	6,8
0,6315	0,3685	1,125	1,01	8,8
0,7213	0,2785	1,050	1,05	12,2
0,8265	0,1735	0,9588	1,12	14,8
0,9621	0,0379	0,8328	1,20	18,4
1,0000	—	0,7918	1,61	18,9

Table XIIa

$\sum_2 P_k x_k$	$P_{1,2}$	% deviation from the mean value	$\sum_2 L_k x_k$	$L_{1,2}$	% deviation from the mean value
—	28,16	—	—	0,2865	—
34,87	37,98	4,3	0,3900	0,4024	1,6
39,19	48,06	10,1	0,4572	0,5230	6,7
42,87	53,68	11,2	0,5140	0,5999	7,7
46,71	57,29	10,2	0,5833	0,6591	6,1
51,47	60,78	8,3	0,6469	0,7223	5,5
54,73	64,73	8,4	0,6977	0,7886	6,1
58,62	65,36	5,4	0,7576	0,8210	4,0
63,62	65,13	1,2	0,8350	0,8523	1,0
—	65,01	—	—	0,8566	—

Table XIII shows results obtained with 2-propanol—nitromethane mixtures. It is clear from Table XIIIa that both equations (1) and (2) are equally applicable.

Table XIII

2-Propanol—nitromethane

Mole fraction		Density	Viscosity in centipoises	Dielectric constant
2-Propanol x_1	Nitromethane x_2			
1,0000	—	0,7736	1,55	17,8
0,9422	0,0578	0,7893	1,04	18,0
0,8565	0,1435	0,8097	0,88	18,3
0,7490	0,2510	0,8373	0,77	18,5
0,6268	0,3732	0,8732	0,69	20,2
0,5051	0,4949	0,9067	0,66	21,8
0,4220	0,5780	0,9363	0,63	23,8
0,3464	0,6536	0,9629	0,62	25,3
0,2182	0,7818	1,011	0,62	28,3
0,1348	0,8652	1,047	0,63	30,7
0,0398	0,9602	1,090	0,64	35,8
—	1,0000	1,110	0,57	35,1

Table XIIIa

$\frac{\Sigma}{2} P_k x_k$	$P_{1,2}$	% deviation from the mean value	$\frac{\Sigma}{2} L_k x_k$	$L_{1,2}$	% deviation from the mean value
—	65,91	—	—	0,8484	—
65,02	64,79	0,18	0,8526	0,8500	0,16
63,66	63,37	0,23	0,8583	0,8521	0,36
62,07	61,51	0,45	0,8663	0,8535	0,75
60,17	59,82	0,29	0,8748	0,8644	0,95
58,30	58,37	0,06	0,8833	0,8740	0,53
57,04	57,24	0,17	0,8896	0,8835	0,34
55,85	56,10	0,22	0,8945	0,8900	0,30
53,91	54,21	0,28	0,9040	0,9012	0,16
52,60	52,84	0,23	0,9094	0,9084	0,06
51,15	51,50	0,34	0,9162	0,9204	0,23
—	50,55	—	—	0,9192	—

Table XIV shows results obtained with 2-propanol—cyclohexane mixtures. Both equations (1) and (2) are seen to be inapplicable.

Table XIV

2-Propanol—cyclohexane

Mole fraction		Density	Viscosity in centipoises	Dielectric constant
2-Propanol x_1	Cyclohexane x_2			
1,0000	—	0,7736	1,55	17,8
0,9116	0,0884	0,7711	1,03	15,5
0,8347	0,1653	0,7688	0,93	13,4
0,7280	0,2722	0,7660	0,83	10,7
0,6073	0,3927	0,7638	0,75	8,0
0,4811	0,5189	0,7615	0,69	5,5
0,3870	0,6130	0,7614	0,67	4,1
0,2275	0,7725	0,7612	0,65	2,7
0,1030	0,8970	0,7605	0,65	2,2
—	1,0000	0,7645	0,75	2,0

Table XIVa

$\sum_2 P_k x_k$	$P_{1,2}$	% deviation from the mean value	$\sum_2 L_k x_k$	$L_{1,2}$	% deviation from the mean value
—	65,91	—	—	0,8484	—
62,51	66,85	3,4	0,7955	0,8287	2,0
59,56	67,10	5,9	0,7496	0,8052	3,6
55,47	66,46	9,0	0,6857	0,7638	6,0
50,84	63,75	11,3	0,6136	0,7000	6,6
46,00	57,33	10,9	0,5381	0,6016	5,5
42,40	50,27	8,5	0,4818	0,5113	2,9
36,26	37,66	1,9	0,3863	0,3644	2,9
31,49	31,42	0,4	0,3119	0,2924	3,2
—	27,54	—	—	0,2503	—

Table XV shows the results with mixtures of 1-butanol—1-butyl acetate. Though equation (2) does not seem to fail thoroughly, it is clear that equation (1) holds good excellently.

Table XV

1-Butanol—1-butyl acetate

Mole fraction		Density	Viscosity in centipoises	Dielectric constant
1-Butanol x_1	1-Butyl acetate x_2			
—	1,0000	0,8663	0,62	5,0
0,09326	0,9067	0,8592	0,61	5,5
0,1406	0,8594	0,8767	0,63	5,7
0,2696	0,7304	0,8500	0,66	6,4
0,3813	0,6187	0,8435	0,72	7,1
0,4868	0,5132	0,8371	0,78	7,9
0,5898	0,4102	0,8303	0,87	9,0
0,6812	0,3188	0,8243	0,98	10,2
0,7695	0,2305	0,8177	1,12	11,5
0,8503	0,1497	0,8119	1,32	13,0
0,9268	0,07319	0,8058	1,58	14,6
0,9581	0,0419	0,8028	1,72	15,3
1,0000	—	0,7986	2,19	15,9

Table XVa

$\sum_2 P_k x_k$	$P_{1,2}$	% deviation from the mean value	$\sum_2 L_k x_k$	$L_{1,2}$	% deviation from the mean value
—	76,63	—	—	0,5715	—
76,70	78,48	1,2	0,5958	0,6010	0,43
76,71	78,77	1,3	0,6080	0,6122	0,34
76,80	79,20	1,5	0,6418	0,6424	0,05
76,86	79,54	1,7	0,6709	0,6704	0,02
76,92	79,86	1,9	0,6985	0,6985	0,00
77,00	80,02	1,9	0,7254	0,7273	0,13
77,07	79,97	1,8	0,7494	0,7532	0,25
77,14	79,79	1,7	0,7724	0,7782	0,37
77,16	79,23	1,3	0,7933	0,8002	0,31
77,22	78,00	0,5	0,8134	0,8191	0,35
77,22	78,11	0,6	0,8214	0,8266	0,31
—	77,27	—	—	0,8326	—

AKERLÖF *(loc. cit.)* measured dielectric constants of a series of mixtures of water with ethyl and tertiary butyl alcohols, ethylene glycol, glycerol, acetone and p-dioxane. These six systems have been considered to fit the data to the equations (1) and (2). But unfortunately his data are lacking in density values for most of the systems excepting that for glycerol—water. It has been possible, therefore, to verify only equation (1). Tables XVI to XXI give com-

Table XVI

Water—acetone at 25°C

Mole fraction		Dielectric constant	$\sum_2 L_k x_k$	$L_{1,2}$	% deviation from the mean value
Water x_1	Acetone x_2				
1,0000	0,000	78,54	—	0,9627	—
0,9668	0,03332	73,00	0,9593	0,9598	0,03
0,9281	0,07196	67,00	0,9553	0,9566	0,07
0,8826	0,1174	61,00	0,9503	0,9526	0,12
0,8285	0,1715	54,60	0,9448	0,9471	0,12
0,7633	0,2367	48,20	0,9380	0,9401	0,11
0,6825	0,3175	41,80	0,9294	0,9315	0,11
0,5800	0,4200	35,70	0,9185	0,9204	0,10
0,4462	0,5538	29,60	0,9046	0,9051	0,03
0,2636	0,7364	24,00	0,8856	0,8845	0,06
0,0000	1,000	19,10	—	0,8578	—

Table XVII

Water—ethanol at 25° C

Mole fraction		Dielectric constant	$\sum_2 L_k x_k$	$L_{1,2}$	% deviation from the mean value
Water x_1	Ethanol x_2				
1,0000	0,0000	78,54	—	0,9627	—
0,9584	0,04163	72,80	0,9595	0,9598	0,03
0,9110	0,08904	67,00	0,9559	0,9566	0,04
0,8565	0,1435	61,10	0,9515	0,9526	0,06
0,7933	0,2067	55,00	0,9468	0,9473	0,03
0,7189	0,2811	49,00	0,9412	0,9412	0,00
0,6304	0,3696	43,40	0,9345	0,9340	0,03
0,5230	0,4770	38,00	0,9260	0,9249	0,06
0,3900	0,6100	32,80	0,9159	0,9137	0,12
0,2213	0,7787	28,10	0,9020	0,9003	0,09
0,0000	1,0000	24,30	—	0,8859	—

putations made with AKERLÖF's results. These tables show that with the systems water—acetone, water—ethanol, water—tertiary butyl alcohol, water—ethylene glycol and water—glycerol equation (1) is complied with excellently. The last system water—dioxane stands out quite prominently indeed, not complying at all with the expectations of equation (1), particularly in sharp contrast to the very excellent conformity of the other five systems detailed above.

Table XVIII

Water—tertiary butyl alcohol at 25° C

Mole fraction		Dielectric constant	$\sum_2 L_k x_k$	$L_{.,2}$	% deviation from the mean value
Water x_1	Alcohol x_2				
1,0000	0,000	78,54	—	0,9627	—
0,9737	0,0263	70,00	0,9571	0,9583	0,06
0,9428	0,0573	61,30	0,9507	0,9526	0,10
0,9056	0,0943	52,60	0,9421	0,9450	0,15
0,8606	0,1394	43,90	0,9325	0,9348	0,12
0,8045	0,1955	35,40	0,9207	0,9198	0,05
0,7329	0,2671	27,90	0,9055	0,8997	0,32
0,6381	0,3619	21,40	0,8851	0,8718	0,76
0,5070	0,4930	16,50	0,8568	0,8377	1,13
0,3137	0,6863	12,40	0,8155	0,7916	1,50
0,000	1,0000	9,90	—	0,7480	—

Table XIX

Water—ethylene glycol at 25° C

Mole fraction		Dielectric constant	$\sum_2 L_k x_k$	$L_{1,2}$	% deviation from the mean value
Water x_1	Glycol x_2				
1,0000	0,000	78,54	—	0,9627	—
0,9687	0,03125	75,60	0,9615	0,9612	0,02
0,9324	0,06767	72,80	0,9602	0,9598	0,02
0,8893	0,1107	69,80	0,9584	0,9584	0,00
0,8379	0,1621	66,60	0,9566	0,9564	0,01
0,7750	0,2250	63,20	0,9541	0,9541	0,00
0,6966	0,3034	59,40	0,9511	0,9511	0,00
0,5963	0,4037	54,70	0,9470	0,9470	0,00
0,4626	0,5374	49,30	0,9420	0,9414	0,03
0,2768	0,7232	43,70	0,9351	0,9344	0,04
0,0000	1,000	37,70	—	0,9245	—

Table XX

Water—glycerol at 20° C

Mole fraction		Dielectric constant	$\sum_{2} L_k x_k$	$L_{1,2}$	% deviation from the mean value
Water x_1	Glycerol x_2				
1,0000	0,000	80,37	—	0,9636	—
0,9787	0,0213	77,55	0,9628	0,9623	0,03
0,9534	0,0466	74,71	0,9620	0,9610	0,05
0,9226	0,0774	71,78	0,9610	0,9592	0,09
0,8846	0,1154	68,75	0,9599	0,9576	0,12
0,8363	0,1637	65,63	0,9583	0,9557	0,14
0,7731	0,2269	61,52	0,9561	0,9528	0,17
0,6865	0,3135	57,05	0,9531	0,9491	0,32
0,5609	0,4391	51,93	0,9493	0,9445	0,25
0,3620	0,6380	46,65	0,9422	0,9387	0,19
0,000	1,0000	41,14	—	0,9303	—

Table XXI

Water—dioxane at 25° C

Mole fraction		Dielectric constant	$\sum_{2} L_k x_k$	$L_{1,2}$	% deviation from the mean value
Water x_1	Dioxane x_2				
1,0000	0,000	78,54	—	0,9627	—
0,9774	0,0226	69,69	0,9471	0,9590	0,63
0,9513	0,0487	60,79	0,9365	0,9523	0,83
0,9191	0,0809	51,90	0,9066	0,9443	2,03
0,8798	0,1202	42,98	0,8793	0,9333	2,98
0,8303	0,1697	34,26	0,8449	0,9173	4,11
0,7654	0,2346	25,85	0,8099	0,8925	4,85
0,6769	0,3231	17,69	0,7383	0,8470	6,85
0,5500	0,4500	10,71	0,6503	0,7640	8,04
0,3520	0,6480	5,61	0,5130	0,6056	8,28
0,0000	1,000	2,10	—	0,2685	—

A general conclusion in regard to the several binary systems seems to be that both equations (1) and (2) are valid with polar—polar binary combinations and both definitely fail with polar—nonpolar combinations. In regard to dioxane—water system of Table XXI, we may assume that dioxane is practically nonpolar, despite a very small moment ascribed to it. It would be rather

interesting if one could give a convincing explanation as to why the polar—nonpolar combinations do not obey equations (1) and (2). One may be tempted to say that in the polar—nonpolar combinations, the polar ones are associated molecules and the existence of aggregates of associated molecules in nonpolar components might be a reason for such noncompliance. Similarly in polar—polar combinations, the well known existence of deassociated single molecules may be responsible for such compliance of equations (1) and (2). Even then the cases of 1-propanol—nitromethane, 2-propanol—nitromethane and water—acetone are examples where only one component is associated. Further it is difficult to make rigid of this conclusion because it is very difficult to prove to the hilt that in a nonpolar solvent an associated component can never exist in a depolymerized condition.

SUMMARY

In this paper measurements of dielectric constants were made just at the point of miscibility when to a given ratio of two immiscible liquids addition of an optimum amount of a third liquid (miscible in both) brings about the disappearance of the phase boundary. Measurements were made at the miscibility points obtained with different ratios of the components. Investigations were made with seven ternary systems. In all these cases the relationship $\sum_3 L_K x_K = L_{1,2,3}$ has been found to hold good (L being volume polarization). Also several binary homogeneous mixtures were investigated. In binary mixtures it was observed that if the combination is polar—polar both the equations $\sum_3 P_K x_K = P_{1,2,3}$ as well as $\sum_3 L_K x_K = L_{1,2,3}$ hold good. In polar—nonpolar combinations both equations failed. Data from published literature were examined to confirm this observation.

LITERATURE

1. W. D. Bancroft: Proc. Am. Acad. Art. Sci. **30,** 324 (1894).
2. J. Barbandy: Compt. rend. **182,** 1279 (1926).
3. L. S. Mason, E. R. Washburn: J. Am. Chem. Soc. **59,** 2976 (1937).
4. A. R. Fowler, H. Hunt: Ind. Eng. Chem. **33,** 90 (1941).
5. C. G. Denzler: J. Phy. Chem. **49,** 358 (1945).
6. J. F. Mecants, J. H. Jones, W. H. Hopson: Ind. Eng. Chem. **45,** 454 (1953).
7. H. Fröhlich: Theory of dielectrics (Oxford Univ. Press, London) 1950, p. 110.
8. C. J. F. Böttcher: Theory of Electric Polarisation (Elsevier, Amsterdam) 1952, p. 205.
9. P. S. Albright, J. J. Gosting: J. Am. Chem. Soc. **68,** 1061 (1946).
10. T. T. Jones, R. M. Davies: Phil. Mag. **28,** 307 (1939).
11. G. Akerlöf: J. Am. Chem. Soc. **54,** 4125 (1932).
12. P. Drude: Z. Phys. Chem. **23,** 267 (1897).
13. C. B. Thwing: Z. phys. Chem. **14,** 286 (1894).
14. V. S. Griffiths: J. Chem. Soc. **1954,** 860.
15. G. Chapas: J. Am. Chem. Soc. **74,** 6275 (1952).
16. G. Clifford, J. A. Campbell: J. Am. Chem. Soc. **73,** 5449 (1951).
17. C. Carr, J. A. Riddick: Ind. Eng. Chem. **43,** 692 (1951).
18. T. Ishikawa: Bull. Chem. Soc. (Japan) **8,** 280 (1938).
19. F. H. Getman: J. Chim. phys. **4,** 386 (1906).
20. A. E. Dunstan: Z. phys. Chem. **49,** 590 (1904).
21. I. G. Mikhaĭlov: Comp. rend. acad. Sci., U. R. S. S. **31,** 324 (1941).
22. O. Hassel, A. H. Uhl: Naturwiss. **18,** 247 (1930).
23. R. N. Kerr.: J. Chem. Soc. **128,** 2796 (1926).
24. J. W. Williams, I. J. Krchma: J. Am. Chem. Soc. **48,** 1886 (1926).
25. J. D. Stranathan: Phys. Revs. **31,** 156 (1928).
26. B. Pesce, V. Evdokimoff: Gazz. Chim. ital. **70,** 723 (1940).

27. K. L. Wolf: Z. physik. Chem. **B. 41,** 321 (1938).
28. F. W. Lima: J. Phys. Chem. **56,** 1052 (1952).
29. C. Hennings: Z. phys. Chem., **B—28,** 267 (1935).
30. G. L. Starobinets: Uchenye Zapiski Beloruss. Univ. **14,** 82 (1953).
31. K. E. Spells: Trans. Faraday Soc. **32,** 530 (1936).

DAS DIELEKTRISCHE VERHALTEN EINIGER TERNÄRER SYSTEME AM MISCHUNGSPUNKT

C. V. SURYANARAYANA und K. M. SOMASUNDARAM

(Physikalisch-chemisches Institut der Annamalai Universität, Annamalainagar, Südindien)

Eingegangen am 5. November 1959

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die Werte der Dielektrizitätskonstanten wurden von den Verfassern am Mischungspunkt ermittelt, d. h. an jenem Punkt, an dem die Phasengrenze des Gemisches aus bekannten Mengen zweier miteinander nicht mischbarer Flüssigkeiten durch Zugabe einer optimalen Menge einer mit beiden Komponenten mischbaren Flüssigkeit verschwindet. Es werden die Werte jener Dielektrizitätskonstanten sieben verschiedener ternärer Systeme, welche am Mischungspunkt von Gemischen mit verschiedenem Komponentenverhältnis bestimmt wurden, tabellarisch dargestellt.

In den untersuchten Fällen erwies sich die Relation $\sum_3 L_K x_K = L_{1,2,3}$ als gültig (wo L die Volumpolarisation bedeutet).

Es wurden auch einige homogene binäre Systeme untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß im Falle eines Gemisches aus zwei polaren Komponenten die Relationen

$$\sum_3 P_K x_K = P_{1,2,3} \quad \text{und} \quad \sum_3 L_K x_K = L_{1,2,3}$$

gültig sind, wogegen in einem Gemisch eines polaren und eines apolaren Komponenten keine der obigen Relationen anwendbar ist.

Die diesbezüglichen Literaturangaben wurden gleichfalls einer Untersuchung unterworfen, um obige Beobachtungen zu unterstützen.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ В ТОЧКЕ СМЕШИВАНИЯ

Ц. В. СУРИЯНАРАЯНА и К. М. СОМАСУНДАРАМ

(Институт физической химии Аннамальского Университета, г. Аннамалаинагар, Южная Индия)

Поступило 5. ноября 1959 г.

Р е з ю м е

Авторы приводят результаты измерений диэлектрических постоянных в точке смешивания, когда прибавленное к смеси известного соотношения двух смешивающихся жидкостей оптимальное количество третьей жидкости, смешивающейся с обеими предыдущими жидкостями, вызывает исчезновение предела фаз. Определенные в точке смешивания компонентов различного соотношения величины для семи различных тройных систем приведены в таблицах. В исследуемых случаях зависимость $\sum_3 L_K x_K = L_{1,2,3}$ оказывалась действительной (L обозначает поляризацию объема).

Изучали также несколько гомогенных бинарных систем и установили, что если речь идет о смеси компонентов полярный-полярный, тогда каждая из зависимсотей $\sum_3 P_K x_K = P_{1,2,3}$ и $\sum_3 L_K x_K = L_{1,2,3}$ является действительной, но для смеси компонентов полярный-неполярный эти зависимости неприменными.

Провырили также и сообщенные в литературе данные с целью подтверждения вышеуказанного наблюдения.

C. V. Suryanarayana, K. M. Somasundaram | Annamalai University, Annamalainagar, South India

ABSORPTIONSSPEKTREN EINIGER α,α'-DIPYRIDYL- UND O-PHENANTROLIN-METALLKOMPLEXE*

J. CSÁSZÁR

(Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität Szeged)

Eingegangen am 21. November 1959

In früheren Arbeiten wurde der Lichtabsorptionsmechanismus der α,α'-Dipyridyl- (Dip) und o-Phenatrolin- (Phen) Komplexe von Übergangselementen eingehender besprochen [1, 2]. Es wurde gezeigt, daß die Struktur der Extinktionskurven der Komplexe von Cr(III)-, Co(II)-, Ni(II)- und Cu(II)-Ionen auf Grund der Aufspaltung der Grundterme der Zentralionen, bei Co(III)-, Fe(II)-, Rh(III)- und Ir(III)-Komplexen — auch den Diamagnetismus dieser Komplexe [3—5] in Betracht gezogen — mit den Elektronenübersprungsprozessen bzw. der Termüberschneidung erklärbar ist.

In dieser Arbeit werden die Absorptionsspektren einiger (Dip) und (Phen) Komplexe von Metallionen mit niederen Oxidationsstufen, besonders der Lichtabsorptionsmechanismus der isoelektronischen Metallkomplexe behandelt.

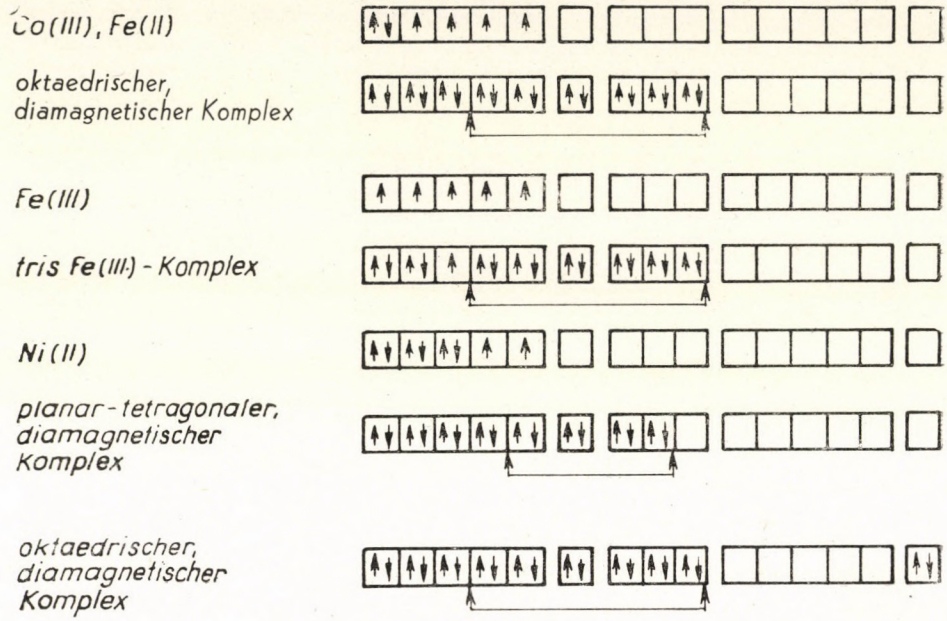
1. Struktur und Bindungstyp

Von den bidentaten (Dip) und (Phen) Liganden können die ein-, zwei- und dreiwertigen Metallionen zwei, bzw. drei Moleküle binden. Bei Me(II)-Ionen ist wie der bis-, auch der tris-Komplex herstellbar. Wegen der Identität der Donoratome kann man bei den $Me(I)X_2$, $Me(II)X_2$, $Me(II)X_3$ und $Me(III)X_3$-Komplexen mit einer tetraedrischen (T_d), planartetragonalen (D_{4h}), bzw. oktaedrischen (O_h)Symmetrie rechnen. Bei $Me(II)X_2$ Komplexen, wegen dem Einbinden von zwei Lösungsmittelmolekülen $[Me(II)X_2L_2]$ [X bedeutet (Dip), oder (Phen), L ein Lösungsmittelmolekül] kann sich auch die Symmetrie D_{4h} ausbilden.

Die Cr(III)-, Mn(II)-, Co(II)-, tris-Ni(II)- und Cu(II)-Komplexe sind den freien Metallionen entsprechend paramagnetisch [6—9], die Co(III)-, Fe(II)-, Rh(III)- und Ir(III)- bzw. bis-Ni(II)-Komplexe diamagnetisch [3—5]. Auf Grund des Paramagnetismus vom Wert BM = 2,56, nimmt man bei dem tris-Fe(III)-(Phen)-Komplex eine kovalente Bindung an ([10, 11]; Tabelle I). Ob bei den letzteren Komplexen der Diamagnetismus, bzw. der Paramagnetismus (BM = 2,56) durch die Termüberschneidung, oder eine kovalente Bin-

* Vorläufige Mitteilung : Acta Chim. Hung. **22,** 107 (1960).

Tabelle I



dung verursacht wird, kann man ohne exakte quantenmechanische Rechnungen nicht ganz sicher entscheiden. Bei den Cr(III)- und Cu(II)-Komplexen (d^3 und d^9) ist der Bindungstyp auf Grund des magnetischen Moments, sowie der Extinktionskurven nicht feststellbar.

Um die magnetischen Eigenschaften und die sichtbaren, ultravioletten und nahen infraroten Spektren zu erklären, stellte man eine Doppelbindungshypothese auf [12—16]. Nach dieser Theorie entstehen zwischen dem Fe(III)-Zentralion und den sechs N-Donoratomen sechs σ- und drei π-Bindungen. Die Stärke der σ-Bindungen hängt von der Basizität der Liganden ab, die π-Bindungen werden durch die Wechselwirkung zwischen dem π-Elektronensystem der Liganden und dem nicht hybridisierten d-Elektronenpaare des Zentralions ausgebildet. Eine ähnliche Struktur nimmt man bei dem [Ni(II) (Dip) $(CO)_2$] Komplex an [17] und im Sinne dieser Theorie — die auch durch Infrarotspektroskopie bestätigt ist [18] — hat HERZOG [19] die Struktur der isoelektronischen Cr und V Komplexe diskutiert.

Im Falle der Fe(II)- und Ni(II)-Komplexe gelang es, optische Isomere zu isolieren [20—23]; beide Komplexe sind auch gegen Substitutionsreaktionen sehr widerstandsfähig [24]. Einen aktiven Fe(III)-Komplex kann man aber nur durch Oxidation eines optisch aktiven Fe(II)-Komplexes herstellen [25]. Die tris-Ni(II)- und Fe(II)-Komplexe sind hinsichtlich mehrerer Eigenschaften ähnlich, ihre Stabilitäten sind aber ganz abweichend, dies ist jedoch verständlich, wenn man in Betracht zieht, daß bei Ni(II)-Ion zur Ausbildung einer

kovalenten Bindung d^2sp^3 eine Anregungsenergie von ~580 kcal nötig wäre [26].

2. Besprechung der Versuchsdaten

Das Fe(II)-Ion hat eine Elektronenverteilung $3d^6$. In den Spektren von Fe(II)-(Dip)- und Fe(II)-(Phen)-Komplexen (Abb. 1, Kurve 1, im Folgenden

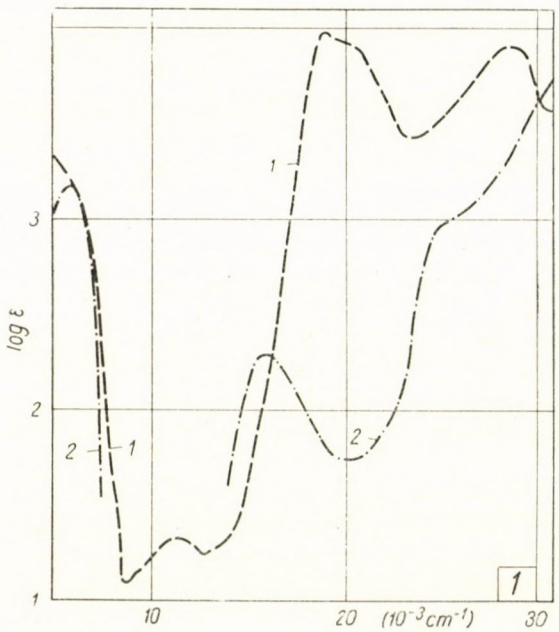


Abb. 1. Kurve 1: $[Fe(Dip)_3]^{2+}$; Kurve 2: $[Fe(Dip)_3]^{3+}$

kurz 1/1) erscheinen zwei, sehr gut definierte, bzw. eine breite, zusammengesetzte Bande (Tabelle II) mit großer Intensität. Wird der Diamagnetismus dieser Komplexe [5], der langsame Ablauf der Austauschreaktionen [27], bzw. die Lage und Höhe dieser Banden in Betracht gezogen, so kann man diese Banden den Elektronenübersprungsprozessen zuordnen [1, 2].

Die blutrotfarbige Lösung des tris-Fe(II)-Komplexes geht im Gegenwart eines Oxydationsmittels, z. B. PbO_2. Ce(IV), konz. HNO_3 unter Bildung eines tris-Fe(III)-Komplexes, in eine intensiv blaue Farbe über [28, 29]. Bei Abwesenheit von Oxydationsmitteln erleiden die so entstehenden tris-Fe(III)-Komplexe eine ganz rasche Photoreduktion [28, 29].

In den Kurven der tris-Fe(III)-(Dip)- und tris-Fe(III)-(Phen)-Komplexe (1/2 und 2/4) findet man im sichtbaren Gebiet bei 608, bzw. 625 mμ eine

Tabelle II

$\Sigma d\,e-$	Komplex	Banden ($m\mu$ und $\log\varepsilon$)			Bondhybride	BM
$3d^5$	$[Fe(Dip)_3]^{3+}$	—	625 2,29	—	$3d^24s4p^3$	2,35[36, 37]
	$[Fe(Phen)_3]^{3+}$	—	608 2,88	—	$3d^24s4p^3$	2,57[11]
$3d^6$	$[Fe(Dip)_3]^{2+}$	—	525 3,99	350 3,91	$3d^24s4p^3$	0[5]
	$[Fe(Phen)_3]^{2+}$	—	520* 4,02	—	$3d^24s4p^3$	0[5,4]
	$[Co(Dip)_3]^{3+}$	—	448 1,87	365	$3d^24s4p^3$	0[3]
$4d^6$	$[Rh(Dip)_3]^{3+}$	—	[525 1,45]	[462 1,58]	$4d^25s5p^3$	0[3]
$5d^6$	$[Ir(Dip)_3]^{3+}$	—	—	—	$5d^26s6p^3$	0[3]
$3d^8$	$[Ni(Dip)_3]^{2+}$	840 1,33	530 1,54	[~400]	$4s4p^34d^2$	3,10[36]
	$[Ni(Phen)_2]^{2+}$	950 0,62	580 0,58	[~385]	$3d4s4p^2$	0[10]
	$[Co(Dip)_2]^{+}$	1280 3,60	610 3,56	390 3,47	$3d4s4p^2$	—
$4d^8$	$[Rh(Dip)_2]^{+}$	1075 3,07	513 3,08	—	$4d5s5p^2$	—
$3d^9$	$[Cu(Dip)_3]^{2+}$	970 2,77	740 2,91	—	$4s4p^34d^2$?	—
	$[Cu(Phen)_2]^{2+}$	— —	740* 2,27	— —	$4s4p^34d^2$?	—
$3d^{10}$	$[Cu(Dip)_2]^{+}$	—	530 3,20	435 3,60	$4s4p^34d^2$?	—
	$[Cu(Phen)_2]^{+}$	—	554 3,17	406 3,54	$4s4p^34d^2$?	—

* zusammengesetzte Bande
[ ] Inflexionsbande

scharfe Bande. Die Extinktion der konz. HNO_2-haltigen Lösung bleibt nach mehrstündigem Stehen praktisch unverändert.

Nach gruppentheoretischen Berechnungen werden diese Banden mittlerer Intensität zu den, im Termsystem des Zentralions verlaufenden Anregungsprozessen gehören. Dieser Theorie zufolge erwartet man bei einer Symmetrie von O_h eine Termaufspaltungsbande, dies steht mit den experimentellen Daten in gutem Einklang. Es ist aber noch fraglich, ob die gemessenen magnetischen Momente durch die Termüberschneidung [30] oder durch eine kovalente Bindung verursacht werden. Im ersten Falle müßte man natürlich die obige Bandenzuordnung korrigieren. Die im aufsteigenden Ast erscheinenden Inflexio-

nen entsprechen der Donor—Akzeptor Wechselwirkung zwischen dem Zentralion und den Donoratomen.

B) In den Spektren der Cu(II)-(Dip)- und Cu(II)-(Phen)-Komplexe [1] erscheint bei 700—1000 mμ eine breite, zusammengesetzte Bande (3/5 und 4/7), die dem Übergang $^2E(^2D) \rightarrow {}^2T_{2g}(^2D)$ zuzuordnen ist [2]. Man kann voraussetzen, daß in Lösung ein Molekül (Dip) aus dem tris-Cu(II)-(Dip)-Komplex abdissoziiert, was auch durch die Daten von JÖRGENSEN [31] unterstützt wird, nach denen die Bande des bis-Cu(II)-Komplexes an der langwelligen Seite ein Nebenmaximum zeigt.

Nach spektrophotometrischen [32, 33] und polarographischen [33] Messungen sind die Verbindungen in der Lösung der Cu(I)-(Dip)- und Cu(I)-(Phen)-Komplexe [Cu(I): $3d^{10}$] in Form einer Zusammensetzung von [Cu(I)-(Diamin)$_2$X$_2$] vorhanden. Auf den Kurven dieser Komplexe findet man im sichtbaren Gebiet eine Bande, bzw. eine Inflexion mit großer Intensität (3/6 und 4/8). Im Gebiet der Bande der Cu(II)-Komplexe sind die Cu(I)-Komplexe durchläßig (Tabelle II).

Wird eine planar-tetragonale Anordnung in Betracht gezogen, so kann man mit einer Bindung $4s4p^24d$ rechnen. Die erscheinenden Banden bzw. Inflexionen sind mit Elektronenübersprungsprozessen erklärbar, bei welchen Prozessen das Zentralion bzw. die entsprechenden Donoratome der Liganden als Donor bzw. Akzeptor wirken.

$$Cu^+ \cdot X + h\nu \rightarrow Cu^{++} \cdot X^-$$

Diese Anregungsvorgänge spielen in den Spektren der Komplexe von Metallionen mit niederen Oxydationsstufen eine große Rolle [34]. Durch die Wechselwirkung zwischen dem Zentralion und den gebundenen Liganden wird die Elektronenübersprungsenergie erniedrigt; somit werden die Elektronenübersprungsbanden *d* in einem langwelligeren Spektralgebiet liegen, wie bei den nicht gebundenen Liganden die Banden *e* und *f* [35]. In den Spektren der Komplexe von Metallionen mit aufgefüllter äußerer Elektronenschale erscheinen nur die charakteristischen Banden der gebundenen Liganden [1, 2].

C) Die Untersuchung der Spektren von isoelektronischen Metallkomplexen scheint sehr interessant zu sein. Die Fe(II)-, Co(III)-, Rh(III)- und Ir(III)-Ionen besitzen eine Elektronenanordnung d^6. Wie Verfasser früher bemerkt hat, treten im Spektrum von Fe(II)-(Dip)-Komplexe (5/12) zwei Banden mit großer Intensität auf. Bei tris-Co(III)-(Dip) wird die langwelligere Bande der Co(III)-Ammin Komplexe frei, die kurzwelligere Bande erscheint aber nur als eine Inflexion, mit den Ligandbanden verschmelzend (5/9; Tabelle II). In der Kurve des Rh(III)-Komplexes kann man bei 530 und 490 mμ zwei zusammengeschmolzene Banden (5/10) finden, bei dem Ir(III)-Komplex dagegen erscheint im sichtbaren Gebiet keine Bande ([3]; 5/11).

Es kann festgestellt werden, daß man bei diesen Komplexen drei Typen zu unterscheiden hat: I.: Fe(III), II.: Co(III) und Rh(III) und III.: Ir(III). Im Falle I (5/12) können wir die zwei hohen Banden den zwischen dem Fe(II)-Ion und den Liganden ausgebildeten Donor—Akzeptor Wechselwirkungen zuordnen. Bei Co(III) [38] und auch bei den Rh(III)-Komplexen müssen wir mit einer Termüberschneidung rechnen. Auf Grund dieser Theorie sind die, in den Spektren der Co(III)-Komplexe erscheinenden Banden den folgenden Übergängen zuzuschreiben [35]:

$$A_{1g}(^1I) \rightarrow T_{1g}(^1I) \text{ und } A_{1g}(^1I) \rightarrow T_{2g}(^1I)$$

So kann man voraussetzen, daß bei dem Fe(II)-Komplex, wahrscheinlich aus sterischen Gründen, der Elektronenübersprung möglich ist, ferner daß bei den Co(III)- und Rh(III)-Komplexen die anomale Termaufspaltung und der Diamagnetismus durch eine Termüberschneidung verursacht werden, weiterhin daß beim Ir(III)-Komplex eine kovalente Bindung d^2sp^3 stattfindet und eine Termüberschneidung unwahrscheinlich ist.

D) Die Ni(II)-, Co(I)- und Rh(I)-Ionen besitzen eine Elektronenanordnung d^8. In den Spektren des paramagnetischen tris-Ni(II)-(Dip)- und des diamagnetischen bis-Ni(II)-(Phen)-Komplexes (6/13 und 6/14) treten gleicherweise zwei ausgeprägte Banden und eine Inflexion auf. Die Kurven der Co(I)- und Rh(I)-Komplexe enthalten drei, bzw. zwei Banden mit großer Intensität (6/15 und 6/16; Tabelle II).

Die Struktur der Kurven der tris-Ni(II)-(Dip) (6/13) und $Ni(H_2O)_6^{2+}$ Komplexe ist gleich. Den erscheinenden zwei Banden bzw. der Inflexion kann man die folgenden Übergänge zuordnen [35, 39].

$$^3A_{2g}(^3F) \rightarrow {}^3T_{2g}(^3F)$$
$$^3T_{1g}(^3F,\ ^3P)$$
$$^3T_{1g}(^3P,\ ^3F)$$

Wegen des Diamagnetismus des bis-Ni(II)-(Phen)-Komplexes wäre die Anordnung der Verbindung planar-tetragonal, mit einer kovalenten Bindung dsp^2. Auf Grund der Struktur der Extinktionskurven ist es aber möglich, daß der Diamagnetismus der Verbindung nicht durch eine kovalente Bindung dsp^2, sondern durch die Termüberschneidung verursacht wird [35]; d. h. ein Unterterm des Terms ^1G durchschneidet den am tiefsten liegenden Unterterm des Grundterms ^3F. Da die Struktur der Kurven des para- und des diamagnetischen Komplexes ähnlich ist, soll man keine neueren Übergänge in Betracht ziehen, und es ist wahrscheinlich, daß in der Lösung die Termüberschneidung aufhören und ein paramagnetischer Komplex $[Ni(II)\text{-}(Phen)_2L_2]$ vorhanden sein wird.

Wie aus Abbildung 6 ersichtlich ist, erscheinen in den Spektren von Co(I)- und Rh(I)-Komplexen (6/15 und 6/16) drei, bzw. zwei Banden (Tabelle

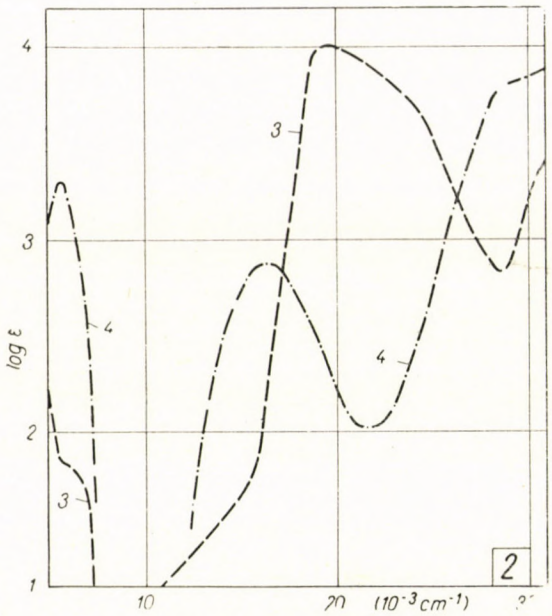


Abb. 2. Kurve 3: $[Fe(Phen)_3]^{2+}$; Kurve 4: $[Fe(Phen)_3]^{3+}$

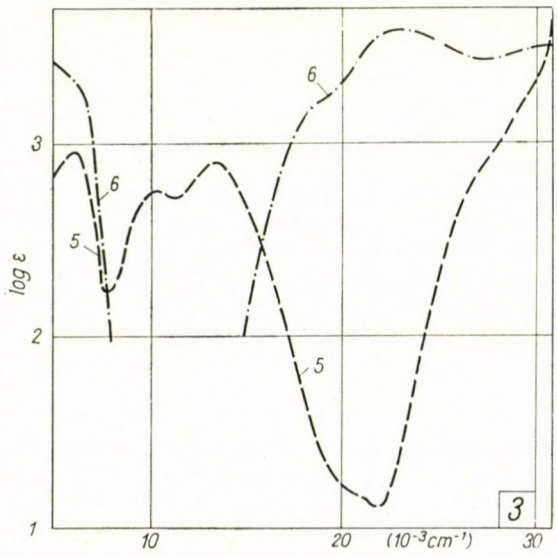


Abb. 3. Kurve 5: $[Cu(Dip)_3]^{2+}$; Kurve 6: $[Cu(Dip)_2]^{+}$

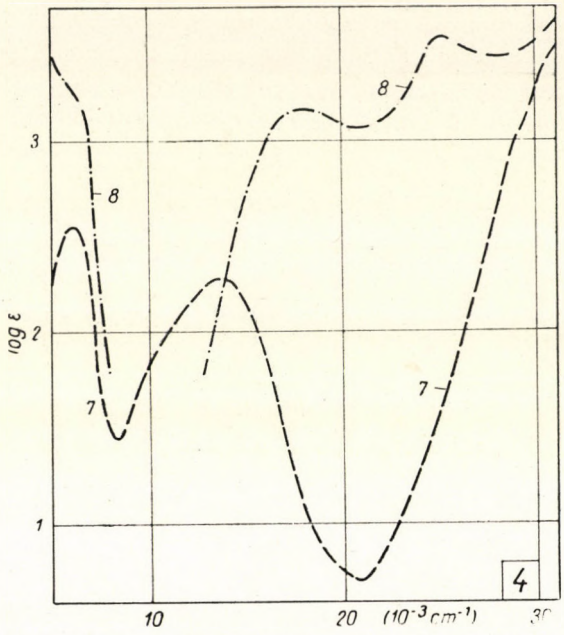


Abb. 4. Kurve 7: $[Cu(Phen)_2]^{2+}$; Kurve 8: $[Cu(Phen)_2]^{+}$

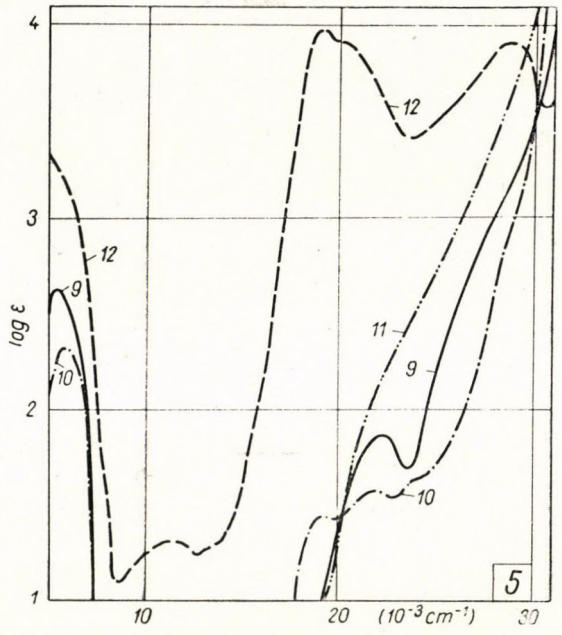


Abb. 5. Kurve 9: $[Co(Dip)_3]^{3+}$; Kurve 10: $[Rh(Dip)_3]^{3+}$; Kurve 11: $[Ir(Dip)_3]^{3+}$; Kurve 12: $[Fe(Dip)_3]^{2+}$

II). Die mittlere Bande des tris-Co(I)-Komplexes fanden WAIND und MARTIN [40] bei 640 mμ. Auffällig ist die außerordentlich große Höhe der Banden, man kann keine ähnliche Erscheinung in diesem Spektralgebiet bei Chelatkomplexen von Metallionen mit normalen Oxydationsstufen finden. Zieht man die

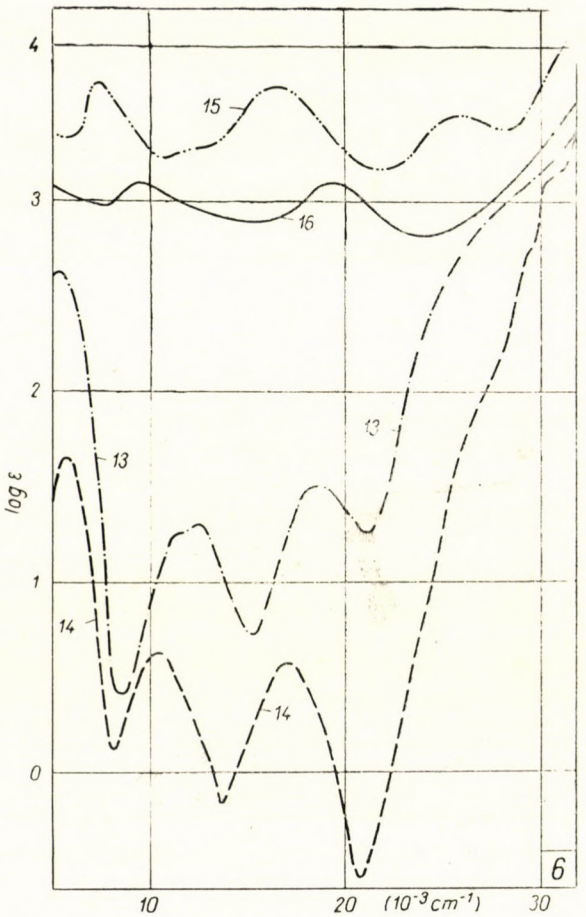


Abb. 6. Kurve 13: $[Ni(Dip)_3]^{2+}$; Kurve 14: $[Ni(Phen)_2]^{2+}$; Kurve 15: $[Co(Dip)_2]^{+}$; Kurve 16: $[Rh(Dip)_2]^{+}$

große Intensität der Banden und die außerordentlich große Oxydabilität der Zentralionen in Betracht, so können, auch in Ermangelung exakter kvantenmechanischer Rechnungen, diese Banden den Elektronenübersprungsprozessen zugeordnet werden.

Auf Grund der Untersuchungen der Spektren von Ni(II)-, Co(I)- und Rh(I)-Komplexen läßt sich feststellen, daß trotz der ähnlichen Struktur der

Kurven von einem identischen oder ähnlichen Ursprung der Banden nicht die Rede sein kann. Auf Grund mancher solcher Beispiele kann man keine bestimmte Feststellung machen, weitere Untersuchungen sind im Gange.

3. Arbeitsweise

Die Fe(II)-, Ni(II)-, Co(III)- und Cu(II)-Komplexe haben wir im Sinne unserer, in früheren Arbeiten angegebenen Literatur [1, 2], den Rh(III)-Komplex nach MARTIN und WAIND [3] hergestellt. Die Fe(III)-Komplexe wurden durch das Lösen der Fe(II)-Komplexe konz. NHO_3 oxydiert. Die Co(I)- und Rh(I)-Komplexe wurden durch Reduzierung der betreffenden tris-Me(III)-Komplexe mit Na-Borohydrid in N_2-Atmosphäre hergestellt. Zur Reduzierung der Cu(II)-Komplexe habe ich Hydrazin-HCl benützt.

Die Absorptionsspektren wurden mit einem Beckman DU Spektrophotometer bei Zimmertemperatur mit Küvetten von 10, 1,0, 0,1 und 0,01 cm Länge ausgemessen. Als Vergleichsmittel dienten die entsprechenden Lösungsmittel, im Falle von Fe(III)-Komplexen konz. HNO_3.

Herrn Professor Dr. Á. KISS dankt Verfasser für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden die Absorptionsspektren der α,α'-Dipyridyl- und o-Phenantrolin-Komplexe der Metallionen Fe(II), Fe(III), Co(I), Co(III), Rh(I), Rh(III), Ci(I), Cu(II) und Ir(III) ausgemessen und der Lichtabsorptionsmechanismus erklärt. Die Extinktionskurven der Komplexe von isoelektronischen Metallionen wurden mit einer Elektronenanordnung d^6 und d^8 verglichen.

LITERATUR

1. CSÁSZÁR, J., HORVÁTH, E.: Acta Chim. Hung. (im Druck).
2. CSÁSZÁR, J., HORVÁTH, E., LEHOTAI, L.: Acta Phys. Chem. Szeged, **2,** 49 (1956).
3. MARTIN, B., WAIND, G. M.: J. Chem. Soc. **1958,** 4284.
4. BURSTALL, F. M.: J. Chem. Soc. **1938,** 172.
5. CAMBI, L., CAGNESSO, L.: Gazz. chim. ital., **63,** 767 (1933).
6. BURSTALL, F. H., HYHOLM, R. S.: J. Chem. Soc. **1952,** 3570.
7. BECCARI, E.: Bull. Soc. Ital., Biol. Ser. **16,** 214 (1941).
8. SIMON, MORGENSTERN und ALBRECHT: Z. anorg. allg. Chem. **230,** 225 (1937).
9. COULSON, C. A.: Annual Reviews of Phys. Chem., 1 (1951).
10. MARTELL, A. E., CALVIN, M.: Chemister of the Metal Chelate Compounds (Prentice-Hall, Inc., New York) 1952.
11. HARRIS, C. M., LOCKYER, T. N.: Chem. and Ind. **1958,** 1231.
12. KRUMHOLZ, P.: J. A. Chem. Soc., **75,** 2163 (1953).
13. SONE, K., KISHITA, M., KATO, M.: Naturwiss. **42,** 104 (1956).
14. CALVIN, M., WILSON, K. W.: J. Am. Chem. Soc. **67,** 2003 (1945).
15. ORGEL, L. E., SUTTON, L. E.: Symposium on Coord. Chem., (Copenhagen) 1953.
16. SMITH, G. F.: Anal. Chem. **26,** 1534 (1954).
17. NYHOLM, R. S., SHORT, L. N.: J. Chem. Soc., 2670 (1953).
18. BUSCH, D. H., BAILAR, J. C. Jr.: J. Am. Chem. Soc. **78,** 1137 (1956).
19. HERZOG, S.: Z. anorg. allg. Chem. **294,** 115 (1958).
20. WERNER, A.: Ber. **45,** 433 (1912).
21. DWYER F. P., GYARFAS, E. C.: J. Proc. Roy. Soc. N. S. W. **83,** 170 (1949); **85,** 135 (1951); J. Am. Chem. Soc. **74,** 4699 (1952).
22. MORGAN, G. T., BURSTALL, F. M.: J. Chem. Soc. **1931,** 2213.
23. SCHWITZER, G. K., LEE, J. M.: J. Phys. Chem. **56,** 195 (1952).
24. BRENDT, W. W., DWYER, F. P. GYARFAS, E. C.: Chem. Rev. **54,** 959 (1954).
25. BUSCH, D. H.: J. Chem. Educ. **33,** 376 (1956).
26. BUSCH, D. H.: J. Chem. Educ. **33,** 498 (1956).

27. RUBEN, S., KAMEN, M. D., ALLEN, M. B., NAHINSKY, P.: J. Am. Chem. Soc. **64,** 2297 (1942).
28. BAXENDALE, J. H., BRIDGE, N. K.: J. Phys. Chem. **59,** 783 (1955).
29. BLAU, F.: Monatsh. **19,** 647 (1898).
30. TANABE, Y., SUGANO, S.: J. Phys. Soc. Japan **9,** 753, 766 (1954); **11,** 864 (1956).
31. JÖRGENSEN, C. K.: Acta Chem. Scand. **9,** 1362 (1955).
32. HOSTE, J.: Anal. Chim. Acta **4,** 23 (1950).
33. PFLAUM R. T., BRANDT, W. W.: J. Am. Chem. Soc. **77,** 2019 (1955).
34. JÖRGENSEN, C. K.: Acta Chem. Scand. **11,** 166 (1957).
35. KISS, Á.: Acta Chim. Hung. **14,** 141, 225 (1958).
36. BURSTALL, F. M., NYHOLM, R. S.: J. Chem. Soc. **1952,** 3570.
37. BERKMANN, ZOCHER: Z. physik. Chem. **124,** 318 (1926).
38. ORGEL, L. E.: J. Chem. Phys. **23,** 1004 (1955).
39. FURLANI, C.: Z. physik. Chem. N. F. **10,** 291 (1957).
40. WAIND, G. M., MARTIN, B.: Internat. Conf. on Co-ordination Chemistry (Roma) 1957.

ABSORPTION SPECTRA OF SOME METAL COMPLEXES OF α,α'-DIPYRIDYL AND O-PHENATHROLINE

J. CSÁSZÁR

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

Received November 21, 1959

Summary

The absorption spectra of the α,α'-dipyridyl and o-phenanthroline complexes of metal ions Fe(II), Fe(III), Co(I), Co(III), Rh(I), Rh(III), Cu(I), Cu(II) and Ir(III) were established by the author. An interpretation of the mechanism of light absorption is presented. The extinction curves of the complexes of isoelectronic metal ions are compared with the electron arrangements d^6 and d^8.

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ α, α'-ДИПИРИДИЛА И О-ФЕНАНТРОЛИНА

Й. ЧАСАР

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

Поступило 21 ноября 1959 г.

Резюме

Автор определил спектры поглощения комплексных соединений ионов металлов (Fe(II), Fe(III), Co(I), Co(III), Rh(I), Rh(III), Cu(I), Cu(II) и Ir(III) с α, α'-дипиридилом и о-фенантроилом и объясняет механизм светопоглощения. Экстинкционные кривые комплексных соединений изоэлектронных ионов металлов сопоставляет с распределение электронов d^6 и d^8.

József CSÁSZÁR; Szeged, Rerrich Béla tér

BEITRÄGE ZUR ANALYTIK DER 1,2-GLYKOLE UND POLYOXYVERBINDUNGEN, V.*

BESTIMMUNG VON GLYCERINALDEHYD ÜBER DEN BEI DER OXYDATION MIT PERJODAT GEBILDETEN FORMALDEHYD

L. MAROS, Frau I. MOLNÁR-PERL und E. SCHULEK

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

Eingegangen am 1. Dezember 1959

Zur Bestimmung des Glycerinaldehyds eignet sich aus der Reihe der geläufigeren Aldehydbestimmungen sowohl das mit Hydroxylammoniumchlorid arbeitende Verfahren [1] als auch die gravimetrische Methode mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin [2].

Es wurde nun versucht, ein Verfahren zur direkten Bestimmung dieser Verbindung mit Hilfe der jodometrischen Bisulfit-Methode auszuarbeiten. Die Methode beruht auf dem Prinzip, den Aldehyd mit Bisulfit zu Aldehydbisulfit umzusetzen, worauf nach Oxydation des Bisulfitüberschusses mit Jodlösung das Aldehydbisulfit mit Hilfe eines geeigneten Verfahrens zersetzt und das freiwerdende Sulfit mit Jodlösung titriert wird. Nach der von CLAUSEN [3] und TOMODA [4] zur Bestimmung des Acetaldehyds vorgeschlagenen Methode wird die das Aldehydbisulfit enthaltende Lösung mit Natriumbikarbonat schwach alkalisch gemacht (pH = 8) und das abgespaltene Sulfit mit Jodlösung direkt titriert. Nach der in unseren früheren Mitteilungen [5, 6] beschriebenen Methode läßt man auf das Aldehydbisulfit in alkalischer Lösung Kaliumcyanid einwirken und titriert das gebildete Sulfit nach Ansäuern unter Pentan als Sperrflüssigkeit direkt mit Jodlösung.

Die durch uns ausgearbeitete Methode eignet sich außer zur Bestimmung des Acetaldehyds auch zur Bestimmung des Formaldehyds und Glyoxals. Die erwähnte Clausen—Tomodasche Methode ist nach den Ergebnissen unserer Untersuchungen zur Bestimmung des Formaldehyds ungeeignet.

Bereits im Laufe unserer orientierenden Untersuchungen konnte festgestellt werden, daß der Glycerinaldehyd mit Bisulfit eine genügend stabile Additionsverbindung bildet und so mit der jodometrischen Bisulfit-Methode bestimmt werden kann. Die durch uns vorgeschlagene Spaltung mit Cyanid kann in diesem Falle jedoch nicht mit befriedigenden Ergebnissen angewandt werden. Die mit der Clausen—Tomodaschen Methode erhaltenen Ergebnisse liegen um 1—2% höher. Wir konnten ein gleiches Ergebnis mit dem Cyanidabbau nur erreichen, wenn die titrierte Lösung vor Beendigung der Titration wieder alkalisch gemacht und dann angesäuert wurde.

* IV. Mitteilung: Acta Chim. Hung. **22**. 359 (1960).

Zur Messung des Glycerinaldehyds erwies sich auch jenes Prinzip als geeignet, das wir zur Bestimmung der α-Glykole und Polyoxyverbindungen ausgearbeitet hatten [7, 8, 9, 10]. Glycerinaldehyd reagiert mit Perjodat nach folgender Gleichung.

$$CH_2OH—CHOH—CHO + 2\,JO_4^- = CH_2O + 2\,HCOOH + 2\,JO_3^- \qquad (1)$$

Im Laufe dieser Reaktion entsteht 1 Mol Formaldehyd, der mit Hilfe der Bisulfit-Cyanid Methode mit großer Genauigkeit gemessen werden kann.

Die Untersuchungen der uns zur Verfügung stehenden Glycerinaldehydproben führten wir mit zwei Methoden durch. Dabei stellten wir fest, daß sich bei der direkten Bestimmung des Aldehyds bei zwei Proben um 2—2,5%, bei einer Probe jedoch nur um 0,5% niedrigere Werte ergaben, als mit jener Methode, bei welcher der im Laufe der Oxydation mit Perjodat gebildete Formaldehyd gemessen wird.

Die Differenz zwischen den beiden Methoden kann unserer Meinung nach damit erklärt werden, daß beim Glycerinaldehyd zum Teil intermolekulare Acetalbindungen zustande kommen. Die Spaltung der Acetalbindung mit Bisulfit ist keine vollständige, die mit der direkten Methode erhaltenen Ergebnisse liegen so je nach der Menge des gebildeten Acetals niedriger.

Unsere Untersuchungen zeigten auch, daß die Reaktion zwischen Glycerinaldehyd und Bisulfit nur nach längerer Zeit vollständig ist (beim Formaldehyd und Acetaldehyd genügen 10—20 Minuten, beim Glycerinaldehyd muß 60 Minuten gewartet werden). Hierfür spricht auch jene Tatsache, daß sich die gemessene Menge des Aldehyds bei der Untersuchung der Oxydation des Glycerinaldehyds mit Perjodat in der Zeit einer Maximumkurve entsprechend ändert und einen konstanten Wert nur nach 40—60 Minuten dauernder Oxydation in schwefelsaurer Lösung erreicht (siehe Tabelle I).

Tabelle I

Dauer der Oxydation in Minuten	Gemessener Aldehyd in Mol/Mol Glycerinaldehyd
0	0,953
10	1,039
20	1,000
45	0,974
60	0,974
120	0,973

Die weiter unten angegebenen Methoden wurden so beschrieben, wie sie im Laufe unserer Untersuchungen die besten Ergebnisse lieferten. Bei der Beurteilung der Qualität des Glycerinaldehyds müssen unserer Ansicht nach

die Ergebnisse beider Verfahren berücksichtigt werden, während sich bei der Gehaltsbestimmung die verläßlichsten Werte mit der Messung nach Oxydation mit Perjodat erhalten lassen.

Beschreibung der Verfahren

I. Direkte Bestimmung des Glycerinaldehyds nach dem jodometrischen Bisulfit-Verfahren.

Reagenzien:

0,1n Jodlösung
5%ige Jodlösung
1,5 molare Natriumsulfitlösung
20%ige Phosphorsäure
0,2%ige alkoholische Methylrotlösung
1%ige mit 0,1% Salycilsäure abgebaute und konservierte Kartoffelstärkelösung
Natriumhydrogenkarbonat (kristallinisch)
Pentan

0,4—0,5 g analytisch genau eingewogener Glycerinaldehyd werden in einem Meßkolben mit destilliertem Wasser auf 100 ml verdünnt. 10,00 ml dieser Lösung werden in einen 100 ml-Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Glasstopfen pipettiert, mit 1 ml Natriumsulfit versetzt, in Gegenwart von 1 Tropfen Methylrot mit Phosphorsäure neutralisiert und mit weiteren 0,5 ml Phosphorsäure angesäuert. Das Volumen der Lösung wird mit destilliertem Wasser auf etwa 40 ml ergänzt und mit 5 ml Pentan überschichtet. Nach 1 Stunde wird der Sulfitüberschuß durch fast bis zum Endpunkt geführter Titration (aus einer eingeteilten 10 ml-Pipette oder Bürette) mit 5%iger Jodlösung in Gegenwart von 10 Tropfen Stärkelösung größtenteils oxydiert und die Lösung sodann energisch durchgeschüttelt. Man titriert das Reaktionsgemisch nun aus einer Bürette mit 0,1n Jodlösung bis zur beginnenden Blaufärbung. Beim Durchschütteln soll der Stopfen des Kolbens mehrmals gelockert werden, um auch das am Schliff haftende Sulfit zu oxydieren.

In die Lösung wird nun 1 g Natrium hydrogencarbonat eingetragen und sodann mit 0,1n Jodlösung bis zur beginnenden Blaufärbung titriert.

1 ml 0,1n Jodlösung entspricht 4,504 mg Glycerinaldehyd.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle II zusammengefaßt.

II. Bestimmung des Glycerinaldehyds über den im Laufe der Oxydation mit Perjodat gebildeten Formaldehyd.

Reagenzien: außer den unter Punkt I erwähnten werden noch benötigt:

0,3 molare Perjodsäurelösung (45 g $Na_3H_2JO_6$ in 500 ml 3%iger Schwefelsäure)
10%ige Essigsäure
20%ige Natriumhydroxidlösung
20%ige Schwefelsäure
Kaliumcyanid (kristallinisch)

Tabelle II

Direkte Bestimmung des Glycerinaldehyds nach der jodometrischen Bisulfitmethode

Einwage Glycerinaldehyd* g/100 ml	Zur Bestimmung eingemessene Lösungsmenge ml	Verbrauchte 0,1n J_2-Lösung ml		Gefunden Glycerinaldehyd	
		einzeln	Durchschnitt	mg	%
0,4694	10,06	9,99 9,99	9,99	45,00	95,3
	5,04	4,98 4,99	4,99	22,47	94,9
	2,01	1,99 2,00	1,99	8,96	95,0

* Handelsware mit einem angeblichen Aldehydgehalt von 97,5%

10,00 ml der zur oben beschriebenen Bestimmung vorbereiteten Lösung werden in einen 100 ml-Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Glasstopfen pipettiert und mit 5 ml Perjodsäurelösung versetzt. Nach 1 Stunde läßt man aus einer eingeteilten 10 ml-Pipette Natriumsulfit zutropfen, bis die Farbe des sich anfangs ausscheidenden Jods verschwindet und versetzt dann die Lösung mit weiteren 0,5 ml Natriumsulfit. Es wird nun in Gegenwart von Methylrot neutralisiert, mit 1 ml Essigsäure angesäuert und die erwärmte Lösung abgekühlt. Der Kolben wird verschlossen, sein Inhalt mehrmals durchgeschüttelt und schließlich mit 5 ml Pentan überschichtet. Nach 30 Minuten trägt man 10 Tropfen Stärkelösung ein und oxydiert den Sulfitüberschuß nach der bereits beschriebenen Methode.

Das Reaktionsgemisch wird hierauf mit 3 ml Natriumhydroxidlösung versetzt, dann 0,2—0,3 g Kaliumcyanid in der Flüssigkeit gelöst und diese hierauf unter Wahrung der zusammenhängenden Pentanschicht vorsichtig vermischt. Nach einer kurzen Wartezeit (2—3 Minuten) wird aus einer eingeteilten Pipette mit Salzsäure neutralisiert, mit 1 ml Salzsäure angesäuert und schließlich unter vorsichtigem Umschwänken mit 0,1n Jodlösung bis zur beginnenden Blaufärbung titriert.

1 ml 0,1n Jodlösung entspricht 4,504 g Glycerinaldehyd.

Die Ergebnisse dieser Bestimmungen sind in Tabelle III gezeigt.

Tabelle III

Bestimmung des Glycerinaldehyds über dem bei Oxydation mit Perjodat gebildeten Formaldehyd

Einwage Glycerinaldehyd* g/100 ml	Zur Bestimmung eingemessene Lösungsmenge ml	Verbrauchte 0,1n J_2-Lösung, ml		Gefunden Glycerinaldehyd	
		einzeln	Durchschnitt	mg	%
0,4694	10,06	10,20 10,21 10,21	10,21	45,99	97,4
	5,04	5,11 5,12 5,11	3,11	23,01	97,3
	2,01	2,05 2,04 2,05	2,05	9,23	97,8

* Handelsware mit einem angeblichen A ehyd von 97,5%

ZUSAMMENFASSUNG

Verfasser entwickelten ein neues Verfahren zur Bestimmung des Glycerinaldehyds. Der Glycerinaldehyd wird mit Perjodsäure oxydiert und der dabei gebildete Formaldehyd nach der durch Verfasser ausgearbeiteten und bereits früher beschriebenen jodometrischen »Bisulfit-cyanid« Methode direkt bestimmt. Mit der jodometrischen Bisulfitmethode wurde die Bestimmung des Glycerinaldehyds auch direkt durchgeführt.

Die Fehlergrenze der Methode beträgt $\pm 0{,}5\%$.

LITERATUR

1. B. M. Smith, J. Mitchell: Anal. Chem. **22,** 750 (1950).
2. H. Collatz, J. S. Neuberg: Biochem. Z. **255,** 27 (1932).
3. S. W. Clausen: J. Biol. Chem. **52,** 263 (1922).
4. Y. Tomoda: J. Soc. Chem. Ind. Japan **30,** 747 (1927).
5. E. Schulek, L. Maros: Acta Chim. Hung. **17,** 369 (1958).
6. E. Schulek, L. Maros: Acta Chim. Hung. **19,** 473 (1959).
7. L. Maros, E. Schulek: Acta Chim. Hung. **20,** 359 (1959).
8. E. Schulek, L. Maros: Acta Chim. Hung. **20,** 443 (1959).
9. L. Maros, E. Schulek: Acta Chim. Hung. **21,** 91 (1959).
10. L. Maros, E. Schulek: Acta Chim. Hung. **22,** 63 (1960).

CONTRIBUTIONS TO THE ANALYSIS OF 1,2-GLYCOLS AND POLYOXY COMPOUNDS, V.

Determination of glyceryl aldehyde through the formaldehyde formed during oxidation by periodate

L. MAROS, I. MOLNÁR-PERL and E. SCHULEK

(Institute of 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 glyceryl aldehyde. By this method, glyceryl aldehyde is oxidized by periodic acid and the formed formaldehyde is directly determined by the »bisulphite-cyanide« method developed earlier by the authors. The determination of glyceryl aldehyde was similarly carried out directly with the use of the iodometric bisulphite method.

The error of the results obtained by this method ranges $\pm 0{,}5\%$.

ДАННЫЕ К АНАЛИТИКЕ 1,2-ГЛИКОЛЕЙ И ПОЛИОКСИ-СОЕДИНЕНИЙ, V.

Определение глицеринового альдегида посредством формальдегида, образующегося в процессе периодатного окисления

Л. МАРОШ, И. МОЛЬНАР-ПЕРЛ и Э. ШУЛЕК

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

Поступило 1. декабря 1959 г.

Резюме

Авторы разработали новый метод для определения глицеринового альдегида. Глицериновый альдегид окисляют периодной кислотой, а образующийся формальдегид определяют непосредственно при помощи разработанного ими ранее «бисульфит-цианидного метода». Определение глицеринового альдегида провели непосредственно также и при помощи иодометрического бисульфитного метода.

Ошибка результатов, полученных данным методом, равна $\pm 0{,}5\%$.

Dr. László Maros
Frau I. Molnár-Perl
Prof. Dr. Elemér Schulek

Budapest VIII. Múzeum körút 4/b

ÜBER DAS VERHALTEN VON α-OXY-, α-HALOGEN-TETRAHYDROPYRAN- UND -TETRAHYDROFURAN-VERBINDUNGEN GEGEN ANILIN UND ARYLHYDRAZINE

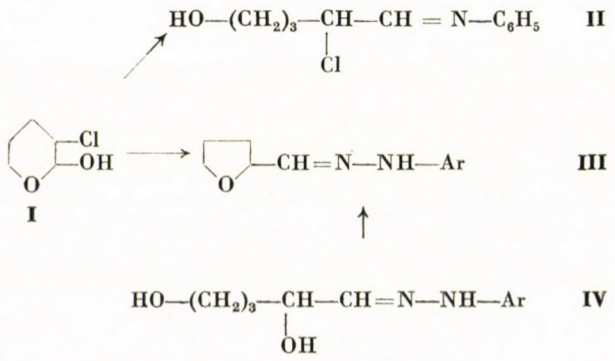
Á. GERECS und L. SOMOGYI

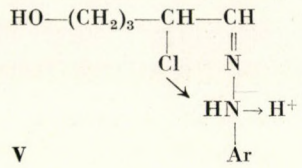
(Institut für Chemische Technologie, L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 10. Dezember 1959

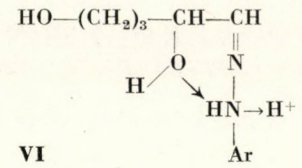
In einer unserer früheren Mitteilungen [1] haben wir die Reaktion von 2-Oxy-3-chlor-tetrahydropyran (**I**) mit Anilin bzw. Arylhydrazinen beschrieben und gezeigt, daß sich mit Anilin ein α-Chloranil (**II**), während mit Arylhydrazinen unter Abspaltung von Chlorwasserstoff das entsprechende Hydrazon des Tetrahydrofurfurols (**III**) bildet. Wir konnten auch das 2,5-Dioxy-valeraldehyd-p-nitro-phenylhydrazon (**IV**) unter Einwirkung von Salzsäure mit guter Ausbeute in **III** umwandeln. Für die erste Stufe der Bildung des Tetrahydrofuranringes haben wir angenommen, daß sich die intermediären Stoßkomplexe **V** und **VI** bilden, aus welchen — in der zweiten Stufe der Umwandlung — Proton und Salzsäure bzw. Wasser abspalten wird.

Dieser geschilderte Befund gab uns Anlaß, die von PAUL [2] berichtete Reaktion des 2,3-Dichlor-tetrahydropyrans (**VII**) mit Hydroxylamin zu untersuchen. Es wurde von PAUL kurz beschrieben, daß sich aus **VII** nach einer alkalischen Hydrolyse und nachträglichen Reaktion mit Hydroxylamin eine für Tetrahydrofurfurol-oxim gehaltene Substanz bildete. PAUL gab für die Umwandlung die Reaktionsfolge **VII** → **I** → **VIII** → **IX** an, welche als richtiges Bild für den Ablauf der Reaktion nicht angenommen werden kann. Da Einzelheiten über die Umwandlung nicht beschrieben wurden, haben wir diesbezüglich die folgenden zwei Untersuchungen durchgeführt.



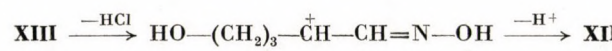


V

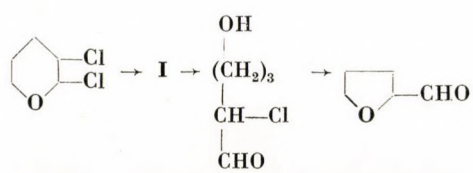


VI

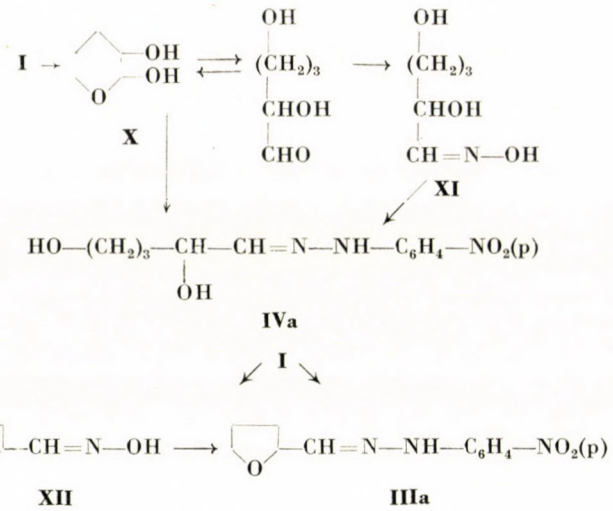
Zuerst wurde **I** mit wässeriger Natronlauge in das 2,3-Dioxytetrahydropyran (**X**) umgewandelt und dann letzteres mit Hydroxylaminacetat in Reaktion gebracht. Derart erhielten wir in unreinem Zustand das 2,5-Dioxyvaleraldehyd-oxim (**XI**), welches wir zwecks der Identifizierung bei Zimmertemperatur in das p-Nitro-phenylhydrazon (**IVa**) umwandelten. Als wir aber **I** unmittelbar der Einwirkung von Hydroxylaminacetat unterwarfen, wurde als Reaktionsprodukt das Tetrahydrofurfurol-oxim (**XII**) erhalten, welches wir außer der üblichen Analyse auch durch Überführung in das p-Nitro-phenylhydrazon (**IIIa**) identifizieren konnten. Die von PAUL dargestellte Substanz war also tatsächlich das Oxim **XII**. Da aber auch hier, wie mit Arylhydrazinen, sich das Chlor des C-2 Kohlenstoffatoms als Chlorwasserstoff abspaltet, haben wir für die erste Stufe auch dieser Umwandlung die Bildung eines Stoßkomplexes **XIII** angenommen, aus welchem die Bildung von Tetrahydrofurfurol-oxim (**XII**) folgenderweise dargestellt werden kann:



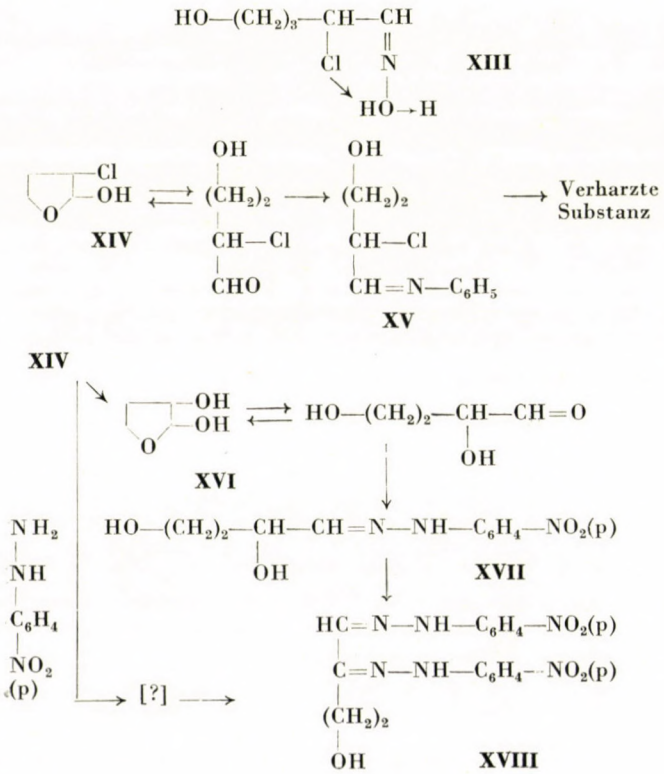
Im weiteren wurde von uns das Verhalten des 2-Oxy-3-chlor-tetrahydrofurans (**XIV**) gegen Anilin bzw. Arylhydrazine untersucht. Es zeigte sich, daß das Chlor, ebenso wie bei **I**, mit Anilin überhaupt nicht mobilisiert wurde. Hingegen entstand eine unbeständige Verbindung, deren Elementaranalyse der Bruttoformel von 2-Chlor-4-oxy-butyraldehydanil (**XV**) entsprach. Jedoch reagierte **XIV** mit p-Nitro-phenylhydrazin derart, daß 90,5% des Chlors von **XIV** im Reaktionsgemisch als Cl^- erschienen, wobei als Reaktionsprodukt ein Gemisch erhalten wurde, aus welchem nur 2,4-Dioxy-butyraldehyd-p-nitrophenylosazon (**XVIII**) in reinem Zustand isoliert werden konnte.



VII VIII IX

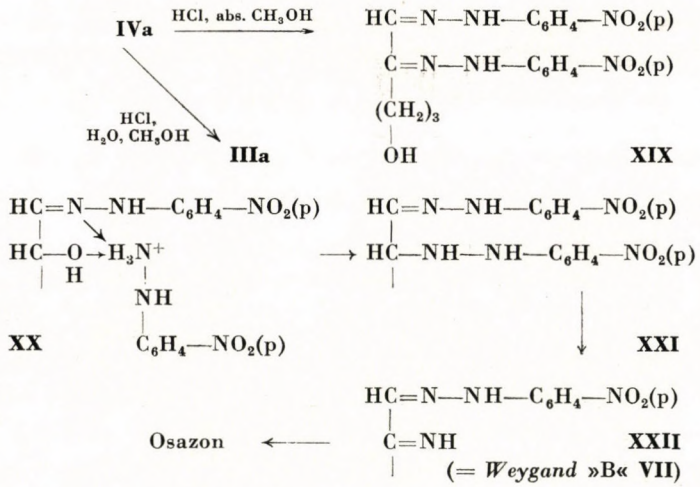


Wurde aber **XIV** zuerst einer alkalischen Hydrolyse und danach der Einwirkung von p-Nitro-phenylhydrazin unterworfen, so bildete sich das 2,4-Dioxy-butyraldehyd-p-nitro-phenylhydrazon (**XVII**), welches in dasselbe Osazon **XVIII** umgewandelt werden konnte.



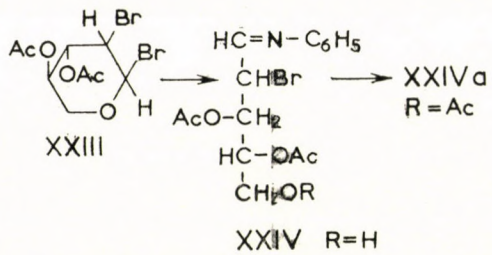
Was das Verhalten des Chlors von **XIV** bei den Reaktionen mit Anilin bzw. mit einem Arylhydrazin anbelangt, besteht also eine vollkommene Analogie mit dem Verhalten der Verbindung **I**. Jedoch konnten wir aus dem Reaktionsprodukt von **XIV** und p-Nitro-phenylhydrazin nicht die auf Grund der Analogie erwartete Oxacyklobutanverbindung isolieren, sondern nur das Osazon **XVIII**.

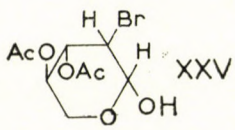
Diese Osazonbildung gab uns Anlaß, eine unserer früheren Beobachtungen bezüglich der Umwandlung **IVa** → **IIIa** näher zu untersuchen. Wir fanden, daß immer ein wenig 2,5-Dioxy-valeraldehyd-p-nitro-phenylosazon (**XIX**) entstand, wenn **IVa** mit wässeriger Salzsäure in das **IIIa** umgewandelt wurde. Während unserer jetzigen Untersuchungen wurde festgestellt, daß in einem aus Wasser, Methanol, Salzsäure und Pyridin bestehenden Medium ein mit Osazon nicht verunreinigtes **IIIa** in einer Ausbeute von 83,3%, dagegen in salzsäurehaltigem wasserfreiem Methanol das Osazon **XIX** mit einer Ausbeute von 89% (berechnet auf $^1/_3$ Mol aus 1 Mol Hydrazon) erhalten wurde.



Dieser Befund ist nur dann auffallend, wenn man nicht in Betracht zieht, daß ein gegen wässerige Salzsäure bei Zimmertemperatur beständiges Hydrazon mit einer methanolischen Salzsäure gespaltet werden kann. In dieser Weise hatten auch DEMNAECKER und MARTIN die Spaltung von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen einiger Ketosteroide durchgeführt [3] und auch durch uns wurde festgestellt, daß das Propionaldehyd-p-nitro-phenylhydrazon durch wasserfreie metanolische Salzsäure bei Zimmertemperatur in etwa 20 Stunden bis zu 34—40% gespaltet wurde, während sich dasselbe gegen verdünnte, wässerige Salzsäure bei Zimmertemperatur als beständig erwies. Dementsprechend wurde auch in unserem Fall in der wasserfreien, methanolischen Salzsäure p-Nitro-phenylhydrazin zur Osazonbildung freigesetzt, u. zw. in Form von p-

Nitro-phenylhydrazinum Kation. Wir nehmen an, daß dieses Kation mit dem unveränderten Hydrazon den Stoßkomplex **XX** bildet, woraus sich das Osazon über die Verbindungen **XXI** und **XXII** bildet. Das wäre also ein Weg zur Bildung von Osazon, welcher in der letzten Stufe mit Weygand's Reaktionsmechanismus »B« [4] identisch ist. Aus der Mitteilung von WEYGAND, SIMON und KLEBE kann festgestellt werden [5], daß der Reaktionsmechanismus »B« für Kohlenhydrate gültig ist, wobei aber angedeutet wurde, daß auch ein anderer, mit dem Mechanismus »A« nicht identischer Reaktionsmechanismus gleichzeitig eine Rolle haben muß. Auf Grund unserer Resultate halten wir es für möglich, daß auch die Osazonbildung von Kohlenhydraten mit der Bildung des Stoßkomplexes **XX** beginnen kann, obwohl wir unsere Versuche nur mit einer 3,4-Bisdesoxy-pentoseverbindung durchführten.





Zum Schluß haben wir das Verhalten von 2-Desoxy-2-brom-xylose-Derivaten unter Einwirkung von Anilin bzw. Arylhydrazinen untersucht. Es wurde von uns festgestellt, daß sich aus D-1,2-Bisdesoxy-1,2-dibrom-3,4-threo-diacetyl-pentopyranose (**XXIII**) mit Anilin eine bromhaltige Substanz bildete, deren Bruttoformel der Verbindung **XXIVa** entsprach. Folglich wurde nur das ionogene Brom durch Anilin mobilisiert. Dagegen wurde 82,7% des Broms von D-2-Desoxy-2-brom-3,4-threo-diacetyl-pentopyranose (**XXV**) mit p-Nitro-phenylhydrazin als Br^- abgespaltet, während bei der unter denselben Bedingungen durchgeführten Reaktion mit Anilin überhaupt kein Br^- im Reaktionsgemisch erschien. Was das Verhalten des Halogens am Kohlenstoffatom C-2 anbelangt, besteht also eine vollkommene Analogie mit den entsprechenden Tetrahydropyran- und Tetrahydrofuranverbindungen. Die Versuche werden fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche

2,5-Dioxy-valeraldoxim (XI)

6,83 g von 2-Oxy-3-chlortetrahydropyran (0,05 Mol **I**) wurden in 27,5 ml Wasser gelöst, die Lösung innerhalb 10 Minuten mit 27,5 ml 2N NaOH versetzt und 3 $^1/_2$ Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurden 20,4 g Natriumacetat (0,15 Mol) und nach Lösung des Letzteren 3,85 g Hydroxylaminchlorhydrat(0,055 Mol) zugefügt. Nach 44stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde die Lösung mit 5 g Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und mit 8 × 15 ml Äthylacetat ausgeschüttelt: Rückstand des letzteren 0,92 g dickes Öl *(A)*. Die wässerige Lösung wurde mit 10 g Kochsalz versetzt und mit Äthylacetat wie vorher ausgeschüttelt: Rückstand des letzteren 0,66 g dickes Öl *(B)*. Dann wurde die wässerige Lösung mit 20 × 10 ml n-Butanol ausgeschüttelt. Der Rückstand des letzteren (5,90 g) wurde mehrmals mit Äthylacetat verrührt und derart zwei weitere Fraktionen erhalten: Der lösliche Anteil 2,83 g *(C)*, der unlösliche Anteil 1,98 g *(D)*, beide bildeten ein dickflüssiges Öl. Ber. N ($C_5H_{11}O_2N$) 10,52%. Gef. N in den Fraktionen: *A* 6,28%; *B* 9,32%; *C* 9,55%; *D* 5,30%.

2,5-Dioxy-valeraldehyd-p-nitro-phenylhydrazon (IV)

0,146 g der Fraktion *B* und 0,136 g p-Nitro-phenylhydrazin wurden in 2 ml N Essigsäure 8 Stunden geschüttelt, der Niederschlag filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet: 0,189 g, Schmp. 113—116°. Aus 0,145 g der Fraktion *C* wurden 0,196 g (Schmp. 114—118°), aus 0,526 g der Fraktion *D* 0,360 g (Schmp. 110—116°) erhalten. Die drei Rohsubstanzen wurden aus 28 ml Dichloräthan umkristallisiert: 0,350 g **XII**. Schmp. 126—128°, mit authentischem Präparat ergab sich keine Schmp.-Depression.

Tetrahydrofurfuroloxim (XII)

6,843 g 2-Oxy-3-chlortetrahydropyran (0,05 Mol **I**) und 17,50 g Natriumacetat (0,129 Mol) wurden bei Zimmertemperatur in 30 ml Wasser gelöst, die Lösung mit 5,21 g Hydroxylaminchlorhydrat (0,075 Mol) versetzt und mit Wasser auf 50 ml Gesamtvolumen ergänzt. Nach 22stündigem Stehen bei Zimmertemperatur war das Chlor der Ausgangssubstanz quantitativ als Cl^- anwesend. Die Lösung wurde nun bei starker Kühlung bis pH 8 mit konz. Natronlauge versetzt und mit 5 × 50 ml Äther ausgeschüttelt, der ölige Rückstand des letzteren in Benzol gelöst und filtriert. Als öliger Rückstand wurden 5,20 g XII erhalten (90,5%).

Ber. N 12,17%; gef. 12,40%, 12,48%.
Ber. aktiver H 1/Mol; gef. 0,89, 1,02.

Tetrahydrofurfurol-p-nitro-phenylhydrazon (IIIa)

0,116 g **XII** (1,01 Mmol) und 0,159 g p-Nitro-phenylhydrazin (1,04 Mmol) wurden in 4,0 ml N Essigsäure 7 Stunden geschüttelt, der Niederschlag dann filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet: 0,217 g **IIIa** (91,5%). Schmp. 133—135°. Aus 2,2 ml 80%igem Methanol umkristallisiert 0,196 g (82,5%), Schmp. 145—146°, mit authentischem Präparat keine Schmp.-Depression.

Reaktion von 2-Oxy-3-chlor-tetrahydrofuran (XIV) mit Anilin

0,984 g von frisch destilliertem **XIV** (8 Mmol) wurden in 22 ml Wasser bei Zimmertemperatur gelöst und die Lösung mit einer aus 0,746 g Anilin (8 Mmol) 0,50 ml Essigsäure (8 Mmol) und 8 ml Wasser bereiteten Lösung versetzt, worauf eine ölige Substanz ausschied. Am nächsten Tag wurde das Gemisch mit Benzol ausgeschüttelt, die benzolische Lösung mit 1N Essigsäure, 0,5 N Natriumhydrogencarbonat und Wasser gewaschen. Als Rückstand wurden 0,902 g einer bräunlich gefärbten öligen Substanz erhalten, welche auf Grund der Elementaranalyse als 2-Chlor-4-oxy-butyraldehyd-anil (**XV**) betrachtet werden kann.

$C_{10}H_{12}ONCl$ (197, 671). Ber. N 7,09%, Cl 17,94%. Gef. N 6,62%, 6,71%; Cl 17,42%, 17,23%.

Beim Aufbewahren bei Zimmertemperatur verharzt die Substanz **XV** in einigen Tagen.

2,4-Dioxy-butyraldehyd-p-nitro-phenylhydrazon (XVII)

0,245 g (2 Mmol) frisch destilliertes 2-Oxy-3-chlor-tetrahydrofuran (**XIV**) wurden bei Zimmertemperatur in 5 ml Wasser gelöst, die Lösung mit 2,2 ml 1N Natronlauge versetzt, nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur mit Essigsäure neutralisiert, mit 0,308 g fein gepulvertem p-Nitro-phenylhydrazin (2 Mmol) versetzt und 6 Stunden geschüttelt. Am nächsten Tag wurde der Niederschlag filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet: 0,382 g Rohsubstanz, aus 15 ml Dichloräthan zweimal umkristallisiert 0,157 g **XVII**. Schmp. 127°.

$C_{10}H_{13}O_4N_3$ (239, 238). Ber. N 17,56%. Gef. N 17,38%. 17,56%.

2,4-Dioxy-butyraldehyd-p-nitrophenylosazon (XVIII) aus XVII

2,39 g XVII (0,01 Mol) und 3,06 g p-Nitro-phenylhydrazin (0,02 Mol) wurden in 24 ml methanolischer 1N Salzsäure bei Zimmertemperatur gelöst. Aus der Lösung schieden sich bei Zimmertemperatur während 4 Tagen 2 g Rohsubstanz aus, Schmp. 248—250° unter Zersetzung. Zwecks Reinigung wurden dann 0,1078 g Rohsubstanz mit 5 ml Tetrahydrofuran eine Stunde geschüttelt und die filtrierte Lösung eingetrocknet: Rückstand 0,0625 g **XVIII**. Schmp. 257—259° ohne Zersetzung, mit dem aus **XIV** dargestelltem Osazon keine Schmp.-Depression.

Reaktion von 2-Oxy-3-chlor-tetrahydrofuran (XIV) mit p-Nitro-phenylhydrazin

0,248 g frisch destilliertes **XIV** (2 Mmol) wurden bei Zimmertemperatur in 7 ml Wasser gelöst und die Lösung mit in 2 ml 1N Salzsäure gelöstem 0,306 g p-Nitro-phenylhydrazin (2 Mmol) versetzt. Sofort schied ein gelber Niederschlag aus. Am nächsten Tag wurde das Gemisch filtriert, die Substanz säurefrei gewaschen und im Exsiccator getrocknet: 0,353 g, Schmp. 100—180°. In den wäßrigen Mutterlaugen war 90,5% des Chlorgehaltes von **XIV** als Cl^- anwesend.

0,1944 g der Rohsubstanz wurden zwecks der Umkristallisierung in 0,3 ml warmem Pyridin gelöst und mit 10 ml warmem, 96%igem Äthanol versetzt: 0,0460 g 2,4-Dioxy-butyraldehyd-p-nitro-phenylosazon (**XVIII**), Schmp. 250–256°, nach zweiter Umkristallisierung Schmp. 257—259°, mit dem aus **XVII** dargestellten Osazon keine Schmp.-Depression.

$C_{16}H_{16}O_5N_6$ (372, 358). Ber. N 22,57 %. Gef. N 22,96%, 23,15%.

Tetrahydrofurfurol-p-nitro-phenylhydrazon (IIIa) aus IVa

Das Dioxyhydrazon **IVa** wurde in wässeriger oder in Methanol enthaltender wässeriger Salzsäure bei Zimmertemperatur geschüttelt. Bei den Versuchen 3 und 4 wurde auch Pyridin zugefügt. Das Reaktionsgemisch bleibt während der Umsetzung heterogen. Der Niederschlag wurde filtriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus einer etwa 10fachen Menge 80%igen Methanols umkristallisiert. Die Resultate sind in der Tabelle (S. 80) zusammengefaßt.

2,5-Dioxy-valeraldehyd-p-nitro-phenylosazon (XIX) aus VIa

1. 0,5070 g Dioxyhydrazon **VIa** (2 Mmol) wurden mit einer aus 3 ml Methanol und 2 ml methanolischer 1N Salzsäure bestehenden Lösung kurze Zeit geschüttelt, dann die Lösung bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Bald schieden dunkelrote, kleine nadelförmige Kristalle aus. Nach drei Tagen wurden 0,1950 g, nach weiteren zwei bzw. vier Tagen 0,0250 g bzw. 0,0092 g, insgesamt 0,2292 g Osazon **XIX** erhalten (89 %); berechnet ($^1/_3$ Mol aus 1 Mol Hydrazon) 0,2576 g, Zersetzungspunkt 250—255°. Die Rohsubstanzen wurden mit dem 25fachen Volumen an Methanol $^1/_2$ Stunde gekocht, sodann filtriert und getrocknet (0,2217 g aus 0,2182 g). Zersetzungspunkt 254—255°.

$C_{17}H_{18}O_5N_6$ (386, 384). Ber N 21,75%. Gef. N 21,10%, 21,20%.

2. 0,5063 g Dioxyhydrazon **VIa** (2 Mmol) und 0,6043 g p-Nitro-phenyl-hydrazin (4 Mmol) wurden in 5 ml methanolischer 1N Salzsäure bei Zimmertemperatur gelöst. Während 4 Tagen schieden 0,6135 g Osazon **XIX** aus (79%), Zersetzungspunkt 248—255°.

Dioxyhydrazon IVa, g	1. 0,2544	2. 0,2542	3. 0,2532	4. 0,2535
Das Medium:				
Wässerige Salzsäure	1 ml 1N	2,5 ml 1N	0,5 ml 2N	0,5 ml 2N
Methanol	1,5 ml	—	1,5 ml	1,5 ml
Wässeriges Pyridin	—	—	0,3 ml 2N	0,4 ml 2N
Wasser	—	—	0,2 ml	0,1 ml
Dauer der Reaktion, Std.*	60 (16)	60 (16)	24 (16)	24 (16)
Rohsubstanz, g	0,2202	0,2259	0,1959	0,1513
Schmp.	138—141°	135—138°	142—143°	125—134°
Ausbeute %	93	95,5	83,3	—
Umkrist. Substanz, g	0,1833	0,1781	—	—
Ausbeute %	77,5	75,5	—	—
Schmp.	143—145°	144—145°	—	—

*Die ersten Zahlen bedeuten die Gesamtdauer der Reaktion, die Zahlen in Klammern die Dauer des Schüttelns.

Die Rohsubstanzen der Versuche 1 und 2 enthalten kein **IVa,** sie bestehen aus dem Hydrazon **IIIa** (schwefelgelbe Prismen) und wenig dunkelrotem Osazon **XIX.** Die Rohsubstanz des Versuches 3 enthält weder **IVa,** noch **XIX,** während dieselbe des Versuches 4 ein Gemisch von **IIIa** und **IVa** bildet.

Reaktion von D-1,2-Bisdesoxy-1,2-dibrom-3,4-threo-diacetyl-pentopyranose (XXIII) mit Anilin

3,627 g **XXIII** (ionogenes Br 18,95%, Reinheit 85,36%, 8,60 Mmol) wurden in 5 ml abs. Benzol bei Zimmertemperatur gelöst und mit 1,604 g Anilin (17,23 Mmol) versetzt, wobei das Anilin mit 2 ml Benzol nachgespült wurde. Die Lösung wurde 7 Tage bei Zimmertemperatur im Dunklen stehen gelassen, während dessen sich ein Niederschlag absetzte. Dann wurde das Gemisch mit 20 ml Benzol verdünnt, mit 3 × 25 ml Wasser gewaschen und die getrocknete benzolische Lösung unter vermindertem Druck eingetrocknet: 3,982 g ölige Substanz, Br 24,56%. In den wässerigen Lösungen waren 75,0% des ionogenen Bromgehaltes von **XXIII** als Br^- anwesend. 3,862 g der Rohsubstanz wurden mit 16 ml abs. Pyridin und 20 ml Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur acetyliert und das Reaktionsgemisch über Nacht stehen gelassen. Nach Eindampfen unter vermindertem Druck und Vermischen mit Eiswasser wurde die ölige Substanz in Benzol gelöst und die Lösung neutral gewaschen. Als Rückstand wurden 3,164 g einer öligen Substanz erhalten, welche auf Grund der Elementaranalyse als D-2-Desoxy-2-brom-3,4,5-triacetyl-pentose-anil (**XXIVa**) betrachtet werden kann.

$C_{17}H_{20}O_6NBr$ (414, 274). Ber. N 3,38%, Br 19,29. Gef. N 3,31%, Br 19,06%.

Reaktion von D-2-Desoxy-2-brom-3,4-threo-diacetyl-pentopyranose (XXV) mit p-Nitrophenylhydrazin

0,513 g **XXV** (auf Grund des Bromgehaltes 1,676 Mmol) wurden bei 40° in 3 ml abs. Dioxan gelöst und mit einer aus 0,766 g p-Nitro-phenylhydrazin (5,0 Mmol) und 6 ml abs. Dioxan bereiteten Lösung versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 3½ Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann die kristalline Ausscheidung abgesaugt, mit wenig Dioxan und Benzol gewaschen, getrocknet (0,325 g) und auf Br^- untersucht: 11,95 ml 0,1N $AgNO_3$. Die Mutterlauge wurde mit 30 ml Benzol und 10 ml Äther verdünnt und mit Wasser ausgeschüttelt. Das Wasser wurde auf Br^- untersucht: 1,92 ml 0,1N $AgNO_3$. Nach der Reaktion war also insgesamt 82,7% des Bromgehaltes von **XXV** als Br^- im Reaktionsgemisch anwesend.

Ein Kontrollversuch wurde genau wie oben, nur statt mit p-Nitro-phenylhydrazin mit Anilin durchgeführt: Nach der Reaktion von 0,251 Mmol XXV mit 0,736 Mmol Anilin konnte überhaupt kein Br^- im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden.

Es sei für die Mikroanalysen H. MEDZIHRADSZKY und für die wertvolle technische Hilfe M. BUKOVECZ Dank ausgesprochen.

ZUSAMMENFASSUNG

Verfasser haben die Reaktion von 2-Oxy-3-chlor-tetrahydropyran (**I**) mit Hydroxylamin untersucht und halten denselben Mechanismus für die Bildung von Tetrahydrofurfuroloximals gültig, welchen sie für die Umsetzung von **I** mit Arylhydrazinen formuliert haben. Es wurden auch die Umsetzungen von 2-Oxy-3-chlor-tetrahydrofuran bzw. von 2-Desoxy--2-brompentopyranosederivaten mit Anilin bzw. mit p-Nitro-phenylhydrazin untersucht und eine Analogie mit dem Verhalten von **I** bezüglich der Abspaltbarkeit des C-2 ständigen Halogenatoms mit p-Nitro-phenylhydrazin festgestellt. Durch die Änderung der Reaktionsverhältnisse bei der Umsetzung von 2,5-Dioxy-valeraldehyd-p-nitro-phenylhydrazon in das Tetrahydrofurfurol-p-nitro-phenylhydrazon (**IIIa**) wurde erreicht, daß sich statt **IIIa** das 2,5-Dioxy-valeraldehyd-p-nitro-phenylosazon bildete. Zur Bildung des letzteren durch das Aryl-hydrazinium-Kation wurde ein Reaktionsmechanismus formuliert.

LITERATUR

1. GERECS, Á., EGYED, J.: Acta Chim. Hung. **19,** 195 (1959).
2. PAUL, R.: Compt. rend. **218,** 122 (1944).
3. DEMAECKER, I., MARTIN, R. H.: Nature **173,** 266 (1954).
4. WEYGAND, F.: Ber. **73,** 1284 (1940).
5. WEYGAND, F., SIMON, H., KLEBE, J. F.: Ber. **91,** 1567 (1958).

ON THE REACTION OF α-HYDROXY- AND α-HALOGEN-TETRAHYDROPYRANE AND -TETRAHYDROFURANE COMPOUNDS WITH ANILINE AND ARYL HYDRAZINES

Á. GERECS and L. SOMOGYI

(Institute of Chemical Technology, L. Eötvös University, Budapest)

Received December 10, 1959

Summary

The reaction of 2-hydroxy-3-chloro-tetrahydropyrane (**I**) with hydroxylamine was studied. In the opinion of the authors, the same mechanism is valid for the formation of tetrahydrofurfuraloxime which was previously suggested by them for the conversion of **I** with arylhydrazines. Also the conversions of the derivatives of 2-hydroxy-3-chloro-tetrahydrofurane and 2-deoxy-2-bromo-pentopyranose, respectively, with aniline and p-nitrophenylhydrazine, respectively, were examined. With respect to the cleavability of the C-2 positioned halogen atom with p-nitrophenyl-hydrazine, an analogy with the behaviour of **I** was proved. On altering the conditions of reaction on the conversion of 2,5-dihydroxy-valeraldehyde-p-nitrophenylhydrazone into tetrahydrofurfural-p-nitrophenylhydrazone (**IIIa**), it was found that 2,5-dihydroxy-valeraldehyde-p-nitro-phenylosazone formed in place of **IIIa.** A reaction mechanism is presented for the formation of this osazone through the arylhydrazinium cation.

ПОВЕДЕНИЕ α-ГИДРОКСИ- И α-ГАЛОИД-ТЕТРАГИДРОПИРАНОВЫХ И -ТЕТРАГИДРОФУРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ИХ РЕАКЦИИ С АНИЛИНОМ И АРИЛГИДРАЗИНАМИ

А. ГЕРЕЧ и Л. ШОМОДИ

(Институт химической технологии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт)

Поступило 10. декабря 1959 г.

Резюме

Авторы изучали реакцию 2-гидрокси-3-хлор-тетрагидропирана (**I**) с гидроксиламином. Относительно образования тетрагидрофурфуролоксима считают действительным тот самый механизм, который уже раньше установили для превращения соединения **I** при его реакции с арилгидразинами. Изучали затем превращения производных 2-гидрокси-3-хлор-тетрагидрофурана и 2-дезокси-2-бром-пентопиранозы при их реакциях с анилином, собственно с п-нитро-фенилгидразином. Относительно отщепляемости галогенного атома в положении С—2 при действии п-нитро-фенилгидразина установили аналогию с поведением соединения **I**. При превращении 2,5-дигидрокси-валерьянальдегид-п-нитрофенилгидразона в тетрагидрофурфурол-п-нитро-фенилгидразон (**IIIa**) изменением условий реакции можно достигнуть, чтобы вместо соединения **IIIa** образовался 2,5-дигидроксивалерьянальдегид-п-нитрофенилосазон. Для образования последнего через катион арилгидразиний остановили механизм реакции.

Prof. Dr. Árpád Gerecs
László Somogyi

Budapest VIII., Múzeum körút 6—8.

UNTERSUCHUNGEN VON VERBINDUNGEN MIT STERANGERÜST, V.*

NEUE METHODE ZUR EINFÜHRUNG EINER HYDROXYLGRUPPE IN DIE 21-STELLUNG DER 20-KETOPREGNANDERIVATE

I. Dőry, G. Szabó und P. Opóczky

(Chinoin, Fabrik für Arzneimittel und chemische Produkte, Budapest)

Eingegangen am 23. Dezember 1959

Die in der 21. Stellung am Kohlenstoffatom eine Hydroxylgruppe enthaltenden 20-Ketopregnanderivate stellen bei der Fabrikation von Steroidhormonen wichtige Zwischen- und Endprodukte dar und werden neuerdings auch zu solchen Arzneimitteln verwendet, die keine Hormonwirkung ausüben.

Heute sind bereits zahlreiche, auf die Herstellung von am 21-er Kohlenstoffatom der 20-Ketopregnanderivate hydroxylierten Verbindungen bezügliche Verfahren bekannt. Ein erheblicher Teil dieser Synthesen geht jedoch nicht von 20-Ketopregnanderivaten aus, sondern gelangt über den Abbau der Seitenketten von Gallensäuren oder Herzglykosiden zu den am 21-er Kohlenstoffatom Hydroxyl enthaltenden Pregnanderivaten, oder aber führt in die aus weniger Kohlenstoffatomen bestehenden Steroidverbindungen eine von vornherein an der 21. Stellung substituierte Seitenkette ein (z. B. durch Diazomethansynthese). Diese meist langwierigen Verfahren gelangen in der Industrie kaum zur Verwendung. Die von den 20-Ketopregnanderivaten ausgehenden Synthesen basieren entweder auf direkter Oxydation oder aber auf der Einführung eines Halogenatoms. Der Nachteil der direkten Oxydationsverfahren besteht in der geringen Ausbeute, weshalb sie eigentlich nur eine theoretische Bedeutung besitzen.

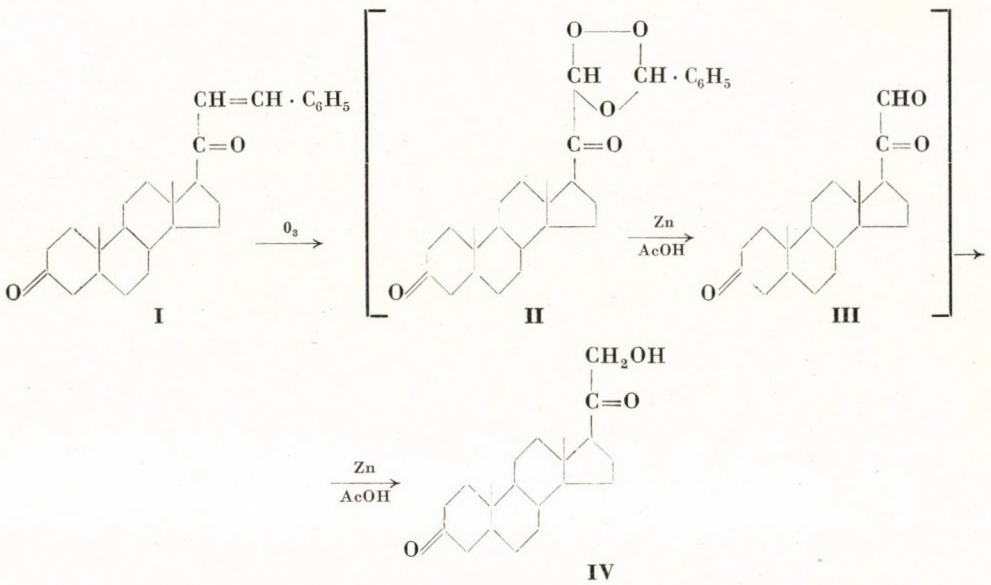
Günstige Ergebnisse zeigten die mit Halogenderivaten durchgeführten Synthesen, obwohl auch bei diesen — bei der Halogenisierung — zahlreiche Schwierigkeiten zu überwinden sind. So z. B. gibt die Halogenisierung der am Kohlenstoffatom der 17. Stellung nicht substituierten 20-Ketopregnane ein 17,21-Dihalogenderivat. Die 3-er Ketogruppe gestattet eine ähnliche Einführungsmöglichkeit des Halogenatoms, das dann nachträglich entfernt werden muß. Nachdem die Gegenwart von Doppelbindungen von einer Halogenaddition begleitet wird, ist in solchen Fällen die Halogenisierung der 21. Stellung nur auf Umwegen — z. B. über Äthoxalylderivate — zu verwirklichen. Hierbei muß aber auch die Instabilität der Halogenverbindungen berücksichtigt werden, zumal diese die evtl. noch notwendigen Umgestaltungen erschweren, gegebenfalls sogar unmöglich machen kann.

* Mitteilung IV : Acta Chim. Hung. **20**, 67 (1959).

Davon ausgehend, daß für 20-Ketopregnanderivate im Ergosterin und Solasodin zwei leicht zugängliche Ausgangsmaterialien zur Verfügung stehen- arbeiteten wir ein solches Verfahren zur Einführung des Hydroxyls in Stellung 21 aus, durch welches die oben geschilderten Schwierigkeiten umgangen werden können. Das Verfahren basiert auf der Reduktion der durch Ozonolyse der 21-Benzal-20-ketopregnanderivate gewonnenen Ketoaldehyde und stimmt in Hinsicht auf seine zweite Phase mit der in der Kohlenhydratschemie wohl- bekannten Osonreduktion [1] überein*.

Werden die 21-Benzyliden-20-ketosteroide, sobald sie in Lösungsmit- teln gelöst wurden, die zu den Ozonolysen allgemein benützt werden, bei einer Temperatur von —60 — (—65)° der Wirkung von Ozon ausgesetzt, so gelangt man zu einem reaktionsfähigen Glyoxalylderivat, das in einem Essigsäure- medium mit Zink bereits bei Zimmertemperatur in α,β-Ketoalkohol reduzier- bar ist. Die Ozonolyse, sowie die darauffolgende Reduktion sind in einem Arbeitsgang durchführbar, wobei auch das 21-Hydroxy-20-ketosteroid, ohne Isolierung des Ketoaldehyds, als direktes Endprodukt gewonnen wird.

Der Reaktionsvorgang kann am Beispiel der Herstellung von 21-Hydr- oxy-pregnan-3,20-dion, wie folgt, veranschaulicht werden:



Die Chloroformlösung von 21-Benzal-pregnan-3,20-dion (**I**) [2] wurde nach Abkühlung bei —60° der Einwirkung von ozonhaltigem Sauerstoffgas

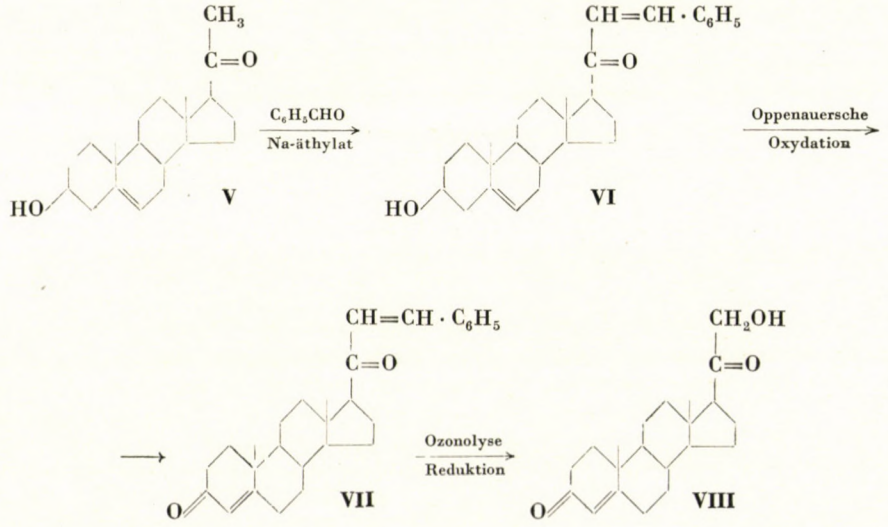
* Nach Fertigstellen dieser Mitteilung wurde von GASH und WILDI [12] ein Patent veröffentlicht, in dem diese Verfasser 20, 21-Dihydroxy-steroide durch die Ozonolyse und Reduktion von 21-Benzal-20-ketosteroiden darstellen; sie haben also die Möglichkeit der »Oson-Reduktion« nicht erkannt.

ausgesetzt. Nach Aufnahme der errechneten Menge Ozons wurde das so entstandene Ozonid (**II**) durch Beigabe von Zink und Eisessig bei —5—0° gespalten. Unter Zugabe weiterer Zink- und Essigsäuremengen wurde das aus dem Ozonid gebildete Ketoaldehyd (**III**) bei Zimmertemperatur zu 21-Hydroxypregnan-3,20-dion reduziert, das in der Form seines Acetats identifiziert wurde.

Das 21-Hydroxy-pregnan-3,20-dion wurde zur Herstellung eines intravenösen Schlafmittels mit Namen »Viadril« synthetisiert. Dieses ist das Natriumsalz des Hemisuccinates von 21-Hydroxypregnan-3,20-dion [3].

Unser vorstehend beschriebenes Verfahren ist auch im Falle solcher 20-Ketopregnanderivate anwendbar, die am 3er Kohlenstoffatom des *A*-Ringes eine Acetoxygruppe tragen. So wurde z. B. mittels Ozonolyse und nachfolgender Reduktion aus 3*α*-Acetoxy-21-benzyliden-pregnan-20-on [2] durch Acetylierung des primär entstandenen 21-Hydroxyderivates 3*α*,21-Diacetoxy-pregnan-20-on gewonnen.

Bei dem durch uns zur Einführung des 21-er Hydroxyls ausgearbeiteten Verfahren ergibt sich ein Vorteil daraus, daß die als Ausgangsmaterial verwendeten 21-Benzal-20-ketopregnanderivate ziemlich einfach und mit günstiger Ausbeute [5] mittels einer Reaktion von 20-Ketosteroiden und Benzaldehyd — in Gegenwart von Na-Alkoholat — hergestellt werden können. Zudem können die 21-Benzalsteroide vorteilhafter als die sonstigen (z. B. Halogen-) Derivate solchen chemischen Umwandlungen unterzogen werden, die zum weiteren Ausbau der Molekülkonstruktion notwendig sind [6], wie z. B. die Ausbildung der 3-er Ketogruppe durch Oppenauersche Oxydation. Zur Veranschaulichung dieses Vorganges diene der durch uns ausgearbeitete, nachstehend wiedergegebene Syntheseprozeß:



Δ^5-Pregnen-3β-ol-20-on (V) ließen wir in einer Alkohollösung mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumalkoholat bei Zimmertemperatur reagieren. Das erhaltene 21-Benzyliden-Δ^5-pregnen-3β-ol-20-on (VI) wurde ohne weitere Reinigung der Oppenauerschen Oxydation unterzogen u. zw. in einem Toluolmedium mit Cyklohexanon, in Gegenwart von Aluminiumisopropylat bei Siedetemperatur. Das erhaltene 21-Benzal-progesteron wurde nach Umkristallisieren in einer Chloroformlösung bei —60 — (—65)° C ozonolysiert, bei 0° reduktiv gespaltet und dann im gegebenen Medium mit Eisessig-Zink bei Zimmertemperatur reduziert. Das 21-Hydroxyderivat wurde ohne Isolierung zu Desoxycorticosteronacetat acetyliert [7].

Die Ozonolyse des 21-Benzalprogesterons bewies, daß die mit der 20-er Ketogruppe konjugierte Doppelbindung zur selektiven Ozonaufnahme fähig ist. Diese Feststellung stimmt mit den über die selektive Ozonisierung bisher veröffentlichten Literaturdaten überein [8]. Die analytische Verfolgung der Ozonisierung und der reduktiven Spaltung des Ozonids erwies auch die Bildung einer später zu reduzierenden Aldehydgruppe. Wird dabei noch berücksichtigt, daß die Ozonolyse eine in der Steroidchemie immer mehr angewandte und bereits in technischen Maßen verwirklichte, elegante Methode darstellt [9], so tritt die praktische Bedeutung des durch uns ausgearbeiteteten Verfahrens zur Einführung der 21-er Hydroxylgruppe noch mehr in den Vordergrund.

Die mit der Ozonolyse gewonnenen reaktionsfähigen Glyoxalylverbindungen wurden stets ohne Separierung im gleichen Medium zu 21-Hydroxyderivaten reduziert. Der Vorteil der im gleichen Arbeitsgang durchgeführten Umwandlung besteht darin, daß die Isolierung der sonst nur in Form von Acetal erhältlichen Ketoaldehyde [10] wegfällt und somit die gesamte Synthese einfacher wird.

Nachdem die Benützung der oben beschriebenen Umwandlungen die Einführung der Hydroxylgruppe in die Stellung 21 einen schonungsvollen und verhältnismäßig leicht verwirklichbaren technologischen Prozeß darstellt, beabsichtigten wir auch eine eingehende Untersuchung weiterer Modellverbindungen. Dabei gibt uns der Umstand, daß die Herstellung von einigen Verbindungen auch in der einschlägigen Fachliteratur beschrieben wird [11], zu Hoffnungen Anlaß.

Beschreibung der Versuche

21-Benzyliden-pregnan-3α-ol-20-on

Die Kondensation des Pregnan-3α-ol-20-ons mit Benzaldehyd wurde nach der Vorschrift von MARKER und WITTLE [2] mit der folgenden Änderung durchgeführt. Die Lösung von 31,85 g (0,1 Mol) Pregnan-3α-ol-20-on in 125 ml abs. Methanol wurde mit 20 ml frisch destilliertem Benzaldehyd gemischt, und unter Schütteln wurde eine Natriummethylatlösung von 6,0 g Na und 60 ml abs. Methanol hinzugesetzt. Das nach 24 Stunden ausgeschiedene kristalline Produkt wurde abgesaugt und mit Methanol gewaschen; 38,2 g (92,1%) rohes 21-Benzal-pregnan-3α-ol-20-on vom Schmp.: 222—226°, das nach Umkristallisieren aus abs. Äthanol ein bei 230—232° schmelzendes Produkt gab; $[\alpha]_D = +112°$ ($CHCl_3$, c = 1).

Eine Lösung von 2,00 g 21-Benzyliden-pregnan-3α-ol-20-on in 10 ml Essigsäureanhydrid und 10 ml Pyridin wurde unter Rückflußkühler 1 Stunde bei 100° erwärmt, das Gemisch im Vakuum zur Trockne eingeengt, und das rückständige braune Harz aus 5 ml Azeton umkristallisiert: 1,82 g (82,4%) 3α-Acetoxy-21-benzyliden-pregnan-20-on, Schmp.: 152—155°, $[\alpha]_D = +136°$ ($CHCl_3$, c = 1).

Oppenauersche Oxydation des 21-Benzal-pregnan-3α-ol-20-ons

300 ml Toluol, 10 ml Isopropylalkohol und 23,80 g 21-Benzal-pregnan-3α-ol-20-on wurden in einen, mit Dosierungstrichter, Thermometer und einer theoretisch 20 Böden entsprechenden Kolonne versehenen 750 ml Kolben eingewogen und durch Kochen das Wasser in Form eines ternären Azeotropgemisches entfernt. Nach Zugabe von 100 ml Cyklohexanon wurde das Gemisch wieder entwässert, sodann eine Lösung von 12 g Aluminiumisopropylat in 30 ml Toluol zugetropft. Dann erfolgte ein mildes Kochen, während dessen innerhalb einer halben Stunde 70 ml Destillat übergingen. 10 ml Toluol-Essigsäure (1 : 1) wurden der Lösung zugetropft, und nach ihrer Zerlegung mit 30 g Seignettesalz in 50 ml Wasser das Gemisch einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Das ausgeschiedene körnige Produkt wurde in 150 ml Chloroform gelöst, getrocknet ($CaCl_2$) und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Die kristalline Masse wurde mit 50 ml Petroläther vermischt, abfiltriert und mit Petroläther gewaschen. Aus einem Gemisch von Azeton und Methanol (1 : 1) umkristallisiert: 15,64 g (65,9%) 21-Benzal-pregnan-3,20-dion (**I**), Schmp.: 206—208°, $[\alpha]_D = +95°$ (Dioxan, c = 1).

21-Hydroxy-pregnan-3,20-dion (IV)

Es wurde ein ozonhaltiges Sauerstoffgas (30,6 l, 33,6 mg/l O_3) bei einer Temperatur von —60 bis —65° durch eine Lösung von 8,08 g (0,02 Mol) 21-Benzal-pregnan-3,20-dion (**I**) in 200 ml abs. Chloroform geführt, das entstandene Ozonid (**II**) bei einer Temperatur von —5 bis 0° durch 30 g aktivierten Zinkstaub und 40 ml Eisessig zerlegt, sodann der gebildete Ketoaldehyd (**III**) im gleichen Medium bei Zimmertemperatur innerhalb 60 Minuten durch Zugabe von neuerem 30 g aktiviertem Zinkstaub und 40 ml Eisessig reduziert. Das vom Zink abfiltrierte Gemisch wurde zwecks Entfernung des Lösungsmittels und des entstandenen Benzaldehyds einer Wasserdampfdestillation unterworfen, das beim Abkühlen erstarrende Öl in 200 ml Benzol gelöst und diese Lösung mit 2 × 50 ml kalter 10%iger Sodalösung sowie mit Wasser ausgeschüttelt. Die Benzollösung wurde getrocknet, im Vakuum eingeengt und der Rückstand aus Äther umkristallisiert: 3,97 g (59,75%) 21-Hydroxy-pregnan-3,20-dion (**IV**), Schmp.: 151—153°, $[\alpha]_D = +98°$ ($CHCl_3$, c = 1). Das aus der Mutterlauge enthaltene Produkt (0,87 g, 13,1%) schmilzt bei 149—151°.

$C_{21}H_{32}O_3$ (332,46). Ber.: C 75,86; H 9,70. Gef.: C 75,95; H 9,80%.

1,00 g 21-Hydroxy-pregnan-3,20-dion wurde in einem Gemisch von 5 ml Essigsäureanhydrid und 5 ml Pyridin 1 Stunde bei 100° acetyliert, das Gemisch in 20 g Eiswasser gegossen und das ausgeschiedene kristalline Produkt abgenutscht und mit Wasser gewaschen. Nach Umkristallisieren aus Methanol: 0,96 g (85,2%) 21-Acetoxy-pregnan-3,20-dion, Schmp.: 149—151°, $[\alpha]_D = +106°$ (Azeton, c = 1), und $[\alpha]_D = +110°$ ($CHCl_3$, c = 1).

3α,21-Diacetoxy-pregnan-20-on

8,97 g (0,02 Mol) 21-Benzal-pregnan-3α-ol-20-on-acetat wurde unter den Umständen des vorangehenden Versuches in Chloroform bei einer Temperatur von —60 bis —65° ozonisiert und zerlegt, dann bei Zimmertemperatur reduziert (mit Zink und Eisessig). Das im Laufe der Wasserdampfdestillation des vom Zink abfiltrierten Gemisches ausgeschiedene ölige Produkt wurde in 200 ml Benzol gelöst, dann durch Waschen mit Sodalösung und Wasser gereinigt, die über Natriumsulfat getrocknete Benzollösung im Vakuum eingeengt, der 6,40 g (95,5%) gelbe harzige Rückstand in einem Gemisch von 20 ml Essigsäureanhydrid und 20 ml Pyridin bei 100° 1 Stunde acetyliert, im Vakuum zur Trockne eingedampft und aus Äther umkristallisiert: 3,86 g, Schmp.: 88—89°, $[\alpha]_D = +106°$ ($CHCl_3$, c = 1).

$C_{25}H_{38}O_5$ (418,55). Ber.: C 71,73; H 9,15. Gef.: C 71,72; H 9,25%.

21-Benzal-Δ^5-pregnen-3β-ol-20-on (VI)

Das Δ^5-Pregnen-3β-ol-20-on wurde mit Benzaldehyd nach der Vorschrift von MARKER [5] kondensiert. In einer Natriumäthylatlösung von 9,0 g Na und 600 ml Äthanol ließ man 15,00 g Δ^5-Pregnen-3β-ol-20-on (V) mit 6 ml frisch destilliertem Benzaldehyd bei Zimmertemperatur 5 Stunden reagierten. Das ausgeschiedene Produkt wurde durch Zugabe von 2500 ml Äther und 100 ml Wasser gelöst, die Ätherlösung mit Wasser und mit 5%iger Salzsäurelösung, dann wieder mit Wasser ausgeschüttelt. Die über Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung wurde im Vakuum zur Trockne eingeengt; 14,60 g (76,1%) 21-Benzal-Δ^5-pregnen-3β-ol-20-on **(VI)**, Schmp.: 125—130°, $[\alpha]_D = -15°$ ($CHCl_3$, c = 0,8).

1,00 g 21-Benzal-Δ^5-pregnen-3β-ol-20-on wurde nach der oben beschriebenen Methode in einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Pyridin acetyliert. Nach Umkristallisieren aus wäßrigem Aceton: 0,79 g (71,8%) 21-Benzal-Δ^5-pregnen-3β-ol-20-on-acetat, Schmp.: 180—184°, $[\alpha]_D = -2°$ ($CHCl_3$, c = 1).

21-Benzal-progesteron (VII)

In einem, mit Dosierungstrichter, Thermometer und einer theoretisch 6 Böden entsprechenden Kolonne versehenen 250 ml Kolben wurde eine Lösung von 15,00 g 21-Benzal-Δ^5-pregnen-3β-ol-20-on in 150 ml Toluol mit Hilfe von 4 ml Isopropanol entwässert, dann das Steroid mit 40 ml Cyklohexanon in Gegenwart von 6,4 g Aluminiumisopropylat nach der schon oben beschriebenen Methode oxydiert (33 ml Destillat, 30 Min.). Die Reaktion wurde durch Zugabe von 6 ml Essigsäure-Toluol (1 : 1) abgestellt und das Gemisch in Gegenwart von Seignettesalzlösung (15 g Salz in 25 ml Wasser) einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Nach Umkristallisieren des ausgeschiedenen Produktes aus einer 15fachen Menge Methanol erhält man 12,96 g (86,5%) 21-Benzal-progesteron **(VII)** mit Schmelzpunkt 157—159°, $[\alpha]_D = +206°$ ($CHCl_3$, c = 1).

Desoxycorticosteron-acetat

8,05 g (0,02 Mol) 21-Benzal-progesteron **(VII)** wurde unter den Umständen der Herstellung von 21-Hydroxy-pregnan-3,20-dion ozonolysiert und reduziert, das im Laufe der Wasserdampfdestillation ausgeschiedene ölige Produkt in 250 ml Benzol gelöst und mit 10%iger Sodalösung und Wasser ausgeschüttelt. Der Eindampfungsrückstand der getrockneten Benzollösung war 6,58 g eines hellgelben Syrups, der ohne Umkristallisieren des 21-Hydroxy-Δ^4-pregnen-3,20-dions **(VIII)** acetyliert wurde u. zw. durch Erwärmen (1 Stunde) bei 100° in einem Gemisch von 25 ml Essigsäureanhydrid und 25 ml Pyridin. Er wurde im Vakuum eingetrocknet und aus Azeton umkristallisiert: 3,29 g (44,3%) Desoxycorticosteron-acetat, Schmp.: 157—158°, $[\alpha]_D = +170°$ (abs. C_2H_5OH, c = 1).

$C_{23}H_{32}O_4$ (372,25). Ber. C 74,14; H 8,67. Gef. C 74,30; H 8,59%.

Dank gebührt den Leitern der Fabrik Chinoin für ihre Hilfe bei der Durchführung vorliegender Versuche. Für die Ausführung der Mikroanalysen sprechen Verfasser Frl. DR. L. SZABÓ, für ihre Mithilfe bei den Versuchen Frau H. SWAJDA-OLÁH, Frl. V. LUSTIG und Frl. P. BÖRCS ihren aufrichtigen Dank aus.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser arbeiteten ein neues Verfahren zur Herstellung von in Stellung 21 hydroxylierten 20-Ketopregnanderivaten aus, wobei sie von den entsprechenden Ketosteroiden ausgingen. Das Verfahren beruht auf der Ozonolyse der 21-Benzal-20-ketopregnanderivate und der nachfolgenden Reduktion der entstandenen Ketoaldehyde. Ozonolyse und Reduktion werden in einem einzigen Arbeitsgang ausgeführt, ohne Isolierung der Ketoaldehyde.

Die Herstellung von 21-Hydroxy-pregnan-3,20-dion aus 21-Benzal-pregnan-3,20-dion wird gleichfalls beschrieben (dieses Produkt stellt ein Zwischenglied bei der Synthese des intravenösen Schlafmittels mit Namen »Viadril« dar). Auch eine bisher nicht veröffentlichte Synthese von Desoxycorticosteron-acetat aus Δ^5-Pregnen-3β-ol-20-on wird mitgeteilt.

LITERATUR

1. FISCHER, E.: Ber. **22,** 94 (1889).
2. MARKER, R. E., WITTLE, E. L.: J. Am. Chem. Soc. **61,** 1329 (1939).
3. MURPHY, F. J., GUADINI, N. P., DE BON, F.: J. Am. Med. Assoc. **158,** 1412 (1955); LABORIT, H., CORAULT, R., DAMASIO, R., HAINAUT, J., WEBER, P.: Presse méd. **63,** 1618 (1955); Subsidia Medica 70 (1956).
4. RUZICKA, L., PLATTNER, PL. A., BALLA, G.: Helv. Chim. Acta **25,** 76 (1942).
5. MARKER, R. E., WITTLE, E. L., JONES, E. M., CROOKS, H. M.: J. Am. Chem. Soc. **64,** 1282 (1942).
6. FRIED, J., LINVILLE, R. G., ELDEFIELD, R. C.: J. Org. Chem. **7,** 362 (1942).
7. STEIGER, M., REICHSTEIN, T.: Helv. Chim. Acta **20,** 1187 (1937).
8. MATTOX, R. V., TURNER, R. B., MCGUCKIN, W. F., CHU, E. J. H., KENDALL, E. C.: J. Am. Chem. Soc. **74** 5818 (1952).
9. DŐRY, I., SZABÓ, G. OPÓCZKY, P.: Acta Chim. Hung. **20,** 67 (1959)
10. REICH, H., REICHSTEIN, T.: Helv. Chim. Acta **22,** 1124 (1939); SCHINDLER, W., FREY, H., REICHSTEIN, T.: Helv. Chim. Acta **24,** 360 (1941).
11. TURNER, R. B., MATTOX, V. R., MCGUCKIN, W. F., KENDALL, E. C.: J. Am. chem. Soc. **74,** 5814 (1952).
12. GASH, V. W., WILDI, B. S.: USA Pat. 2883404 (1959).

INVESTIGATIONS WITH COMPOUNDS OF STERANE SKELETON, V.

New Method for Introducing a Hydroxyl Group into Position 21 of 20-Ketopregnane Derivatives

I. DŐRY, G. SZABÓ and P. OPÓCZKY

(Chinoin Pharmaceutical and Chemical Works, Budapest)

Received December 23, 1959

Summary

A new method was evolved by the authors for preparing, from the corresponding ketosteroids, various 20-keto-pregnane derivatives which contain a hydroxyl group in position 21. The method is based on the ozonolysis of 21-benzal-20-keto-pregnane derivatives and on the consecutive reduction of the formed ketoaldehydes. This ozonolysis and the subsequent reduction are conducted in a continuous operation, without isolating the keto-aldehydes.

Also the production of 21-hydroxy-pregnane-3,20-dione from 21-benzal-pregnane-3,20-dione, an intermediate on synthesis of the intravenous anaesthetizing agent „Viadril", and the so far not published synthesis of deoxy-corticosterone-acetate from Δ^5-pregnene-3β-ol-20-one are described.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СОЕДИНЕНИЙ СО СТЕРАНОВЫМ СКЕЛЕТОМ, V.

Новый метод введения гидроксильной группы в 21-ое положение производных 20-кето-прегнана

И. ДЭРИ, Г. САБО и Р. ОПОЦКИ

(Завод фармацевтических и химических продуктов [Хиноин], г. Будапешт)

Поступило 23 декабря 1959 г.

Резюме

Авторы разработали новый метод для получения гидроксилированных в 21-ом положении производных 20-кето-прегнана, исходя из соответствующих кето-стероидов. Метод основывается на озонолизе производных 21-бензаль-20-кето-прегнана и последующем восстановлении образующихся кето-альдегидов. Озонолиз и восстановление проводят в связанном процессе без изолирования кето-альдегидов.

Излагается синтез 21-гидрокси-прегнан-3,20-диона из 21-бензальпрегнан-3,20-диона (данное соединение является промежуточным продуктом синтеза внутривенного снотворного вещества «виадрил»), а также неописанное до сих пор получение дезокси-кортикостерон-ацетата из Δ^5-прегнен-3β-ол-20-она.

István DŐRY
Gábor SZABÓ
Pál OPÓTZKY
} Budapest IV. Újpest, Tó u. 1—5.

КИНЕТИКА ИНГИБИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА, I.

ВЛИЯНИЕ СТАБИЛЬНЫХ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Ф. ТЮДЕШ, Т. Ф. БЕРЕЖНЫХ и М. АЗОРИ

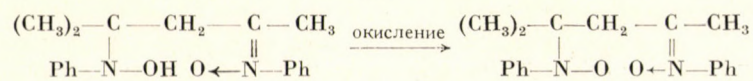
(Центральный химический исследовательский институт Академии наук Венгрии, г. Будапешт)

Поступило 28 декабря 1959 г.

Основной целью изучения кинетики ингибирования полимеризационных процессов является определение скорости инициирования. Для таких исследований применялся ряд таких соединений, которые легко реагируют со свободными радикалами, как, например, различные хиноны, ароматические нитросоединения и т. д. Однако, применение этих соединений затрудняется тем обстоятельством, что неизвестна заранее точная стехиометрия реакции свободного радикала с ингибитором. Во избежание этих затруднений были сделаны попытки применить в качестве ингибитора различные свободные радикалы, как, например, трифенилметил [1] и дифенилпикрилгидразил (ДФПГ) [2, 3]. Из всех ныне известных стабильных свободных радикалов наибольшую популярность приобрел ДФПГ, благодаря его некоторым достоинствам (чрезвычайно высокая стабильность, нечувствительность к кислороду).

Однако, в результате дальнейших исследований, проведенных с ДФПГ, выяснилось, что в случае мономеров, в процессе полимеризации которых нитросоединения действуют замедляюще, ДФПГ не применим для количественных измерений [2, 4], так как после окончания периода ингибирования наблюдается значительное замедление. При более высоких концентрациях ДФПГ замедляющее действие достигает такой степени, что из данных скорости полимеризации невозможно определить длительность периода ингибирования. Об этом можно судить лишь по изменению окраски реакционной смеси [5].

Бевингтон и *Ганем* [7] сделали попытки использовать свободный радикал *Банфильда* [6], который был получен окислением продукта конденсации фенилгидроксиламина с ацетоном (1):



I **II.**

Из результатов опытов, проведенных этими авторами, следует, что в случае применения радикала (**II**) после окончания периода ингибирования замед-

ления не наблюдается. Однако, для количественных измерений радикал **(II)** считают непригодным, так как по их данным один полистирил-радикал связывается с числом радикалов ингибитора, равным 1,18—1,6. Чтобы объяснить это явление *Бевингтон* и *Ганем* сделали предположение, что в условиях эксперимента радикал **(II)** частично разлагается.

Наши исследования процесса термополимеризации стирола [8], ингибированного ДФПГ, показали, что ДФПГ кроме реакции ингибирования участвует в одной псевдомономолекулярной побочной реакции, и, таким образом, реагирует с полистирил-радикалом также не в отношении 1:1. Поэтому, наряду с другими вопросами, мы решили выяснить, не является ли подобная побочная реакция причиной стехиометрической аномалии.

С целью понижения замедляющего действия, обнаруженного при работе с ДФПГ, нами были сделаны попытки синтезировать такие производные трифенилгидразила, которые содержат меньшее число нитрогрупп, чем ДФПГ. В результате проведенных экспериментов нам удалось получить 1,1-дифенил-2-(2,4-динитрофенил)-гидразил [9], а также 1,1-дифенил-2-(2,6-динитрофенил)-гидразил. Последний (в дальнейшем ДФДГ) оказался таким же стабильным, как ДФПГ, что позволило применить его для изучения кинетики полимеризации. Результаты измерений, проведенных с ДФДГ будут изложены во второй половине этого сообщения.

Экспериментальная часть

Результаты наших опытов, относящихся к измерению стабильности радикала **(II)** [9] показывают, что стабильность последнего в значительной степени зависит от его чистоты. Поэтому продукт конденсации **(I)**, полученный по указаниям [6], окислялся в возможно более мягких условиях. Для этой цели двуокись свинца оказалась более пригодной, чем предписанный авторами [6] аммиачный комплекс серебра.

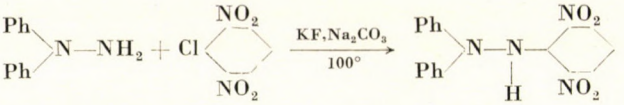
Использованный нами метод получения радикала **(II)** заключается в следующем: 2,96 г (0,01 моль) вещества **(I)** растворяется в 15—20 мл бензола(чда), и полученный раствор встряхивается с 7 г тонко измельченной двуокиси свинца. Бензольный раствор в пределах нескольких минут дает интенсивное желтое окрашивание. Через 30 минут раствор фильтруется и к нему добавляется 75 мл лигроина, а затем растворитель отгоняется в вакууме до конечного объема смеси в 20 мл. Отгонка производится при таком остаточном давлении, при котором температура раствора не превышает 30 °C. Полученное таким образом вещество отлично кристаллизуется и, в большинстве случаев, выпадает уже в процессе отгонки растворителя. После отгонки раствор охлаждается до 0 °C, выпавшие кристаллы отфильтровываются и сушатся в вакууме. Раствор полученного вещества при восстановлении аскорбиновой кислотой становился бесцветным. Полученный таким образом свободный радикал имеет довольно низкий окислительно-восстановительный потенциал, не реагирует с гидрохиноном, но весьма быстро восстанавливается дитретичным бутилгидрохиноном или дурогидрохиноном.

С целью выяснения возможности сокращения периода ингибирования, отмеченного Бевингтоном и Ганемом, оказалось необходимым выяснить вопрос о том, является ли стабильность радикала **(II)** удовлетворительной для кинетических целей. Согласно результатов наших предыдущих опытов [9], радикал **(II)** разлагается при температуре 80—90 °C в присутствии воздуха за несколько часов. Разложение радикала подчиняется автокаталитическому закону (кр. а, гр. № 1). То обстоятельство, что разложение носит автокаталитический характер, указывает на то, что в данных условиях происходит не диспропорционирование свободных радикалов, а разложение окислительного характера. Действительно, в опытах, проведенных в атмосфере азота, разложения не наблюдалось даже при 80 °C в течение пяти часов (кр. в, гр. № 1).

Скорость разложения радикала **(II)** с понижением температуры быстро падает. В опытах, проведенных при 50 °C в атмосфере азота и в атмосфере воздуха, не наблюдалось разложения ни в одном из случаев в течение 30 часов.

Отсюда вытекает, что стехиометрическую аномалию, обнаруженную *Бевингтоном* и *Ганемом*[7], нельзя объяснить частичным разложением радикала **(II)**, так как он устойчив в атмосфере азота даже при повышенных температурах.

1,1-дифенил-2-(2,6-динитрофенил)-гидразин был нами синтезирован по следующей реакции:



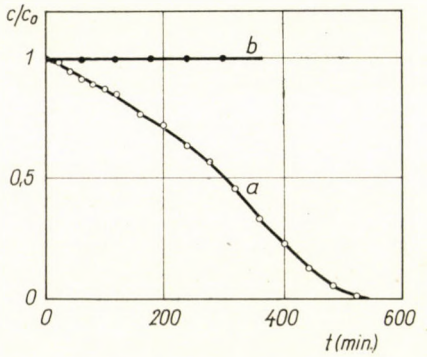
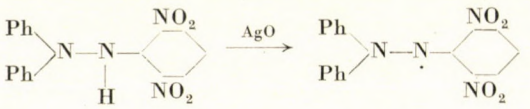


График № 1. Изучение стабильности радикала Банфильда при 80 °C
а) в присутствии воздуха, $C_0 = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л
в) в присутствии азота, $C_0 = 1{,}17 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Результаты анализа полученного гидразина хорошо согласуются с теоретическими значениями. Цвет гидразина оранжево-красный, т. п. = 138 °C.

ДФДГ был получен окислением продукта предыдущей реакции:



ДФДГ получается в виде блестящих черных кристаллов и, в отличие ДФПГ-а, не содержит растворителя. В органических растворителях он растворяется с фиолетовым окрашиванием. Бензольный раствор гидразила в присутствии воздуха при 80 °C не показал ни малейшего признака разложения, как это можно видеть из данных таблицы № 1.

ДФДГ с восстановителями взаимодействует медленнее, чем ДФПГ. Радикал ДФДГ в бензольном растворе дает хорошо разрешенный спектр парамагнитного резонанса со сверх тонкой структурой. Синтез и дальнейшее исследование ДФДГ будут приведены в одном из последующих сообщений.

Использованный в наших исследованиях мономер, стирол, очищался описанным ранее методом [10]. Исследуемую реакционную смесь приготовляли на воздухе и сразу охлаждали до — 80 °C. Указанную методику можно использовать и в случае ДФДГ, так как согласно результатам контрольных измерений, ДФДГ, в отличии от ДФПГ [5], реагирует гораздо медленнее со стиролом в присутствии воздуха (см. гр. № 2).

Таблица № 1

t(час)	E_t	
	S 66	S 72
0	1,115	0,458
1	1,111	0,452
5	1,114	0,453
7	1,108	0,451
9	1,106	0,452
10	1,101	0,448
12	1,101	0,448
14	1,102	0,448
16	1,101	0,448

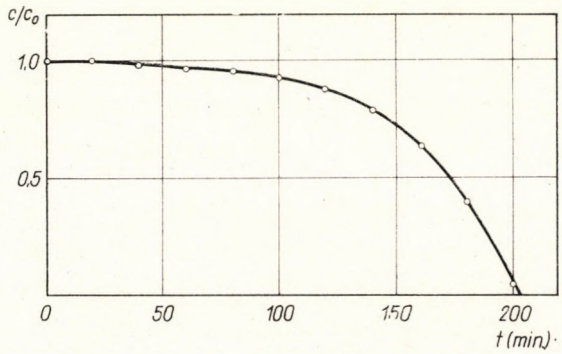


График № 2. Стабильность стирольного раствора ДФДГ на воздухе

В дальнейшем дилатометры дегазировались обычным способом, путем вымораживания с последующим отсасыванием (5 периодов). После полного удаления кислорода запаенные дилатометры хранились при — 80 °C до начала полимеризации.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Как было отмечено выше, стехиометрическую аномалию, обнаруженную *Бевингтоном* и *Ганемом*, можно объяснить предположением, что наряду с реакцией ингибирования радикал **(II)** может участвовать и в другой реакции, а именно, в реакции присоединения к двойной связи мономера. Эта реакция приводит к образованию радикала, имеющего такую же реакционную способность, как и участвующий в процессе полимеризации полимерный радикал. Поэтому она может быть рассмотрена как своеобразная реакция инициирования. Очевидно, что эта реакция может иметь место также и в системе, не содержащей инициатора. Этот процесс должен быть кинетически псевдомономолекулярным, так как образующиеся радикалы, взаимо-

действуя со следующей молекулой ингибитора, быстро дезактивируются, и следовательно, концентрация мономера значительно не изменяется.

Для выяснения наличия этой побочной реакции проводились опыты со стирольным раствором радикала **(II)** в атмосфере азота при 50 °С. Так как раствор радикала **(II)** обладает интенсивным желтым окрашиванием, то за изменением концентрации можно легко следить фотометрически, применяя синие и зеленые фильтры. Результаты опытов свидетельствуют о том, что в системе действительно имеет место предполагаемая мономолекулярная реакция. На гр. № 3 показаны данные нескольких опытов в логарифмическом изображении. Отдельные реакции изображены со сдвигом 10—10 часов.

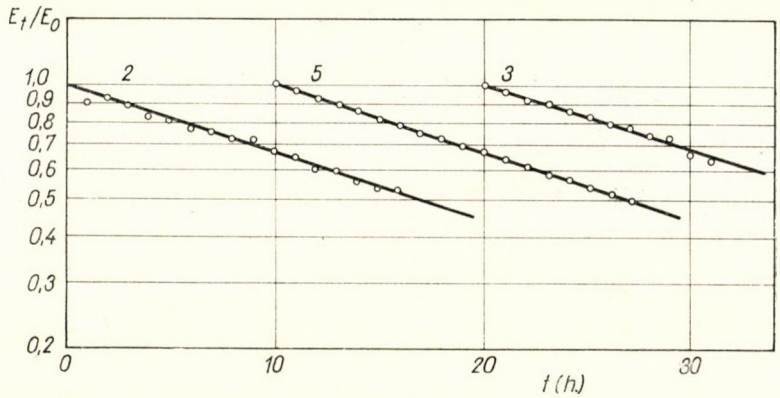


График № 3. Кинетические кривые системы стирол-радикала **(II)** при 50 °С

В таблице № II приведены все данные одного опыта. Как видно, результаты, полученные на фильтрах S50 и S53, полностью совпадают. Исходные данные остальных опытов, а также расчитанные на основе результатов измерений значения констант скоростей псевдомономолекулярной реакции ($2k_1' m_0$,-см. ниже) приведены в таблице № III.

Из данных таблицы № III видно, что константа скорости данной реакции не зависит от начальной концентрации радикала **(II)**. Следует однако отметить, что механизм этой реакции несколько сложнее, чем приведенная выше упрощенная схема. Дело в том, что наряду с другими процессами в реакционной системе имеет место медленная термическая реакция образования радикалов, скорость которой при 50 °С равна $1{,}15 \cdot 10^{-5}$ моль/л/час [10]. Естественно, что образующиеся из стирола термическим путем радикалы (в первую очередь бирадикалы) реагируют с радикалом **(II)**. Однако, в условиях наших экспериментов только 3—5% радикала **(II)** расходуется таким образом. Если учесть наличие этой реакции, то значение $2k_1' m_0$ понижается до величины $6{,}6 \cdot 10^{-4}$ мин$^{-1}$. Из сказанного следует, что нецелесообразно брать концентрацию радикала **(II)** ниже 10^{-2} моль/л, так как в

Таблица № II

(Опыт № 5)

t(час.)	E_t		E_t/E_0		
	S 50	S 53	S 50	S 53	Среднее
0	1,352	0,668	1	1	1
1	1,332	0,644	0,987	0,964	0,975
2	1,247	0,606	0,922	0,908	0,915
3	1,191	0,580	0,882	0,874	0,878
4	1,106	0,559	0,858	0,837	0,847
5	1,067	0,546	0,790	0,817	0,803
6	1,038	0,531	0,768	0,794	0,781
7	0,986	0,501	0,729	0,750	0,739
8	0,952	0,491	0,703	0,734	0,718
9	0,917	0,470	0,678	0,703	0,690
10	0,889	0,450	0,658	0,674	0,666
11	0,850	0,430	0,627	0,644	0,635
12	0,801	0,411	0,593	0,615	0,604
13	0,769	0,390	0,568	0,584	0,576
14	0,739	0,380	0,546	0,568	0,557
15	0,709	0,360	0,524	0,538	0,531
16	0,673	0,350	0,497	0,523	0,510
17	0,650	0,331	0,481	0,495	0,488

Таблица № III

№	$z_0 \cdot 10^3$ (моль/л)	$t_{1/2}$ (час)	$10^4 \cdot 2k_i' m_0$ ($мин^{-1}$)
1	1,83	12,6	—
2	9,41	17,0	6,80
3	13,40	17,7	6,53
4	13,60	16,0	7,22
5	20,20	16,5	7,00
			Среднее 6,88

таком случае термическое образование радикалов уже оказывает существенное влияние на кинетику процесса. Это заключение подтверждается результатами опыта № 1 (см. табл. № III). При концентрации $1{,}83 \cdot 10^{-3}$ моль/л время полупревращения существенно сокращается. Если при расчете учесть термическое образование радикалов, то получаем $t_{1/2} = 16$ часам, что находится в хорошем согласии с остальными результатами. Следует отметить, что нами была сделана попытка выделить продукт реакции радикала **(II)** со стиролом. Для этого смесь из 2,95 г радикала **(II)** и 18,5 г стирола нагревали при 80 °C в течение 43 часов (до начала полимеризации) в атмосфере азота. Из реакционной смеси было получено 3,81 г каучукоподобного про-

дукта, что указывает на то, что компоненты реагировали в отношении близком 1:1. Однако, несмотря на повторные попытки, кристаллический продукт получить не удалось.

Полученные результаты дают возможность описать механизм полимеризации, ингибированной радикалом **(II)**. Кроме обычных реакций радикальной полимеризации:

$$\mathrm{X} \longrightarrow 2\,\mathrm{R}^{\cdot} \qquad (k_1) \tag{1}$$

$$\mathrm{R}^{\cdot} + \mathrm{M} \longrightarrow \mathrm{R}^{\cdot} \qquad (k_2) \tag{2}$$

$$\mathrm{R}^{\cdot} + \mathrm{R}^{\cdot} \longrightarrow \text{полимер} \qquad (k_4) \tag{3}$$

следует принимать во внимание еще два дополнительных элементарных акта, а именно, взаимодействие радикала — ингибитора с полимерным радикалом (ингибирование) и далее реакцию радикала — ингибитора с молекулой мономера (инициирование):

$$\mathrm{Z}^{\cdot} + \mathrm{R}^{\cdot} \longrightarrow \text{полимер} \qquad (k_5) \tag{4}$$

$$\mathrm{Z}^{\cdot} + \mathrm{M} \longrightarrow \mathrm{R}^{\cdot} \qquad (k_1') \tag{5}$$

В этой схеме X-инициатор, M-мономер, $\mathrm{R}^{\cdot}$-растущий радикал и $\mathrm{Z}^{\cdot}$-радикал-ингибитор. В скобках написаны соответствующие константы скоростей. Этот механизм аналогичен механизму термической полимеризации стирола, ингибированной ДФПГ [5], лишь с той разницей, что скорость реакции инициирования, из-за расходования инициатора, не остается постоянной. В результате высокой степени аналогии, большинство сделанных раньше выводов можно применить и в данном случае. Таким образом, в этом обсуждении достаточно рассматривать лишь вопросы, связанные с определением длительности периода ингибирования.

Принимая во внимание обычные упрощающие предположения [11], процесс можно описать следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{dr}{dt} = 2\,k_1 f x + k_1' m z - k_5\, z r \cong 2\,k_1 f x + k_1' m_0 z - k_5\, z r = 0 \tag{6}$$

и

$$-\frac{dz}{dt} = k_5\, z r + k_1' m z \cong k_5\, z r + k_1' m_0 z \tag{7}$$

где концентрации веществ обозначены соответственно малыми буквами, а f-коэффициент выхода радикалов.

Так как инициатор разлагается мономолекулярно, то концентрация его убывает по показательной функции:

$$x = x_0\, e^{-k_1 t} \tag{8}$$

Учитывая (6) и (8), уравнение, описывающее расход ингибитора, (7) примет следующий вид:

$$-\frac{dz}{dt} = 2\,k_1 f x_0\,e^{-k_1' t} + 2\,k_1\,m_0 z \tag{9}$$

Решение этого линейного неоднородного уравнения при начальных условиях $t = 0$, $z = z_0$ следующее:

$$z = z(t) = \left(z_0 + \frac{x_0}{\alpha}\right) e^{-k_1' m_0 t} - \frac{x_0}{\alpha}\,e^{-k_1 t} \tag{10}$$

где

$$\alpha = \frac{k_1' m_0}{k_1 f} - \frac{1}{2f} \tag{11}$$

Из уравнения (10) вытекает, что при некотором значении $t = t_i$, z равно 0. Таким образом, длительность периода ингибирования будет:

$$t_1 = \frac{1}{2\,k_1 f}\,\frac{1}{\alpha}\log\left(1 + \alpha\,\frac{z_0}{x_0}\right) \tag{12}$$

В зависимости от того, какое значение имеет α возможны три случая:

а) Если $\alpha > 0$, то зависимость $t_i = g(z_0/x_0)$ графически изображается выпуклой кривой и t_i, при любом конечном соотношении z_0/x_0, является конечной величиной.

б) Если $\alpha = 0$, т. е. $2k_1' m_0 = k_1$, то решение (9) приобретает следующий вид:

$$z = e^{-2k_1' m_0 t}\,(z_0 - 2\,k_1 f x_0\,t) = e^{-k_1 t}\,(z_0 - 2\,k_1 f x_0\,t) \tag{13}$$

а длительность периода ингибирования:

$$t_i = \frac{z_0}{2\,k_1 f x_0} \tag{14}$$

линейно зависит от соотношения z_0/x_0. Из уравнения (13) следует, что и в этом случае концентрация ингибитора не является линейной функцией времени.

в) Наконец, если $\alpha < 0$, то зависимость $t_i = g(z_0/x_0)$ графически изображается вогнутой кривой. Если соотношение z_0/x_0 превысит некоторое критическое значение, то длительность периода ингибирования становится бесконечной. Величина этого значения следующая:

$$\left(\frac{z_0}{x_0}\right)_{\text{критич.}} = -\frac{1}{\alpha} \tag{15}$$

В частности, если $k_1' = 0$, то $(z_0/x_0)_{кр.} = 2f$. Это означает, что период ингибирования становится бесконечным, если в систему внесено количество ингибитора большее, чем количество, образующихся из инициатора, радикалов.

Если $k_1' = 0$, то упрощается и уравнение (12):

$$t_i = \frac{1}{k_1} \log \left(1 - \frac{1}{2f} \frac{z_0}{x_0}\right)^{-1} \tag{16}$$

и получаем формулу *Бартлета* и *Кварта* [2]. При использовании уравнения (12) для практических вычислений целесообразно пользоваться разложен-

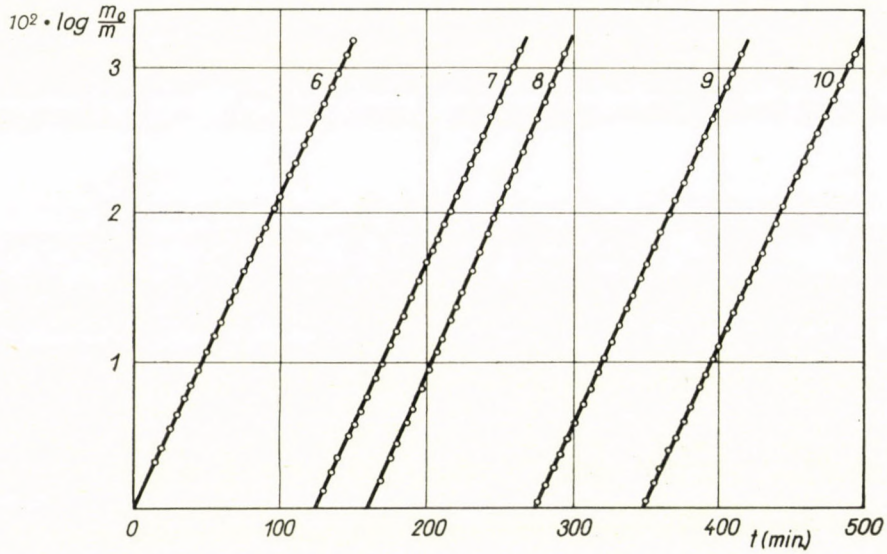


График № 4. Ингибирование радикалом **(II)** инициированной полимеризации стирола при 50 °C

ной в ряд формой уравнения, для приближенного определения констант этого уравнения:

$$\frac{x_0 t_i}{z_0} = \frac{1}{2 k_1 f} \left(1 - \frac{\alpha}{2} \frac{z_0}{x_0} + \frac{\alpha^2}{3} \left(\frac{z_0}{x_0}\right)^2 - \ldots\right) \tag{17}$$

так как при достаточно низком значении $\alpha z_0/x_0$ значение $2k_1 f$ можно определить линейной экстраполяцией.

Уравнение (10) значительно упрощается в том случае, если $x = 0$ или при $\alpha \gg x_0/z_0$. При этом

$$z \cong z_0 \, e^{-2k_1' m_0 t} \tag{18}$$

Именно такой случай имел место в нашей предыдущей серии опытов (см. табл. № III), так как выполнялось условие $x_0 = 0$. Константы $2k_1' m_0$ были вычислены по уравнению (18).

Те экспериментальные данные, которые получены для случая полимеризации, ингибированной радикалом **(II)** в присутствии инициатора азобис-изобутиронитрила, очень хорошо согласуются с выше описанным механизмом. Радикал **(II)** вызывает резко выраженный период ингибирования, в течение которого цвет реакционной смеси непрерывно бледнеет. К моменту начала полимеризации смесь становится совершенно бесцветной. Результаты этих опытов изображены на гр. № 4.

Продолжительность периода ингибирования возрастает с увеличением концентрации ингибитора, но эта зависимость не подчиняется линейному закону. Это положение основывается на результатах опытов, сведенных в таблицу № IV. В эту же таблицу сведены и все остальные характерные величины.

Таблица № IV

№	$x_0 \cdot 10^2$ (моль/л)	$z_0 \cdot 10^3$ (моль/л)	$z_0/x_0 \cdot 10^2$	t_iизм. (мин.)	t_iрасч (мин)	$K \cdot 10^3$ ($л^{1/2}$/$моль^{1/2}$/мин)
6	7,09	0	0	0	0	1,84
7	7,27	1,57	2,15	123	119	1,92
8	7,17	1,85	2,58	138	142	1,98
9	7,21	2,16	3,00	159	164	1,93
10	7,09	3,65	5,15	271	275	1,82
11	7,27	4,88	6,70	345	353	1,85
12	7,09	6,12	8,63	451	457	2,01
13	7,27	7,16	9,84	490	505	1,93
14	7,17	7,30	10,18	532	521	2,00
15	7,21	10,17	14,10	706	698	2,01
16	7,17	11,59	16,16	797	787	1,90
17	7,21	13,83	19,18	914	912	1,88
						Ср. 1,93

На гр. № 5 нанесена зависимость $t_i = g(z_0/x_0)$

Значения t_i были проверены и расчетом по уравнению (12). Эти расчеты при следующих значениях констант уравнения (12) $2k_1 f = 1{,}78 \cdot 10^{-4}$ мин$^{-1}$ и $\alpha = 2$ дают хорошее совпадение. Последнюю константу можно также рассчитать с помощью уравнения **(II)**, так как величина $k_1' m_0$ была определена экспериментально, а значение f по *Ван Гуку* и *Тобольскому* [14] равно 0,62. Таким образом,

$$\alpha = \frac{k_1' m_0}{k_1 f} - \frac{1}{2f} = \frac{3{,}30 \cdot 10^{-4}}{0{,}89 \cdot 10^{-4}} - \frac{1}{2{,}0{,}62} = 2{,}9 \qquad (19)$$

Совпадение полученных различным путем двух значений можно считать удовлетворительным, если учесть, что определение α по уравнению (12) производится с небольшой точностью. Определенные экспериментальным путем значения $2k_1f$ можно контролировать по литературным данным. По данным *Тобольского* и *Оффенбаха* [15], а также авторов [14] при температуре 50 °C $2k_1f = 1{,}75 \cdot 10^{-4}$ мин$^{-1}$. Совпадение этих двух значений отличное. Отметим, что цитируемые авторы [14] и [15] получили свои результаты независимым путем, исходя из степени полимеризации.

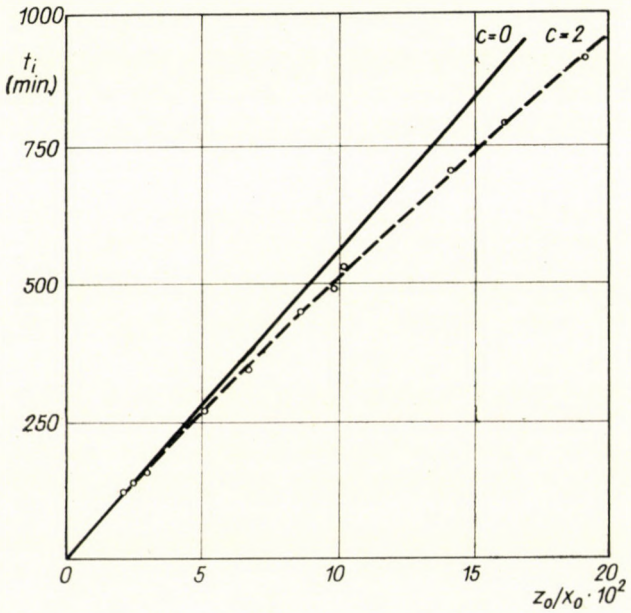


График № 5. Зависимость $t_i = g(z_0/x_0)$ при 50 °C в присутствии радикала **(II)**

Баун и *Мелиш* [16] измеряли скорость образования радикалов из азо-бис-изобутиронитрила в бензольном растворе с помощью ДФПГ. Ими, в свою очередь, были получены следующие значения $2k_1f = (1{,}58 \pm 0{,}08) \cdot 10^{-4}$ мин$^{-1}$ при 50° С. Если учесть, что величина коэффициента выхода радикалов в бензоле должна быть меньше, чем в стироле, то это совпадение тоже вполне приемлемо.

После окончания периода ингибирования скорость процесса полимеризации весьма быстро достигает стационарной величины. На этой стадии процесс можно описать следующим уравнением:

$$\log \frac{m_0}{m} = k_2 \sqrt{\frac{2\,k_1 f x_i}{k_4}}\,(t - t_i) = K \sqrt{x_i}\,(t - t_i) \qquad (20)$$

где x_i — концентрация инициатора в момент $t = t_i$. Значения x_i были вычислены на основе уравнения (8). Значение k_1 по данным авторов [12] и [13] равно $1{,}41 \cdot 10^{-4}$ мин$^{-1}$ при 50 °C. Из результатов опытов, сведенных в таблицу № 4 видно, что значения K, рассчитанные по формуле (20) хорошо совпадают. Отсюда следует, что образующиеся из радикала **(II)** продукты реакции не оказывают существенного влияния на дальнейший ход полимеризации. К этому выводу пришли также *Бевингтон* и *Ганем* [7]. Зная значения констант K и $2k_1 f$ можно вычислить и величину, введенной Тоболь-

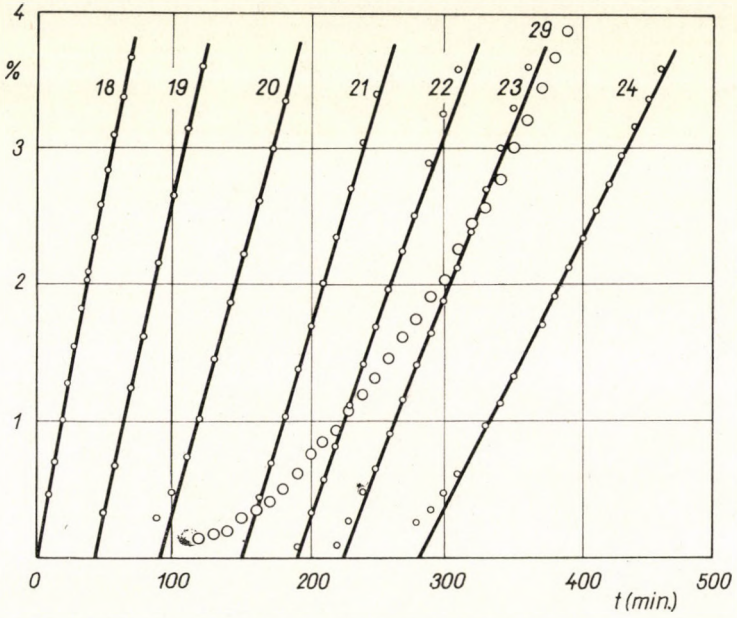


График № 6. Ингибирование ДФДГ-ом инициированной полимеризации стирола

ским константы A' [15]. Величина последней, рассчитанная на основе наших опытных данных равна 24,0. Если рассчитать ее по уравнению Тобольского и Оффенбаха, то получаем величину, равную 25,2. Таким образом, все те кинетические данные, которые были получены для случая полимеризации стирола, ингибированной радикалом **(II)** очень хорошо согласуются и количественно с предложенным и доказанным нами механизмом.

Подобная серия измерений была произведена в аналогичных условиях и с синтезированным нами ДФДГ. К концу периода ингибирования фиолетовый цвет ДФДГ переходил в оранжевый. Кинетические кривые ингибирования в этом случае имеют такой же вид, что и для случая полимеризации в присутствии радикала **(II)**, с той лишь разницей, что стационарная скорость полимеризации после окончания периода ингибирования меньше скорости не

ингибированного процесса. Это вторичное замедляющее действие, однако, не столь велико и не мешает определению длительности периода ингибирования. Это обстоятельство наглядно показано на гр. № 6.

Ради сравнения на этом же графике нанесены результаты измерений опыта № 29, проведенного с ДФПГ. Начальные концентрации ингибитора и инициатора: $z_0 = 1{,}92 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $x_0 = 7{,}30 \cdot 10^{-2}$моль/л. Из сравнения данного опыта с опытом № 21 вытекает, что после окончания периода ингибирования замедление процесса полимеризации в присутствии ДФПГ проявляется гораздо сильнее, чем в случае ДФДГ и кинетическая кривая имеет такую большую кривизну, что становится непригодной для экстраполяции. В таблице № V сведены кинетические данные опытов, проведенных с ДФДГ.

Таблица № V

№	$x_0 \cdot 10^2$ (моль/л)	$z_0 \cdot 10^3$ (моль/л)	$z_0/x_0 \cdot 10^2$	t_iизм (мин)	t_iрасч. (мин)	$W_{зам.} \cdot 10^2$ (%/мин)	$W_{зам}/W$	φ
18	7,08	—	—	—	—	5,30	0	0
19	7,09	0,575	0,812	43	47	4,73	0,892	0,115
20	7,08	1,10	1,55	89	91	3,81	0,719	0,335
21	7,09	1,72	2,42	147	143	3,26	0,615	0,505
22	7,08	2,16	3,05	187	180	2,78	0,525	0,690
23	7,09	2,87	4,06	223	241	2,52	0,475	0,814
24	7,08	3,25	4,58	279	272	1,97	0,372	1,157
25	7,08	3,60	5,08	295	303	1,76	0,332	1,340
26	7,09	3,88	5,48	327	327	2,01	0,379	1,131
27	7,08	4,29	6,05	376	362	1,54	0,291	1,573
28	7,09	5,25	7,40	435	445	1,52	0,287	1,600

Зависимость $t_i = g(z_0/x_0)$ изображается вогнутой кривой. Таким образом, в этом случае можно не учитывать влияние побочной реакции (5). Предполагая, что $k_1' = 0$, $\alpha = -0{,}8$; подставляя эти значения в уравнение (12) получаем линейную функцию. Данная функция изображена на гр. № 7.

Из графика № 7 можно определить величину $2k_1 f$. Она равна $1{,}71 \cdot 10^{-4}$ мин$^{-1}$. Можно отметить, что совпадение прежде полученных результатов с данными отличное и противоположно возражениям некоторых авторов (17, 13) подтверждает то обстоятельство, что при кинетически точно определенных условиях стабильные свободные радикалы могут быть успешно использованы для определения скорости инициирования. Эти результаты одновременно подтверждают тот факт, что получить удовлетворительно точные данные можно только при достаточно большом количестве измерений и только в том случае, если учесть наличие побочных реакций.

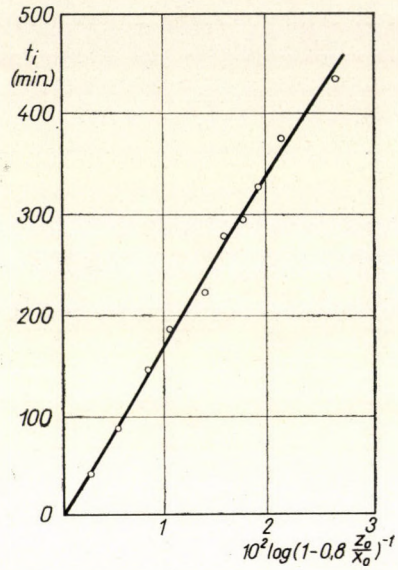


График № 7. Зависимость $t_i = g(z_0/x_0)$ для случая полимеризации стирола в присутствии ДФДГ

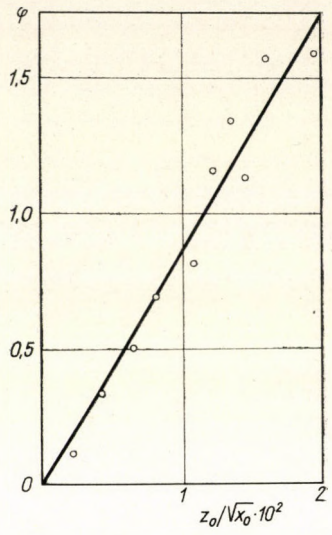


График № 8. Зависимость $\varphi = g(z_0/\sqrt{x_0}$ в) случае ДФДГ

Обнаруженное с ДФДГ вторичное замедление в первом приближении можно описать следующим уравнением:

$$W_{\text{зам.}} = \frac{W}{\sqrt{1+\varphi^2}+\varphi} \tag{21}$$

где

$$\varphi = \beta\frac{z_0}{\sqrt{x_0}} = \frac{k_5'}{2\sqrt{2\,k_1 f k_4}}\frac{z_0}{\sqrt{x_0}} \tag{22}$$

где $W_{\text{зам.}}$ — замедленная и W — не замедленная скорости полимеризации, а k_5' — константа скорости реакции типа (5) замедлитель+макрорадикал.

Уравнения (21) и (22) аналогичны уравнениям (2,37) и (2,40), выведенным для термополимеризации стирола [18] в работе *Тюдёш* и *Смирнов.*

В таблице № 5 приведены также значения φ, вычисленные на основе уравнения (21). Как видно из графика № 8, φ в первом приближении является линейной функцией отношения $z_0/\sqrt{x_0}$. Это однозначно указывает на то, что ДФДГ в ходе реакции ингибирования количественно переходит в слабый замедлитель.

Величина β, определенная из наклона прямой, равна 82. Из значений констант $2k_1 f$ и A' можно вычислить отношение k_5'/k_2, которое характеризует реакционную способность замедлителя, образующегося в ходе процесса

ингибирования. Величина этого отношения равна 15,8. На основе результатов опыта № 18 можно вычислить значение константы K, величина которой равна $1{,}99 \cdot 10^{-3}$ литр$^{1/2}$/моль$^{1/2}$/мин. Это хорошо совпадает с прежде полученными данными (см. табл. № IV).

Выражаем благодарность *Л. Шюмеги* за участие в экспериментальной работе.

РЕЗЮМЕ

Нами было изучено ингибирование инициированной полимеризации стирола двумя стабильными свободными радикалами: а) радикалом *Банфильда* и б) впервые синтезированным нами 1,1-дифенил-2-(2,6-динитрофенил)-гидразилом (ДФДГ). Оба радикала оказались достаточно стабильными для кинетических измерений ингибирования. Нам удалось доказать, что радикал **(II)** реагирует со стиролом по псевдомономолекулярному механизму. Время полупревращения реакции равно 17 часам. Учитывая побочную реакцию, мы вывели основные кинетические уравнения ингибирования. Проведенные кинетические измерения с радикалом **(II)** и ДФДГ хорошо согласуются с предложенным нами механизмом реакции. Константы скорости инициирования, определенные с помощью радикала **(II)** и ДФДГ хорошо согласуются с рассчитанными по литературным данным значениями. Таким образом, при кинетически хорошо дефинированных условиях стабильные свободные радикалы могут быть с успехом применены для определения скорости инициирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mayo, F. R., Gregg, R. A.: J. Am. Chem. Soc. **70,** 1284 (1948).
2. Bartlett, P. D., Kwart, H.: J. Am. Chem. Soc. **72,** 1051 (1950).
3. Matheson, M. S., Auer, E. A., Bevilacqua, E. B., Hart, E. J.: J. Am. Chem. Soc. **73,** 1700 (1951).
4. Bengough, W. I.: Chem. and Ind. **1955,** 599.
5. Tüdős, F., Fürst, V.: Acta Chim. Hung. **15,** 441 (1958).
6. Banfield, F. H., Kenyon, J.: J. Chem. Soc. **1926,** 1612.
7. Bevington, J. C., Ghamen, N. A.: J. Chem. Soc. **1956,** 3506.
8. Тюдеш, Ф: Кандидатская диссертация, Ленинград, 1956.
9. Tüdős, F., Azori, M.: Magyar Kém. Foly. **64,** 305 (1958).
10. Tüdős, F., Fürst, V.: Acta Chim. Hung. **15,** 417 (1958).
11. Tüdős, F., Szmirnov, N. I.: Acta Chim. Hung. **15,** 389 (1958).
12. Talat-Erben, M., Bywater, S.: J. Am. Chem. Soc. **77,** 3710, 3712 (1955).
13. Van Hook, J. P., Tobolsky, A. V.: J. Am. Chem. Soc. **80,** 779 (1958).
14. Van Hook, J. P., Tobolsky, A. V.: J. Polymer Sci. **33,** 429 (1958).
15. Tobolsky, A. V., Offenbach, J. A.: J. Polymer Sci. **16,** 311 (1955).
16. Bawn, C. E. H., Mellish, S. F.: Trans. Faraday Soc. **47,** 1216 (1951).
17. Hammond, J. S., Sen, J. N., Boozer, C. E.: J. Am. Chem. Soc. **77,** 3244 (1955).
18. Tüdős, F., Szmirnov, N. I.: Acta Chim. Hung. **15,** 401 (1958).

ÜBER DER INHIBITION DER STYROLPOLYMERISATION DURCH STABILE FREIE RADIKALE

F. TÜDŐS, T. F. BEREZHNIKH und M. AZORI

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

Eingegangen am 28. Dezember 1959

Zusammenfassung

Es wurde der Inhibition der initiierten Styrolpolymerisation durch zwei Typen von stabilen freien Radikalen, u. zw. *a)* durch das BANFIELDsche (**II**), und *b)* durch das neu synthetisierte 1,1-Diphenyl-2-(2,6-dinitrophenyl)-hydrazyl (DPDH) untersucht. Beide Radikale wiesen eine für inhibitionskinetische Untersuchungen genügende Stabilität auf. Es wurde festgestellt, daß **II** mit Styrol nach einer monomolekularen Reaktion reagiert; die Halbierungszeit dieser Reaktion beträgt 17 Stunden.

Unter Berücksichtigung dieser Nebenreaktion der Initiation wurden die wichtigeren kinetischen Gleichungen der Inhibition abgeleitet. Die Ergebnisse der mit **II** bzw. DPDH durchgeführten kinetischen Messungen waren quantitativ in guter Übereinstimmung mit dem angenommenen Reaktionsmechanismus. Bei DPDH ist keine Nebenreaktion der Initiation vorhanden, nach der Inhibitionsperiode ist jedoch in geringem Maße eine verzögernde Wirkung wahrnehmbar. Die Werte der mit **II** bzw. DPDH bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der Initiation waren mit den aus den Literaturangaben berechneten Resultaten in vorzüglicher Übereinstimmung. Es war auf diese Weise möglich festzustellen, daß die stabilen freien Radikale unter kinetisch gut definierten Umständen zum Ermitteln der Geschwindigkeit der Initiation geeignet sind.

INHIBITION OF THE POLYMERIZATION OF STYRENE BY STABLE FREE RADICALS

F. TÜDŐS, T. F. BEREZHNIKH and M. AZORI

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

Received December 28, 1959

Summary

The inhibition of the initiated polymerization of styrene by two types of stable free radicals: *a)* by that of BANFIELD (**II**), and *b)* by the newly synthesized 1,1-diphenyl-2-(2,6-dinitrophenyl)-hydrazyl (DPDH) was investigated. Both radicals proved to be satisfactorily stable for inhibition kinetical examinations. It was found that **II** reacts with styrene according to a pseudomonomolecular reaction. The half time of this reaction ranges 17 hours.

On considering this initiation side-reaction, the main kinetical equations of the inhibition are presented. Results of kinetical measurements carried out with **II** and with DPDH showed a fair quantitative accordance with the supposed reaction mechanism. In the case of DPDH, no initiation side-reaction is to be considered. However, a small retarding effect is observed after the inhibition period. The values of the rate constants of initiation determined with **II** and DPDH were in an excellent accordance with those calculated from literature data. In this way, it was possible to prove that, under kinetically well-defined conditions, stable free radicals lend themselves well to the determination of the rates of initiation.

Ferenc TÜDŐS
Tamara F. BEREZHNIKH
Mária AZORI

Budapest XIV. Hungária körút 114.

BUCHBESPRECHUNGEN — BOOK REVIEWS — РЕЦЕНЗИИ КНИГ

G. FRITZSCHE: *Herstellung von Halbleitern*

VEB Verlag Technik. Berlin, 1960. 98 Seiten, 33 Abb., 5 Tafeln, Halbleinen 8,80 DM.

Es ist bekannt, daß die Eigenschaften der Halbleiter auch schon durch die mit gewöhnlichen chemischen Methoden unnachweisbaren Verunreinigungen bedeutend beeinflußt werden. Es ist auch allgemein bekannt, daß die Halbleitertechnik nur in wenigsten Fällen mit einer pulverförmigen Substanz arbeitet und wenn möglich — Einzelkristalle oder dünne Halbleiterschichten anwendet.

Wegen der speziellen Anforderungen die an diese Materialien gestellt werden können die üblichen Methoden der Chemie zur Herstellung der Halbleiter nur in sehr geringem Maße angewandt werden.

Die Herstellung von Einzelkristallen, die Ausbildung dünner Schichten und die Anforderungen bezüglich Reinheit erforderten besondere Herstellungsmethoden und Reinigungsverfahren. Aber die Literatur der Halbleitertechnik — abgesehen von einigen eingeschlägigen Broschüren — vermißte bis jetzt ein Werk, das die zur Herstellung von Halbleitern ausgearbeiteten Verfahren zusammengefaßt hätte. Das jetzt erschienene Buch von Fritzsche kann zweifelsohne mit Freude begrüßt werden, da der Autor darin die verschiedenen Methoden nicht nur zusammenfaßt, sondern dieselben in den meisten Fällen auch kritisch bewertet hat, ergänzt mit den bei der Herstellung von Halbleitern außerordentlich wichtigen Reinigungsverfahren und mit der besonderen Technik der Herstellungsarten von p—n Übergängen und von Einzelkristallen.

Das Buch von etwa hundert Seiten besteht aus zehn Teilen. Im ersten Teil beschäftigt sich der Verfasser mit den allgemeinen Eigenschaften und bedeutendsten Charakterzügen der Halbleiter, außerdem bespricht er die wichtigeren Feststellungen der Theorie der Festkörper. Obgleich die Herstellung von Halbleitern nicht einfach als ein Teilgebiet der präparativen Chemie betrachtet werden kann, ist deren Zweck dennoch von präparativem Charakter. Es erscheint daher fragwürdig, ob der verhältnismäßig lange theoretische Teil unbedingt nötig sei?

Infolge der schwierigen Halbleitertheorie ist es wahrscheinlich, daß Forscher die sich mit der Herstellung von Halbleitern befassen den theoretischen Teil aus anderen Spezialwerken entnehmen oder notgedrungen entnehmen werden.

Im zweiten Teil des Buches befindet sich der wichtigste Teil der Herstellung von Halbleitern und zwar die verschiedenen Reinigungsverfahren (Destillieren, Sublimieren, Elektrolyse und Zonenschmelzen).

Der dritte Abschnitt faßt die speziellen Herstellungsweisen zusammen, sowohl die verschiedenen Möglichkeiten der Herstellung von Einzelkristallen, dünner Schichten, als auch jene von p—n Übergängen. Im folgenden Abschnitt beschäftigt sich der Autor mit halbleitenden Elementen und vom fünften Teil an mit der Herstellung der halbleitenden Verbindungen. Damit im Zusammenhang wird kurz die Herstellung von Carbiden, Nitriden, Phosphiden, Arseniden und Antimoniden ihrer Bedeutung angemessen behandelt, weiterhin jene der

Oxide und Sulfide ausführlicher besprochen. Im letzten Teil wird die Herstellung einiger komplizierter Verbindungen mit Halbleitereigenschaften berührt.

Der Anhang enthält unter anderem auch einige wichtige Zustandsdiagramme. Am Ende des Buches findet der Leser ein ausführliches Literaturverzeichnis, das den tieferen Finblick in die einzelnen Probleme erleichtert.

F. SOLYMOSI

D. F. LAWSON: *The Technique of Photomicrography*
George Newnes Ltd., London, 1960. 256 pages, 114 figures, 5 colour micrographs and 131 monochrome photos. Price 55s.

Photomicrography in recent years became one of the most potent tools in the hands of the scientist, enabling him to prepare permanent records of the field viewed in the microscope. Over the classical applications of photomicrography in biology and medicine, its utilization in the chemical laboratory, in chemical industry and research seems to be rapidly increasing in importance.

In this field, this book provides much help and valuable informations for laboratory workers and for anyone wishing to embark upon photomicrography. The microscope, the objectives and eyepieces, the condenser, the various kinds of illumination, the stereoscopic photomicrography, the technique of photomicrography by flashlight and in colour are presented in precise details and in a lucid manner. The chapters dealing with the processing of pal plates and papers, further with the mounting and staining of specimens are of great value for the practical photomicrographer.

Some of the interesting photos, such as potassium bitartrate crystals, mono-cyclohexylamine and sodium azide crystals, salicylic acid crystals, dissolution rate of aspirin and glycine crystals, 6-aminopenicillanic acid crystals, sucrose crystals, acetylsalicylic acid and nitroacetic acid crystals, tablet stability tests, hydrophobic and hydrophilic surfaces, structure of oil emulsion etc. indicate the wide fields of future applications of photomicrography in chemical research.

The bibliography and glossary of terms as annexes are also of great value for workers in this field.

I. FINÁLY

Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Institut für Organische Chemie: *Synthesen organischer Verbindungen*, Band I, redigiert von Akademiemitglied A. N. NESMEJANOW und Prof. P. A. BOBROW. Deutscher Redakteur: Dr. rer. nat. W. KIRSTEN, Radebeul-Dresden.

VEB Verlag Technik, Berlin, 1959, 160 Seiten, 5 Abb., Kunstlederband, Preis 16,— DM.

In dem vorliegenden Band finden sich 60 Vorschriften für die Darstellung verschiedener organischer Präparate, die von den Mitarbeitern des Institutes für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der Sowjetunion ausgearbeitet wurden. Aufgenommen wurden ausschließlich mehrmals benutzte und gut bewährte Methoden; die Namen der Mitarbeiter, wie z. B.: B. A. ARBUSOW, A. J. FAWORSKI, B. A. KASANSKI, I. L. KNUNJANZ, W. W. KORSCHAK, D. N. KURSANOW, A. N. NESMEJANOW, A. D. PETROW, W. M. RODIONOW und G. W. TSCHELINTZEW bürgen für die Zuverläßigkeit der Vorschriften. Die Sammlung enthält nur

allgemeines Interesse beanspruchende und anderswo noch nicht ausführlich beschriebene Darstellungsmethoden; die Vorschriften lassen sich teilweise auch für die Darstellung einer ganzen Reihe analoger Verbindungen verwenden.

Das sowjetische Original wurde in der deutschen Ausgabe durch ein Formelregister erweitert, welches außer den 60 Hauptpräparaten des Bandes auch die Zwischenprodukte sowie die analog dargestellten Verbindungen enthält; weiterhin wurde ein Autorenregister und ein Verzeichnis der im Band II, dessen deutsche Ausgabe schon früher erschien, beschriebenen Präparate hinzugefügt. Da das Original der zitierten Mitteilungen größtenteils schwer zugänglich ist, wurde neben jedem Zitat auch das entsprechende Zentralblatt-, bzw. falls ein solches fehlt, das Chemical Abstracts-Referat angegeben. Alldies erhöht die Brauchbarkeit des Bandes in bedeutendem Maße.

Wir begrüßen die vorliegende deutsche Ausgabe mit um so größerer Freude, da das sowjetische Original schon kurz nach seinem Erscheinen völlig vergriffen war. Für den Fall einer Neuausgabe, bzw. für das etwaige Erscheinen weiterer Bände möchten wir bemerken, daß durch Hinzufügen eines Registers der Reaktions- bzw. Verbindungstypen das Benutzen des wertvollen kleinen Bandes noch weiter erleichtert werden könnte.

Druck und Ausstattung des Bandes sind musterhaft.

D. Beke

J. W. Perry and Allen Kent: *Tools for Machine Literature Searching. Semantic Code Dictionary — Equipment — Procedures.*

Interscience Publishers, Inc., New York, 1958. London. p. 972. Price $ 27,50.

The extremely rapid accumulation of useful knowledge recorded in a great number of research papers, patents, reports, etc. makes it impossible to read all the current material in certain fields, particularly in that of chemistry. Documentation has thus become a practical necessity. In its efforts to meet the continuously increasing demands, the technique of documentation developed from the mere conventional preparation of abstracts of printed information and hand-sorted punched cards, to the machine searching for literature and to applying electronic equipment for documentation purposes.

The present work, as Volume 1 of the Series of Texts and Monographs: Library Science and Documentation, edited by J. H. Shera, was mainly written for those already possessing some practice in the documentation field. Subsequent to an introductory chapter presenting a summary review of new devices and methods, a chapter devoted to the logical principles of information retrieval follows. The next two chapters discuss the engineering of machine literature searching systems, including the costs of these operations. Chapters 5 to 19 describe procedures for the preparation of abstracts for encoding (so-called telegraphic abstracts), discuss the principles of the semantic code, together with the automatic encoding in English and in languages other than English. The "Strategy of Searching" by machine is presented in detail, also comprising the use of electronic computing machines for literature searching.

To illustrate how the procedures for constructing *e. g.* semantic codes are described, the word telephone is "translated" by the authors into "machine language" in a readily understandable manner (p. 240), resulting in the formula: DWCM.LQCT.MACH.TURN which means "a device used to transmit information by means of electricity". It appears to be very useful that the work is complemented by a semantic code dictionary, presenting an English-Code and a reversed, Code-English, part prepared under the general editorship of J. L. Melton.

It is a great merit of the volume, that the principles, techniques, systems and equipment presented were already tested in "pilot-plant" operations during the past three years

in the Western Reserve University, Cleveland, Ohio. The authors welcome any opportunity for exchanging experiences with those who can apply the methods and techniques presented, and offer help in programming various types of electronic equipment. The book gives a thorough survey on the present state of the machine searching possibilities of literature.

I. FINÁLY

FRITZ SEEL: *Atombau und chemische Bindung.* Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1960. Dritte, umgearbeitete und erweiterte Auflage. 92 Seiten, 63 Abb., 7 Tabellen. Ganzleinenband, Preis 11,50 DM.

Unter den Gefahren, die infolge der enormen Entwicklung der Wissenschaft auch die Chemiker auf ihrem Fachgebiet bedrohen, ist nicht die kleinste, daß die theoretische Deutung der chemischen Vorgänge in ihrer letzten, prinzipiellen Auffassung aus den Händen des Chemikers in die des Physikers übergegangen ist. Die in der Mathematik mehr ausgebildeten Physiker haben dann ein solches Bild entwickelt, mit dem nur wenige von den Chemikern etwas beginnen können.

Lange Zeit haben die Atomphysiker den Standpunkt vertreten, daß die Vorgänge im Atom nicht auf anschauliche Weise zu erklären sind. Jetzt kann man doch schon damit anfangen, die Diskussion der chemischen Reaktion, die Ursache der Reaktionsfähigkeit und die Erörterung der Stoffeigenschaften von der reinen Empirie auf den Boden der Theorie zu übertragen und dafür sind selbstverständlich die Chemiker zuständig.

Jeder Versuch, diese Kluft zwischen der theoretischen Deutung der chemischen Bindung und der Gedankenart des Chemikers auf anschauliche Weise zu überbrücken ist sowohl begründet als auch erwünscht. Nach den kleineren Werken der englischen Literatur (wie die von SPEAKMAN, BROWN, usw.) ist vor vier Jahren ein solcher Versuch auch von Professor SEEL für die deutschsprachigen Fachkollegen getan worden, mit einem Erfolg, welcher am meisten daran abzuschätzen ist, daß jetzt schon die dritte Auflage des Buches vorliegt.

Prof SEEL hat sein, im knappen Umfang gehaltenes Buch in zwei Abschnitte geteilt, nämlich in einen kleineren des Atommodells und in einen größeren, in welchem das Zustandekommen der chemischen Bindung behandelt wird. In dieser neuer dritten Auflage wurden die Methoden der früheren Ausgaben noch weiter verfeinert und auch wesentliche Ergänzungen der Behandlung des Stoffes gebracht. Die neubegründete Ligandenfeldtheorie wird so in die Behandlung der Komplexverbindungen eingefügt und die Zusammenhänge zwischen der Bindungsart und Reaktivität bzw. Eigenschaften noch ausführlicher diskutiert. Die ausgezeichnet bewährten anschaulichen Beispiele des Zustandekommens einiger Moleküle (wie z. B. das Modell des Lithiummoleküls) sind auch weiterhin beibehalten, ohne daß der Umfang des Buches wesentlich vermehrt (von 71 Seiten auf 96) worden wäre. So erscheint das Buch als eine Essenz der theoretischen Chemie und ist jedem Chemiker, der sich nicht beruflich mit Bindungsfragen beschäftige, wärmstens zu empfehlen.

Z. G. SZABÓ

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor

A kézirat nyomdába érkezett: 1960. VII. 12. — Terjedelem: 9,75 (A/5) ív, 32 ábra

Akadémiai Nyomda, Budapest — 1960.51714 — 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

ZIMMER, K. and TÖRÖK, T.: Über den Abfunkeffekt, VII. — *К. Циммер* и *Т. Тэрек:* Исследование эффекта обыскривания, VII 1

MAROS, L. MOLNÁR-PERL, I. und SCHULEK, E.: Beiträge zur Analytik der 1,2-Glykole und Polyoxyverbindungen, V. Bestimmung von Glycerinaldehyd über den bei Oxydation mit Perjodat gebildeten Formaldehyd. — *Л. Мароши, И. Мольнар-Перл* и *Э. Шулек:* Данные к аналитике 1,2-гликолей и полиокси-соединений, V. Определение глицеринового альдегида посредством формальдегида, образующегося в процессе периодатного окисления 67

PHYSIKALISCHE CHEMIE — PHYSICAL CHEMISTRY — ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

SURYANARAYANA, C. V. and SOMASUNDARAM, K. M.: Dielectric Behaviour at the Miscibility Point in Some Ternary Systems. — *Ц. В. Суриянараяна* и *К. М. Сомасундарам:* Диэлектрическое поведение некоторых тройных систем в точке смешивания 31

CSÁSZÁR, J.: Absorptionsspektren einiger α, α'-Dipyridyl- und o-Phenanthrolin- Metallkomplexe. — *Й. Часар:* Спектры поглощения некоторых металлических комплексов α, α'-дипиридила и о-фенантролина 55

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY — ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

GERECS, Á. und SÓMOGYI, L.: Über das Verhalten von α-Oxy-, α-halogen-tetrahydropyran- und -tetrahydrofuran-Verbindungen gegen Anilin und Arylhydrazine. — *А. Гереч* и *Л. Шомоди:* Поведение α-гидрокси и α-галоид-тетрагидропирановых и -тетрагидрофурановых соединений при их реакции с анилином и арилгидразинами 73

DŐRY, I., SZABÓ, G. und OPÓCZKY, P.: Untersuchungen von Verbindungen mit Sterangerüst, V. Neue Methode zur Einführung einer Hydroxylgruppe in die 21-Stellung der 20-Ketopregnanderivate. — *И. Дэри, Г. Сабо* и *П. Опоцки:* Исследования с соединениями стеранового скелета, V. Новый метод для введения гидроксильной группы в 21-ое положение 20-кето-прегнана 83

Тюдеш, Ф., Бережных, Т. Ф. и *Азори, М.:* Кинетика ингибирования полимеризации стирола, I. Влияние стабильных свободных радикалов. — TÜDŐS, F., F. BEREZHNIKH, T. and AZÓRI, M.: Inhibition of the Polymerization of Styrene by Stable Free Radicals, I. Kinetics of the Inhibition of the Polymerization of Styrene, I. Effect of Stable Free Radicals 91

CHEMICAL ENGINEERING — CHEMISCHE TECHNOLOGIE — ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Ваита Л.: Испытание с мазочных масел для двухтактных бензиновых двигателей, I.— VAJTA, L.: Investigation of Lubricating Oils of Two-stroke Gasoline Engénes, I. 19

Buchbesprechungen — Book Reviews — Рецензии книг .....

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 24 FASCICULUS 2.

AKADÉMIAI KIADÓ BUDAPEST

1960

ACTA CHIM. HUNG.

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 elkészítésére vonatkozó „Tájékoztató"-t a szerkesztőség kívánatra díjmentesen elküldi az érdeklődőknek.

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

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

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

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

Acta Chimica
Budapest 502, Postafiók 24.

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

Abonnementspreis pro Band: 110 Forint. Bestellbar bei dem Buch- und Zeitungs-Außenhandels-Unternehmen »*Kultúra*« (Budapest 62, POB 149) oder eiseinen Auslandsvertretungen und Kommissionären.

ÜBER DEN ABFUNKEFFEKT, VIII.*

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 25. April 1959

Bei den Abfunkkurven von Aluminiumlegierungen sind folgende zwei Perioden zu unterscheiden:

1. Anfangsperiode, die durch eine verhältnismäßig große Intensitätsverminderung der Magnesiumlinien [1] und durch eine, von der Anregungsart abhängige Schwärzungsveränderung der Aluminiumlinien [2] gekennzeichnet ist. Dieser Bereich kann als eine Induktionsperiode betrachtet werden, während welcher die bedeutendsten qualitativen Änderungen stattfinden.

2. Konstante Periode, während welcher keine bzw. nur geringe zeitliche Änderungen im Verhältnis der Linienintensitäten [1, 2] vorkommen, d. h. in der ein stationärer Zustand besteht.

Bei den oben erwähnten Vorgängen bedürfen folgende Wirkungen einer Erklärung:

a) die in der Anfangsperiode beobachtete Änderung der Linienintensitäten,

b) die Entwicklung des stationären Zustandes,

c) der Zusammenhang der in der Induktionsperiode stattfindenden Schwärzungsverminderung mit der Konzentration.

14. Die den Abfunkeffekt hervorrufenden und beeinflussenden Faktoren

Obwohl der Umstand, daß die Anregung und Ionisierung der Atome eigentlich in der Funkenstrecke stattfinden, bei der Spektralanalyse eine außerordentliche Wichtigkeit besitzt, werden doch die Umstände durch die momentan auf der Elektrodenoberfläche herrschenden Bedingungen entscheidend beeinflußt.

Auf Einwirkung der Entladungen werden Konzentrations- und Temperaturunterschiede auf der Elektrodenoberfläche hervorgerufen, wodurch eine Diffusion bzw. Thermodiffusion entsteht. Bei Entladungen in Luft, wie auch

*K. ZIMMER, T. TÖRÖK: Über den Abfunkeffekt, VII. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **13**, 269 (1960); Acta Chim. Hung. **24**, 1 (1960).

infolge Oxydation, können beträchtliche Veränderungen eintreten. Dadurch ändert sich sodann der momentane physikalische Zustand und die chemische Zusammensetzung der Elektrodenoberfläche während der Anregung [3]. Diese Änderung besitzt eine entscheidende Wichtigkeit in bezug auf welche Quantität, Qualität und welches Verhältnis das Verdampfen der Substanz beim Funkendurchschlag aufweisen wird.

Die Abfunkeffekte können — in bezug auf den Ort ihrer Entstehung — in zwei Gruppen geteilt werden, u. zw. in Vorgänge,

1. die auf den Elektroden, bzw.
2. die im Plasma verlaufen.

Gewisse Parameter — wie z. B. die Anregungsenergie, das Entladungsgas usw. — sind imstande, beide Bereiche beträchtlich zu beeinflussen.

Auf Grund unserer gegenwärtigen Kenntnisse können jene Faktoren, die die Abfunkeffekte hervorrufen, auf folgende Weise gruppiert werden:

1. Geometrische Faktoren

A) Elektrodenform,
B) Elektrodenmaße,
C) Größe der Elektrodenoberfläche,
D) Elektrodenabstand.

2. Mechanische Faktoren

Behandlung der Elektrodenoberfläche durch
A) Schleifen bzw. Schmirgeln,
B) Raspeln,
C) Ätzen,
D) Abdrehen,
E) Polieren.

3. Thermische Faktoren

A) Temperatur,
B) Tension,
C) Schmelzpunkt,
D) Siedepunkt,
E) Schmelzwärme,
F) Verdampfungswärme,
G) Spezifische Wärme,
H) Wärmeleitfähigkeit,
I) Austrittsarbeit,
J) Gitterenergie,
K) Diffusionskonstante.

4. Elektrische Faktoren

A) Anregungsenergie,
B) Anregungsart
  a) Funken- bzw. Bogenanregung,
  b) Gleichstrom- bzw. Wechselstromanregung,
C) Anregungsparameter
  a) Spitzenspannung,
  b) Kondensatorkapazität,
  c) Selbstinduktion,
  d) Dämpfungswiderstand,

e) Stromstärke,
f) Entladungsart,
g) Verhältnis der Brenn- und Kühlzeit,
h) Entladungszeit.

5. Atomare Konstanten

A) Anregungspotential,
B) Ionisationspotential,
C) Energieniveauwerte,
D) Übergangswahrscheinlichkeiten.

6. Äußere Faktoren

A) Luftdruck,
B) Qualität des Entladungsgases,
C) Material der Gegenelektrode.

7. Elektrodenzusammensetzung

A) Unbegrenzte Löslichkeit der Komponenten,
B) Begrenzte Löslichkeit der Komponenten,
C) Bildung von Legierungen,
D) Legierwirkung,
E) Wirkung des dritten Partners,
F) Inhomogenität,
G) Einschlüsse.

8. Zusammensetzung des Plasmas

A) Qualitative Zusammensetzung,
B) Quantitative Zusammensetzung,
C) Elektronendichte,
D) Temperatur des Plasmas,
E) Anregungsfunktion,
F) Spektralcharakter,
G) Strömungsdynamische Faktoren,
H) Absorption (Selbstabsorption).

9. Chemische Vorgänge

A) Thermische Zersetzung,

B) Bildung von Verbindungen

I. *a)* Chemische Reaktionen zwischen den Komponenten,
b) Chemische Reaktionen mit dem Entladungsgas,
c) Chemische Reaktionen mit dem Material der Gegenelektrode oder mit ihrem Zersetzungsprodukt,

II. *a)* Oxydation,
b) Reduktion,
c) Nitridbildung,
d) Carbidbildung,
e) Gasbildung.

10. Metallographische Faktoren

A) Kristallstruktur,
B) Legierungstyp,
C) Materialverteilung

I. Herstellungsart der Legierung
a) durch Feuermetallurgie,
b) durch Pulvermetallurgie.

II. Aufbereitungsart
a) Gießen,

b) Rollen,
c) Ziehen,
d) Pressen,
e) Schmieden.

III. Art der Wärmebehandlung
a) Abschrecken,
b) Anlassen,
c) Austempern,
d) Homogenisieren.

Einige der angeführten Faktoren (wie z. B. Temperatur, Spektralcharakter und Zusammensetzung) weisen zeitliche und räumliche Veränderungen auf. Es ist ferner zu bemerken, daß gewisse Parameter (wie z. B. die Einwirkung der Löslichkeitsgrenze und der Einfluß dritten Partners), die Selbstinduktion und die Entladungszeit, der Elektrodenabstand und die räumliche Verteilung des Spektralcharakters in enger Beziehung und Wechselwirkung zueinander stehen.

Es ist möglich, die geometrischen, mechanischen und äußeren Faktoren sowie die elektrischen Parameter konstant zu halten. Der überwiegende Teil der chemischen Reaktionen, hauptsächlich die Oxydation, einer der wichtigsten Vorgänge, findet bei Anwendung einer Schutzgasatmosphäre nicht statt. Die Entstehung des Plasmas wird durch die atomaren Konstanten des Systems bestimmt. Die Überführung des Materials in den Dampfzustand übt aber auf diesen Vorgang einen ausschlaggebenden Einfluß aus. Für die Veränderungen, die einen mit der Natur des Materials verbundenen Teil des Abfunkeffektes der festen Elektroden bilden, sind die Unterschiede in den Zusammensetzungen, Strukturen und thermischen Faktoren verantwortlich. Die Differenz zwischen den physikalischen und chemischen Konstanten der Legierungsbestandteile bestimmt hauptsächlich, in welchem Maß sich die Anfangsumstände während der Anregung ändern werden.

15. Anregungsmechanismus

Die Rolle der thermischen Daten

Auf Einwirkung der bei den Entladungen angeführten elektrischen Energie erwärmt sich die Elektrodenoberfläche bis zu Temperaturen von mehreren tausend Graden Celsius. Bei einer solchen Temperatur finden auf den einander gegenüber liegenden Elektrodenoberflächen — hauptsächlich infolge von Elektronen- und Ionenzusammenstöße — Dampfausbrüche statt. Die Menge der verdampften Substanz ist außer von der zugeführten elektrischen Energie noch von mehreren anderen Faktoren, in erster Linie von den thermischen Daten der Komponenten des Elektrodenmaterials abhängig. Die Energieverteilung kann annähernd mit folgender Gleichung ausgedrückt werden:

$$E = \sum_{1}^{N} \left[\int_{t_A}^{t_S} C_{p,f}\, dt + \Delta H_S + \int_{t_S}^{t_s} C_{p,fl}\, dt + \Delta H_V + \int_{t_s}^{t_P} C_{p,d}\, dt \right] + \\ + V_K + V_{St} + E_I + E_{Anr.}$$

wo E die Energie einer einzelnen Entladung, V_K bzw. V_{St} die Energieverluste infolge Wärmekonvektion bzw. Wärmeströmung, E_I bzw. $E_{Anr.}$ die Ionisations- bzw. Anregungsenergie, N die Anzahl der Komponenten, $C_{p,f}$, $C_{p,fl}$ bzw. $C_{p,d}$ die in festem, flüssigem bzw. Dampfzustand gemessene spezifische Wärme, ΔH_S und ΔH_V Energiebedürfnis des Schmelzens bzw. des Verdampfens, während t_A, t_S t_s bzw. t_P die Temperatur des Ausgangszustandes, des Schmelzpunktes bzw. des Siedepunktes und des Plasmas bezeichnen.

Bei höheren Elektrodentemperaturen verdampfen offenbar mehr Metallatome derselben Substanz. Es wird nämlich in diesem Falle weniger der mitgeteilten Gesamtenergie für das Erwärmen der einzelnen Komponenten der Substanz bis zu dem Schmelzpunkt verbraucht. Im Falle unterschiedlicher Ausgangstemperaturen verbleibt daher bei höheren Elektrodentemperaturen mehr Energie, die entweder das Verdampfen von größeren Substanzmengen ermöglicht, oder aber zur Anregung bzw. Ionisierung von Metalldämpfen verwendet wird. Wird die Anregungsenergie bei konstanter Entladungsdauer erhöht, so nimmt das Spektrum — nach der Feststellung VAN CALKERS [4] — einen mehr funkenähnlichen Charakter an, indem sich der auf die einzelnen Dampfatome fallende Energieaufwand erhöht. Bei einer weiteren Erhöhung der Anregungsenergie nimmt jedoch die Menge des verdampften Materials bedeutend zu, wodurch das Spektrum einen mehr bogenähnlichen Charakter erhält. Die Durchschlagsspannung wird durch die höhere Temperatur ebenfalls vermindert. Neben der Änderung des Spektralcharakters nimmt also auch die Lichtemission zu.

Obwohl die Temperatur eine sehr wichtige Rolle spielt, entsteht in Abhängigkeit von der Anregungsenergie, der Wärmeleitfähigkeit der Legierung, der Form und den Ausmaßen der Elektrode bzw. den Umständen der Wärmeisolierung ein gewisser quasistationärer Temperaturgradient innerhalb einer — im Verhältnis zur Gesamtdauer der Aufnahme — kurzen Zeit. Dadurch wird der weitere Einfluß der Temperatur ausgeschaltet. Die Oxydationsverhältnisse und die Verdampfungs- bzw. Diffusionsgeschwindigkeit werden auch im Falle gleicher Elektrodensubstanz wesentlich durch die Temperatur beeinflußt.

Je größer die Differenzen zwischen den Schmelz- bzw. Siedepunkten der Komponenten und ihrer anderen entsprechenden thermischen Konstanten sind, um so beträchtlichere Unterschiede bestehen in der Dampfzusammensetzung im Verhältnis zu der Elektrodenzusammensetzung, zugunsten der flüchtigeren Komponente. Die Identität dieser Erscheinung mit der beim Verdampfen von Flüssigkeitsgemischen beobachteten fraktionierten Destillation ist leicht ein-

zusehen. Auf die erhöhte Verdampfung der flüchtigeren Komponente verwiesen zuerst GERLACH und SCHWEITZER [5], wodurch sie die Grundlagen der Erhitzungsanalyse legten.

Eine Differenz zwischen den thermischen Konstanten der Legierungskomponenten wird hier eigentlich nur der Einfachkeit halber erwähnt. In Wirklichkeit weisen immer die entsprechenden Schmelz- bzw. Verdampfungsdiagramme, die sogenannten Zustandsdiagramme darauf hin, in welchem Maße und in welcher Richtung die Schmelz- bzw. Siedepunkte der Grundsubstanz durch die Zusatzelemente verändert werden, bzw. welche Zusammensetzung die flüssige bzw. die Dampfphase besitzen, d. h. in welchem Maße diese Zusammensetzung von jener der festen bzw. geschmolzenen Ausgangsphase abweichen wird. Nach den Untersuchungen VAN CALKERS [6] können in gewissen Fällen die Verschiebung der Auswertungskurve und die Wirkung des dritten Partners bzw. jene Erscheinung, daß extreme Werte im Spektrum bei den den eutektischen oder eutektoiden Zusammensetzungen entsprechenden Konzentrationen vorkommen, auf Grund der Zusammenhänge zwischen den an den Spektralaufnahmen ermittelten Werten und den Zustandsdiagrammen erklärt werden.

Zusammensetzung des Plasmas

Die Anreicherung der flüchtigeren Komponente in der Dampfphase ist den unterschiedlichen thermischen Konstanten zuzuschreiben. Die Differenz zwischen den Anregungsenergien hat dagegen zur Folge, daß von den Komponenten mit niedrigerem Anregungs- und Ionisationspotential mehrere Atome angeregt bzw. ionisiert werden, als der eigentlichen Zusammensetzung des Metalldampfes entsprechen würde. Daher entsteht in der Funkenstrecke eine weitere Konzentrationsverschiebung, bezüglich der strahlenden Atome. Diese Erscheinung verursacht jedoch in bezug auf die Auswertung der Ergebnisse so lange keine Störung, bis keine neuen Komponenten in das Plasma gelangen.

Nach ROLLWAGEN [7] sollen auf Einwirkung eines dritten Elementes die Intensitätsverhältnisse — infolge der im Plasma stattfindenden Konzentrationsverschiebungen und Elektronenverteilungsänderungen — immer eine Veränderung aufweisen. Besitzt das dritte Element ein niedrigeres Anregungspotential als die anderen, so werden viel mehr Atome dieses Elementes angeregt, als es der Plasmazusammensetzung entsprechen würde. Die ursprünglichen Intensitätsverhältnisse erleiden die bedeutendsten Veränderungen, wenn das Anregungspotential des dritten Elementes zwischen den entsprechenden Werten der beiden ursprünglichen Elemente liegt. Auch dies spielt eine wichtige Rolle bei der durch das dritte Element hervorgerufenen Verschiebung der Auswertungskurve.

Der Verlauf der Abfunkkurve hängt auch von jener Linie ab, deren Schwärzungswerte zur Aufstellung dieser Kurve dienten. In gewissen Fällen

verhalten sich nicht nur die Bogen- und Funkenlinien verschieden, sondern es lassen sich auch gewisse Differenzen bezüglich der zeitlichen Änderung der an verschiedenen Linien ähnlicher Eigenschaften desselben Elementes gemessenen Schwärzungen feststellen, auch in jenem Falle, in dem sich der spektrale Charakter während des Abfunkens überhaupt nicht ändert. Diese Erscheinung ist offenbar jener Änderungen zuzuschreiben, die im Plasma und in der dieses umhüllenden Gasschicht stattfinden. Die Zusammensetzung des Plasmas wird nämlich durch die während des Abfunkens stattfindende Konzentrationsänderung des in veränderlichem Maße verdampfenden Materials beeinflußt, wodurch auch die Umstände der Anregung, Ionisation und Absorption verändert werden. Jene Elektronenübergänge, die den verschiedenen Spektrallinien entsprechende Ausstrahlung hervorrufen, benötigen unterschiedliche Energie. So verändert sich die den einzelnen Elektronenübergängen entsprechende Energie, infolge der modifizierten Energieverteilung. Dieser Vorgang äußert sich z. B. bei Aluminiumlegierungen niedrigen Magnesiumgehaltes in einer Intensitätsveränderung der Magnesiumlinien. Die Magnesiumkonzentration des Plasmas verändert sich nämlich in beträchtlichem Maße. Die Konzentration der in überwiegender Mehrheit anwesenden Aluminiumatome und -Ionen wird dagegen auch durch eine wesentliche Veränderung der absoluten Menge der Magnesiumatome, die im Verhältnis zum Aluminium in geringen Mengen anwesend sind, nicht merklich beeinflußt. So kann man bei der Lichtstrahlung der Aluminiumatome keine wesentlichen Unterschiede im Intensitätsverlauf der Spektrallinien unterschiedlichen Charakters wahrnehmen.

Wird der Schmelz- bzw. Siedepunkt der Legierung durch das dritte Element herabgesetzt, so enthält das Plasma anfangs mehr von dieser Komponente. Die verschiedenen Siedepunkte bedeuten ebenfalls unterschiedliche Kondensationstemperaturen, so daß im Falle kondensierender Dämpfe in den kälteren Punkten der Funkenstrecke im wesentlichen eine Dephlegmation stattfindet. Demgemäß scheidet aus der Komponente mit höherem Siedepunkt eine größere Menge aus, als dies der Dampfzusammensetzung entsprechen würde. Daher reichert sich das Element mit niedrigerem Siedepunkt im Plasma noch weiter an. Die Zusammensetzung der Funkenstrecke kann außerdem auch durch jene Dampfatome beeinflußt werden, die vom Plasma, infolge der verschiedenen Bewegungsgeschwindigkeit der einzelnen Gasatome, in den Luftraum um die Elektroden gelangen und dort kondensieren.

16. Änderung der Zusammensetzung der Elektrodenoberfläche durch Einwirkung der Schmelz- und Verdampfungsvorgänge

GERLACH und ROLLWAGEN [8] stellten im allgemeinen fest, daß — obwohl der Abfunkeffekt ganz verschiedenen Faktoren zuzuschreiben ist — alle beobachteten Abfunkvorgänge primär auf das Erwärmen der Elektrodenoberfläche zurückgeführt werden können. Daran knüpfen sich noch weitere sekundäre Erscheinungen.

Beim Abfunken von Stählen wurden die Elemente von DE WAAL und STRASHEIM [9, 10] auf Grund ihrer auf den Dampfdruck des Grundelementes bezogenen Werte gruppiert. Diese Einteilung gibt jedoch in der Praxis nicht immer richtige Auskünfte. Nach WINTER [11] führt die heterogene Mikrostruktur dazu, daß — infolge der unterschiedlichen elektrischen und thermischen Eigenschaften der verschiedenen Kristallformen — eine dieser Formen bei der Destillation bevorzugt wird. Bei einem lang dauernden Funken tritt zwischen der Zusammensetzung der Probe und des Dampfes ein Gleichgewichtszustand ein, und man kann reproduzierbare Umstände und eine lineare Auswertungskurve (vgl. [2]) nur in diesem Falle erwarten. PROKOFJEW [12] ist der Meinung, bei den Abfunkvorgängen spiele die Verdampfung der Substanz aus der sogenannten »Metallache« die Hauptrolle. Während der Entladungen an den Funkeneinschlägen tritt nämlich lokales Schmelzen auf. Ausmaß und Tiefe dieser Schmelzkrater werden durch die elektrischen Daten der Anregung sowie durch die thermischen Eigenschaften des Metalls bestimmt [3].

Das Hineingelangen der Substanz in die Dampfwolke wird MÄDER und POETZELBERGER gemäß [13] als das Ergebnis von Schmelz- und Verdampfprozessen betrachtet. Die magnesiumhaltigen Aluminiumlegierungen wurden von diesen Autoren auf Grund der Zustandsdiagramme der binären Systeme untersucht. Die Elektrode erwärmt sich infolge der Funkenübergänge. Nach Erreichen des Schmelzpunktes wird die Schmelze reicher an Magnesium als die feste Legierung, wodurch eine Abnahme des Magnesiumgehaltes der festen Legierung stattfindet. Die auf Einwirkung des nächsten Funkeneinschlags gebildete Schmelze wird demgemäß weniger Magnesium enthalten, als die vorangegangene, so daß die rückständige feste Legierung an Magnesium allmählich ärmer sein wird.

Bei Erhöhung der Temperatur entsteht aus der gebildeten Schmelze Dampf. Nimmt man der Einfachheit halber an, daß beide Metalle in einander vollkommen löslich sind, so wird im Sinne des Verdampfdiagrammes zu Beginn des Verdampfens — ähnlich den Beobachtungen beim Schmelzprozeß — die Zusammensetzung des aus der Schmelze gebildeten Dampfes wieder reicher an Magnesium sein als die der Schmelze selbst. Auf Einwirkung weiterer Temperaturerhöhungen »wandert« die Konzentration der Schmelze entlang der Verdampfungskurve, während auch die Zusammensetzung des Dampfes nach den niedrigeren Magnesiumgehalten verschoben wird. Das Gleichgewicht der Verdampfung tritt in dem Maße ein, als die Elektrodensubstanz nachschmilzt und sodann auf Einwirkung der Temperaturerhöhung verdampft. Während dessen besitzt aber der gebildete Dampf eine andere Zusammensetzung als die Schmelze.

Die Vorgänge verlaufen ähnlich, nur in entgegengesetzter Richtung, wenn das Zusatzelement einen höheren Siedepunkt besitzt als das Grundmetall, bzw. genauer: wenn durch Zugabe der Komponente zur Legierung deren Siedepunkt erhöht wird. In diesem Falle findet eine allmähliche Konzentrationserhöhung des Zusatzelementes statt, u. zw. bis zum Erreichen des Höchstwertes [14]. Untersucht man die Abfunkkurven der verschiedenen Zusatzelemente aus diesem Gesichtspunkt, so ergibt sich im allgemeinen, daß eine Legierung, die einen niedrigeren Siedepunkt besitzt, als das Grundmetall, einen hohen Anfangswert und monoton abnehmenden Verlauf zeigt. Bei einer Legierung aber,

deren Siedepunkt höher liegt als der des Grundmetalls, fängt die Abfunkkurve mit einem niedrigeren Wert an und weist eine ansteigende Tendenz auf [14]. Der thermische Anteil des Abfunkeffektes beruht demgemäß auf der Natur der Schmelz- und Verdampfungsvorgänge, und widerspiegelt die monotone Verminderung des Gehaltes der Elektrodenoberfläche an Komponenten niedrigen Siedepunktes.

Die Theorie über die gesteigerte Verdampfung der Komponenten niedrigeren Siedepunktes wurde von FILIMONOW [15] nicht angenommen. Seiner Meinung nach ist einerseits auch im Falle von Siedepunkten, die einander nahe liegen, ein Abfunkeffekt gut beobachtbar, andererseits sollte die Abfunkkurve auf Grund der allmählichen Abdestillierung der einzelnen Komponenten immer einen monotonen Verlauf aufweisen. Die Versuchsergebnisse dieses Forschers stellten jedoch fest, daß die Abfunkkurve immer aus zwei Teilen: nämlich aus einem zunehmenden und einem abnehmenden Abschnitt besteht, die voneinander durch ein Maximum bzw. Minimum getrennt sind. Die beim Schmelzen stattfindende Konzentrationsverschiebung wurde aber durch FILIMONOW nicht berücksichtigt, obwohl diese Änderung auch im Falle von Zusatzelementen mit gleichen Schmelzpunkten einen beträchtlichen Wert erreichen kann, indem die Entwicklung der Schmelzezusammensetzung nach dem Phasendiagramm der entsprechenden Komponente erfolgt. Die zweite Feststellung FILIMONOWS wird auch durch eine große Anzahl Literaturangaben widerlegt. Meistens sind Abfunkkurven monotonen Verlaufs wahrnehmbar. Weist die Kurve extreme Werte auf, so ist dies ein Zeichen dafür, daß auch andere Faktoren, wie z. B. Oxydation, eine wesentliche Rolle spielen. Die Entwicklung der Abfunkkurven ist durch die Theorie von MÄDER und POETZELBERGER [13] in zahlreichen Fällen gut erklärbar (z. B. [16]).

Konzentrationsverschiebungen in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Wärmezufuhr

Abb. 1 veranschaulicht jene Verhältnisse, die in dem Falle herrschen, wenn ein binäres System Mischkristalle in beliebigem Verhältnis bilden kann. Diagramme solchen Typs sind praktisch bei den meisten binären oder oft mehrkomponentigen Systemen brauchbar, welche bei der Spektralanalyse verwendet werden.

Die Zusatzelemente sind nämlich neben dem Grundmetall im allgemeinen nur in geringen Anteilen vorhanden. Dies entspricht im Zustandsdiagramm dem »abnehmenden« Abschnitt auch in jenem Falle, wenn das Zustandsdiagramm ein Eutektikum bzw. Peritektikum aufweist, oder wenn bei gewissen Konzentrationen die Möglichkeit der Bildung einer Verbindung vorliegt.

Die Entwicklung der Konzentrationsverhältnisse ist davon abhängig, ob die Erwärmung genügend langsam erfolgt, um das reelle thermodynamische

Gleichgewicht zwischen den festen und flüssigen Phasen in jedem Zeitpunkt sichern zu können. Dann kompensieren sich nämlich infolge Diffusion die Konzentrationsunterschiede in der festen Phase, und die ganze feste Phase wird immer eine einheitliche prozentuale Zusammensetzung aufweisen. Die Zusammensetzung der festen Phase verändert sich während des Erwärmens entlang der unteren Kurve. Die Unterschiede in der Zusammensetzung der flüssigen Phase kompensieren sich auch infolge der Diffusion, und ihre homogene Zusammensetzung wird entlang den oberen Kurven verschoben. Erreicht

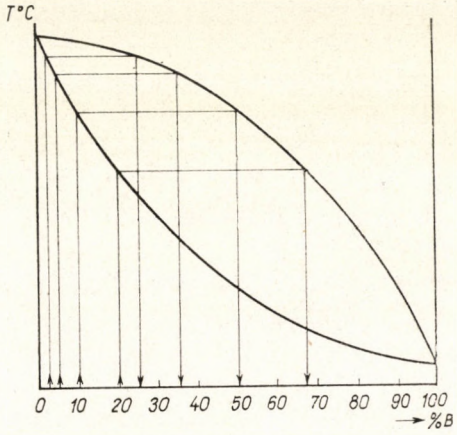


Abb. 1. Die beim Schmelzen bzw. Verdampfen von ineinander vollkommen löslichen binären Legierungen auftretenden Konzentrationsverschiebungen

die Zusammensetzung der Schmelze jene der festen Ausgangsphase, so ist der Schmelzvorgang eben beendigt.

Findet das Abkühlen der Schmelze verhältnismäßig rasch statt, so stellt sich das Gleichgewicht nur zwischen der Schmelze und den mit dieser benachbarten Kristalloberflächen ein. Daher ist die kristalline Phase nicht homogen, und das Schmelzen ist nur dann beendigt, wenn die Zusammensetzung an der Oberfläche der Kristalle mit der der Schmelze identisch wird. Dies kann natürlich nur am gemeinsamen Endpunkt der beiden Kurven, d. h. beim Schmelzpunkt der bei höherer Temperatur schmelzenden Komponente eintreten.

Mit Rücksicht auf die kurze Dauer der Funken und auf die hohe Energie, besteht bei der Spektralanalyse selbstverständlich immer nur der zweite Fall, d. h. das rasche Erwärmen. Die Umstände sind nur mit entsprechender Annäherung vergleichbar. Bei der Funkenanregung findet nämlich eine beträchtliche Temperaturveränderung statt. Das geschmolzene Material erstarrt in der Abkühlungsperiode, so daß der Schmelzprozeß nie vollkommen verlaufen kann. Außerdem kommt eine wesentliche lokale Verdampfung der Substanz gleichfalls vor.

Konzentrationsverschiebungen in Abhängigkeit von der Entladungszeit und Stromstärke

Obwohl während der Anregung — infolge der raschen Wärmezufuhr — ein Gleichgewicht beim Schmelzen nie entsteht, treten in Abhängigkeit von der Art der Anregung bedeutende Unterschiede auf. Im Falle von Hochspannungsfunkenanregung beträgt z. B. bei Anwendung zweier verschiedener Selbstinduktionen L_1 und L_2 das Verhältnis der Anfangsstromstärken $I_1/I_2 = L_2/L_1$ bzw. das der Entladungszeiten $T_1/T_2 = L_1/L_2$, falls die Anfangsspannung und die Kapazität des Kondensators gleich sind. Nachdem bei unseren Versuchen [1, 2] bei einer Anregung ohne eingeschaltete Selbstinduktion die Restselbstinduktion die Größenordnung μH besitzt, so ist $T_1/T_2 \cong 0{,}8/0{,}001 \sim 30$.

Es folgt aus obigen, daß die Entladungsperiode kürzer, dagegen die Anfangsstromstärke höher ist, als bei einer größeren Selbstinduktion. Daher verläuft auch der Schmelzprozeß viel rascher. Die infolge des Verdampfens stattfindende Konzentrationsveränderung kann durch Diffusion — wegen der nach der kurzen Erwärmung eintreffenden raschen Abkühlung — nicht ausgeglichen werden [17]. So setzt während solcher Entladungen eine größere Konzentrationsverschiebung ein als bei Entladungen von längerer Entladungsdauer und niedrigerer Stromstärke. Bei einer niedrigeren Stromstärke wird dagegen innerhalb der Zeiteinheit weniger Substanz verdampft, so daß die Diffusion während der wesentlich längeren Entladungsdauer fähig ist, die entstandenen Konzentrationsunterschiede besser zu kompensieren. Die Schmelzumstände der Legierung werden daher durch die elektrischen Anregungsparameter beträchtlich beeinflußt.

Diese Darlegungen beziehen sich natürlich in demselben Sinne auch auf die Verdampfungsvorgänge der entstandenen Schmelze.

Bei einer geringen Selbstinduktion besteht eine große momentane Anregungsenergie, und es verändert sich die Oberflächenkonzentration während der Entladungen in größerem Maß. So wird durch die ersten Entladungen aus der in geringer Konzentration anwesenden Legierung verhältnismäßig größere Menge geschmolzen und verdampft als vom Grundmetall. Die Abfunkkurve zeigt daher in der Anfangsperiode einen steiler abnehmenden Verlauf, ferner besteht zwischen den Anfangs- und Endwerten des Abfunkens eine größere Schwärzungsdifferenz. Diese Umstände sind auch dafür verantwortlich, daß in dem während der Anfangsperiode verdampften Metall das in geringer Konzentration anwesende Zusatzelement dermaßen angereichert werden kann, daß sich bei einer Funkenanregung ohne eingeschaltete Selbstinduktion im Abschnitt der äußerst niedrigen Magnesiumgehalte der ohne Vorfunkzeit ermittelten Auswertungskurve ein Bruch erscheint [1]. Diese Betrachtungen beziehen sich auf den Fall, in dem der Schmelzpunkt bzw. Siedepunkt der Legierung infolge Zugabe eines Zusatzelementes herabgesetzt wird.

Bei einer Niederspannungsfunkenanregung sind die oben besprochenen Wirkungen viel schwächer. Die Stoffzuführung durch Diffusion ist größer [17], deshalb erscheinen in der Anfangsperiode der Abfunkkurven viel geringere Schwärzungsabnahmen. Infolgedessen werden die Abfunkkurven auch ohne Anwendung von Vorfunken keine Abweichungen aufweisen [1], oder mindestens findet diese Erscheinung im untersuchten Konzentrationsbereich, bei Magnesiumgehalten über 0,001%, nicht statt.

ZUSAMMENFASSUNG

Nach einer Beschreibung der verschiedenen Gruppen der für die Entstehung und den Verlauf der Abfunkkurven verantwortlichen Faktoren wird die Rolle der thermischen Daten in der Verteilung der Anregungsenergie, ferner ihre Einwirkung auf die Schmelz- und Verdampfungsvorgänge bzw. auf die Zusammensetzung des Plasmas schematisch dargestellt. Die Zusammensetzung der Elektrodenoberfläche verändert sich infolge der Einwirkung des Schmelzens und Verdampfens. Die Richtung der Konzentrationsverschiebung kann auf Grund der entsprechenden Zustandsdiagramme bestimmt werden, während ihr Ausmaß von der Geschwindigkeit der Wärmezufuhr abhängt. Demgemäß weist die Veränderung der Oberflächenkonzentration — in Abhängigkeit von der Dauer der einzelnen Entladungen und der Stromstärke — große Unterschiede auf. Auf diese Weise können die in der Anfangsperiode der Abfunkkurven beobachteten großen Schwärzungsänderungen sowie auch der bei einer Anregung mittels großer momentaner Energie erhaltene Knick der Auswertungskurve erklärt werden.

LITERATUR

1. ZIMMER, K., TÖRÖK, T.: Über den Abfunkeffekt, I. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **12,** 285 (1959); Acta Chim. Hung. **22,** 183 (1960).
2. ZIMMER, K., TÖRÖK, T.: Über den Abfunkeffekt, II. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **12,** 299 (1959); Acta Chim. Hung. **22,** 199 (1960).
3. ZIMMER, K., TÖRÖK, T.: Über den Abfunkeffekt, III. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **12,** 405 (1959); Acta Chim. Hung. **22,** 255 (1960).
4. VAN CALKER, J.: Spectrochim. Acta **5,** 19 (1952).
5. GERLACH, W., SCHWEITZER, E.: Die chemische Spektralanalyse (Leipzig) 1930.
6. VAN CALKER, J.: Coll. Spectr. Intern. III., High Leigh, 1952; Spectrochim. Acta **5,** 476 (1953).
7. ROLLWAGEN, W.: Spectrochim. Acta **1,** 66 (1939).
8. GERLACH, W., ROLLWAGEN, W.: Metallwirtsch. **16,** 1083 (1937).
9. DE WAAL, D. M.: Dissertation, Stellenbosch, 1946.
10. DE WAAL, D. M., STRASHEIM, A.: Spectrochim. Acta **3,** 141 (1948).
11. WINTER, H.: Metallwirtsch. **29,** 341 (1937).
12. PROKOFJEW, V. K.: Изв. Акад. Наук СССР., сер. физ. (Ber. Akad. Wiss. UdSSR, Phys. Ser.) **11,** 289 (1947).
13. MÄDER, H., POETZELBERGER, R.: Spectrochim. Acta **1,** 213 (1939).
14. ZIMMER, K., TÖRÖK, T.: Über den Abfunkeffekt, IV. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **12,** 415 (1959); Acta Chim. Hung. **22,** 265 (1960).
15. FILIMONOW, L. N.: Зав. лаб. (Betriebslabor.) **15,** 919 (1939).
16. KRÁLIK, F.: Chem. Zvesti **1,** 277 (1947).
17. ZIMMER, K., TÖRÖK, T.: Über den Abfunkeffekt, IX. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **14,** 1 (1960); Acta Chim. Hung. (In Vorbereitung).

ON THE SPARKING OFF EFFECT, VIII.

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 25, 1959

Summary

The factors responsible for the occurrence of sparking off phenomena and affecting them, are classified into groups. Subsequently, the role of thermic data in the distribution of excitation energy and their effect on the processes of melting and evaporating, and on the composition of plasm, respectively, are schematically discussed. Under the action of melting and evaporation, certain changes take place in the composition of the electrode surface. The direction of the concentration shifts can be determined on the basis of the corresponding phase diagrams, while its degree depends on the rate of heat transfer. Accordingly, marked differences may occur in the changes of surface concentration, depending on the time of discharges and on the current intensity. In this way it is possible to interpret the appreciable change observed in the initial period of sparking off curves, and also the fact that evaluation curves are broken at excitations with high momentaneous energy.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА ОБЫСКРИВАНИЯ, VIII.

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 25-го апреля 1959. г.

Резюме

После обзора по группам факторов, вызывающих явления обыскривания и влияющих на них, авторами схематично обсуждается роль термических данных при распределении энергии возбуждения, а также влияние их на процессы сплавления и испарения, — следовательно — на состав плазмы. Химический состав поверхности электрода под влиянием сплавления и испарения изменяется. Направление смещения концентрации можно определить на основании соответствующих диаграмм состояния, а степень изменения концентрации зависит от скорости теплоотдачи. В смысле вышесказанного, в значениях поверхностной концентрации показываются значительные расхождения в зависимости от длительности отдельных разрядов и от величины силы тока, и на основании полученных результатов можно объяснять значительные изменения почернения линий, наблюдаемые в начальном участке кривых обыскривания, а также перелом градуировочного графика, возникающий в случае возбуждения с высокой моментальной энергией.

Dr. Károly ZIMMER; Budapest XII. Szendi u. 14.
Dr. Tibor TÖRÖK; Budapest XI. Zólyomi út 41.

ИСПЫТАНИЕ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ ДЛЯ ДВУХТАКТНЫХ БЕНЗИНОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ, II.*

Л. ВАЙТА

(Трест нефтяной промышленности Венгерской Народной Республики, Будапешт)

Поступило 27 мая 1959 г.

2. Выбор двигателя для испытаний. Конденсационные испытания на стенде. Признаки отработанности на конденсате масла. Вторичные процессы в выхлопной системе

2,1 Выбор двигателя для испытаний

После выбора и анализа предназначенного для испытания моторного масла, а также после выбора бензина приходилось решить вопрос двигателя, используемого при дальнейших экспериментах. Как это уже было упомянуто выше, испытания смазочных масел для двухтактных двигателей проводились до сих пор на самых разнообразных двигателях; разработка унифицированного двигателя для испытаний пока еще не осуществлена. Нами был выбран двигатель типа AWE 311, на основании следующих доводов:

1) Выбранный двигатель имел водяное охлаждение, значит постоянство экспериментальных условий может быть лучше обеспечено чем у двигателей с воздушным охлаждением.

2) Выбранный двигатель — трехцилиндровый, поэтому равномерное использование двигателя лучше обеспечивается, чем у одноцилиндровых двигателей. Из-за интерференции волн колебаний в выхлопной системе трехцилиндрового двигателя амплитуда колебаний меньшая, чем у одноцилиндрового, что имеет значение при изложенных ниже конденсационных испытаниях.

3) Технические данные выбранного двигателя все известны, имеются даже специальные опыты по его эксплуатации.

Техническая характеристика двигателя AWE 311 показана в таблице № V. Характерные для двигателя кривые момента и удельного расхода топлива показаны на рисунке 1.

2,2 Конденсационные испытания на стенде

Двигатель № 31100255—7 был нами испытан на стенде с водяным тормозом типа ATUKI—130.

* I. часть см. Acta Chim. Hung. **24**, 19 (1960).

Таблица № V

Данные двигателя AWE 311

Тип	AWE 311
Режим работы	Трехканальный, двухтактный двигатель с обходным омыванием
Расположение цилиндров	вертикальные, в направлении хода
Количество цилиндров	3
Отверстие цилиндра	70 мм ⌀
Ход поршня	78 мм
Литраж	900 $см^3$
Степень сжатия	6,6:1
Мощность	37 л. с при 4000 об/мин
Макс. число оборотов	4500 об/мин
Макс. нагрузка	8,3 кг при 2200 об/мин
Головка цилиндра	Из легкого металла, съёмная, зажиг. свечи наверху
Главный вал	на 4-х подшипниках, составленный из отдельных элементов, угол между стержнями шатуна 120° полностью уравновешанный
Подшипники приводного механизма	катающиеся подшипники
Система охлаждения	Термоциркуляционное водяное охлаждение, вентилятором
Рабочая температура	75—95° C

Установка карбюратора

Всасывающая труба	36 мм ⌀
Диффузор	28 мм ⌀
Главный жиклёр	120
Компенсирующий жиклёр	240
Жиклёр холостого хода	40
Пусковой жиклёр бензина	120
Пусковой жиклёр воздуха	4,5

2,21 Обкатка двигателя

Прежде чем приступить к испытаниям моторных масел двигатель приходилось обкатывать. Время обкатки составляло 36 часов. Обкатка началась при числе оборотов 1750, при нагрузке 2,5 кг; в конце обкатки те-же самые показатели были соответственно 3000 и 8,0 кг (см. таблицу № VI). Обкатка при таких условиях полностью соответствовала обкатке, принятой в обычных эксплуатационных условиях. Нужно отметить, что уже при обкатке было установлено, что при низких числах оборотов и при низкой нагрузке данные удельного расхода стендового двигателя дают неблагоприятные результаты.

После обкатки двигателя, приходилось снять тормозную характеристику последнего. Сопоставляя данные таблицы № VII с данными, указанными на рисунке I можно установить, что двигатель № 31100255—7 соответствует двигателям типа AWE—311 выпускаемым в серии; это значит, что упомянутый двигатель пригоден для целей испытаний.

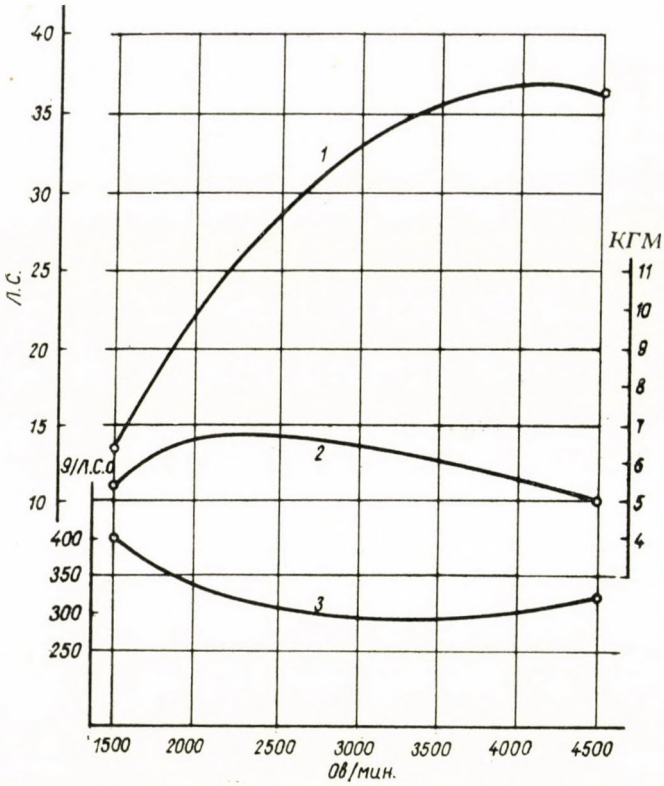


Рис. 1. Кривые мощности, момента и удельного расхода для двигателя AWE 311. 1: мощность, 2: момент, 3: удельный расход

Таблица № VI

Обкатка двигателя № 31100255—7

Время ч.	Отходящая охлаждающая вода t, °C	Число оборотов	Нагрузка, тормозной груз кг	Удельный расход г/лс/ч
1	68	1750	2,5	533
2	82	2000	2,5	480
5	86	2500	2,5	445
7	86	2500	4,0	355
7	89	2500	6,0	322
7	92	3000	6,0	312
7	90	3000	8,0	321

Таблица № VII

Характеристика двигателя № 31100255—7

Темп. воздуха °C	Отход охлажд. вода °C	Число оборотов	Нагрузка тормозной груз кг	Мощность лс.	Удельный расход г/лс/ч
25	88	2058	6	12,35	312,5
25	88	2000	8	16,00	312,5
25	88	1980	10	19,8	341
25	88	2022	10,8	21,85	386
25	86—90	2505	2	5,02	528
25	86—90	2530	4	10,1	352
25	86—90	2530	6	15,2	318
25	86—90	2502	8	20,01	307
25	86—90	2506	10	25,06	364
25	86—90	2512	10	25,12	369
25—28	90—95	3010	2	6,02	478
25—28	90—95	2950	4	11,98	345
25—28	90—95	3000	6	18,0	296
25—28	90—95	3000	8	24,0	296
25—28	90—95	2920	9,7	28,35	318
25—28	90—95	3078	9,7	29,85	314
22—24	88—94	3540	4	14,15	327
22—24	88—94	3470	6	20,80	293
22—24	88—94	3550	8	28,4	297
22—24	88—94	3540	9,2	32,55	301
24—26	90—94	3970	2	7,94	402
24—26	90—94	4010	4	16,04	325
24—26	90—94	4000	6	24,00	293
24—26	90—94	3990	8	31,95	310
24—26	90—94	3960	8,6	34,1	287
24—26	90—94	4020	8,6	34.5	284

2,22 Цель испытаний

Подготовленный характеризованным выше способом двигатель был предназначен для выяснения вопроса, имеется-ли несгоревшее смазочное масло в отходящих газах двухтактных бензиновых двигателей. Если такое имеется, какая степень отработанности в случае моторных масел с различной химической структурой, и в случае смесей с различными пропорциями разбавления.

Полное или неполное сгорание моторного масла оказывает влияние на мощность двигателя. Неполное сгорание влечет за собой меньшую мощность, кроме этого приводит к образованиям отложений в выхлопной системе.

С научной точки зрения вопрос остатков сгорания имеет значение в связи с химической структурой масла.

2,23 Описание экспериментальной установки и принципа испытания

Для решения упомянутого выше вопроса вместо выхлопной системы приходилось применять охлаждающую систему.

Двухтактные двигатели вместе со своей выхлопной системой образуют динамическую систему колебания. Расчет этой системы колебания в случае многоцилиндрового двигателя более затруднительный, чем у одноцилиндрового двигателя. Однако амплитуда колебаний у многоцилиндрового двигателя меньшая чем у одноцилиндрового. Поэтому при конструировании охлаждающей системы мы исходили из испытания сопротивления выхлопной системы. На таблице № VIII указаны данные по сопротивлению выхлопной системы двигателя AWE 311, а также данные сопротивления выхлопа, снабженного охлаждающей системой.

Таблица № VIII

Испытание сопротивления выхлопа

Число оборотов	Нагрузка (тормозной груз) кг	Оригинальная выхлопная система		Новая выхлопная система снабженная, охладителем	
		Противодавление, мм вод. ст.			
		Штуцер	за глушителями	Штуцер	за охладителем
2500	2	52/54	2/2	62/68	5/3
2500	4	95/105	8/9	105/116	8/7
2500	6	180/205	30/30	185/200	19/18
3000	4	148/162	5/2	118/118	5/2
3000	6	255/284	34/35	215/240	20/18
3000	8	350/400	34/38	390/430	41/42
3500	6	375/425	105/118	345/380	47/50

Примечание:

1) Указанные два значения измерены в начале и в конце получасовых измерительных циклов.

2) Все значения давлений указаны в мм *водяного столба*.

3) При всех измерениях температура входящего воздуха: 26—29 °C и отходящей охлаждающей воды: 94—98 °C.

На основании указанных выше данных можно установить, что выхлопная система, снабженная охлаждающей системой пригодна для проведения

испытаний по конденсации масла. Схема выхлопной системы указана на рисунке 2, а двигатель на стенде, вместе с выхлопной системой указаны на рисунках 3 и 4.

В отходящих газах двухтактных бензиновых двигателей всегда имеется небольшое количество масла, что объясняется принципом работы двухтактного двигателя. При смене зарядов в цилиндре, некоторая доля свежей смеси попадает без сгорания в выхлопный канал и унесет с собой капли масла, находящиеся в смеси и не принявшие участие в сгорании. Количество масла, попадающее в выхлопную систему в ходе продувки, небольшое.

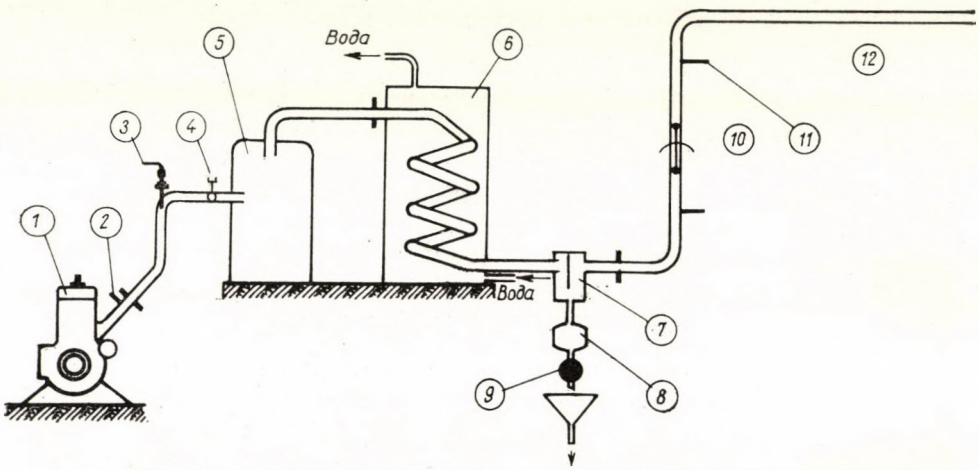


Рис. 2. Конденсационная установка к двигателю AWE 311

Обозначения:

1 — Двигатель, 2 — штуцер для измерения давления, 3 — термоэлемент, 4 — дросселирование, 5 — выхлопной бак, 6 — бак для охлаждающей воды, 7 — расширитель, 8 — конденсационный горшок, 9 — вентиль, 10 — дросселирование, 11 — штуцеры для измерения давления, 12 — выхлопная труба

В некоторых областях эксплуатации двухтактных двигателей, при малых и средних числах оборотов, при малых и средних нагрузках однако некоторая часть масла, находящегося в смеси, принимающей участие в процессе сгорания в цилиндре, не сгорает, а эта часть масла, вместе с свежим маслом, попадающим в выхлопную систему во время продувки, удаляется с отходящими газами. Конденсируя это общее количество масла представилась возможность для ориентировочного определения количества выделенного масла, и испытания его изменения.

Конденсационные испытания были проведены в 2-х группах:

1) испытания после получасовой обкатки, с 6-ти часовой эксплуатацией при числе оборотов 1500 и нагрузке 1 кг;

2) испытания после получасовой обкатки, с 3-х часовой эксплуатацией при числе оборотов 3000 и нагрузке 5 кг.

При этих сериях испытаний температура входящего воздуха была равна 25—31 °C, температура отходящей охлаждающей воды при числе оборотов 1500 была 81—85 °C, а при числе оборотов 3000 — 95—96 °C.

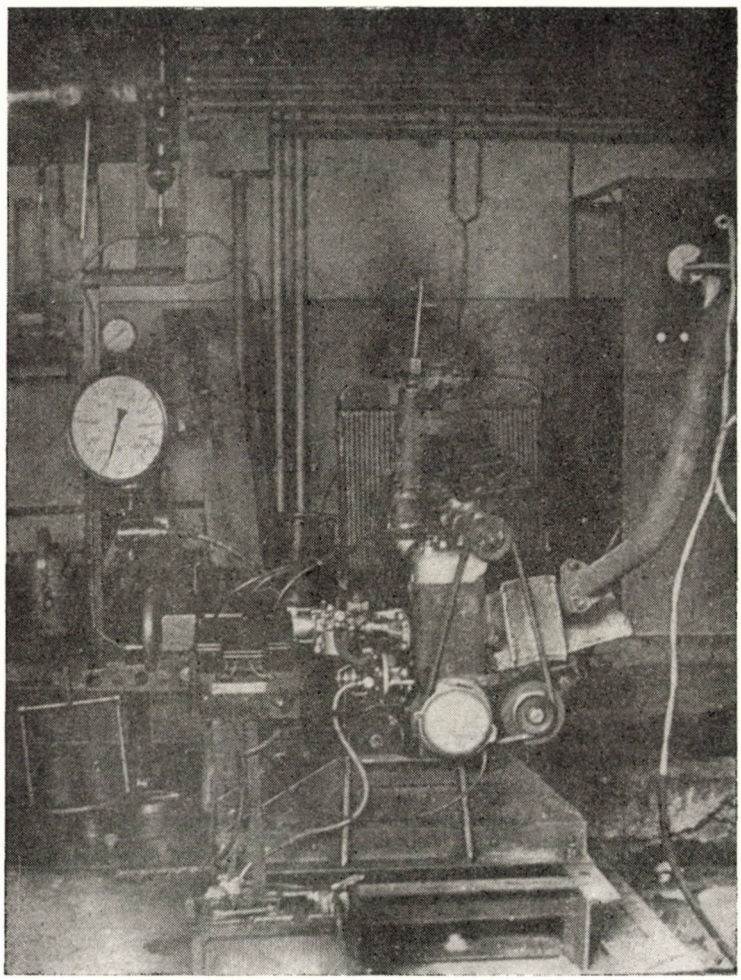


Рис. 3. Двигатель на стенде

Температура выхлопного газа, измеренная в точке 3 (по рисунку 2) при числе оборотов 1500 была равна 235—260 °C (в среднем 245 °C), а при числе оборотов 3000 — 565—590 °C (в среднем 570 °C).

Как видно, время испытаний с двухкратным числом оборотов составляло половину времени испытаний с более низким числом оборотов. Таким образом

при обоих испытаниях произошло одинаковое количество рабочих циклов, значит полученный конденсат масла образовался в ходе одинакового количества рабочих циклов.

В обоих сериях испытания проводились моторными маслами I, II и III, с пропорциями смеси 1:15, 1:20, 1:25, 1:30 и 1:40.

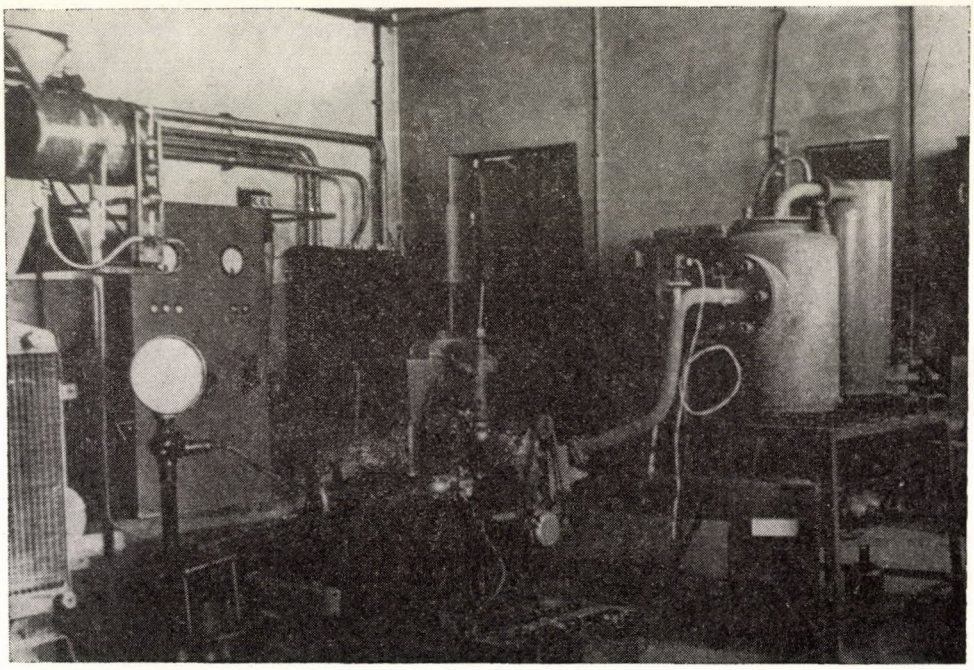


Рис. 4. Двигатель с конденсационной установкой

Собирая конденсированное из отходящих газов масло, определялось количество выделившегося масла. Полученный таким образом конденсат масла подвергался обычному контролю отработанного масла.

2,24 Результаты испытаний

Результаты отдельных групп испытаний указаны в таблице № IX, и на рисунках 5—9. По результатам изложенных выше испытаний можно установить следующие:

В случае смесей, изготовленных из указанных всех трех масел, в означенных моторных условиях было обнаружено выделение конденсата масла. В случае всех трех видов масла изменение конденсированного масла зависит

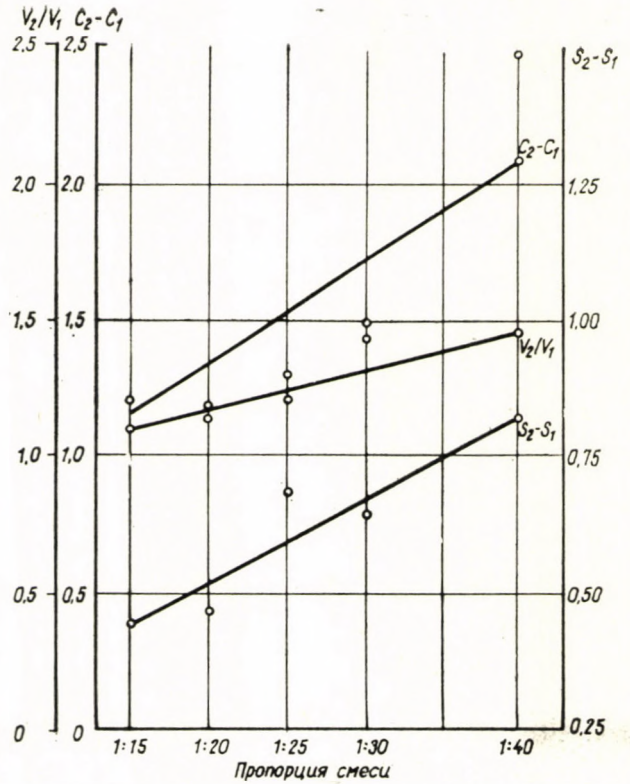


Рис. 5. Изменение конденсированного масла в случае масла I, при числе оборотов 1500 и нагрузке 1 кг.

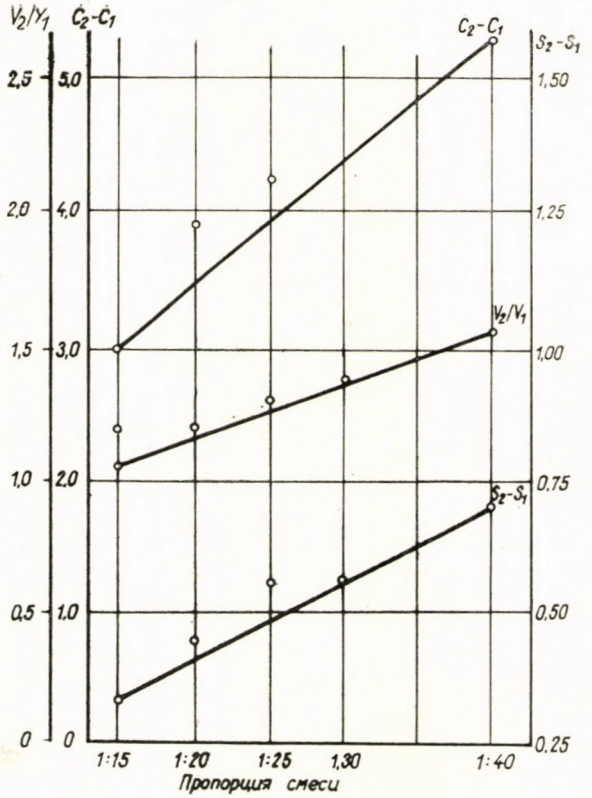


Рис. 6. Изменение конденсированного масла в случае масла II, при числе оборотов 1500 и нагрузке 1 кг.

Acta Chim. Hung. Tomus 24. 1960

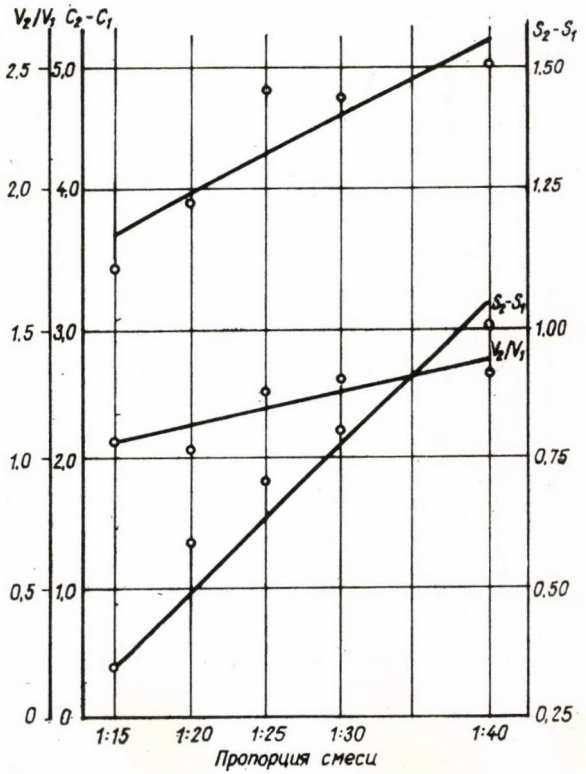


Рис. 7. Изменение конденсированного масла в случае масла III, при числе оборотов 1500 и нагрузке 1 кг.

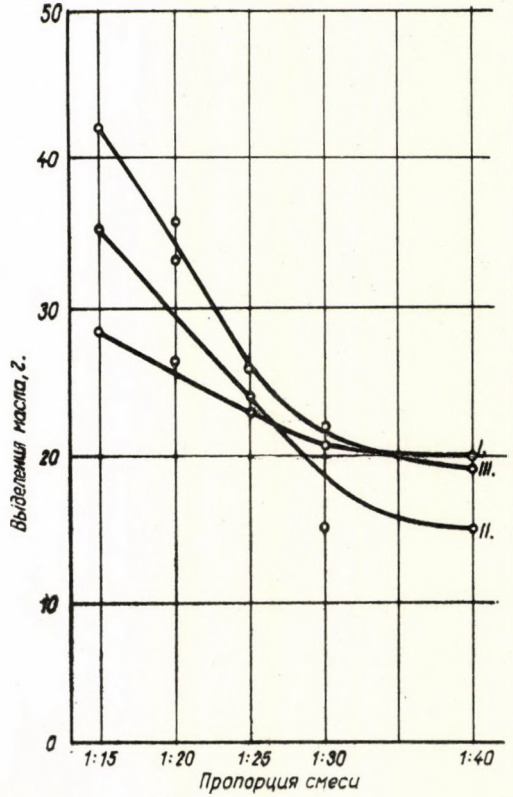


Рис. 8. Выделение масла в зависимости от пропорции смеси при числе оборотов 1500 и нагрузке 1 кг.

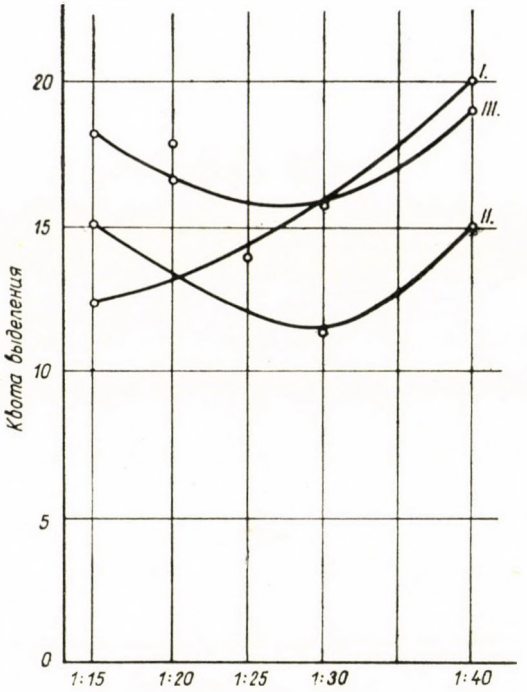


Рис. 9. Квота выделения в зависимости от пропорции смеси, при числе оборотов 1500 и нагрузке 1 кг.

от пропорции смеси бензин-масло. Это изменение в зависимости от пропорции масла в смеси имеет место по всем исследуемым параметрам, т. е. числа Конрадсона, отношения вязкостей и кислотного числа.

Если посмотрим изменения отдельных параметров в зависимости от пропорции масла в применяемой смеси, то можем установить следующие:

Что касается отношения вязкостей, то нет существенной разницы между 3 маслами. У всех трех масел отношение вязкостей в случае пропорции смеси 1:25 повышалось с 1—1,1 до 1,4—1,5.

С точки зрения повышения значения кислотного числа наиболее благоприятным оказалось масло II, однако нет существенной разницы между маслами I и II. Повышение кислотного числа масла III в более значительной мере превышает повышение кислотного числа масла II.

Повышение числа Конрадсона у масла III также значительное. В этом отношении наименьшее изменение наблюдается у масла I.

Рассматривая количество выделившегося масла можем установить, что выделение масла также зависит от пропорции масла в смеси. Имея в виду, что понижение концентрации смеси само по себе приводит к понижению выделения масла, с целью устранения влияния понижения концент-

рации смеси оказалось целесообразным внедрение нового понятия, т. е. квоты выделения.

В случае смеси с концентрацией 1:20 выделение масла было бы двухкратное по сравнению с выделением, наблюдаемым у смеси с концентрацией 1:40, так как концентрация у предыдущей смеси также двухкратная. Поэтому измеряемое выделение масла необходимо понижать на уровень, соответствующий концентрации 1:40, т. е. измеренное выделение масла (в г) необходимо разделить на отношение концентраций.

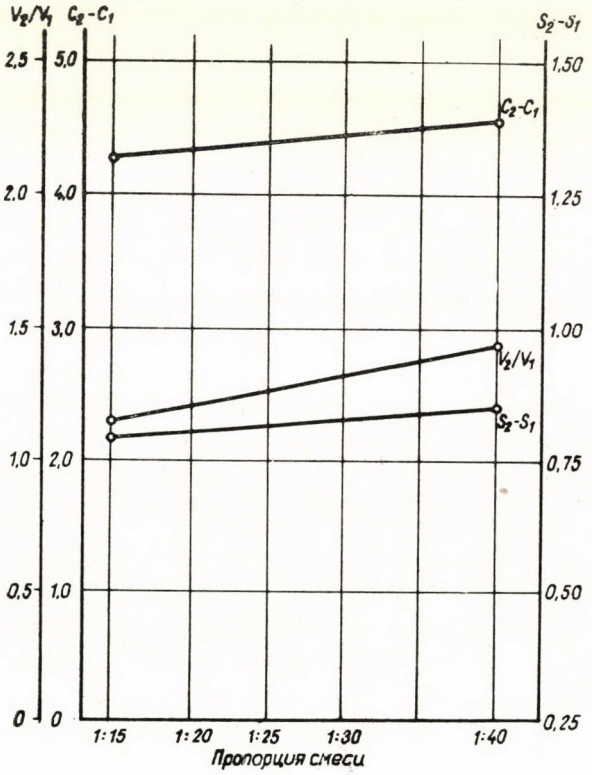


Рис. 10. Изменение конденсированного масла в случае масла I, при числе оборотов 3000 и нагрузке 5 кг.

Квота выделения и в дальнейшем является функцией пропорции смеси. Согласно данным измерений у масла I значение квоты выделения повышается пропорционально с разбавлением; у масел II и III квота выделения минимальная в интервале разбавления 1:25 — 1:30.

Результаты 2-ой группы испытаний показаны в таблице № X и на рисунках 13—14. По результатам этих испытаний можно установить следующие:

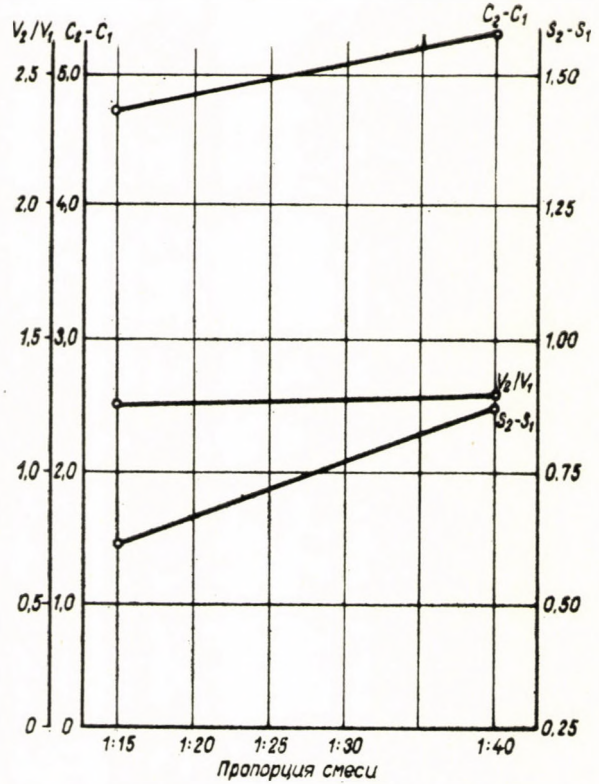


Рис. 11. Изменение конденсированного масла в случае масла II, при числе оборотов 3000 и нагрузке 5 кг.

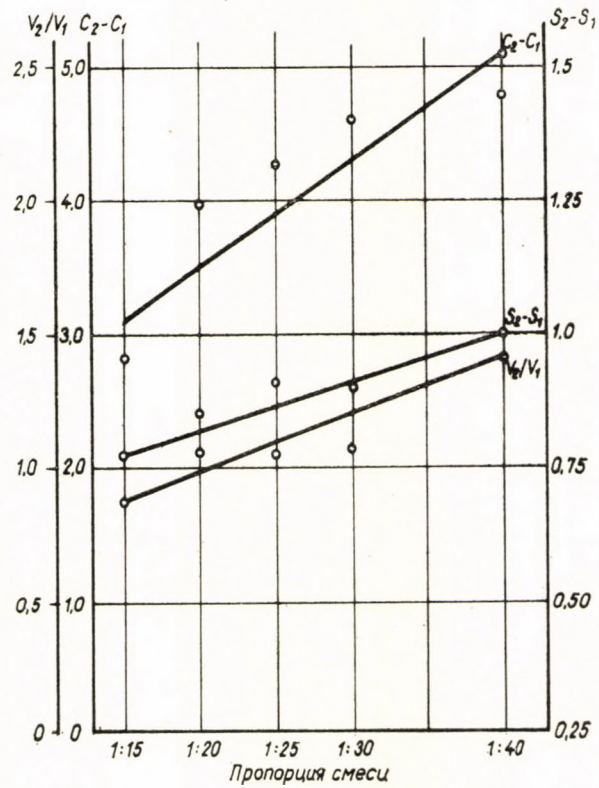


Рис. 12. Изменение конденсированного масла в случае масла III, при числе оборотов 3000 и нагрузке 5 кг.

Таблица № IX

Конденсационные испытания на стенде

число оборотов 1500
нагрузка 1 кг

Моторное масло	Пропорция смеси	Остаток масла после 6-и часовой эксплуат. г.	Старение масла		
			Отношение вязкостей	Разница между числами Конрадсона	Разница между кислотными числами
I.	1 : 15	28,5	1,10	1,20	0,45
	1 : 20	26,5	1,14	1,17	0,45
	1 : 25	23,0	1,22	1,30	0,68
	1 : 30	21,0	1,48	1,43	0,60
	1 : 40	20,0	1,46	2,25	0,85
II.	1 : 15	35,0	1,04	1,18	0,33
	1 : 20	33,0	1,18	1,96	0,44
	1 : 25	24,0	1,31	2,13	0,55
	1 : 30	15,0	1,36	2,18	0,55
	1 : 40	15,0	1,52	2,61	0,62
III.	1 : 15	42,0	1,05	1,70	0,35
	1 : 20	35,5	1,03	1,95	0,58
	1 : 25	26,0	1,22	2,38	0,68
	1 : 30	21,0	1,29	2,36	0,80
	1 : 40	19,0	1,32	2,52	1,02

Выделение конденсата масла в указанных моторных условиях можно было установить в случае смесей, изготовленных из всех трех видов масел. В случае всех трех видов масел изменение конденсированного масла зависит от пропорции смеси бензин—масло. Это изменение в зависимости от пропорции масла в смеси имеет место у всех трех исследуемых параметров, так как это было указано в первой группе испытаний.

Если посмотреть изменение отдельных параметров в зависимости от пропорции масла в применяемой смеси, то можно установить следующие:

Что касается отношения вязкостей, то нет существенной разницы между 3-мя исследуемыми маслами. Повышение отношения вязкостей меньше у всех трех масел, по сравнению с повышением, установленным в первой группе испытаний.

С точки зрения повышения значения кислотного числа наиболее благоприятным оказалось масло I, хотя отклонение незначительное и в случае масел II и III.

Повышение числа Конрадсона соответствует повышению, установленному в первой серии испытаний.

Рассматривая количество выделения масла здесь можно установить также, что оно зависит от пропорции масла в смеси. По квоте выделения наиболее благоприятное значение может быть установлено у масла II, так-же, как и в первой серии испытаний.

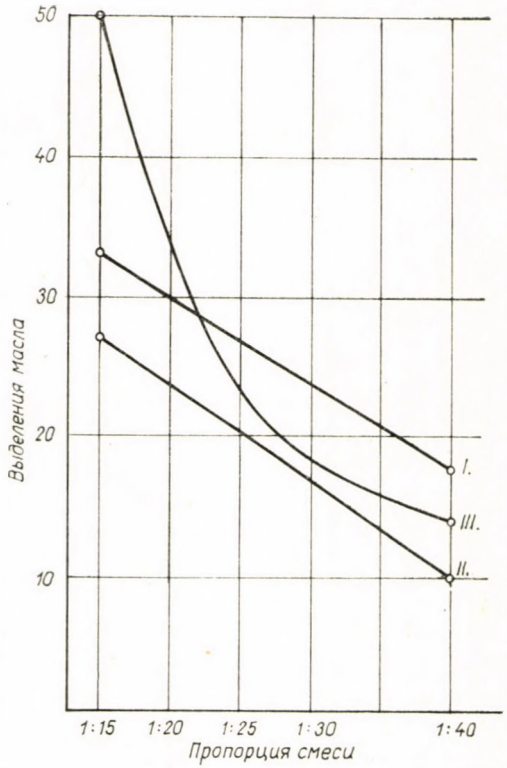


Рис. 13. Выделение масла в зависимости от пропорции смеси, при числе оборотов 3000 и нагрузке 5 кг.

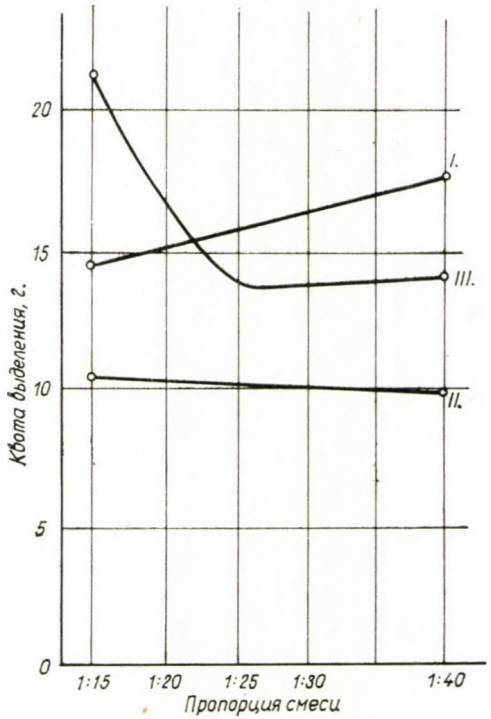


Рис. 14. Квота выделения в зависимости от пропорции смеси, при числе оборотов 3000 и нагрузке 5 кг.

Таблица № X

Конденсационные испытания на стенде
число оборотов 3000
нагрузка 5 кг.

Моторное масло	Пропорция смеси	Остаток масла после 3-х часовой эксплуат. г.	Старение масла		
			Отношение вязкостей	Разница между числами Конрадсона	Разница между кислотными числами
I.	1 : 15	33,0	1,10	4,30	0,83
	1 : 40	17,5	1,20	4,60	0,97
II.	1 : 15	27,3	1,25	4,70	0,67
	1 : 40	10,0	1,28	5,30	0,89
III.	1 : 15	49,5	1,05	2,85	0,68
	1 : 20	33,4	1,20	3,98	0,78
	1 : 25	23,0	1,32	4,25	0,78
	1 : 30	18,5	1,30	4,60	0,78
	1 : 40	14,0	1,48	4,80	1,00

2,25 Оценка результатов испытаний

Конденасционные испытания показали, что при малых и средних нагрузках, часть смазочного масла, используемого для смазки двухтактных бензиновых двигателей в смеси с бензином, удаляется вместе с выхлопными газами. В отношении старения масел можно наблюдать небольшие разницы, зависящие в меньшей степени от химической структуры. Однако для всех масел характерный тот факт, что степень старения повышается с повышением пропорции разбавления. Из этого следует, что повышением пропорции разбавления поставлены повышенные требования к качеству моторного масла. Выделение масла, или редуцированное выделение зависит также от степени разбавления. Однако выделение масла с повышением степени разбавления понижается, в то же самое время у редуцированного выделения этого нельзя обнаружить. С точки зрения редуцированного выделения (квоты выделения) самым благоприятным оказалось масло II.

РЕЗЮМЕ

Выбор двигателя, используемого для целей испытаний. Обкатка стендового двигателя и снятие его характеристики. Установление конденсационной системы вместо выхлопной системы. Конденсационные испытания, количество конденсата и старение отработанного масла в зависимости от эксплуатационных условий и применяемых масел.

UNTERSUCHUNG DER SCHMIERÖLE VON ZWEITAKTBENZINMOTOREN, II.

L. VAJTA

(Ungarisches Erdölindustrietrust, Budapest)

Eingegangen am 27. Mai 1959

Zusammenfassung

Auswahl des bei den Versuchen angewandten Prüfmotors. Einfahren des Prüfmotors und Aufnahme seiner Charakteristik. Einbau eines Kondensationssystems anstelle des Auspuffsystems. Kondensationsversuche: die Menge des Kondensats und die Alterung des Altöls als Funktion der Betriebsverhältnisse und der bei den Versuchen angewandten Öle.

INVESTIGATION OF LUBRICATING OILS FOR TWO-STROKE GASOLINE ENGINES, II.

L. VAJTA

(Hungarian Petroleum Trust, Budapest)

Received May 27, 1959

Summary

Choosing the test engine. Running in of the test engines and establishing of their characteristics. Installing a condensation system instead of an exhaust system. Condensation experiments: the amount of condensate and the altering of spent oil as a function of plant conditions and of oils used in the experiment.

Dr. László VAJTA; Budapest V. Szt. István körút 11.

EIN HALBAUTOMATISCHES POTENTIOMETER-ANALOG-RECHENGERÄT UND SEINE ANWENDUNG FÜR DIE »VOLLSTÄNDIGE« AUSWERTUNG IN DER EMISSIONS-SPEKTRALANALYSE

T. TÖRÖK

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest und Materialprüfungsabteilung der Eisen- und Metallwerke Csepel, Budapest)

Eingegangen am 30. Juni 1959

Theoretische Grundlagen der modernen Auswertung

Die modernen Grundlagen der photographischen Auswertung von Emissionsspektralaufnahmen wurden hauptsächlich von KAISER abgelegt [1, 2, 3, 4]. Die Hauptoperationen sind folgende: 1. Schwärzungstransformation, 2. γ-Operation, 3. Untergrundkorrektion, 4. Bestimmung des Wertes ΔY, und 5. Bestimmung der Konzentration.

1. Die zur Zeit übliche Weise der Schwärzungstransformation besteht aus einer partiellen Seidelschen Transformation:

$$P = S - \varkappa D_S \tag{1}$$

wo P den zur Schwärzung S gehörigen transformierten Schwärzungswert, $\varkappa$ eine von der Wellenlänge abhängende Transformationskonstante und D_S den zu S gehörigen Gaussschen Differenzlogarithmus bedeuten:

$$D_S = \log x - \log (x - 1) \tag{2}$$

wo

$$x = \text{num log } S \tag{2a}$$

ist.

2. Die γ-Operation dient zur Ermittlung des Y-Wertes aus dem Wert P, der mit jenem in einem linearen Zusammenhang steht:

$$Y - Y_E = \frac{1}{\gamma} P \tag{3}$$

wo Y_E den zu $P = 0$ gehörigen Y-Wert, und γ die Steilheit der photographischen Kennlinie darstellen.

Durch Vereinigung der Gleichungen (1) und (3) können die Operationen 1. und 2. in einem Schritt durchgeführt werden:

$$Y - Y_E = \frac{1}{\gamma} S - \frac{\varkappa}{\gamma} D_S \tag{4}$$

3. Nach der bekannten Methode der Untergrundkorrektion ergibt sich aus den — der Gesamtschwärzung der auf der Linie gemessenen S_{L+U}, sowie

der nebenbei gemessenen Untergrundschwärzung S_U entsprechenden — Werten von $Y - Y_E$

$$Y_L - Y_E = Y_{L+U} - Y_E - D_{\Delta Y_{L+U,U}} \tag{5}$$

wo Y_L der korrigierte, Y_{L+U} der unkorrigierte Y-Wert ist, die Korrektion $D_{\Delta Y_{L+U\,U}}$ stellt jedoch den zum Wert $\Delta Y_{L+U,U}$ gehörigen Gaussschen Differenzlogarithmus dar.

4. Die Werte ΔY folgen aus den Differenzen der Werte $Y - Y_E$

$$\Delta Y_{Z,G} - \Delta Y_{EZ,EG} = Y_Z - Y_{EZ} - (Y_G - Y_{EG}) \tag{6}$$

wo $\Delta Y_{Z,G}$ den Logarithmus des Intensitätsverhältnisses der zu bestimmenden (Z) bzw. des Grundelementes (G), während $\Delta Y_{EZ,EG}$ die Differenz zwischen den bei den Wellenlängen von λ_Z bzw. λ_G gültigen Y_E-Werten darstellen. Der letztere Wert ist jedoch unter den gleichen photographischen Verhältnissen konstant.

5. Die Bestimmung der Konzentration c beruht auf der Gleichung der Eichgerade:

$$\beta\,(\log c - \log c_0) = \Delta Y_{Z,G} \tag{7}$$

wo c_0 die homologe Konzentration nach Gerlach und β die Steilheit der Eichgerade bedeuten.

Über die Auswertegeräte im allgemeinen

Die Durchführung der Auswertung mittels Berechnung nach obigen Gleichungen oder mit Hilfe von Tabellen wäre sehr langwierig. Daher wurden für diesen Zweck verschiedene Geräte entwickelt, welche die Auswertung mit Hilfe von graphischen Methoden, Rechenschiebern, Nomogrammen bzw. deren Kombinationen ermitteln. Diese können in zwei Gruppen geteilt werden. Ihre überwiegende Mehrheit besteht nur aus Teilauswertungseinrichtungen, d. h. man kann mit ihnen höchstens ein bis zwei der benötigten fünf Operationen durchführen, sodaß die vollständige Auswertung zwei oder mehr Geräte erfordert. Bei Geräten der zweiten Gruppe ist die vollkommene Auswertung mit demselben Apparat ohne Ablesung von Zwischenwerten bzw. ohne Übertragung der Zwischenresultate durchführbar.

Die bisher entwickelten Vollauswertungsgeräte — ähnlich den Teilauswertungsapparaten — funktionieren mechanisch. Die Anwendung bzw. die Anfertigung der Nomogramme, Skalen individueller Konstruktion sowie der Graphikone ist schwierig und langwierig. Bei dem von uns entwickelten halbautomatischen elektrischen Potentiometer-Analog-Rechengerät sind alle diese Nachteile beseitigt.*

* Dieses Gerät wird auf Grund der dem Verfasser bzw. Ing. L. Bajáki erteilten Patente unter dem Namen »Spectrator« von der Firma Meovill Ktsz, Budapest, hergestellt und von der Firma Metrimpex, Budapest, in Verkehr gebracht.

Aufbauprinzip des Gerätes

Bei diesem Gerät werden die bei der Auswertung vorkommenden mathematischen Werte als die denselben entsprechenden zahlenmässig proportionellen Spannungs- bzw. Widerstandswerte hergestellt. Zu diesem Zweck ist das Gerät mit verschiedenen Analogstromkreisen versehen, die zweckdienlich aus über lineare und nichtlineare Skalen verfügenden bzw. skalenlosen linearen und nichtlinearen Potentiometern, ferner Fixwiderständen aufgebaut sind.

Die den mathematischen Werten $\left(\frac{1}{\gamma} S, \frac{\varkappa}{\gamma} D_S, \beta \log c_0, \beta \log c \text{ usw.}\right)$ analogen Spannungen welche bei der Auswertung vorkommen, können mit entgegengesetzter Polarität (in Reihe geschaltet) addiert, bzw. mit gleicher Polarität (parallel geschaltet) subtrahiert werden. Die Zwischenwerte werden von einem Stromkreis auf den anderen, oder wenn sie nur in späteren Operationen nötig sind, in entsprechenden Speichereinheiten durch Kompensation übertragen. In den häufigsten vorkommenden Fällen erfolgt die Kompensation automatisch.

Die beiden analogen Hauptstromkreise des Gerätes sind die Rechen- und die Auswertung-Speicherung-Durchschnittsberechnungseinheit (im folgenden kurz: Auswertungseinheit).

Recheneinheit

Die dem ersten Glied der rechten Seite der Gleichung (4) analoge Spannung ergibt sich bei einem einfachen Stromkreis laut Abb. 1. Das mit einer linearen Skala versehene lineare Potentiometer S ist durch das Potentiometer γ mit der Stromquelle verbunden. Die zwischen dem Schleifer des linearen Potentiometers und dem Punkt 0 auftretende Spannungsdifferenz ist dem auf der Skala eingestellten Wert S proportional. Die zwischen den Ausgangsklemmen des Potentiometers S bestehende Spannungsdifferenz hängt jedoch von

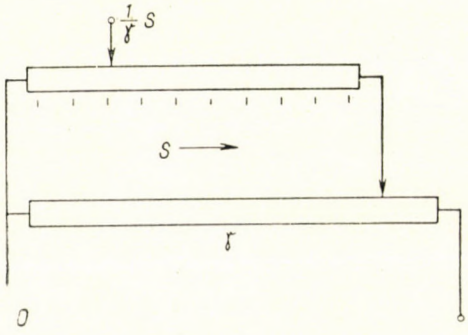


Abb. 1. Stromkreis S der Recheneinheit

der Schleiferstellung des Potentiometers γ ab. So können die an dem Schleifer von S erscheinenden Spannungswerte durch einen beliebigen Multiplikator $1/\gamma$ modifiziert werden. Es ist nicht nötig das Potentiometer γ mit einer Skala zu versehen, da seine Einstellung — wie später erklärt wird — indirekt erfolgt.

Es ist eine viel schwierigere Aufgabe den Wert D_S im zweiten Glied der Gleichung (4) auf analoge Weise darzustellen. Die nach Abb. 2*a*

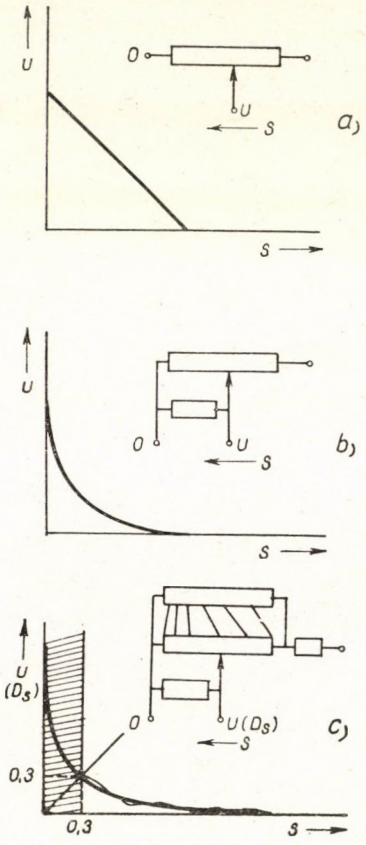


Abb. 2. Herstellungsschema der dem Wert D_S analogen Spannung

hervorgerufene lineare Spannungsänderung nähert sich in beträchtlichem Maße — bei einer Schaltungsmodifikation nach Abb. 2*b* — an die Gestalt der Gausschen Differenzlogarithmenfunktion an. Werden die einzelnen Punkte des Potentiometers nach Abb. 2*c* auf bestimmte Potentialwerte geschaltet, so kann die ideale Kurve — ihre steile Sektion ausgenommen — mit einer Genauigkeit von einigen Zehntelprozenten angenähert werden. Wie aus Abb. 2*c* hervorgeht, ist die Funktion S, D_S in bezug auf die 45°ige Achse symmetrisch bzw. mit sich selbst invers, d. h. die steile Sektion der Kurve kann im

Besitze der flachen Sektion durch einen einfachen Polwechsel (elektrische Inversion) konstruiert werden (Abb. 3). Der Widerstand des Systems D_S hängt jedoch vom Wert S ab. So — um die Stabilisierung der Speisespannung zu vermeiden — kann die Widerstandsänderung durch Einführung eines nichtlinearen Potentiometers entsprechender Dimension kompensiert werden.

An den Einheiten S bzw. D_S erhält man — nach Ergänzung mit den Potentiometer $\varkappa$ und Anwendung einer Inversion — bei den in Abb. 3 dargestellten Schaltungen den zahlenmäßigen Wert der Spannung $Y - Y_E$ nach

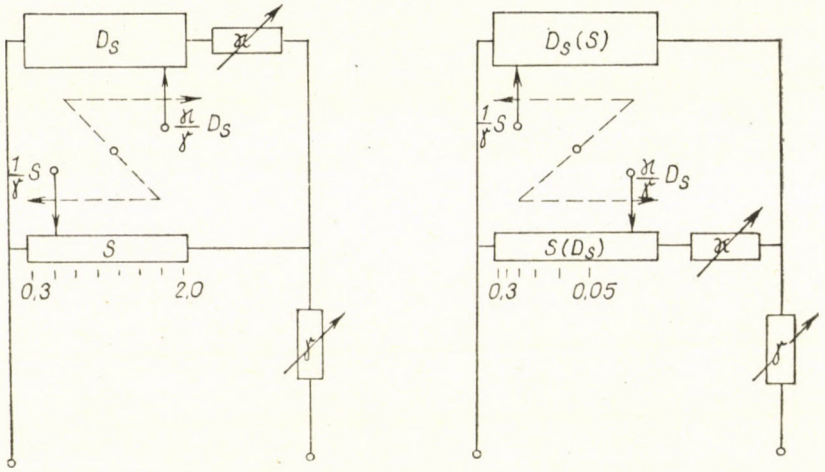


Abb. 3. Schaltungsschema der Recheneinheit im Bereich $S = 0{,}3—2{,}0$ und $S = 0{,}05—0{,}3$

Gleichung (4), auf Grund der zwischen den Punkten $\frac{1}{\gamma} S$ und $\frac{\varkappa}{\gamma} D_S$ bestehenden Potentialdifferenz. Mit Rücksicht darauf, daß die Potentialänderung der Einheit D_S nicht linear erfolgt, ist die Sektion der Skala S unterhalb 0,3 nicht linear.

Die Recheneinheit verfügt — dem allgemeinen Fall der Auswertung entsprechend — über zwei umschaltbare Potentiometerpaare γ_Z, $\varkappa_Z$ und γ_G $\varkappa_G$, ferner über ein, den Werten $\gamma = 1$, $\varkappa = 1$ entsprechendes Widerstandspaar. Letzteres ist bei der Bestimmung des zur Untergrundkorrektion benötigten Wertes $D_{\Delta Y_{L+U,U}}$ erforderlich. In diesem Fall kompensiert man den Wert $\Delta Y_{L+U,U}$ durch Potentiometer S, um am Potentiometer D_S den gesuchten Wert $D_{\Delta Y_{L+U,U}}$ zu halten.

Auswertungseinheit

Das Schaltungsschema jenes Teiles der Auswertungseinheit das die beiden ersten Funktionen dieser Einheit durchführt, ist auf Abb. 4 dargestellt. Das mit einer zwei Oktaven langen Doppelskala (d. h. mit logarithmischer bzw.

gleichmäßig eingeteilter Skala) versehene lineare Potentiometer dient zum Ablesen der Konzentration bzw. der Intensitäts- oder Intensitätsverhältnislogarithmen oder ferner der transformierten Schwärzung, oder deren Differenz. Die zweigliedrige Widerstandsbrücke bezweckt eine symmetrische Unterteilung der Spannung, während die Potentiometer c_0, d und e Speichereinheiten sind. Das skalenlose Potentiometer b dient zur elektrisch analogen Herstellung der reziproken Steilheit der Auswertungskurve $(1/\beta)$, als Multiplikator.

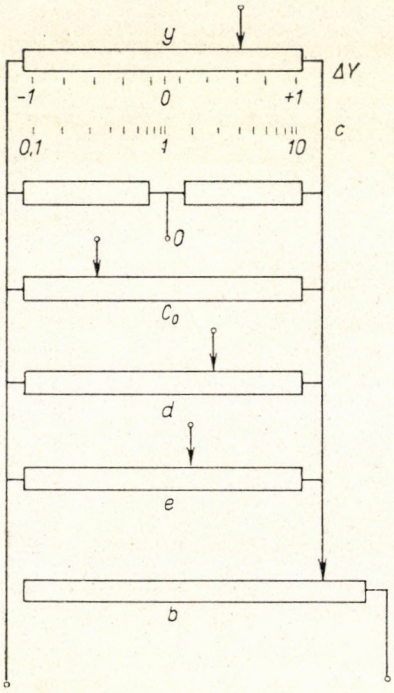


Abb. 4. Schaltungsschema der Auswertungs-Speicherungseinheit

Die Ablesung der Werte $Y-Y_E$, $\Delta Y-\Delta Y_E$, P oder ΔP geschieht an der mit ΔY bezeichneten Skala durch Kompensation der entsprechenden Potentialwerte zwischen dem Schleifer des Potentiometers y und dem Punkt 0 bei einem Parameter von $\beta = 1$.

Das Schaltungsschema des den Durchschnittswert berechnenden Teiles der Auswertungseinheit ist auf Abb. 5 dargestellt. Die Potentiometer d und e dieser Einheit sind den ähnlich bezeichneten Elementen der Auswertungseinheit gleich. Bei dieser Funktion der Auswertungseinheit werden diese mit der im Verhältnis 1:1/2:1/3:1/4:1/5 eingestellten Spannungsverteilungsbrücke verbunden. Die durchschnittswertbestimmende Einheit dient zur Ermittlung des

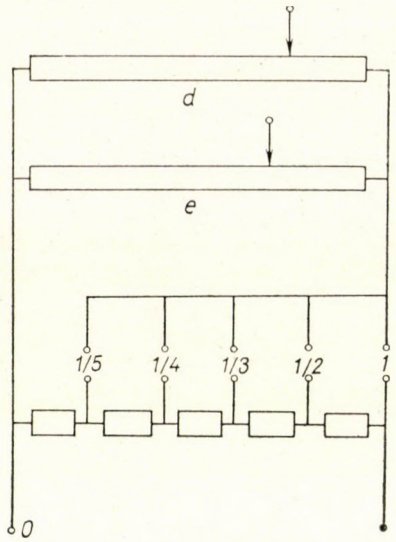


Abb. 5. Schaltungsschema der durchschnittswertberechnenden Einheit

Durchschnittswertes von höchstens fünf Wertpaardifferenzen, welche zur Einstellung des Potentiometers γ nötig sind (siehe unten).

Blockschema und Aufbau des Gerätes

Das Blockschema des Gerätes zeigt Abb. 6. Die zwischen den entsprechenden Punkten der Rechnungs- und der Auswertungseinheit vorgeschriebenen Verbindungen werden durch die Schaltungseinheit hergestellt. Die zwischen den betreffenden Punkten zu kompensierende Spannung gelangt zu einer Amplifiziereinheit. Die Kompensation wird mit einem Galvanometer als Nullinstrument kontrolliert. Die die automatische Kompensation durchfüh-

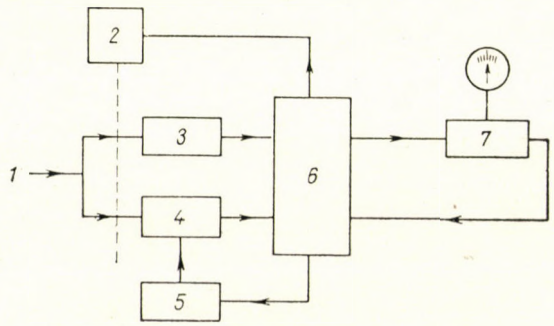


Abb. 6. Blockschema des Gerätes
1: Netz, 2: Sicherheitseinheit, 3: Rechnungseinheit, 4: Auswertungseinheit, 5: Motoren, 6: Schaltungseinheit, 7: Amplifiziereinheit

renden Servomotoren werden von derselben Amplifiziereinheit durch das Schaltsystem gespeist. Wird die Einrichtung unrichtig behandelt, so unterbricht eine Sicherheitseinheit die Verbindung mit der Netzspannung und betätigt gleichzeitig ein rotes Warnsignal.

Das Gerät veranschaulicht Abb. 7. Die Werte S werden durch Drehen des in der unteren rechten Ecke befindlichen Knopfes S mit Hilfe der Skala S eingestellt, die im oberen rechten Teil angebracht ist. Auf Skala S sind zwei

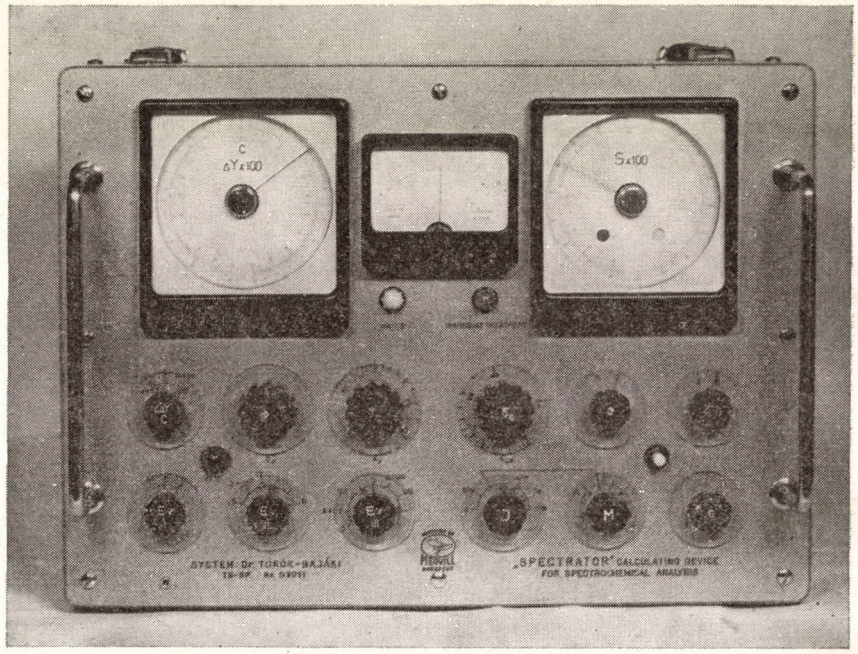


Abb. 7. Die »Spectrator«-Amplifiziereinheit

Glühkörper zu sehen, die als Signallampen bei der Anwendung der Linearskala bzw. Inversskala dienen. Die Resultate werden auf der im oberen linken Teil befindlichen Doppelskala $\Delta Y, c$ abgelesen. Die Knöpfe S bzw $\Delta Y, c$ bezwecken die Wertgrenzen-Umschaltung der entsprechenden Skalen. Oben in der Mitte sieht man das Nullinstrument. Die beiden Signallampen unter dem Galvanometer zeigen die Einschaltung bzw. eine unrichtige Behandlungsweise an, während die Aufgabe der Zwillingsknöpfe b,c_0, γ_Z,$\varkappa_Z$, γ_G,$\varkappa_G$ die Einstellung der Konstanten ist. Die Schalter Z,G, J und M sind Operationsschalter zur Einstellung der Konstanten. Die Schalter Ev. I, Ev. II und Ev. III dienen zur Schaltung der Operationen bei der Auswertung ohne Untergrundkorrektion bzw. bei der Auswertung mit Untergrundkorrektion auf der einen

bzw. auf beiden angewandten Linien. Der Servomechanismus kann mit dem neben Knopf S befindlichen Druckknopf betätigt werden.

Einstellung der Konstanten

$\varkappa_Z$ und $\varkappa_G$ werden einfach auf den entsprechenden Skalen eingestellt.

Bei der Einstellung beider γ-Konstanten spielt die durchschnittswertberechnende Einheit eine entscheidende Rolle. Die Berechnung der Durchschnittswerte der Differenzen jener $Y-Y_E$ Werte, die den zu den beiden Intensitätsmarken (z. B. zu zwei Stufen der Stufenfilter) gehörenden Schwärzungswerten entsprechen, erfolgt nämlich durch diese Einheit. Die den durch mehrere parallele Spektralaufnahmen erhaltenen Werten $(S_a, S_b)_1 \ldots . (S_a, S_b)_n$ entsprechenden $Y-Y_E$-Werte kompensiert man bei Stellung $1-2\ n$ des Schalters der durchschnittswertberechnenden Einheit (Abb. 5) mit Hilfe der Speicherungspotentiometer d bzw. e zwischen Punkt 0 bzw. den Schleifern der Potentiometer in der Reihenfolge: 0, d (a), d, e (b), e, d, (a), d, e (b)... e, d (a), d, e (b). Bei jedem zweiten Schritt erfolgt — der Substraktion gemäß — eine Umkehr der Polaritäten. Endlich wird der Schalter in eine, der Zahl der Wertpaare entsprechende Stellung zurückgeschaltet, wobei sich der gesuchte Durchschnittswert zwischen den Punkten 0 e ergibt. Wird jedoch dieser Wert als $Y-Y_E$-Wert mit der Recheneinheit mittels Drehens des Knopfes S kompensiert und mittels der Auswertungseinheit als ΔY-Wert abgelesen, so wird er nicht dem Wert ΔY_m gleich sein der dem Logarithmus der Filterkonstante entspricht, weil — obwohl der entsprechende $\varkappa$-Wert eingestellt und so der Spannungswert ΔP_m richtig war — Potentiometer γ eine dem willkürlichen Parameter γ' entsprechende Stellung annahm:

$$\frac{1}{\gamma'} \Delta P_m = \Delta Y'_m \tag{8}$$

Es ist leicht verständlich, daß wenn man den Knopf des Potentiometers γ so lange dreht, bis der richtige Wert für ΔY_m erscheint:

$$\frac{1}{\gamma} \Delta P_m = \Delta Y_m \tag{9}$$

das Potentiometer γ in die richtige Stellung gelangt. Die vorangehenden komplizierten Schaltungen sind jedoch mit Hilfe des entsprechenden Operationsumschalters des halbautomatischen Apparates ohne Schwierigkeit durchführbar. Der Parameter $\gamma = 1$ ist durch Anwendung eines der Transformationstabelle entnommenen S, P Wertepaares leicht einstellbar.

Die Speicherung des Wertes $\beta \log c_0$ auf dem Potentiometer c_0 erfolgt derart, daß man den Schleifer des Potentiometers c_0 mit dem des Potentiome-

ters y in elektrische Verbindung setzt und sodann den Knopf c_0 so lange dreht, bis sich der Wert von c_0 auf Skala c ergibt.

Um das Potentiometer b der reziproken Steilheit der Auswertungskurve entsprechend einzustellen, wird jener Wert ΔY_m herangezogen, der bei der Einstellung des Potentiometers γ in der Rechnungseinheit verblieb und dem die auf Grund der Urauswertungskurve ermittelte Konzentration c_m entsprechen soll. Wird demgemäß der Wert $\beta \log c_0$ vom Wert ΔY_m abgezogen, so muß man den Knopf b so lange drehen, bis sich auf Skala c ein der Differenz entsprechender Wert c_m ergibt.

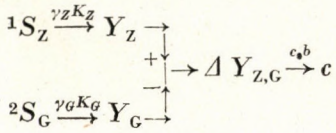
Die Einstellung des Parameters $b = 1$ erfolgt — ähnlich der Einstellung des Parameters $\gamma = 1$ — bei einer durch die Parameter $\gamma = 1$, $\varkappa = 1$ (Untergrundkorrektion) ermittelten Transformation, mit Hilfe eines bekannten Wertpaares S, W (z. B. 1,000 und 0,954).

Anwendungsgebiete

Im weiteren werden die Anwendungsgebiete des Gerätes mit dem vereinfachten Gang der Operationen symbolisch dargestellt. Der Einfachheit halber verzichten wir auf die Werte Y_E bzw. ΔY_E. Die entsprechenden Parameter sind oberhalb bzw. unterhalb der Pfeile angeführt. Die gleichfalls bei den Pfeilen befindlichen, mit Ring versehenen Zeichen geben die bei der Kompensation benötigten Potentiometer an. Die laufenden Nummern der einzelnen Arbeitsphasen sind durch die linken oberen Indizes bezeichnet. Die in die Speicherungseinheit aufgenommenen Werte sind fett gedruckt.

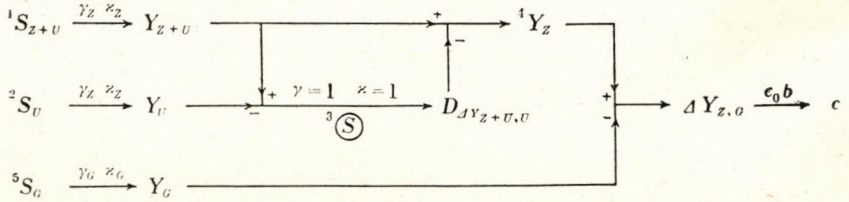
1. Auswertung ohne Untergrundkorrektion

Erfolgt in zwei Schritten:



2. Auswertung mit Untergrundkorrektion der Linie Z

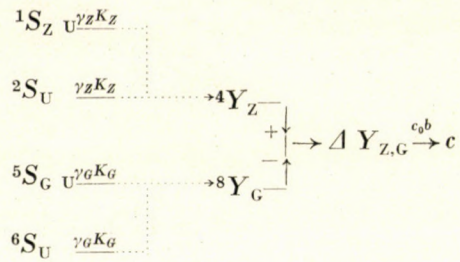
Wird in fünf Schritten durchgeführt:



3. Auswertung mit Untergrundkorrektion beider Linien

Wird in acht Schritten durchgeführt:

Schritte 1—4 sind dieselben, wie bei den Operationen unter 2., wobei man den Wert Y_Z ermittelt. Schritte 5—8 sind prinzipiell gleich den Schritten 1—4, wobei sich der Wert Y_G ergibt. Letzten Endes sind daher die durchzuführenden Schritte folgende:



4. Umrechnung der relativen Prozente in Gewichstprozente

Im wesentlichen besteht dieser Arbeitsgang aus Multiplizieren der Konzentrationswerte mit dem Faktor $f = G\% \cdot 10^{-2}$, wo $G\%$ den prozentuellen Gehalt des Grundelements bedeutet. Es ist leicht einzusehen, daß — in bezug auf die logarithmische Natur der Skala c — diese Multiplikation mit dem erwähnten Faktor die Verschiebung des Punktes c_0 der Auswertungskurve zu Punkt $f \cdot c_0$ bedeutet, ohne irgendeine Änderung des Wertes b. Um diese Operation in einfachster Weise durchzuführen, wandelt man den auf Skala c eingestellten Wert $c = 1$ durch Drehen des Knopfes c_0 zum Wert f um:

$$^1c = 1 \xrightarrow[^2(c_0)]{b} \frac{G\%}{100}$$

5. Auswertung mit Hilfe einer Einstellprobe

Diese besteht im Wesen darin, daß man die allgemeine Auswertungskurve parallel mit sich selbst bis zu einem, der Einstellprobe entsprechenden Punkte verschiebt. Demgemäß erfolgt dieser Arbeitsgang, dem vorangehenden ähnlich, mit Hilfe des Potentiometers c_0. Wird die bei der Analyse der Einstellprobe auf der allgemeinen Auswertungskurve ermittelte Konzentration durch c, die der wirklichen Zusammensetzung der Probe entsprechende Konzentration dagegen mit c_b bezeichnet, so kann der Arbeitsgang symbolisch auf folgende Weise dargestellt werden:

$$^1c \xrightarrow[^2(c_0)]{b} c_b$$

6. Bestimmung von P

$$^1S \xrightarrow[b=1]{\gamma=1\,\varkappa} P$$

7. Bestimmung von Y

$$^1S \xrightarrow[b=1]{\gamma\,\varkappa} Y$$

8. Bestimmung von ΔP

$$\begin{array}{l} {}^1S_Z \xrightarrow{\gamma=1\,K_Z} P_Z \\ \qquad\qquad\qquad\quad \overset{+}{\downarrow} \\ \qquad\qquad\qquad\quad \overset{-}{\uparrow} \xrightarrow{b=1} \Delta P_{Z,G} \\ {}^2S_G \xrightarrow[\gamma=1\,K_G]{} P_G \end{array}$$

9. Bestimmung von ΔY

$$\begin{array}{l} {}^1S_Z \xrightarrow{\gamma_Z K_Z} Y_Z \\ \qquad\qquad\qquad\quad \overset{+}{\downarrow} \\ \qquad\qquad\qquad\quad \overset{-}{\uparrow} \xrightarrow{b=1} \Delta Y_{Z,G} \\ {}^2S_G \xrightarrow{\gamma_G K_G} Y_G \end{array}$$

10. Bestimmung des Wertes b

Da das Potentiometer b über keine Skala verfügt, ist der Wert b, welcher hauptsächlich bei Forschungsarbeiten benötigt wird, unmittelbar nicht ablesbar. Die Bestimmungsmethode besteht im Wesen darin, daß man mit dem Wert $S = 1{,}042$ ($W = 1{,}000$) eine $S \rightarrow W$ Transformation durchführt ohne jedoch den Parameter $b = 1$ vorher eingestellt zu haben. Der so ermittelte Wert ist dem Zahlenwert von b gleich:

$$^1S = 1{,}042 \xrightarrow[b \neq 1]{\gamma=1\,\varkappa=1} W \equiv b$$

11. Bestimmung von γ

Bei diesem dem vorangehenden ähnlichen Arbeitsgang geht man von einem S-Wert aus, der bei dem gegebenen Wert von $\varkappa$ einen transformierten Wert von 1,000 besitzt:

$$^1S \xrightarrow[P_\varkappa = 1{,}000]{\gamma\,\varkappa} Y \equiv 1/\gamma$$

12. Bestimmung von ϰ

Erfolgt nach der bekannten Relation:

$$\varkappa = \frac{\Delta S'_m - \Delta S''_m}{\Delta D'_m - \Delta D''_m} \tag{10}$$

wo ΔS_m die Differenz $S_a - S_b$, während ΔD_m die Differenz $D_{S_a} - D_{S_b}$ bezeichnet. Die mit Komma bezeichneten Werte gehören zu den höheren, die mit Doppelkomma versehenen zu den niedrigeren (unterexponierten) Schwärzungs-

werten. Mit Rücksicht darauf, daß die unmittelbare Bestimmung der Werte ΔD mit Schwierigkeiten verbunden ist, schien es zweckdienlich, die Gleichung (10) mit Hilfe des Zusammenhanges

$$W = S - D_S \tag{11}$$

in folgende Gleichung zu umwandeln:

$$\frac{1}{\varkappa} = 1 - \frac{'\Delta W'_m - \Delta W''_m}{\Delta S'_m - \Delta S''_m} \tag{12}$$

Es ist leicht einzusehen, daß die Gleichung (12) auch dann gültig ist — und praktisch genauere Werte für $\varkappa$ liefert — wenn sich die Werte Δ als Durchschnittswerte aus vielen Messungen ergeben. Die Berechnung der Durchschnittswerte ist mittels des Apparates leicht durchzuführen.

Vorteile des Gerätes

Mittels des Gerätes sind die Auswertungen verschiedenen Typs bzw. andere spektralanalytische Berechnungen gleichzeitig mit dem Photometrieren durchführbar, ohne die Notwendigkeit einer Ablesung oder eines Registrierens der Zwischenwerte. Die rasche Durchführbarkeit des Verfahrens erhöht wesentlich die Kapazität des Laboratoriums und ermöglicht eine Ersparnis an Arbeitskräften. Diese Umstände bedeuten hauptsächlich bei industriellen Maßanalysen wesentliche ökonomische Vorteile.

Der Apparat ist leicht zu handhaben, die Eintragung der Messungsergebnisse erfolgt nacheinander in einer streng logischen Reihenfolge, und die angewandten Symbole sind leicht zu verstehen. Es sind keine Nomogramme oder selbst verfertigte Skalen nötig. Infolge der einfachen Bedienungsweise und dank der eingebauten Signalvorrichtung sowie der automatischen Sicherungseinheit sind Irrtümer jedwelcher Art fast vollkommen ausgeschlossen. Der Gang der Berechnungen beruht auf den modernsten theoretischen Grundlagen der photographischen Auswertung.

Die Genauigkeit der mit dem Apparat erhaltenen Werte stimmt mit den Anforderungen der photographischen Spektralanalyse in jeder Beziehung überein. Zwischen den berechneten und gefundenen Zahlenwerten ergibt sich im allgemeinen auch bei den besonders komplizierten Aufgaben ein Unterschied der 0,004 Y-Einheiten nicht überschreitet, was bei einer Auswertungsgerade von 45° einen Analysenfehler kleiner als 1% bedeutet.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde eine mit Potentiometern versehene elektrische Rechenmaschine mit Analogstromkreisen und halbautomatischer Arbeitsweise entwickelt, die alle bei der quantitativen Auswertung der Emissionsspektralaufnahmen vorkommenden Rechnungsaufgaben durchführen kann. Der Aufbau und die spektroskopischen Anwendungsgebiete des Apparates werden beschrieben. Nach den in den Berechnungen vorkommenden mathematischen Grund-

relationen werden die Grundprinzipien des Gerätes sowie die theoretischen Grundlagen des Aufbaues seiner beiden Hauptstromkreise dargelegt, weiterhin die Arbeitsweise des Gerätes, sein Blockschema und sein Aufbau angeführt. Zum Schluß werden die Einstellungsmethoden der Konstanten und die theoretischen Grundprinzipien der durchführbaren Arbeitstypen geschildert, auch die vorwiegendsten Vorteile des Gerätes inbegriffen.

LITERATUR

1. H. KAISER: Spectrochim. Acta **2**, 1 (1941).
2. M. HONERJÄGER-SOHM, H. KAISER: Spectrochim. Acta **2**, 396 (1944).
3. H. KAISER: Spectrochim. Acta **3**, 159 (1948).
4. H. KAISER: Spectrochim. Acta **4**, 351 (1951).
5. T. TÖRÖK: Spectrochim. Acta **11**, 420 (1957).

COMPLETE EVALUATING DEVICE OF SEMI-AUTOMATIC OPERATION AND ITS APPLICATION IN SPECTRAL ANALYSIS

T. TÖRÖK

(Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, L. Eötvös University, Budapest, and Department for Investigation of Materials, Csepel Iron and Metal Works, Budapest)

Received June 30, 1959

Summary

A semi-automatic, analogue computer equipped with a potentiometer was constructed to carry out calculations required in the quantitative evaluation of emission spectrum exposures. The build-up and the fields of application in spectroscopy are described. On presenting the fundamental mathematical correlations of the calculation, the operating principle of the instrument and the theoretical bases of its two main circuits are given, followed by practical instructions as regards the operation, block scheme and structure of the instrument. Finally the method of adjusting the constants and the theoretical principles of the types of operations are summarized, and the main advantages of this instrument are listed.

СЧЁТНЫЙ ПРИБОР ПОЛУАВТОМАТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ДЛЯ ПОЛНОЙ ОЦЕНКИ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ

Т. ТЭРЕК

(Институт неорганической и аналитической химии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт, и Отдел по испытанию материалов металлургического комбината «Чепель», г. Будапешт)

Поступило 30. июня 1959 г.

Резюме

Для проведения расчетов, встречающихся при количественной оценке съемки эмиссионных спектров, автор сконструировал потенциометрический аналогичный счётный прибор полуавтоматического действия. Описано устройство прибора и область его спектроскопического применения. После изложения основных математических зависимостей, фигурирующих в расчетах, автор приводит принцип прибора, принципиальные схемы двух основных цепей, и затем дает сведения о работе прибора, прилагая его блок-схему и объясняя конструкцию. Наконец показывает способ установки постоянных и принципиальные основы проводимых операций различного типа, и перечисляет важнейшие преимущества прибора.

Dr. Tibor TÖRÖK; Budapest XI. Zólyomi út 41.

ERZEUGUNG VON FETTALKOHOLEN MITTELS KATALYTISCHER HOCHDRUCKHYDRIERUNG, II.*

J. KÁROLYI, E. HAIDEGGER und L. HODOSSY

(Institut für Hochdruckforschung, Budapest)

Eingegangen am 7. September 1959

Einleitung

In unserer früheren Abhandlung faßten wir nach kurzer Beschreibung der Literatur und Reaktionskinetik der Fettalkohole die Ergebnisse jener Autoklavenversuche im periodischen Betrieb zusammen, deren Zweck die Feststellung der optimalen Reaktionumstände war. Dortselbst berichteten wir auch von einem länger andauernden fortlaufenden Reaktorversuch, während welchem wir 5 t Fettalkoholprodukt erzeugten und so derselbe eher einen Produktions- als einen Versuchscharakter hatte.

Nachstehend berichten wir über jene unsere Arbeit, in derem Laufe wir uns auf Grund der bei den Autoklavenversuchen gewonnenen Erfahrungen bemühten, die Reaktionsumstände einer der Großbetriebsfabrikation entsprechenden kontinuierlichen Reaktortechnologie zu klären.

Beschreibung der Apparatur

Die Versuche haben wir in der auf Abb. 1 dargestellten Vorrichtung durchgeführt. Die im flüssigen Zustand befindliche Rohstoff- und Katalysatormischung wird aus dem heizbaren Fülltrichter (1) durch die Kolbenpumpe (3) in den Reaktor (4) gedrückt. Zur Verhinderung des Absetzens des Katalysators wird die Rohstoffmischung von der Pumpe (2) in Zirkulation gehalten. Das zur Hydrierung benötigte Gas erhält sie aus dem Gasometer (5) durch die Gasuhr (6), dann wird es vom vierstufigen Kolbenkompressor (7) in den Reaktor hineingedrückt. Vor dem Eintritt in den Reaktor treffen Gas und Flüssigkeit im T-Stück zusammen. Der Reaktor ist ein elektrisch heizbares Hochdruck-Rohrstück mit einem Reaktionsraum von 200 ml und einem inneren Durchmesser von 25 mm. Der Reaktor wird oben und unten von zwei Stopfen abgesperrt, welche durch Flanschen in den Reaktor eingeklemmt sind. Auf dem Mantel des unteren Stopfens ist eine Nut von 2 × 4 mm in Spiralform gedrechselt. Das Gas und die Flüssigkeit gelangen durch dieselbe durchlaufend in den Reaktionsraum. Diese Spiralnut hat die Rolle, das Material auf die Reaktionstemperatur zu erwärmen. Das durch den oberen Stopfen des Reaktors austretende Gas und die Flüssigkeit gelangen in den Hochdruck-Flüssigkeitsabscheider (8). Hier entmischen sich Gas und Flüssigkeit voneinander. Das Gas entfernt sich oben und gelangt durch das Druckverminderungsventil (9) in den atmosphärischen Abscheider (11). Während der Durchströmung durch die Röhrenleitung kühlt sich das Gas und die Flüssigkeit derart ab, daß das Einsetzen eines Kühlers überflüssig ist. Die unten austretende Flüssigkeit gelangt nach dem Druckverminderungsventil (10) ebenfalls in den atmosphärischen Abscheider. Hier scheiden einerseits die im Gas befindlichen Tropfen aus, andererseits werden die in der Flüssigkeit gelösten Gase freigesetzt. Die Flüssigkeit kann vom Boden des Abscheiders abgelassen werden, während das Gas durch die Gasuhr (12) ins Freie gelangt.

* Mitteilung I: E. HAIDEGGER, J. KÁROLYI und A. ZALAI: Acta Chim. Hung. **19**, 23 (1959).

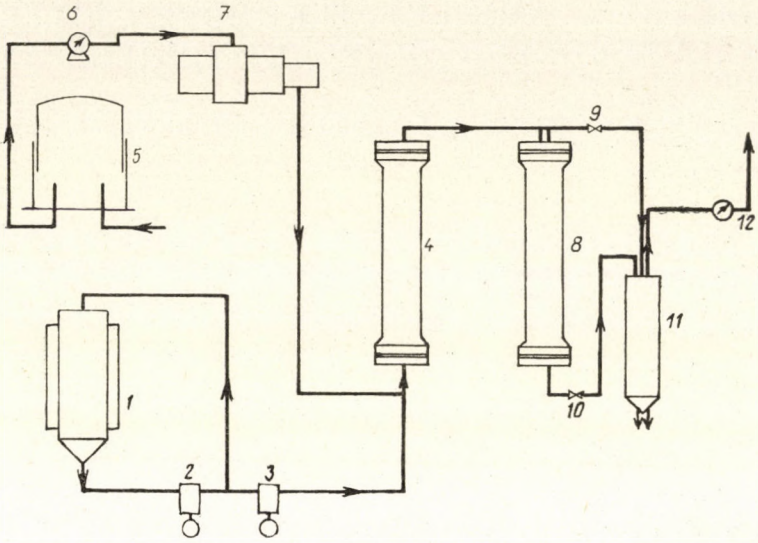


Abb. 1. Arbeitsschema der Hochdruck-Hydrierapparatur mit einem Reaktor von 200 ml

Prüfungsmethoden

Wir beschreiben kurz die bei der Analyse des Rohstoffes und der Produkte gebrauchten Methoden.

a) Brechungsindex; gemessen mit Abbé-Refraktometer bei 40 oder 50°;
b) Spezifisches Gewicht; gemessen mit Mohr-Westphal-Waage bei 40 oder 50°;
c) Verseifungszahl;
d) Esterzahl;
e) Acetylzahl;
f) Trocknungsverlust; die Probe wird in einem niedrigen Becherglas bei 105° zwei Stunden hindurch getrocknet.

Die Menge des eingemessenen Materials betrug 100 g. Als Trocknungsverlust erscheint das im Laufe der Reaktion entstandene Wasser und der i-Propylalkohol.

Auf Grund obiger Prüfungen können die als Rohstoff gebrauchten entsäuerten Öle und Fette allgemein zu 100% als Triglyceride betrachtet werden.

In vorliegender Abhandlung bedeutet die Ausbeute das Verhältnis zwischen dem Gewicht der aus dem Reaktor gewonnenen katalysatorhältigen Gesamtprodukte und dem Gewicht des verbrauchten katalysatorhältigen Ausgangsmaterials in % ausgedrückt. Die Zusammensetzung der Produkte, auf den katalysatorfreien Zustand bezogen, geben wir nach der folgenden Verteilung: Wasser + i-Propylalkohol, Fettsäure, Triglycerid, Fettalkohol und Paraffin + sonstiges, in Gew.% ausgedrückt.

Rohstoffe

Unsere Hydrierversuche haben wir mit Palmkernöl-, Rotpalmöl-, Weißpalmöl- und Talgrohstoffen durchgeführt. Diese Rohstoffe hat uns die »Pflanzenöl- und Seifenfabrik« (»Növényolaj- és Szappangyár, Budapest«) in entsäuertem und entschleimtem Zustand zur Verfügung gestellt.

Die Prüfungsdaten des Palmkernölrohstoffes geben wir folgend an:

Spez. Gewicht 40°	0,908
Brechungsindex n_D^{40}	1,4520
Säurezahl	1,90

Durchschnittliches Molekulargewicht der freien Fettsäuren 217
Durchschnittliches Molekulargewicht des Triglycerids 689

Im Rohstoff befinden sich hauptsächlich Fettsäuren mit einer Atomzahl von 12 und 14.

Die Prüfungsdaten des Rotpalmölrohstoffes sind folgende:

Spez. Gewicht 50°	0,897
Brechungsindex n_D^{50}	1,4570
Säurezahl	1,14
Verseifungszahl	197,7
Durchschnittliches Molekulargewicht der aus Palmöl freigesetzten Fettsäuren	244,5
Durchschnittliches Molekulargewicht des Triglycerids	816,5

Die durchschnittliche Kohlenstoffatomzahl der freien Fettsäuren beträgt 16—18.

Die Prüfungsdaten des Weißpalmöls sind folgende:

Spez. Gewicht 50°	0,896
Brechungsindex n_D^{50}	1,4558
Säurezahl	1,69
Verseifungszahl	193,0
Durchschnittliches Molekulargewicht der freien Fettsäuren	277
Durchschnittliches Molekulargewicht des Triglycerids	870

Die durchschnittliche Kohlenstoffatomzahl der freien Fettsäuren beträgt 16—18.

Die Prüfungsdaten des Rindertalges sind folgende:

Spez. Gewicht 50°	0,894
Brechungsindex n_D^{50}	1,4552
Säurezahl	0,25
Verseifungszahl	198
Durchschnittliches Molekulargewicht der freien Fettsäuren	266
Durchschnittliches Molekulargewicht des Triglycerids	836

Die durchschnittliche Kohlenstoffatomzahl der freien Fettsäuren beträgt 16—18.

Gebrauch eines Kupfer—Zink—Manganoxid-Katalysators im Falle der Hydrierung des Palmkernölrohstoffes

Bei unseren mit Kupfer—Zink—Manganoxid-Katalysator durchgeführten Versuchen machten wir die Erfahrung, daß sich der Reaktor bei den meisten Versuchen wegen des aus dem Katalysator während der Reaktion ausscheidenden und knotenbildenden metallischen Kupfers verstopft. Dies macht eine gesicherte Inbetriebhaltung unmöglich.

Versuche mit Katalysatoren auf Kupferchromit-Basis

Wegen der eben geschilderten Schwierigkeiten gebrauchten wir bei den weiteren Versuchen den auf Grund der Literaturdaten als vorteilfhaft annehmbaren Adkinsschen Kupferchromit-Katalysator in der mit Barium modifizierten Form.

Beschreibung der Bereitung des Katalysators

900 ml wäßrige Lösung von 260 g Kupfernitrattrihydrat und 31 g Bariumnitrat wird auf 80° erwärmt und zu einer ebenfalls 900 ml betragenden wäßrigen Lösung von 151 g Ammoniumbichromat und 225 ml 28%igen Ammoniumhydroxid gegossen. Das pH der Lösung wird auf 6,5—7,0 eingestellt. Dann wird der Niederschlag filtriert und trocken abgesaugt. Das Produkt wird bei 100° getrocknet, nachher unter sorgfältiger Temperaturkontrolle ausgeglüht. Die maximale Temperatur des Ausglühens beträgt 350°. Der Zerfall des Kupferammoniumchromats ist ein exothermer Prozeß, daher ist es zweckmäßig, während des Ausglühens für das Mischen des Katalysators Sorge zu tragen, um lokale Überhitzungen zu vermeiden. Im Laufe des Ausglühens ändert sich die Farbe des Staubes von orangegelb auf dunkelbraun, dann schließlich auf schwarz. Wenn alles Material schwarz geworden ist, hört die Gasentwicklung auf. Nach dem Pulverisieren ist der Katalysator zum Gebrauch fertig. Zusammensetzung des Katalysators:

CuO	40—45	Gew.%
Cr_2O_3	42—47	„
BaO	12— 8	„

Die Korngröße (Körnung) des derart erzeugten Katalysators ist nach der Zerkleinerung und Durchtreiben durch ein DIN 60er Sieb folgende:

kleiner als 7 μ	61	Gew.%
zwischen 7—15 μ	27	„
zwischen 15—30 μ	8	„
größer als 30 μ	4	„

Unseren Versuchserfahrungen nach hat sich der mit Barium modifizierte Kupferchromitkatalysator im Reaktor nicht abgesetzt und auch nicht angereichert, sondern er entfernte sich im angewendeten Verhältnis samt dem Material aus dem Hydriersystem. Im Gegensatz zum Kupfer—Zink—Manganoxid hat die Korngröße des Kupferchromitkatalysators infolge der Wirkung der Reaktionsumstände nicht wesentlich zugenommen. Bei Gebrauch des Kupferchromitkatalysators verstopfte sich das System niemals, es waren also jene Umstände gesichert, welche zum ungestörten und kontinuierlichen Betrieb nötig sind. Überdies hat sich auch die katalytische Wirkung des Kupferchromitkatalysators als befriedigend erwiesen: daher führten wir unsere weitere Versuche schon ausschließlich mit Katalysatoren auf Kupferchromitbasis durch.

Prüfung der Wirkung der Temperaturänderung

Versuche mit Weißpalmöl

Die Wirkung der Reaktionstemperatur auf die Hydrierung von Weißpalmöl zu Fettalkohol prüften wir bei 250 atü und 0,5 kg/l. St. Raumgeschwindigkeit bei vier verschiedenen Temperaturen.

Die Ergebnisse sind in Tab. I zusammengefaßt, die Zusammensetzung der bei den verschiedenen Temperaturen entstandenen Produkte ist hingegen auf Abb. 2 dargestellt.

Tabelle I

Versuchsbezeichnung	20	21	22	23
Druck, atü	250	250	250	250
Reaktortemperatur, °C	321	332	338	340
Raumgeschwindigkeit, kg/l Stunde	0,5	0,5	0,5	0,5
Katalysator, Gew.%	2	2	2	2
Zusammensetzung des Produktes:				
Fettsäure, Gew.%	7,5	0,2	1,0	0,2
Triglycerid, Gew.%	51,0	17,7	9,2	10,2
Fettalkohol, Gew.%	30,9	77,0	81,2	79,2
Paraffin + sonstiges, Gew.%	10.6	5,1	8,6	10,4

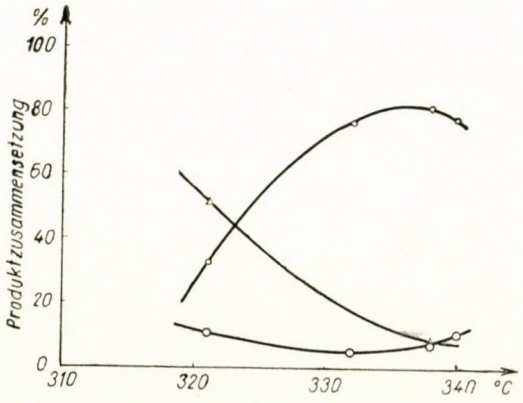


Abb. 2. Wirkung der Temperaturänderung auf die Zusammensetzung des Produktes
○ Fettalkohol, ○ Paraffin △ Triglycerid

Es kann festgestellt werden, daß bei einer optimalen Temperatur — in diesem Falle bei 338° — der Fettalkoholertrag maximal ist. Es ist bekannt, daß die Paraffinbildung einen sich über den Fettalkohol vollziehenden Sekundärprozeß darstellt, bei einer höheren Temperatur hydriert sich ein Teil des entstandenen Fettalkohols schon zu Paraffin. Ebenda haben wir auch die Änderung des Triglycerid- und Paraffingehaltes der Produkte aufgezeigt. Die Versuche beweisen, daß auf Wirkung der Temperaturerhöhung der Triglyceridgehalt abnimmt, der Paraffingehalt aber ansteigt.

Versuche mit Rotpalmöl

Die Fettalkoholbildung prüften wir bei 250 atü, 1 kg/l. St Raumgeschwindigkeit, bei einer Reaktionstemperatur von 340 und 346°. Die Versuchsergebnisse sind in Tab. II dargestellt.

Tabelle II

Versuchsbezeichnung	36	37
Druck, atü	250	250
Reaktortemperatur, °C	340	346
Raumgeschwindigkeit, kg/l St.	1,0	1,0
Katalysator, Gew.%	2	2
Ausbeute, Gew.%	95,7	96,0
Zusammensetzung des Produktes:		
Fettsäure, Gew.%	0,3	0,2
Triglycerid, Gew.%	20,3	13,8
Fettalkohol, Gew.%	67,2	73,6
Paraffin + sonstiges, Gew.%	10,7	11,0

Die Richtung der auf Wirkung der Temperaturerhöhung in der Zusammensetzung des Produktes vorgegangenen Änderung stimmt mit den Daten des vorhergehenden Versuches überein.

Die Wahl der technologischen Umstände war so glücklich, daß der Fettalkoholgehalt des Produktes auf Wirkung der Temperatursteigerung mit fast 7% zu Lasten der Menge des Triglycerids zunahm; während der Paraffingehalt praktisch unverändert blieb.

Versuche mit Palmkernölrohstoff

Auch mit Palmkernöl vollführten wir Versuche zur Prüfung der Wirkung der Temperaturänderung bei 250 atü und 0,5 kg/l. St. Raumgeschwindigkeit. Die Ergebnisse zeigt Tabelle III.

Tabelle III

Versuchsbezeichnung	44	45
Druck, atü	250	250
Reaktortemperatur, °C	342	352
Raumgeschwindigkeit, kg/l St.	0,5	0,5
Gas—Flüssigkeitverhältnis, m^3/kg	10	10
Zusammensetzung des Produktes:		
Wasser + Propylalkohol, Gew.%	5,8	5,0
Fettsäure, Gew.%	0,1	0,1
Triglycerid, Gew.%	3,0	2,9
Fettalkohol, Gew.%	71,4	67,7
Paraffin, Gew.%	19,7	24,3

Aus den Versuchsergebnissen ist ersichtlich, daß die angewandte Temperatur das Optimum überschritten hat, weil das Produkt neben geringer Triglyceridmenge sehr viel Paraffin enthält, u. zw. wegen der bei höherer Temperatur verlaufenen Überhydrierung.

Prüfung der Wirkung der Raumgeschwindigkeitsänderung

Versuche mit Palmkernölrohstoff

Unter Raumgeschwindigkeit ist die in 1 l Reaktorraum stündlich eingespeiste Rohstoffmenge zu verstehen, in kg ausgedrückt. Die Wirkung der Raumgeschwindigkeitsänderung prüften wir bei 250 und 300 atü mit Palmkernöl. Die technologischen Umstände der Versuche und die Prüfdaten der Produkte sind in Tab. IV zusammengefaßt, die auf Wirkung der Raumgeschwindigkeitsänderung erfolgten Änderungen in der Zusammensetzung des Produktes sind auf den Abb. 3 und 4 dargestellt.

Tabelle IV

Versuchsbezeichnung	10	13	12	16	14	15
Druck, atü	300	300	300	250	250	250
Reaktortemperatur, °C	344	343	342	343	342	342
Raumgeschwindigkeit, kg/l St.	1,0	1,5	2,0	0,5	1,0	1,5
Katalysator, Gew.%	2	2	2	2	2	2
Ausbeute, Gew.%	96	96	96	95	96	95
Zusammensetzung des Produktes:						
Fettsäure, Gew.%	0,3	0,5	0,9	0,7	0,2	0,1
Triglycerid, Gew.%	13,8	39,5	67,0	6,6	23,1	48,0
Fettalkohol, Gew.%	73,3	56,6	27,6	78,7	68,9	46,1
Paraffin + sonstiges, Gew.%	12,6	3,9	4,5	14,0	7,8	5,8

Die Strichpunktlinien der Abb. 3 beweisen, daß der Fettalkoholgehalt des Produktes auf Wirkung der Raumgeschwindigkeitsteigerung, insofern die übrigen technologischen Umstände unverändert bleiben, abnimmt. Gleichbedeutend mit diesem steigert die Raumgeschwindigkeitserhöhung beinahe in linearem Verhältnis die Menge des unzersetzten Triglycerids, und gleichzeitig verringert sich die Paraffinmenge in bedeutendem Maße.

Mit Rücksicht darauf, daß einer jeden Raumgeschwindigkeit eine optimale Reaktionstemperatur entspricht, prüften wir im weiteren die Wirkung der gleichzeitigen Änderung von Raumgeschwindigkeit und Temperatur.

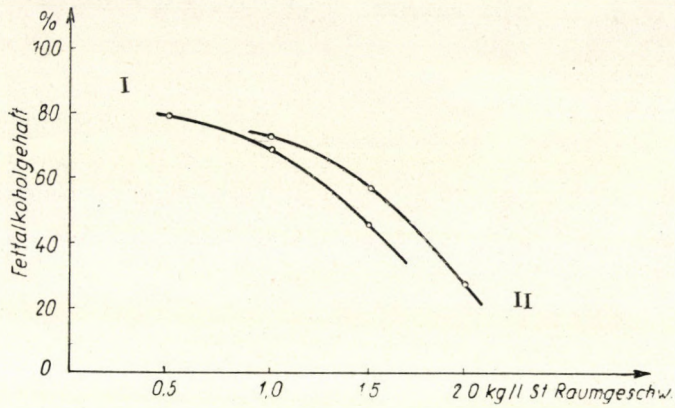


Abb. 3. Zusammenhang zwischen Raumgeschwindigkeit und Fettalkoholgehalt
I: 250 atü, II: 300 atü

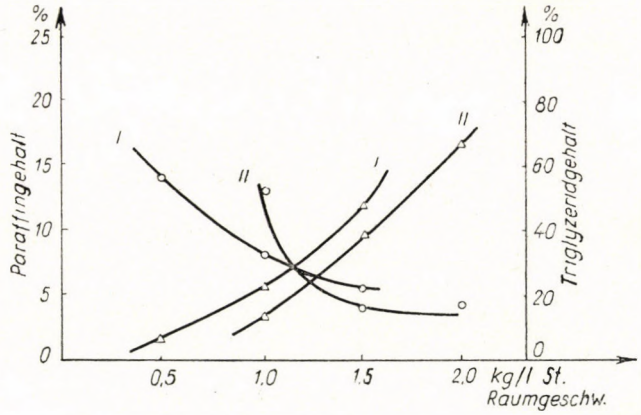


Abb. 4. Zusammenhang zwischen Raumgeschwindigkeit, Triglycerid- und Paraffingehalt.
I: 250 atü, II: 300 atü, ○ Paraffin, △ Triglycerid,

Wirkung der gleichzeitigen Änderung von Raumgeschwindigkeit und Temperatur

Versuche mit Palmkernöl

Die Versuche wurden bei einem Druck von 220 atü durchgeführt, und die Wirkung von 0,5, 1,5 kg/l St. Raumgeschwindigkeit bei 342, 355 und 359° Reaktionstemperaturen geprüft. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle V und auf Abb. 5 zusammengefaßt.

Tabelle V

Versuchsbezeichnung	17	18	19
Druck, atü	220	220	220
Reaktortemperatur, °C	342	355	359
Raumgeschwindigkeit, kg/l St.	0,5	1,0	1,5
Katalysator, Gew.%	2	2	2
Ausbeute, Gew.%	95	95	95
Zusammensetzung des Produktes:			
Fettsäure, Gew.%	11,5	0,8	1,0
Triglycerid, Gew.%	17,9	20,0	13,0
Fettalkohol, Gew.%	42,0	67,4	73,5
Paraffin + sonstiges, Gew.%	28,6	11,8	12,5

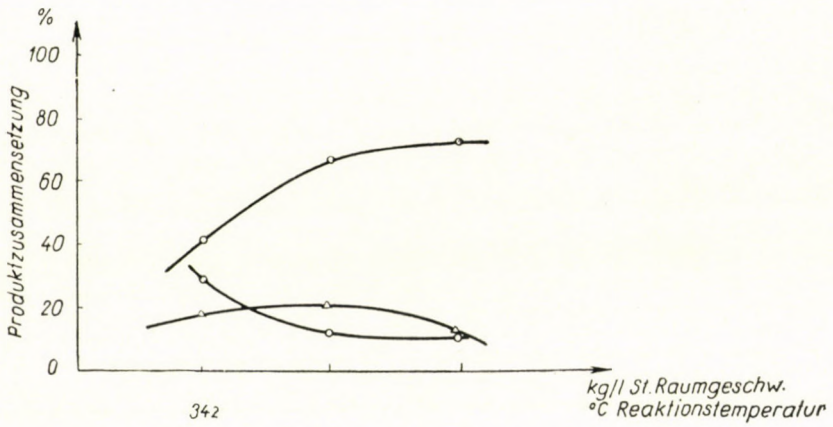


Abb. 5. Wirkung der gleichzeitigen Änderung von Raumgeschwindigkeit und Temperatur im Falle des Palmkernöls

○ Fettalkohol, (obere kurve), ○ Paraffin (untere kurve), △ Triglycerid

Auf Grund der Ergebnisse kann festgestellt werden, daß sich der Triglycerid- und Paraffingehalt des Produktes, infolge der entsprechenden Reaktionstemperatur, trotz der steigenden Raumgeschwindigkeit verringerte. Folglich kann die ansonsten konversionverringernde Wirkung der Raumgeschwindigkeitsteigerung kompensiert, ja durch gleichzeitige Steigerung der Reaktionstemperatur sogar verbessert werden, ohne daß der Paraffingehalt des Produktes zunähme.

Versuche mit Weißpalmöl

Mit diesem Rohstoff prüften wir die Wirkung der simultanen Änderung der Raumgeschwindigkeit und Reaktionstemperatur bei 250 atü. Die gewonnenen Ergebnisse haben wir in Tabelle VI und auf Abb. 6 zusammengefaßt.

Tabelle VI

Versuchsbezeichnung	25	26
Druck, atü	250	250
Reaktortemperatur, °C	340	347
Raumgeschwindigkeit, kg/l St.	0,5	1,0
Katalysator, Gew.%	2	2
Ausbeute, Gew.%	93,3	93,3
Zusammensetzung des Produktes :		
Fettsäure, Gew.%	0,5	0,2
Triglycerid, Gew.%	12,6	22,0
Fettalkohol, Gew.%	70,0	70,7
Paraffin + sonstiges, Gew.%	16,9	7,1

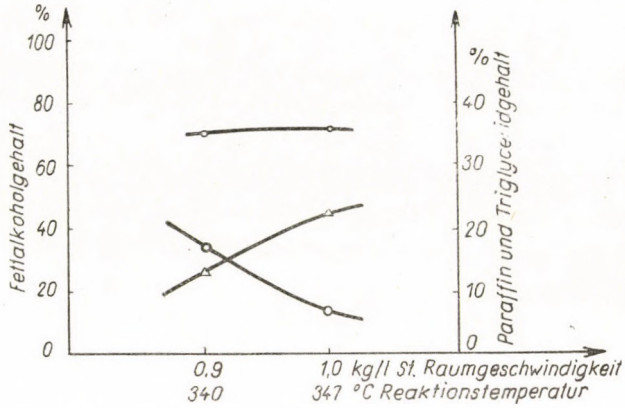


Abb. 6. Wirkung der gleichzeitigen Änderung von Raumgeschwindigkeit und Temperatur im Falle des Weißpalmöls
○ Fettalkohol, ◯ Paraffin, △ Triglycerid

Aus den Daten der Tabelle VI ist ersichtlich, daß sich auf Wirkung einer derartigen Steigerung der Raumgeschwindigkeit und Temperatur der Paraffingehalt des Produktes von 16,9% auf 7,1% verringerte, der Triglyceridgehalt aber von 12,6% auf 22,0% stieg. Interessant ist es, daß sich auf Wirkung dieser gleichzeitig mit der Raumgeschwindigkeit angewendeten geringen (7°) Tempe-

ratursteigerung der Fettalkoholgehalt des Produktes nicht veränderte, der Paraffingehalt jedoch in solchem Maße abnahm, in welchem der Triglyceridgehalt anstieg. Diese Produktzusammensetzung ist derart entstanden, daß beim durchgeführten Versuch mit 0,5 kg/l. St. Raumgeschwindigkeit primär mehr Fettalkohol entstand, als im Falle von 1 kg/l.St. und dieser Überschuß im Laufe der sekundären Reaktion zu Paraffin hydriert wurde. Bei der Raumgeschwindigkeit von 1 kg/l. St. aber war infolge der verhältnismäßig kürzeren Reaktionszeit die Triglyceridkonversion geringer, und deshalb verblieb eine größere Menge unzersetzten Triglycerids im Produkte.

Versuche mit Rotpalmöl

Mit diesem Rohstoff, welcher, von seinem geringen Carotingehalt abgesehen, dem vorhergehenden Weißpalmöl vollkommen gleicht, prüften wir die gleichzeitige Wirkung der Änderung von Raumgeschwindigkeit und Reaktionstemperatur bei 250 atü. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tab. VII und auf Abb. 7 zusammengefaßt.

Tabelle VII

Versuchsbezeichnung	30	37	38
Druck, atü	250	250	250
Reaktortemperatur, °C	340	346	348
Raumgeschwindigkeit, kg/l St.	0,5	1,0	1,5
Katalysator, Gew.%	2	2	2
Ausbeute, Gew.%	95,6	96,0	96,3
Zusammensetzung des Produktes :			
Wasser + i-Propylalkohol, Gew.%	1,7	1,3	1,1
Fettsäure, Gew.%	0,1	0,2	0,3
Triglycerid, Gew.%	7,7	13,8	26,0
Fettalkohol, Gew.%	70,8	73,7	63,3
Paraffin + sonstiges, Gew.%	19,7	11,0	9,3

Aus den Daten ist ersichtlich, daß das Produkt bei dem mit 0,5 kg/l. St. Raumgeschwindigkeit und 340° Reaktionstemperatur durchgeführten Versuch neben 70,8% Fettalkohol 19,7% Paraffin enthält, folglich vollzog sich infolge der Wirkung der Reaktionsumstände eine Überhydrierung. Bei dem mit 1,0 kg/l. St. Raumgeschwindigkeit und bei 346° Temperatur durchgeführten Versuch betrug der Fettalkoholgehalt des Produktes 73,7%, der Paraffingehalt aber 11,0%. Bei 1,5 kg/l. St. Raumgeschwindigkeit und 348° Temperatur verringerte sich der Fettalkoholgehalt des Produktes auf 63,3% und der Paraffin-

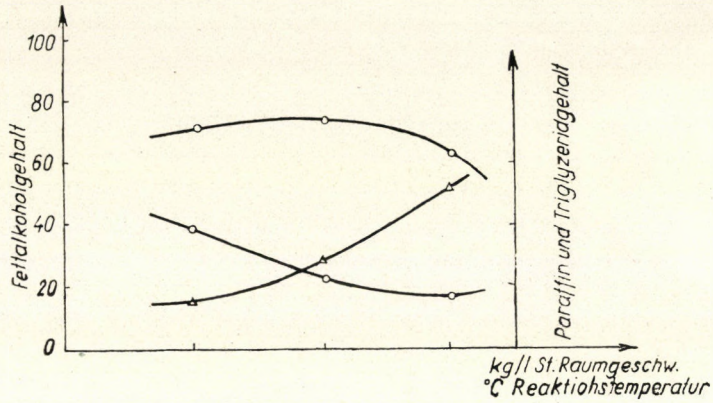


Abb. 7. Wirkung der gleichzeitigen Änderung von Raumgeschwindigkeit und Temperatur im Falle des Rotpalmöls

○ Fettalkohol (obere Kurve), ○ Paraffin (untere Kurve), △ Triglycerid

gehalt auf 9,3%. Es ist wahrscheinlich, daß der Fettalkoholgehalt des Produktes bei einer um 5—10° höheren Temperatur selbst im Falle einer so großen Raumgeschwindigkeit vermehrt werden könnte.

Auf Grund der Ergebnisse kann festgestellt werden, daß sich bei Fettsubstanzen mit größeren Molekülen die Raumgeschwindigkeit von 1 kg/l. St. als optimal erweist.

Prüfung der Wirkung der Druckänderung

Versuche mit Palmkernöl

In Tabelle VIII und auf Abb. 8 faßten wir die technologischen Bedingungen und Ergebnisse der bei 250 und 300 atü durchgeführten Versuche zusammen, mit welchen wir die Wirkung der Druckveränderung prüften.

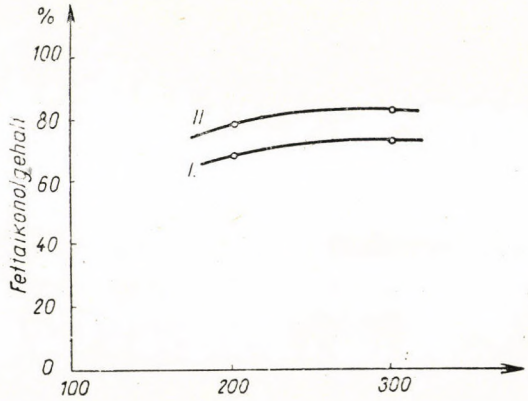


Abb. 8. Wirkung der Druckveränderung auf den Fettalkoholgehalt des Produktes

I: Palmkernöl, II: Weißpalmöl

Tabelle VIII

Versuchsbezeichnung	14	10
Druck, atü	250	300
Reaktortemperatur, °C	342	344
Raumgeschwindigkeit, kg/l. St.	1,0	1,0
Katalysator, Gew.%	2	2
Ausbeute, Gew.%	96,2	96,2
Zusammensetzung des Produktes:		
Fettsäure, Gew.%	0,2	0,3
Triglycerid, Gew.%	23,1	13,8
Fettalkohol, Gew.%	68,9	73,3
Paraffin + sonstiges, Gew.%	17,8	12,6

Es kann festgestellt werden, daß der Fettalkoholgehalt des Produktes mit der Verringerung des Drucks abnimmt. Der auf Abb. 9 dargestellte Paraffin- und sonstige Triglyceridgehalt beweist jene Regelmäßigkeit, nach welcher sich mit der Verringerung des Drucks die Menge des unzersetzten Triglycerids erhöht, das heißt: die Umsetzung ist geringer. Im Falle des Paraffingehalts ist die Verringerung des Drucks mit einem Abnehmen des Paraffingehaltes verbunden.

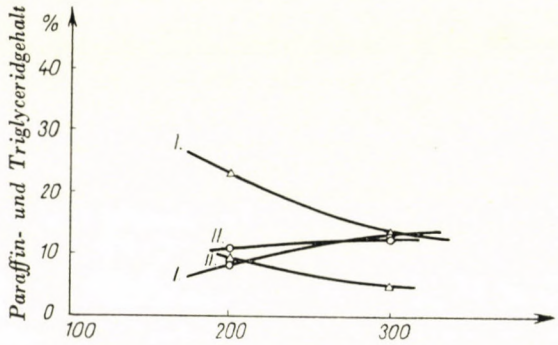


Abb. 9. Wirkung der Druckveränderung auf den Paraffin- und Triglyceridgehalt des Produktes I: Palmkernöl, II: Weißpalmöl; ○ Paraffin, △ Triglycerid

Versuche mit Weißpalmöl

Mit Weißpalmölrohstoff prüften wir die Wirkung der Druckveränderung bei 250 und 300 atü. Die Versuchsergebnisse faßten wir in Tab. IX und auf den Abb. 8 und 9 zusammen.

Tabelle IX

Versuchsbezeichnung	23	24
Druck, atü	250	300
Reaktortemperatur, °C	340	339
Raumgeschwindigkeit, kg/l. St.	0,5	0,5
Katalysator, Gew.%	2	2
Ausbeute, Gew.%	96,0	95,0
Zusammensetzung des Produktes:		
Fettsäure, Gew.%	0,2	0,1
Fettalkohol, Gew.%	79,2	82,5
Triglycerid, Gew.%	10,2	5,3
Paraffin + sonstiges, Gew.%	10,4	12,1

Der Fettalkoholgehalt ändert sich im Falle beider Rohstoffe mit der Druckveränderung im gleichen Sinn.

Dieselbe Feststellung gilt auch für die Änderung des Paraffin- und Triglyceridgehaltes der aus beiden Rohstoffen bei diesen Druckunterschieden entstandenen Produkte.

Wirkung der Änderung der Katalysatorkonzentration

Die Wirkung der Katalysatormengenänderung prüften wir, indem als Rohstoffe Weißpalmöl, Rotpalmöl und Talg bei 340° Reaktionstemperatur, 0,5 kg/l. St. Raumgeschwindigkeit und 250 bzw. 280 atü verarbeitet wurden.

Versuche mit Weißpalmöl

Mit dem Weißpalmölrohstoff prüften wir die Wirkung des Katalysators der in 2, 4 und 6 Gew.%iger Menge verwendet wurde. Die Versuchsumstände und die Zusammensetzung der entstandenen Produkte sind in Tabelle X und auf Abbildung 10 dargestellt. Die Ergebnisse beweisen, daß mit der Steigerung der Katalysatorkonzentration die Menge des Fettalkohols abnimmt, und die des Paraffins zunimmt. Nach den Daten wird die beste Fettalkoholausbeute durch 2 Gew.% Katalysator gesichert.

Versuche mit Rotpalmöl

Versuche mit dem Rotpalmölrohstoff wurden durchgeführt, wobei wir die Wirkung des in 1, 2 und 4 Gew.%iger Menge gebrauchten Katalysators prüften.

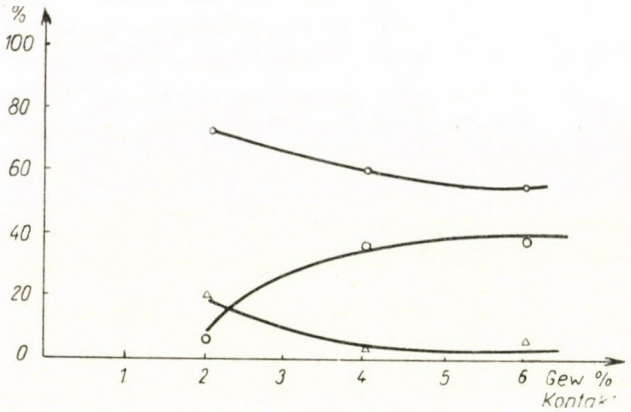


Abb. 10. Wirkung der Katalysatorkonzentrationsänderung im Falle des Weißpalmöls
○ Fettalkohol, ◯ Paraffin, △ Triglycerid

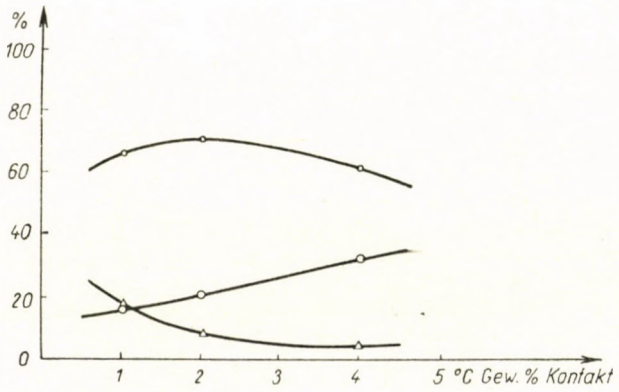


Abb. 11. Wirkung der Katalysatorkonzentrationsänderung im Falle des Rotpalmöls
○ Fettalkohol, ◯ Paraffin, △ Triglycerid

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle XI und auf Abbildung 11 zusammengefaßt.

Auf Grund der Ergebnisse kann festgestellt werden, daß die optimale Katalysatorkonzentration auch in diesem Falle bei 2 Gew.% liegt. Esist auch wahrnehmbar, daß sich bei diesen Versuchen eine schwächere katalytische Wirkung geltend machte, was dem allbekannt antikatalytischen Carotingehalt des Rotpalmöls zuzuschreiben ist. Diese letztere Voraussetzung beweist auch der geringere Fettalkohol- und Paraffingehalt des Produktes im Verhältnis zum Weißpalmöl. Dies zeigt auch der Verlauf der die Ergebnisse darstellenden Kurven.

Tabelle X

Versuchsbezeichnung	27	28	29
Druck, atü	280	280	280
Reaktortemperatur, °C	340	340	340
Raumgeschwindigkeit, kg/l. St.	0,5	0,5	0,5
Katalysator, Gew.%	2	4	6
Ausbeute, Gew.%	96	90	90
Zusammensetzung des Produktes :			
Wasser + i-Propylalkohol, Gew.%	1,0	1,0	1,0
Fettsäure, Gew.%	0,2	0,1	0,2
Triglycerid, Gew.%	20,3	2,8	6,3
Fettalkohol, Gew.%	72,5	59,9	55,0
Paraffin + sonstiges, Gew.%	6,0	36,2	37,5

Tabelle XI

Versuchsbezeichnung	35	30	31
Druck, atü	250	250	250
Reaktortemperatur, °C	340	340	340
Raumgeschwindigkeit, kg/l. St.	0,5	0,5	0,5
Katalysator, Gew.%	1	2	4
Ausbeute, Gew.%	96,0	95,6	99,0
Zusammensetzung des Produktes :			
Wasser + i-Propylalkohol, Gew.%	1,0	1,7	1,3
Fettsäure, Gew.%	0,3	0,1	0,2
Triglycerid, Gew.%	17,8	7,8	5,4
Fettalkohol, Gew.%	65,1	70,7	61,0
Paraffin + sonstiges, Gew.%	15,8	19,7	32,1

Versuche mit Talg

Die mit Rindertalg durchgeführten Versuche haben wir in Gegenwart von 2, 4 und 6 Gew.% Katalysatormenge durchgeführt. Die Daten der Versuchsumstände und des Produktes sind in Tabelle XII und auf Abbildung 12 dargestellt.

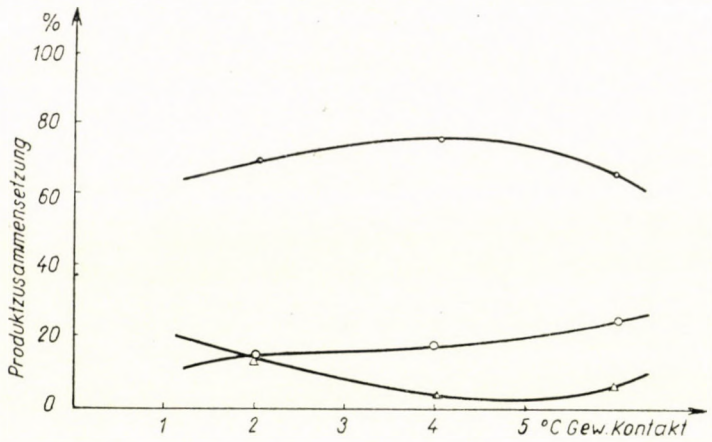


Abb. 12. Wirkung der Änderung der Katalysatorkonzentration im Falle des Rindertalgroh stoffes
○ Fettalkohol, ◯ Paraffin, △ Triglycerid

Tabelle XII

Versuchsbezeichnung	32	33	34
Druck, atü	250	250	250
Reaktortemperatur, °C	340	340	340
Raumgeschwindigkeit, kg/l. St.	0,5	0,5	0,5
Katalysator, Gew.%	2	4	6
Ausbeute, Gew.%	96,2	96,1	96,0
Zusammensetzung des Produktes:			
Wasser + i-Propylalkohol, Gew.%	1,0	2,1	1,0
Fettsäure, Gew.%	0,4	0,4	0,3
Triglycerid, Gew.%	13,6	4,0	6,4
Fettalkohol, Gew.%	70,0	75,7	67,4
Paraffin + sonstiges, Gew.%	15,0	17,8	24,9

Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, daß sich bei diesen Versuchen die 4 Gew.%igen Katalysatorkonzentration als optimal erwies, sowohl die Umsetzung der Reaktion wie auch den Fettalkohol- und Paraffingehalt des Produktes betreffend. Diese schwächere katalytische Wirkung ist dem Mineralsalzgehalt des Talges (200 mg/kg Talg) zuzuschreiben, welcher bedeutend größer ist, als jener der übrigen Rohstoffe (50 mg/kg Fettstoff). Die Mineralsalze wirken auf den Kupferchromitkatalysator antikatalytisch.

Zieht man bei den Ergebnissen der mit den einzelnen Rohstoffen durchgeführten Versuche neben dem Fettalkoholgehalt des Produktes auch die Änderung des Paraffin- und Triglyceridgehaltes in Betracht, so ist es ersichtlich, daß die Menge der nicht umgesetzten Triglyceride bei Steigerung der Katalysatorkonzentration im Sinne einer monoton abnehmenden Kurve gegen Null tendiert. Die Menge der entstehenden Paraffine hingegen nimmt mit steigender Katalysatorkonzentration fortlaufend zu. Diese Wirkung gleicht stark jener, die wir im Laufe der Abänderung der technologischen Umstände bei der Temperatursteigerung erfuhren.

Prüfung der gleichzeitigen Wirkung von Temperaturänderung und Anwendung großer Katalysatormengen

Die Steigerung der Katalysatorkonzentration über einen Optimalwert besitzt nach dem Beweis der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Versuche eine ähnliche Wirkung wie die Temperatursteigerung. Daher war der Gedanke naheliegend, die Wirkung einer erhöhten Katalysatorkonzentration bei niedrigerer Temperatur zu prüfen. Die Anwendung der niedrigeren Temperatur läßt in diesem Falle, bei geringerem Paraffingehalt, einen guten Fettalkoholertrag erhoffen.

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle XIII zusammengefaßt. Die Rohstoffmischung war ein 6 Gew.% Katalysator enthaltendes Rotpalmöl.

Tabelle XIII

Versuchsbezeichnung	41	43	40	39	42
Druck, atü	250	250	250	250	250
Reaktortemperatur, °C	300	310	322	328	340
Raumgeschwindigkeit, kg/l. St.	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Gas—Flüssigkeitsverhältnis, m^3/kg	10	10	10	10	10
Zusammensetzung des Produktes:					
Wasser + i-Propylalkohol, Gew.%	—	1,2	1,2	1,4	1,0
Fettsäure, Gew.%	0,3	0,1	0,2	0,1	0,1
Triglycerid, Gew.%	22,0	9,1	8,3	5,3	6,4
Fettalkohol, Gew%	69,1	73,6	66,7	67,0	65,4
Paraffin + sonstiges, Gew.%	6,7	16,0	23,6	26,2	27,1

Die in der Tabelle XIII mitgeteilten Daten sind auf Abbildung 13 dargestellt. Aus diesen ist ersichtlich, daß bei 310° der maximale Fettalkoholgehalt erreicht werden kann, d. h. bei einer um ungefähr 30° niedrigeren Temperatur als

im Falle des 2 Gew.%igen Katalysators. Der Paraffingehalt wächst monoton, der Triglyceridgehalt nimmt aber mit der Steigerung der Temperatur asymptotisch ab.

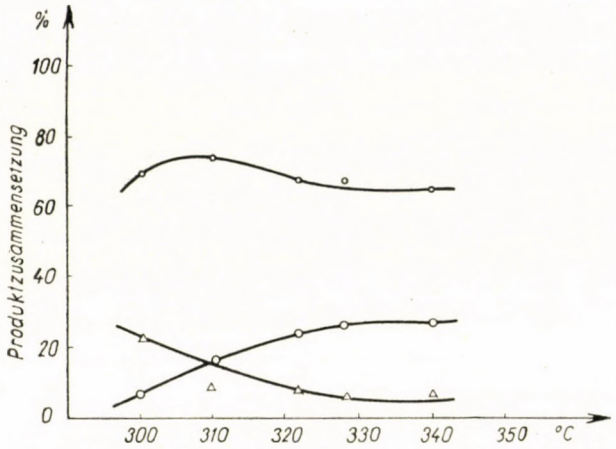


Abb. 13. Zusammenhang zwischen Reaktionstemperatur und Zusammensetzung der Produkte (6 Gew.% Katalysator)
○ Fettalkohol, ◯ Paraffin, △ Triglycerid

Wirkung der Änderung des Verhältnisses Gas—Flüssigkeit

Unter den technologischen Parametern besitzt auch das Verhältnis Gas—Flüssigkeit eine wichtige Rolle. Einerseits sichert nämlich das Gas die zum Verlauf der Reaktion notwendige Wasserstoffmenge, andererseits beeinflußt die Gasgeschwindigkeit in großem Maße die Durchlaufgeschwindigkeit des Materials im Ofen und im Reaktor. Aus dem Gesagten ergibt sich schon sinngemäß, daß dieses Verhältnis nicht kleiner sein kann, als ein gewisser minimaler, und nicht größer als ein gewisser maximaler Wert. Ersteres bestimmt die theoretisch notwendige Wasserstoffgasmenge, letzteres aber der Wert der Maximalgeschwindigkeit, die im Ofen und im Reaktor aufrechterhalten werden kann.

Nimmt man die Verarbeitung des Palmkernöls als Grundlage, dann beträgt der Wasserstoffbedarf der Hauptreaktion (Fettalkoholbildung) 2,5 Gew.%, auf den Rohstoff berechnet. Dies bedeutet, daß in unserem Reaktor von 200 ml (bei einem Einspeisen von 100 g Material) (0,5 kg/l. St. Raumgeschwindigkeit) 280 nl Wasserstoff, oder 373 nl Synthesegas erforderlich sind. Dies entspricht einem Gas—Flüssigkeit-Verhältnis von 0,28 bwz. 0,37 m^3/kg. In Wirklichkeit kann aber kein so geringes Gas—Flüssigkeit-Verhältnis angewendet werden, weil zum Verlauf der Reaktion auch erforderlich ist, daß der

Wasserstoff einen gewissen minimalen Partialdruck habe. Eben deshalb führten wir, um das optimale Gas—Flüssigkeit-Verhältnis zu finden, Versuche durch.

Die Ergebnisse der im Reaktor von 200 ml durchgeführten Versuche faßten wir in Tabelle XIV zusammen. Die in der Tabelle mitgeteilten wichtigeren Daten sind auf Abb. 14 dargestellt. Auf der Abszisse der Abb. sind die Werte des Gas—Flüssigkeit-Verhältnisses und der linearen Gasgeschwindigkeit verzeichnet.

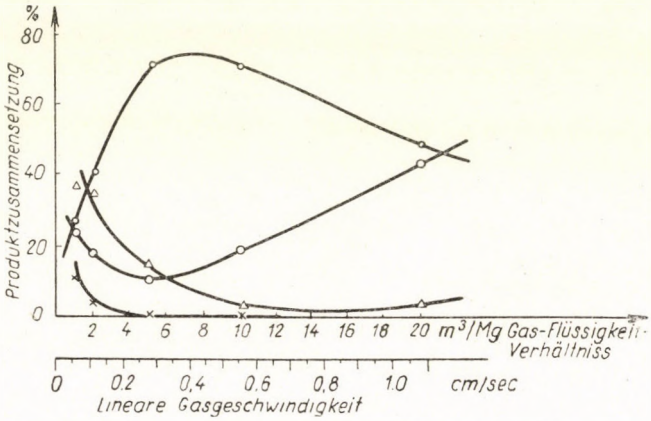


Abb. 14. Zusammenhang zwischen Gas—Flüssigkeit-Verhältnis und Zusammensetzung der Produkte

○ Fettalkohol, ◯ Paraffin, △ Triglycerid, × Fettsäure

Tabelle XIV

Versuchsbezeichnung	47	46	51	44	52
Druck, atü	250	250	250	250	250
Reaktortemperatur, °C	339	340	341	342	340
Raumgeschwindigkeit, kg/l. St.	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Gas—Flüssigkeit-Verhältnis, m^3/kg	1,0	2	5	10	20
Lineare Geschwindigkeit im Reaktor, cm/sec	0,05	0,11	0,27	0,54	1,08
Katalysator, Gew.%	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Zusammensetzung des Produktes:					
Wasser + i-Propylalkohol, Gew.%	2,1	2,2	3,0	5,8	3,2
Fettsäure, Gew.%	11,8	3,9	0,5	0,1	0,1
Triglycerid, Gew.%	37,4	34,9	15,0	3,1	3,8
Fettalkohol, Gew.%	25,7	40,5	71,5	71,3	49,4
Paraffin, Gew.%	23,0	18,5	10,0	19,7	43,5

Aus den Daten und auch aus den Abbildungen geht hervor, daß im Falle des Palmkernöls unter den geprüften Umständen der maximale Fettalkoholgehalt bei einem Gas—Flüssigkeit-Verhältnis von 5 bis 10 m^3/kg erreicht werden kann. Auch das Maß der Paraffinbildung steht mit dem Wasserstoffpartialdruck in Zusammenhang, und deshalb nimmt der Paraffingehalt bei größeren Gas—Flüssigkeit-Verhältnissen zu. Bei einem geringeren Gas—Flüssigkeit-Verhältnis ist der Paraffingehalt höher als der Minimalwert, vielleicht sind die Gründe der Abweichungen in den Unterschieden zwischen den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zu suchen.

Der Triglyceridgehalt ändert sich mit steigendem Gas—Flüssigkeit-Verhältnis im Sinne einer Kurve mit monoton abfallender Tendenz, und erreicht bei ungefähr 10 m^3/kg seinen üblichen Minimalwert, welcher von der Qualität des Rohstoffes und des Katalysators, wie auch von der Temperatur und vom Druck bestimmt wird. Diese Kurve verflacht sich in der Funktion des Wasserstoffpartialdrucks.

Die den Fettsäuregehalt darstellende Kurve fällt auch monoton, verflachte sich jedoch früher. Beachtenswert ist, daß bei einem Gas—Flüssigkeit-Verhältnis von 1,0 m^3/kg der Fettsäuregehalt größer als 10 Gew.% ist. Eine Fettsäurebildung von solchem Maß erfuhren wir bisher nur dann, wenn der erforderliche Wasserstoffpartialdruck für die Reaktion der Fettalkoholbildung nicht vorhanden war. In diesem Falle erklären wir den Prozeß derart, daß die Esterbindung auf eine andere Art gelöst wird: es erfolgt nicht die Reduktion der Carboxylgruppe, sondern die Abspaltung der Säure vom Glycerinester.

Wie schon erwähnt, spielt nicht nur der Wasserstoffpartialdruck, sondern auch die lineare Gasgeschwindigkeit eine bedeutende Rolle in der Gestaltung der Qualität des Produktes. Wir führten Versuche auch in einem Reaktor von 30 l durch, in diesem Fall konnten wir jedoch zur Prüfung der Veränderung des Gas—Flüssigkeit-Verhältnisses keine Serienversuche durchführen; doch stehen uns einige Daten zur Verfügung, welche mit den im Reaktor von 200 ml gemessenen gut verglichen werden können. Bei der Aufarbeitung von Palmkernöl arbeiteten wir z. B. unter folgenden Bedingungen:

Druck	250 atü
Reaktortemperatur	355°
Raumgeschwindigkeit	1,0 kg/l. St.
Gas—Flüssigkeit-Verhältnis	2,4 m^3/kg
Gaseinspeisung	72 m^3/St.
Katalysatormenge	2 Gew.%

Die stündlich eingespeiste Menge von 72 m^3 Synthesegas entspricht im Reaktor von 30 l bei Beachtung der geometrischen, Temperatur- und Druckverhältnisse einer linearen Gasgeschwindigkeit von 1,1 cm/sec. Dies bedeutet also, daß die Geschwindigkeit ungefähr das dreifache jener Geschwindigkeit beträgt, die bei dem, im Reaktor von 200 cm^3 angewendeten optimalen Gas—

Flüssigkeit-Verhältnis herrschte, trotzdem das Gas—Flüssigkeit-Verhältnis nur die Hälfte des dort als optimal gefundenen 5,0 m^3/kg Wertes ist. Die Qualität des Produktes ist trotzdem besser als die jener im kleinen Reaktor erhaltenen Produkte. Diese Tatsachen machen darauf aufmerksam, daß bei der Planung von Reaktoren auch diese Gesichtspunkte in Betracht gezogen werden sollten. Nicht nur der Raumgehalt des Reaktors soll berücksichtigt werden, sondern auch seine Gestalt, weil von dieser die im Reaktor bestehenden Geschwindigkeits- und Strömungsverhältnisse beeinflußt werden.

Auf Grund der Bewertung der obigen Ergebnisse war es notwendig, auch die Strömungsverhältnisse einer Prüfung zu unterwerfen. Bei röhrenförmigen Reaktoren kann es nämlich, allerdings von den Strömungsumständen abhängend, immer vorkommen, daß einige Materialteilchen schneller durch den Reaktor gehen, als es der Durchschnittsgeschwindigkeit entspräche, andere aber gelangen in einen Zirkulationsstrom innerhalb des Reaktors und können so dort selbst das Vielfache der durchschnittlichen Durchlaufszeit verbringen.

Wir setzten voraus, daß diese Möglichkeit auch bei unserem Reaktor von 200 ml besteht. Wir versuchten, durch Abänderung der technologischen Verhältnisse über diese Erscheinung Daten zu erlangen, um, wenn möglich, die sich daraus ergebenden schädlichen Reaktionen, in diesem Falle die Paraffinbildung, zu verringern. Zu diesem Zweck speisten wir in den Reaktor bei großer Raumgeschwindigkeit (3,0 kg/l.St.) Rohstoff. Dadurch verringerte sich die Aufenthaltszeit des Materials im Reaktor, und wahrscheinlich verminderte sich auch die Menge der in Zirkulation befindlichen Materialteile. Bei Anwendung des obigen Gas—Flüssigkeit-Verhältnisses beträgt unter den im Reaktor bestehenden Verhältnissen die lineare Gasgeschwindigkeit 1,4 cm/sec, also ist sie noch größer als jene, die im Reaktor von 30 l angewendet wurde.

Das aus dem Reaktor ausgetretene Produkt leiteten wir noch zweimal durch den Reaktor, damit die durchschnittliche Aufenthaltszeit schließlich der Aufenthaltszeit des bei 1 kg/l. St. Raumgeschwindigkeit einmal durchgeleiteten Rohstoffes entspreche. Die Prüfungsdaten der Produkte des auf zweierlei Arten durchgeleiteten Rohstoffes sind in Tabelle XV mitgeteilt. Um den Vergleich zu erleichtern, rechneten wir die Versuchsergebnisse auch auf 100 Gewichtsteile eingespeiste Katalysatormischung (Tabelle XVI) um. In die Ergebnisse, die während der 2. und 3. Rezirkulation erreicht wurden, haben wir auch die während der vorhergehenden Durchleitungen gemessenen Ausbeuten wie auch die während der Reaktion erfolgte Wasserstoffaufnahme miteingerechnet. Die Verluste entstanden aus den Flüssigkeitstropfen, die wegen der unvollkommenen Kühlung und Tropfenabscheidung vom Gas mitgerissen wurden. Es waren in erster Linie Wasser- und i-Propylalkoholteilchen.

Werden die vergleichenden Versuche einander gegenübergestellt, so sind die Unterschiede im Fettalkohol-, Paraffin- und Triglyceridgehalt auffallend. Zweimal durchgeleitet (1,5 kg/l. St. durchschnittliche Raumgeschwindigkeit),

Tabelle XV

Versuchsbezeichnung	59	48	49	50
Druck, atü	250	250	250	250
Reaktortemperatur, °C	343	340	340	338
Raumgeschwindigkeit, kg/l. St.	1,0	3,0	3,0	3,0
Gas—Flüssigkeit-Verhältnis, m^3/kg	5	5	5	5
Katalysator, Gew.%	2	2	2	2
Durchlaufszahl	1	1	2	3
Zusammensetzung des Produktes:				
Wasser + i-Propylalkohol, Gew.%	—	0,7	0,9	0,6
Fettsäure, Gew.%	0,1	0,3	0,1	0,1
Triglycerid, Gew.%	13,8	46,5	6,8	2,4
Fettalkohol, Gew.%	76,4	52,5	84,7	80,4
Paraffin, Gew.%	9,7	0,1	7,5	16,5

Tabelle XVI

Versuchsbezeichnung	59	48	49	50
Durchlaufszahl	1	1	2	3
Ausbeute, Gew.%	96,2	96,2	94,2	97,2
Verlust (auch H_2-Verbrauch in Betracht genommen), Gew.%	6,4	5,2	12,5	15,2
Wasser + i-Propylalkohol, Gew.%	—	0,7	0,7	0,5
Fettsäure, Gew.%	0,1	0,2	0,2	0,1
Triglycerid, Gew.%	13,3	44,8	6,1	2,1
Fettalkohol, Gew.%	73,4	50,5	76,7	70,5
Paraffin, Gew.%	9,3	0,1	6,5	14,5
Zusammen mit H_2-Verbrauch, Gew.%	102,5	101,4	102,4	102,9

entsteht mehr Fettalkohol beim Rezirkulationsversuch als bei dem mit 1,0 Raumgeschwindigkeit einmal durchgeleiteten Material. Auch diese Tatsache beweist, daß unsere Voraussetzung richtig war: es besteht ein Unterschied zwischen zweierlei Arbeitsarten. Es soll noch hinzugefügt werden, daß im Produkt des Versuchs 49 auch die Menge des Triglycerids und der Paraffinkohlenwasserstoffe geringer ist, als beim Versuch 59. Nach der dritten Durchleitung verschlechtert sich schon die Qualität des Produktes, es enthält etwas weniger Fettalkohol als das Produkt des Vergleichversuches, auch weniger Triglycerid,

aber mehr Paraffin. Alle diese Tatsachen beweisen, daß die Zusammensetzung des aus dem Reaktor austretenden Produktes nicht nur von der durchschnittlichen Aufenthaltszeit bestimmt wird, sondern auch dadurch, wie sich im Laufe des Durchganges die Strömungsverhältnisse gestalten.

Aus unseren Versuchen kann die in der Praxis verwertbare Folgerung gezogen werden, daß zur Fettalkoholfabrikation lange Reaktoren von kleinem Durchmesser zu konstruieren sind, oder mehrere kleine, in Reihe geschaltete Reaktoren, bei welchen wegen den relativ großen Strömungsgeschwindigkeiten keine Möglichkeit für die Materialrezirkulation und für die daraus folgenden Nebenreaktionen besteht.

Versuche mit kontinuierlicher Halbbetriebsapparatur und einem Reaktor von 30 l

Zur Planung der Fettalkoholfabrikation im Großbetrieb war es notwendig, eine solche Apparatur aufzubauen, die es bei kontinuierlicher betriebsmäßiger Produktion ermöglicht, einige technologische und Planungsprobleme zu prüfen. Zu diesem Zweck bauten wir einen Reaktor von 30 l Reaktionsraum sowie die dazugehörigen Zusatzeinrichtungen.

Den Arbeitsgang der Vorrichtung stellt Abb. 15 dar.

Der geschmolzene und mit Katalysator vermischte Rohstoff wird aus dem Vorratsbehälter (1) durch die Pumpe (2) abgesaugt und im Kreislauf gehalten, einerseits, um das Absetzen des Katalysators zu verhindern, anderer-

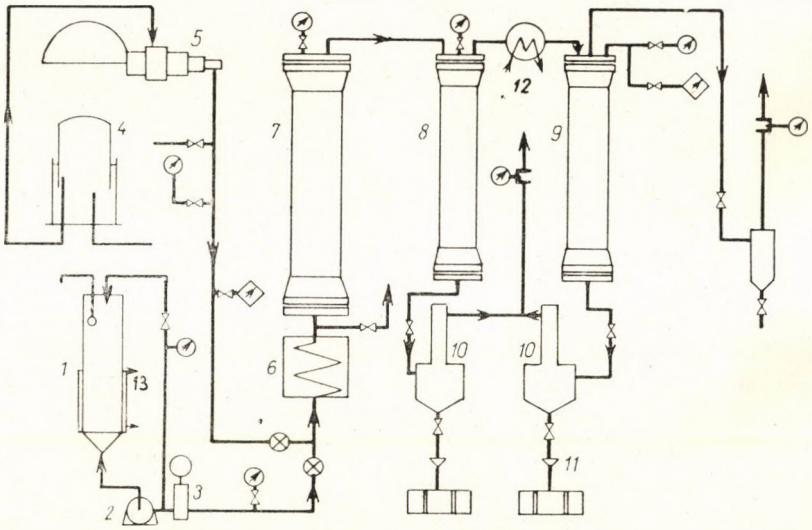


Abb. 15. Fettalkoholfabrikation mittels Hochdruckhydrierung

seits aber, um für das Ventil der Hochdruckkolbenpumpe (3) den erforderlichen Vordruck zu sichern. Das im Gasometer (4) gespeicherte Synthesegas mit 75% Wasserstoffgehalt wird mittels des Kompressors (5) auf den entsprechenden Druck gebracht. Das Hochdruckgas und die von der Pumpe (3) gelieferte Flüssigkeit treffen vor dem Eintritt in den Ofen (6) in einem T-Formstück zusammen. Nachdem das Reaktionsgemisch den elektrisch geheizten Ofen durchlief, gelangt es in den Reaktor (7). In dem an der Reaktor angeschlossenen Heißabscheider (8) trennen sich die im Gas- und Dampfzustand befindlichen Produkte von den flüssigen Teilen. Nach Passieren des Kühlers, kondensieren die im Gas befindlichen Produkte von niedrigerem Siedepunkt, und im Kaltabscheider (9) können auch die flüssigen Teile vom Gas abgeschieden werden. Das gereinigte Gas expandiert nachher durch das Druckreduzierventil, und entfernt sich über die Tropfschale und den Gasmeßapparat ins Freie. Die im Heißabscheider (8) und Kaltabscheider (9) angesammelte Flüssigkeit gelangt durch ein Druckreduzierventil in die unter atmosphärischem Druck stehenden Entgasungsgefäß (10). Hier treten die unter dem Hochdruck gelösten Gase aus der Flüssigkeit aus, und entfernen sich über einen Mengenmeßapparat ins Freie. Aus den Entgasungsgefäß gelangt die Flüssigkeit unmittelbar in ein Faß, bzw. im Falle des Produktes des Kaltabscheiders in den Scheidetrichter (11), wo das während der Reaktion entstandene Wasser und der in diesem gelöste i-Propylalkohol infolge des Unterschiedes im spez. Gewicht von den Fettalkoholen mit niedrigerem Kochpunkt abgeschieden werden kann.

Die Menge der eingespeisten Flüssigkeit wurde mit dem am Behälter (1) angebrachten Niveaumesser gemessen. Die Menge des eingespeisten Gases maßen wir nicht, sondern nur die Menge des abgeblasenen und expandierten Gases. Den Druck des Systems maßen wir mit an verschiedenen Stellen angebrachten Manometern und Druckmeßgeräten. Die Temperaturbestimmung bewirkten wir mit im Vorheizer, im Reaktor, im Heiß- und Kaltabscheider eingebauten Eisen-Konstantan-Thermoelementen und fixierten die Werte mittels Punktographen in sechs Farben.

Kontinuierliche Versuche mit Palmkernöl

Zur Verarbeitung des Palmkernöls vollführten wir Versuche mit zweierlei Raumgeschwindigkeiten. Die Reaktionsumstände wählten wir auf Grund der im Reaktor von 200 ml durchgeführten Versuche. Allein die Gaszirkulation war geringer als in den Vorversuchen, weil einerseits wegen der im Reaktor bestehenden größeren linearen Gasgeschwindigkeit auch diese genügend war, andererseits, weil das Anwärmen von größeren Gasmengen bei der damaligen Leistung des Ofens noch problematisch war.

Die für die Versuchsumstände kennzeichnenden Daten sind in Tabelle XVII zusammengefaßt.

Tabelle XVII

Versuchsbezeichnung	53	54
Druck, atü	250	250
Temperatur, °C		
Reaktor	340	355
Heißabscheider	160	260
Kaltabscheider	25	90
Raumgeschwindigkeit, kg/l. St.	0,5	1,0
Gas—Flüssigkeit-Verhältnis, m^3/kg	2,2	2,4
Katalysatorkonzentration, Gew.%	2	2

Beim Versuch 54 war die Reaktortemperatur und auch die Temperatur des Gas—Flüssigkeit-Abscheiders höher als beim Versuch 53. Im Reaktor verwendeten wir deshalb eine höhere Temperatur, um auch im Falle einer größeren Raumgeschwindigkeit eine gute Konversion zu erreichen. Aber der nach dem Heißabscheider eingebaute Kühler war nicht imstande die größere Gas- und Flüssigkeitsmenge vollkommen abzukühlen, und darum ist die Temperatur des Kaltabscheiders höher. Die Zusammensetzung der im Laufe der zwei Versuche entstandenen Produkte ist in Tabelle XVIII mitgeteilt.

Tabelle XVIII

Versuchsbezeichnung	53	54
Fettalkohol, Gew.%	76,1	78,1
Fettsäure, Gew.%	0,3	0,1
Triglycerid, Gew.%	9,0	5,9
Paraffin, Gew.%	6,3	7,0
i-Propylalkohol + Wasser, Gew.%	9,5	10,8
Katalysator, Gew.%	2.0	2,0
Verlust, Gew.%	1,3	1,0
Zusammen:	104,5	104,9
Fettalkoholkonversion, Gew.%	86,3	88,5
Triglyceridzersetzung-Konversion, Gew.%	91,0	93,0

Die Tabelle XVIII wurde derart zusammengestellt, daß sich die Daten auf 100 Gewichtsteile des eingespeisten Fettstoffes beziehen, folglich ergibt der Katalysator und die Menge des während der Reaktion aufgenommenen Wasserstoffes die über 100% erscheinende Menge.

Übrigens ist aus der Tabelle XVIII auch ersichtlich, daß das Produkt bei 1,0 kg/l. St. Raumgeschwindigkeit von größerem Fettalkoholgehalt war, als bei 0,5 kg/l. St. Raumgeschwindigkeit. Der Paraffingehalt war aber im ersteren Falle größer, was wiederum der wesentlich höheren Temperatur zuzuschreiben ist.

Kontinuierliche Versuche mit Talg und mit Talg—Palmkernölmischungen

Diese Versuche haben wir unter ähnlichen Umständen und mit gleicher Technologie durchgeführt, wie bei der Verarbeitung des Palmkernöls. Unser Ziel war auch hier die Aufstellung der Materialbilanz, und die genaue Feststellung des Fettalkoholertrages. Die für die Versuchsumstände kennzeichnenden Daten haben wir in Tabelle XIX, die Zusammensetzungsdaten der Gesamtprodukte aber in Tabelle XX zusammengefaßt.

Tabelle XIX

Versuchsbezeichnung	55	56	57	58
Rohstoff	Rindertalg		2 Gew.-Teile Talg+1 Gew.-T. Palmkernöl	1 Gew.-Teil Talg+2 Gew.-T. Palmkernöl
Druck, atü	250	250	250	250
Temperatur, °C				
Reaktor	345	360	356	352
Heißabscheider	100	272	271	267
Kaltabscheider	50	120	135	139
Raumgeschwindigkeit, kg/l. St.	0.52	1,09	1,06	0,95
Gas—Flüssigkeit-Verhältnis, m^3/kg	4,8	2,56	2,30	2,31
Katalysator, Gew.%	2	2	2	2

Wie aus der Tabelle XX ersichtlich ist, kann in einem Reaktor von größerem Maße auch mit Talg und mit einer Talg-Palmkernölmischung unter ähnlichen Umständen der beim Palmkernöl erhaltene Fettalkoholertrag erreicht werden. Die Konversion ist aber um 1—2% geringer. Die Menge des unzersetzten Triglycerids und der Paraffinkohlenwasserstoffe ist ungefähr dieselbe wie beim Palmkernöl.

Die Menge des i-Propylalkohols und des Wassers ist hier geringer, da wegen des Rohstoffes mit höherem Molekulargewicht weniger Triglyceridmoleküle zur Entstehung eines mengenmäßig gleichen Produktes umgesetzt werden

Tabelle XX

Versuchsbezeichnung	55	56	57	58
Rohstoff	Rindertalg		2 Gew.-T. Talg+1 Gew.-Teil Palmkernöl	1 Gew.-T. Talg+2 Gew.-Teile Palmkernöl
Fettalkohol, Gew.%	78,3	76,9	76,9	81,9
Fettsäure, Gew.%	0,2	0,2	0,1	0,2
Triglycerid, Gew.%	4,5	10,2	9,6	5,6
Paraffinkohlenwasserstoff, Gew.%	10,6	6,4	6.9	5,3
i-Propylalkohol + Wasser, Gew.%	8,1	7,8	8,5	8,9
Katalysator, Gew.%	2,0	2,0	2,0	2,0
Verlust, Gew.%	0,9	1,0	0,6	1,0
Zusammen:	104,6	104,5	104,6	104,9
Fettalkoholkonversion, Gew.%	86,6	85,0	86,2	91,2
Triglyceridzersetzung-Konversion, Gew.%	95,5	93,6	93,1	94,7

müssen, und es entstehen während dieser Umsetzung weniger Nebenprodukte.

Auch mit dem Rotpalmöl erhielten wir ähnliche Ergebnisse.

Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der Produkte und den physikalischen Konstanten

Die spezifischen Gewichte der verschiedenen Rohstoffe bei 50° Temperatur waren folgende:

	d_{50}
Palmkernöl	0,901
Rotpalmöl	0,897
Weißpalmöl	0,896
Rindertalg	0.894

Bei hydrierten Produkten von guter Qualität, also von 60—80% Fettalkoholgehalt, bestimmten wir folgende spez. Gewichte

	d_{50}
Palmkernöl	0,810—0,825
Rotpalmöl	0,816—0,835
Weißpalmöl	0,815—0,830
Rindertalg	0,820—0,835

Aus den Zahlendaten ist ersichtlich, daß die Reduktion der Triglyceridmoleküle mit einer gewissen Abnahme des spez. Gewichtes verbunden ist. Diese Abnahme ist aber im großen und ganzen bei sämtlichen Ausgangsrohstoffen von gleichem Maß, und es bedeutet daher nur eine orientierende Aufklärung, wenn das spez. Gewicht der Produkte von guter Zusammensetzung, bei 50°

gemessen, um 0,820 liegt. Das spez. Gewicht wird natürlich auch von der prozentualen Menge der im Produkt befindlichen verschiedenen Verbindungstypen beeinflußt. Das höchste spez. Gewicht besitzen die Triglyceride, dann folgen der Reihe nach die Fettsäuren, Fettalkohole und Paraffine. In den primär filtrierten Produkten können auch Wasser und Isopropylalkohol vorhanden sein, so beeinflussen auch diese die Gestaltung des spez. Gewichtes. Als Endresultat konnte aber aus dem Vergleich der spez. Gewichtswerte und der Zusammensetzung der Produkte die Folgerung gezogen werden, daß bei den spez. Gewichtswerten um $d_{50} = 0{,}820$ ein Produkt von ziemlich guter Zusammensetzung (von hohem Fettalkoholgehalt) entstand.

Brechungsindex

Seit Beginn unserer Versuche leistete uns der Wert des Brechungsindexes bei der Bestimmung der Produktqualitäten gute Dienste. Schon im Falle der Rohstoffe beobachteten wir größere Unterschiede bei den Brechungsindexwerten als bei den spez. Gewichtswerten.

Nachstehend geben wir die Brechungsindexwerte der Rohstoffe:

	n_D^{50}
Palmkernöl	1,4480
Rotpalmöl	1,4570
Weißpalmöl	1,4558
Rindertalg	1,4552

Auf Abbildung 16 stellten wir die von der C-Atomzahl abhängigen Brechungsindexwerte der n-Paraffinkohlenwasserstoffe, der n-aliphatischen Fettalkohole und n-aliphatischen Fettsäuren dar. Daraus ist ersichtlich, daß sich der Brechungsindex mit der Zunahme der C-Atomzahl erhöht, und daß bei gleichen C-Atomzahlen der Brechungsindex der Paraffinkohlenwasserstoffe der niedrigste ist, dann folgen die Fettsäuren und hernach die Fettalkohole. Bei der Beurteilung der Zusammensetzung der Produkte ist dies ein wichtiger Gesichtspunkt, weil der hohe Paraffingehalt den Wert des durchschnittlichen Brechungsindexes in sehr großem Maße verringert.

Bei der Analyse der Fettalkoholprodukte gingen wir von filtrierten und bei 105° getrockneten Proben aus. In diesen Proben dürfen nach ihrem chemischen Charakter nur Ester (Triglyceride), Fettsäuren, Fettalkohole und Paraffinkohlenwasserstoffe gegenwärtig sein, abgesehen von einigen anderen sekundären Reaktionsprodukten in ganz minimaler Menge. Im Falle des Gebrauchs eines Kupferchromit-Katalysators kommen auch ungesättigte Bindungen besitzende Variationen all dieser Verbindungen vor, aber nur in verhältnismäßig geringer Menge, denn die Rohstoffe bestehen ja auch meistens aus gesättigten Verbindungen. Diese ungesättigten Verbindungen von geringer Menge ver-

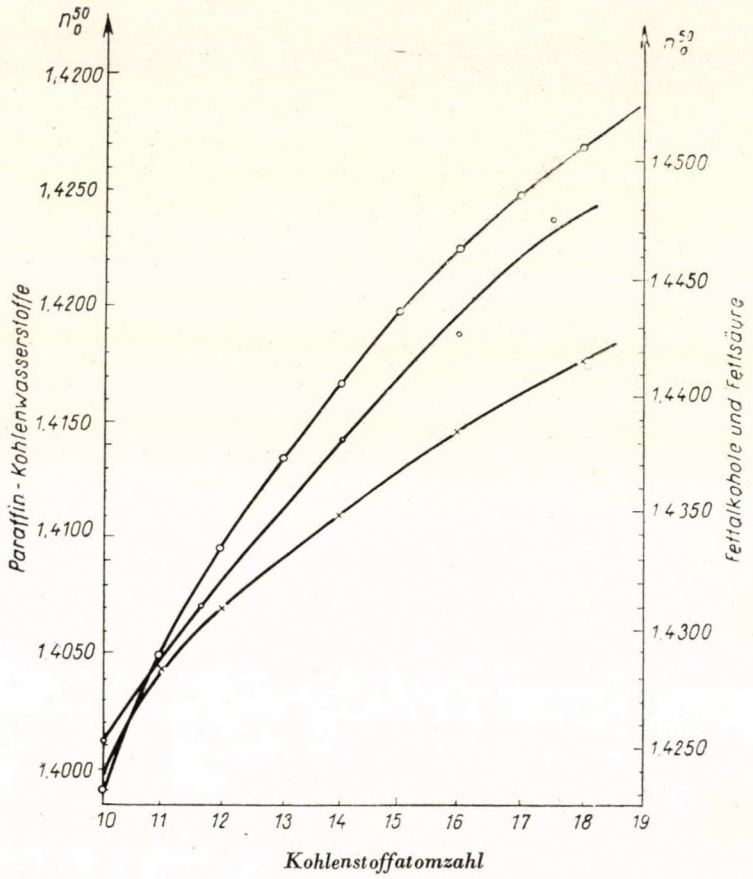


Abb. 16. Zusammenhang zwischen Brechungsindex und Kohlenstoffatomzahl.
○ Fettalkohol, ◯ Paraffin, × Fettsäure,

ändern übrigens den Brechungsindex auch wegen ihres Charakters nicht wesentlich.

Die Menge der Fettsäuren war beim Gebrauch des Kupferchromit-Katalysators von einigen Ausnahmen abgesehen, ganz gering (0,1—0,2 Gew.%). Daher kann vom Gesichtspunkt der Zusammensetzung der Produkte auch diese Komponente vernachlässigt werden. Als Endresultat ist daher das filtrierte und getrocknete Hydrierprodukt als aus drei Komponenten bestehende Mischung aufzufassen, welches aus unzersetztem Triglycerid, Fettalkohol und Paraffinkohlenwasserstoff besteht.

Von dieser Vorstellung ausgehend, bemühten wir uns, zwischen den Brechungsindexwerten der während unserer Versuche erhaltenen Produkte und der Zusammensetzung der Produkte einen Zusammenhang zu finden. Im Diagramm auf Abb. 17 haben wir die Ergebnisse von ungefähr 40 Versuchen dar-

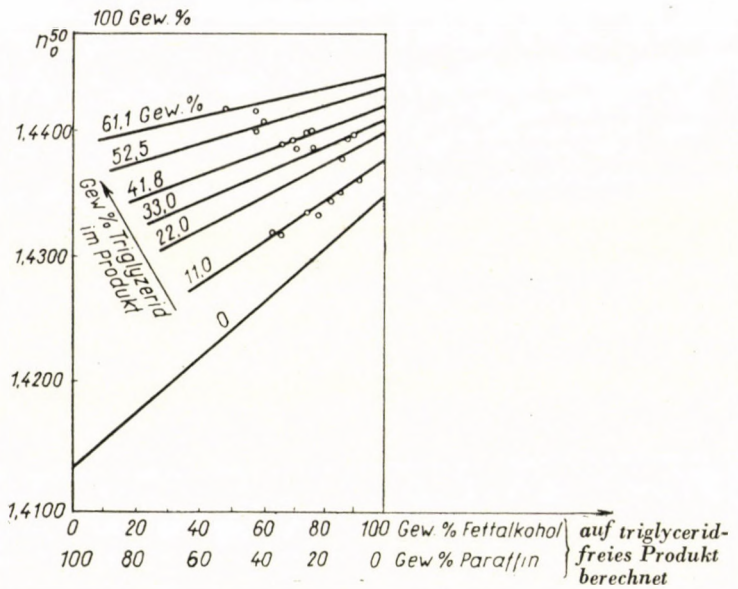


Abb. 17. Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der Produkte und den Brechungsindexwerten

gestellt. Bei diesen Versuchen war Palmkernöl der Ausgangsrohstoff. Bei der Anfertigung des Diagramms benützten wir die Proben von gleichem Triglyceridgehalt als Grundlage. Auf der horizontalen Achse stellten wir die prozentuale Verteilung des Fettalkohol- und Paraffingehaltes, auf die Summe der beiden bezogen, dar, auf der vertikalen Achse hingegen den Brechungsindex des Produktes. In solcher Weise erhielten wir eine Kurvenschar mit strahlenförmiger Gruppierung, welche sich im Falle von höheren Triglyceridgehalten gegen höhere Brechungsindexwerte verschiebt.

Die im Diagramm sichtbaren Kurven beziehen sich — besonders bei höheren Triglyceridgehalten — auf eine sich innerhalb enger Grenzen verändernde Produktzusammensetzung. Unser Zweck war nämlich im allgemeinen, Produkte von je höherem Paraffingehalt zu erzeugen, und deshalb fallen die Messungspunkte zumeist auf die rechte Hälfte des Diagrammes (höhere Fettalkoholkonzentration).

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser bestimmten in einem Hochdrucksystem von 200 ml Reaktorraum die optimalen technologischen Umstände der Fettalkoholerzeugung mit Palmkernöl, Rotpalmöl, Weißpalmöl und Talg als Rohstoffen.

Bei den Versuchen wurde ein mit Barium modifizierter Kupferchromit-Katalysator angewandt, dessen Regenerierung leicht zu lösen war, und der sich mit dem Reaktionsprodukt aus dem Reaktor anstandslos entfernen ließ. Die Wirkung von Änderungen der Temperatur und der Raumgeschwindigkeit allein, wie auch die Wirkung der gleichzeitigen Temperatur,

Druck- und Katalysatorkonzentrationsänderung wurden geprüft. Im Laufe der weiteren Versuche wurde die Wirkung der gleichzeitigen Temperaturänderung und der Anwendung des Katalysators in großer Menge, und schließlich die Wirkung der Abänderung des Gas—Flüssigkeit-Verhältnisses untersucht.

Unter den im System von 200 ml Reaktorraum festgestellten optimalen technologischen Umständen wurde in kontinuierlichem Betrieb mit einem Reaktor von 30 l eine Versuchsfabrikation mit Palmkernöl-, Talg- und Rotpalmölrohstoffen durchgeführt. Bei der Versuchsfabrikation wurden 10 Tonnen Rohstoff verarbeitet; bei der Verarbeitung des Palmkernöls betrug die Fettalkoholkonversion 88,5%, die Konversion der Triglyceridzersetzung 93,0%, beim Talgrohstoff hingegen war die Fettalkoholkonversion 86,6%, die Konversion der Triglyceriderzeugung 95,5%.

Im Besitz der zahlreichen Versuche und Analyseergebnisse fanden die Verfasser zwischen dem Brechungsindexwert des hydrierten Produktes und dem Fettalkohol- und Paraffingehalt desselben einen Zusammenhang.

Im Sinne dieses kann der Fettalkohol- und Paraffingehalt des Produktes auf Grund der Bestimmung des Triglyceridgehaltes des Produktes durch die Verseifungszahl und auf Grund der Brechungsindexbestimmung in Kenntnis des Triglyceridgehaltes und des Brechungsindexwertes mittels eines Diagramms festgestellt werden.

PRODUCTION OF FATTY ALCOHOLS BY CATALYTIC HYDROGENATION UNDER HIGH PRESSURE, II.

J. KÁROLYI, E. HAIDEGGER and L. HODOSSY

(High Pressure Research Institute, Budapest)

Received September 7, 1959

Summary

The optimum conditions of the technique of production of fatty alcohols from palm seed oil, red palm oil, white palm oil and tallow as raw materials were established by the authors in a high pressure system of 200 ml reactor volume. In the initial experiments a mixture of copper, zinc and manganese oxide served as catalyst. This catalyst, however, was reduced under the effect of reaction conditions to metal particles of larger size, thus causing a clogging in the system enriched in catalyst. Attempts to regenerate the exhausted copper—zinc—manganese oxide catalyst by ignition failed.

On using copper chromite catalyst modified with barium, the applied amounts of catalyst readily left the reactor and it was possible to regenerate the catalyst easily. The effect of changes in temperature and space velocity alone, together with that of the combined change of both temperature and space velocity, and that of changes in pressure and catalyst concentration were studied. In further experiments, the combined effect of temperature changes and of the presence of great amounts of catalyst, further that of changes in the proportion of gas to liquid were studied.

Under the conditions of technique which proved to be optimal in the system of 200 ml reactor volume, pilot plant experiments were carried out in a 30 litres reactor in continuous operation, using palm seed oil, tallow and red palm oil as raw substances. In these tentative experiments, 10 metric tons of raw material were processed. The conversion rate of fatty alcohols was 88,5%, that of decomposition of triglycerides 93,0% while in the case of tallow as raw material these values ranged 86,66 and 95,5%, respectively. Experiences gathered in connection with the operation of a semi-factory scale equipment for the production of fatty alcohols are reported by the authors.

On the basis of a great number of experimental and analytical results, a correlation was found between the values of refractory index and the content of fatty alcohol and paraffin of the hydrogenated product.

Accordingly, the content of fatty alcohols and paraffin of the product can be established by diagrams knowing the contents of triglycerides and of the refractory indexes, on the basis of the measured values of refractory indexes and of the determination of the triglyceride contents by the saponification number.

ПОЛУЧЕНИЕ ЖИРНЫХ СПИРТОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИЕЙ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Й. КАРОЛИ, Э. ГАИДЕГГЕРИ, и Л. ХОДОШШИ

(Опытный институт высокого давления, г. Будапешт)

Поступило 7. сентября 1959 г.

Резюме

В системе высокого давления с реактивным объемом в 200 мл авторы установили оптимальную технологию получения жирных спиртов из сырья пальмоядрового масла, красного пальмового масла, белого пальмового масла и сала. В начальных опытах применяли катализатор меди, цинка и окись марганца. В этих опытах обогатившийся в реакторе катализатор вызывал относительно через короткое время закупорку системы, ибо под влиянием реакционных условий катализатор восстанавливался в крупнозернистые металлические частицы. Впрочем катализатор окись меди, цинка и марганца не удалось регенерировать прокаливанием.

В дальнейших опытах применяли видоизмененный барием катализатор из хромитовой меди, регенерирование которого было легко осуществимо, и катализатор уходил из реактора в применявшемся количестве. Авторы изучали влияние температуры и изменения пространственной скорости, влияние совместного изменения пространственной скорости и температуры, а также влияние изменения давления и концентрации катализатора. В процессе дальнейших опытов установили совместное действие изменения температуры и большого количества катализатора, а также влияние изменения соотношения газа и жидкости.

При оптимальных технологических условиях, установленных в системе с реактивным объемом в 200 мл, провели опытное производство при непрерывном действии, в реакторе объемом в 30 литров, применяя сырье пальмоядровое масло, сало и красное пальмовое масло. В процессе опытного производства переработали 10 тонн сырья, при чем конверсия жирного спирта у пальмоядрового масла составляла 88,5%, конверсия разложения триглицерида — 93,0%, а у сала конверсия жирного спирта — 86,6% и конверсия разложения триглицерида — 95,5%. В дальнейшем авторы сообщают опыты, полученные ими в связи с рабочим режимом оборудования полузаводского масштаба для получения жирных спиртов.

На основании многочисленных опытов и аналитических результатов авторы обнаружили связь между величиной показателя преломления и содержанием жирного спирта и парафина гидрогенизированного продукта.

Соответственно этой связи, при помощи определения содержания триглицерида посредством коэффициента омыления, и на основании измерения показателя преломления составляют диаграмму с учетом содержания триглицерида и величины показателя преломления, при помощи которой можно установить содержание жирного спирта и парафина продукта.

József KÁROLYI
Ernő HAIDEGGER
Lajos HODOSSY

Budapest XI., Gellért tér 3.

UNTERSUCHUNG DES MECHANISMUS DER KETONBILDUNG UNTER VERWENDUNG VON ^{14}C-HOMOCAMPHERSÄURE

L. Ötvös und L. Noszkó

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

Eingegangen am 2. Dezember 1959

Die älteste und in vielen Fällen — besonders bei den esocyklischen Ketonen — auch heute noch angewandte Methode zur Herstellung von Ketonen beruht auf der Trockendestillation der Carbonsäuresalze, bzw. auf der über Thoriumoxid, Calciumoxid oder Calciumcarbonat stattfindenden Decarboxylierung der Carbonsäuredämpfe. Mit Bezug auf den Reaktionmechanismus finden sich in der Literatur verschiedene Vorstellungen. Nach Bamberger [1] bildet sich Säureanhydrid als erste Stufe, Neunhoeffer und Paschke [2] nehmen eine durch Kondensation zustandegekommene β-Ketocarbonsäure als Zwischenprodukt an, während neuerlich Bell und Reed [3] einen Radikalmechanismus für möglich halten. Lee und Spinks [4] untersuchten die Pyrolyse der Calciumsalze der ^{14}C-Carboxylcarbonsäuren. Aus den Aktivitätswerten der aus verschiedenen Systemen gewonnenen gemischten Ketone stellten sie für den Austritt von CO_2 bei der Trockendestillation der betreffenden Salzpaare folgende Reihenfolge auf:

$$\text{Acetat} > \text{Phenylacetat} > \text{Valerat} > \text{Formiat} > \text{Benzoat}$$

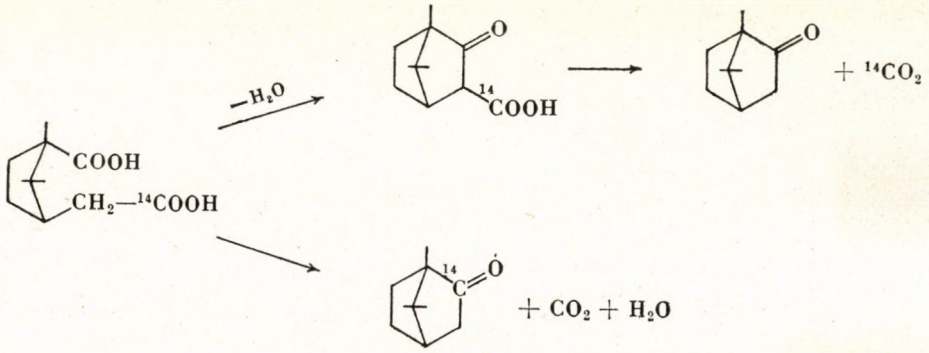
Sie verwerfen aber den Mechanismus über freie Radikale mit der Begründung, daß diese Reihenfolge der allgemein beachteten relativen Neigung [5] zur Radikalbildung nicht entspricht. Obwohl ihre, auf das hauptsächlich behandelte Calcium-1-^{14}C-Acetat-Calciumphenylacetatsystem bezüglichen experimentellen Resultate von Nefedov, Toropova und Skulskij [6] bedeutend modifiziert wurden, kann man ihre Argumente für den ionischen Verlauf des Vorganges als befriedigend betrachten.

Da auch der Ionenmechanismus des Vorganges noch verschiedene Möglichkeiten zuläßt, schien es notwendig, die Frage an einem entsprechenden Modell nochmals zu untersuchen, um so mehr, da Lee und Spinks die als am wahrscheinlichsten zu betrachtende Annahme von Neunhoeffer für nicht befriedigend halten.

Unsere Untersuchungen beziehen sich auf die Pyrolyse des Calciumsalzes der Homocamphersäure, mit neben der Methylgruppe ^{14}C enthaltendem Car-

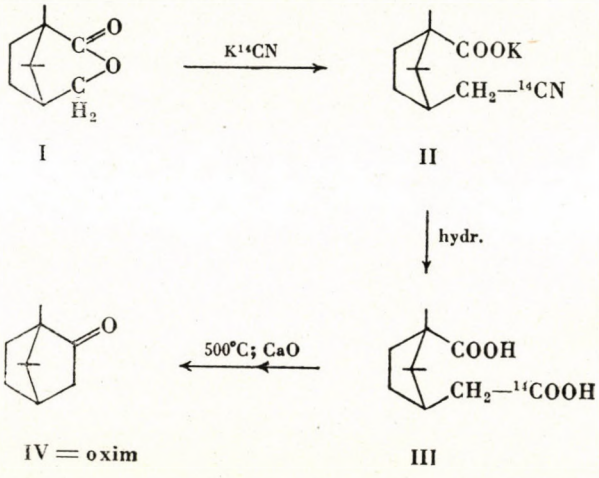
boxyl. In diesem Molekül steht neben dem einen Carboxyl ein quaternäres, neben dem anderen ein sekundäres Kohlenstoffatom. Falls sich die Reaktion dem der Claisen-Kondensation ähnlichen Kondensationsmechanismus entsprechend über die β-Ketocarbonsäure abspielt, kann Kohlendioxid lediglich aus der ^{14}C enthaltenden Gruppe austreten, der gebildete Campher muß daher inaktiv sein, während bei anderen Reaktionswegen das Keton bis zu einem gewissen Prozentsatz auch das radioaktive Kohlenstoffatom der Ausgangsverbindung enthalten müßte.

Nach den Versuchen von NEFEDOW, TOROPOWA und SKULSKIJ weist die Pyrolyse der Calciumsalze denselben Mechanismus auf, wie die katalytische Decarboxylierung. Der Einfachheit halber veranschaulichen wir daher in Reaktionsschema 1 die beiden obigen Möglichkeiten mit Beziehung auf die Säuren



Reaktionsschema 1

Die radioaktive Homocamphersäure wurde wie folgt hergestellt: der Ring des α-Campholidlaktons [7] wurde mit $K^{14}CN$ geöffnet und das Nitril mit verdünnter Säure zu spontan auskristallisierender Säure hydrolysiert. Die Pyro-



Reaktionsschema 2

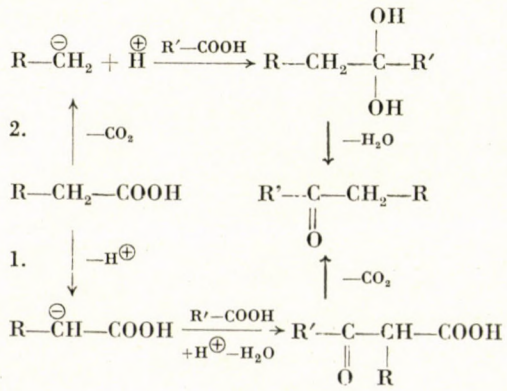
lyse des mit Calciumoxid bereiteten Calciumsalzes ergab bei 500° Campher, der als Oxim auf seine Aktivität untersucht wurde. Der Versuchsgang und die erhaltenen Aktivitätswerte sind auf dem Reaktionsschema 2 und in der Tabelle veranschaulicht.

Tabelle

Verbindung	Aktivität, $\mu c/mM$
II. Homocamphersäurehalbnitril ...	17,2
III. Homocamphersäure	17,2
IV. Campheroxim	0,19

Aus unseren Resultaten geht hervor, daß die Aktivität bei der Pyrolyse in ihrer Gänze in das freiwerdende Kohlendioxid gelangt. Ohne Zweifel müßte in einem Radikalmechanismus die unterschiedliche Bindungsenergie der beiden Carboxylgruppen bei der Aktivitätsverteilung eine Rolle spielen. Bei einem Ionenmechanismus müßten dagegen die verschiedenen Tendenzen der beiden Carboxylgruppen zur Bildung von Acyliumkationen sterisch beeinflußbar sein. Die gefundene quantitative Differenz zwischen den beiden Gruppen wäre auf diese Weise unerklärlich. Eine Erklärung für die Reaktion ergibt sich hingegen aus der Annahme, daß durch Addition der CH_2-Gruppe, die sich neben der ^{14}C enthaltenden Carboxylgruppe befindet, β-Carboxycampher als Zwischenprodukt entsteht, das nach den bekannten Eigenschaften der β-Ketokarbonsäuren unter den Reaktionsverhältnissen eine Decarboxylierung erleidet. Das bedeutet im wesentlichen eine Bestätigung des Claisenschen Kondensationsmechanismus der Reaktion im Fall unseres Modells.

Unserer Meinung nach ist die Reaktion im allgemeinen als ein anionischer Additionsprozeß aufzufassen. Die Entstehung des Carbanions kann auf zweierlei Weisen stattfinden: entweder durch Protonenabspaltung oder durch katalysierten Austritt von CO_2. Im ersteren Fall spielt sich die Reaktion über die entsprechende β-Ketocarbonsäure, im letzteren über das geminale Diol ab.



Falls an dem neben der Carboxylgruppe befindlichen Kohlenstoffatom der R′-Gruppe auch ein Wasserstoffatom vorhanden ist, wird die Verteilung des austretenden CO_2 auf die beiden Carbonsäuren von dem relativen Maß der zur Carbanionbildung benötigten Protonabspaltung, von der Polarisationsbereitschaft der Carboxylgruppen und der Raumerfüllung der beiden reagierenden Teile bestimmt. Insofern das neben dem Carboxyl vorhandene C Atom der R′-Gruppe quaternär oder ein aromatisches Ringatom ist, entsteht das CO_2 quantitativ aus dem R—CH_2—COOH bzw. R—CHR—COOH, wie dies aus den Arbeiten sowjetischer [6] und kanadischer [4] Autoren, sowie aus unseren eigenen Resultaten hervorgeht.

Auf dem zweiten Wege bilden sich wahrscheinlich die Diarylketone aus den entsprechenden Carbonsäuren. Durch die Tatsache, daß die ein quaternäres Kohlenstoffatom enthaltenden Carbonsäuren keine ditertiären Isoketone liefern [2, 8], erleidet die Voraussetzung keine Schmälerung, wenn man die Verschiedenheit der Austrittsbereitschaft des Kohlendioxids für die beiden Typen in Betracht zieht und weiterhin, daß letztere durch die Wasserstoffabspaltung Ketone anderer Struktur ergeben können [8]. Unsere Untersuchungen mit markierten Molekülen zur Klärung des Mechanismus der Entstehung von Diarylketonen unter Heranziehung verschiedener substituierter aromatischer Carbonsäuren sind bereits im Gange.

Beschreibung der Versuche

^{14}C-Cyano-Campholsäure (II)

1,0 g (0,0060 Mol) α-Campholid wurde mit 0,40 g (0,0061 Mol) Kalium-^{14}C-Cyanid (spez. Akt. 17,3 μc/mM) in verschlossenem Rohr 6 Stunden auf 230—240° erwärmt. Der Inhalt des ausgekühlten Rohres wurde kalt in 20 ml Wasser gelöst in einen Scheidetrichter überführt und mit 2 × 10 ml Äther extrahiert, um das unveränderte α-Campholid zu entfernen. Die wässerige Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und einige Minuten sieden gelassen. Cyancampholsäure scheidet in kristalliner Form aus der Lösung aus. Das Rohprodukt wurde dann aus Wasser umkristallisiert und in einer Vakuumpistole über P_2O_5 getrocknet. Ausbeute: 0,415 g (35%); Schmelzpunkt: 159°.

$C_{11}H_{17}O_2N$ (195,26). Ber.: C 67,66 H 8,77. Gef.: C 67,51 H 8,47%.

Spez. Aktivität: 17,2 μc/mM.

Mono-^{14}C-Homocamphersäure (III)

0,40 g (0,00205 Mol) ^{14}C-Cyanocampholsäure wurden in 20 ml konzentrierter Salzsäure suspendiert und in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben 3 Stunden im Sieden erhalten. Die Cyancampholsäure ging erst in Form von Säureamidsalz in Lösung, nach weiterer Erwärmung schied Homocamphersäure in kristallinischer Form aus. Nach Abkühlung erfolgte Filtrieren, Waschen mit Wasser und Umkristallisieren aus wässeriger Lösung. Ausbeute: 0,394 g (87%); Schmelzpunkt: 232°.

$C_{11}H_{18}O_4$ (214,26). Ber.: C 61,60 H 8,46. Gef.: C 61,55 H 8,67%.

Spez. Aktivität: 17,2 μc/mM.

Campher

0,394 g Homocamphersäure wurden mit 0,5 g CaO und einigen ml Wasser eingedampft. Der Trockenrückstand wurde noch im Vakuum getrocknet und danach einer vorsichtigen

Trockendestillation unterworfen. Der entstandene Campher wurde in Form seines Oxims (**IV**) identifiziert. Schmelzpunkt des Oxims 118° C. Spez. Aktivität: 0.19 $\mu c/mM$. Das erhaltene Oxim ergab mit dem dl-Campheroxim keine Schmelzpunktdepression.

Wir danken T. SZARVAS für die Durchführung der Aktivitätsmessungen und S. MLINKÓ für die Ausführung der Mikroanalysen.

ZUSAMMENFASSUNG

Aus Campholid wurde mit ^{14}C-Kaliumcyanid die an der Nitrilgruppe mit radioaktivem Kohlenstoff markierte Cyancampholsäure erhalten. Durch saure Hydrolyse der Verbindung wurde radioaktive Camphersäure gewonnen, aus der man dann das Calciumsalz herstellte. Die Pyrolyse des Produktes ergab inaktiven Campher. Es ließen sich aus dieser Tatsache Schüsse ziehen in bezug auf den Mechanismus der über die pyrolytische Decarboxylierung der Carbonsäuresalze vor sich gehenden Ketonbildung.

LITERATUR

1 BAMBERGER, E : Ber. **48,** 3517 (1910).
2. NEUNHOEFFER, O., PASCHKE, P.: Ber. **72,** 919 (1939).
3. BELL, J., REED, R. I.: J. chem. Soc. **1952,** 1383.
4. LEE, C. C., SPINKS, J. W. T.: J. org. Chem. **18,** 1079 (1953).
5. WATERS, W. A.: The Chemistry of Free Radicals (Clarendon Press Oxford) 1946, S. 57—58.
6. NEFEDOW, V. D., TOROPOWA, M. A., SKULSKIJ, I. A.: Ж. Физ. Хим. (Z. physik. Chem.) **29,** 2236 (1955).
7. KOMPPA, G.: Ber. **41,** 4470 (1903).
8. MILLER. A. L., COOK, N. C., WHITHMORE, F. C.: J. Amer. chem. Soc. **72,** 2732 (1950).

INVESTIGATION OF THE FORMATION OF KETONES WITH THE USE OF HOMOCAMPHORIC ACID LABELLED BY ^{14}C

L. ÖTVÖS and L. NOSZKÓ

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

Received December 2, 1959

Summary

The authors succeeded in preparing from campholide, with the use of potassium cyanide labelled by ^{14}C, cyano-campholic acid labelled in its nitrile group by radioactive carbon. The acid hydrolysis of this compound gave radioactive camphoric acid. On preparing the calcium salt of this acid, its pyrolysis yielded inactive camphor.

From the experimental data, conclusions were drawn by the authors in regard to the mechanism of ketone formation during the pyrolytic decarboxylation of the salts of carboxylic acids.

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ КЕТОНОВ ПУТЕМ ПРИМЕНЕНИЯ МЕЧЕННОЙ C^{14} ГОМОКАМФАРНОЙ КИСЛОТЫ

Л. ЭТВЕШ и Л. НОСКО

(Центральный химический исследовательский институт Венгерской Академии Наук, г. Будапешт.)

Поступило 2. декабря 1959 г.

Резюме

Авторам удалось из камфолида при помощи меченного C^{14} цианида калия получить меченную в нитрильной группе радиоактивным углеродом цианкамфарную кислоту.

Путем кислотного гидролиза данного соединения получили радиоактивную камфарную кислоту, из которой изготовили кальциевую соль, путем пиролиза которой получили неактивную камфару.

Из указанных экспериментальных данных сделали выводы на счет механизма образования кетонов, происходящего путем пиролитического декарбоксилирования солей карбоновых кислот.

László Ötvös
László Noszkó } Budapest XIV., Hungária körút 114.

GESCHWINDIGKEITSZUSAMMENHÄNGE ADIABATISCHER REAKTIONEN, I.

EINFACHE, EINSEITIG VERLAUFENDE, RAUMBESTÄNDIGE REAKTIONEN

G. ALMÁSY

(Ungarisches Erdöl- und Erdgasforschungsinstitut, Veszprém)

Eingegangen am 17. Dezember 1959.

Zur betriebstechnischen Berechnung adiabatischer Reaktoren fehlen meist die unmittelbaren Geschwindigkeitszusammenhänge. Bei solchen Reaktionsumständen werden daher größtenteils Näherungsmethoden angewendet, deren gemeinsamer Zug die Durchführung der kinetischen Berechnung des Reaktors in fiktiven isothermen Abschnitten ist. Die auf diese Weise erzielten Ergebnisse sind — abhängend von der Feinheit der Aufteilung — nur mehr oder minder genau und die Steigerung der Genauigkeit erfordert großen Aufwand an Rechenarbeit.

Eine allgemein, daher auch unter adiabatischen Umständen anwendbare Berechnungsmethode für die Hauptabmessungen bzw. Arbeitsweise der Reaktoren ist jene, bei welcher die Reaktion in der Zeit, bzw. entlang des Reaktors in kleine Abschnitte aufgeteilt, und die gesammte Konzentrations- und Temperaturverteilung durch Summierung der berechneten Änderungen der durchschnittlichen Werte der einzelnen Abschnitte erhalten wird [1].

Die Berechnung kann so durchgeführt werden, daß man die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Konversion berechnet und die Reaktionszeit durch graphisches Integrieren erhält [2]. Zur Berechnung der Verweilzeit des im adiabatischen Reaktor strömenden Stoffes ist eine Methode bekannt, nach welcher die stätige Temperaturänderung des Reaktors in Abschnitte geteilt, und die Verweilzeiten der einzelnen Abschnitte graphisch festgestellt werden[3]. Diese Methode ist allgemein auch bei empirisch festgestellten Integralreaktordaten noch anwendbar.

Für den besonderen Fall der Reaktionen von Nullordnung wurde ein mathematischer Zusammenhang über das Verhältnis der isothermen und durchschnittlichen adiabatischen Geschwindigkeit der Reaktion mitgeteilt. Weiterhin sind Zusammenhänge in Bezug auf adiabatische Reaktionen bekannt, in denen der sog. Temperaturkoefficient der Reaktionsgeschwindigkeit eingeführt wird [4].

Zur Lösung unserer praktischen Aufgaben, — es handelt sich um einfache, in einer Richtung verlaufende, adiabatische Reaktionen — haben wir exakte Geschwindigkeitszusammenhänge abgeleitet.

Reaktionskinetische Grundzusammenhänge

In der Berechnung adiabatischer Geschwindigkeiten benützen wir die bekannten reaktionskinetischen Zusammenhänge der in einer Richtung verlaufenden Reaktionen nullter, erster bzw. zweiter Ordnung. Die abgeleiteten Zusammenhänge sind sowohl für homogen wie auch für heterogen katalysierte oder nicht katalysierte Reaktionen gültig, in dem Maße und mit der Genauigkeit, wie sie durch die reaktionskinetischen Grundzusammenhänge unter isothermen Umständen beschrieben werden können.

Die reaktionskinetischen Zusammenhänge, die die Grundlage der Berechnungen bilden, werden folgenderweise beschrieben bzw. definiert:

Reaktionsgeschwindigkeit

Bei diskontinuierlichen Systemen, *ohne Konzentrationsgradient und Volumenänderung :*

$$\nu_A \cdot r = \frac{dc_A}{dt} \tag{1}$$

Bei strömenden Systemen, mit Vernachlässigung der Diffusion und mit Annahme gleicher Konzentration, Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit senkrecht zur Richtung der Strömung gilt

$$\nu_A \cdot r = \frac{dc_A}{d\tau} \tag{2}$$

wo definitionsmäßig

$$d\tau = \frac{\varrho}{G} dl \tag{3}$$

Die Definitionen (1) und (2) können außer homogenen Systemen sinngemäß auch bei katalytischen Systemen angewendet werden.

Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration

Bei Reaktionen mit einfachem Mechanismus kann die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur und Konzentration bekannterweise in folgender Form angegeben werden:

$$r = k(T) \cdot f(c) \tag{4}$$

Sie ist also in eine, von der Temperatur abhängige sog. Geschwindigkeitskonstante und in einen, von der Konzentration der anwesenden Komponenten abhängigen Faktor aufteilbar. Die einfachsten Formen der Geschwindigkeitsfunktion sind die folgenden.

Bei einer Reaktion von Nullordnung:

$$r = k(T) \qquad f(c) = 1 \tag{5}$$

Bei einer Reaktion erster Ordnung:

$$r = k(T) \cdot c_A \qquad f(c) = c_A \tag{6}$$

Bei Reaktionen zweiter Ordnung:

$$r = k(T) \cdot c_A^2 \qquad f(c) = c_A^2 \tag{7}$$

oder

$$r = k(T) \cdot c_A \cdot c_B \quad f(c) = c_A \cdot c_B \tag{8}$$

Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen von der Temperatur wird durch folgenden Zusammenhang beschrieben:

$$k(T) = B \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{9}$$

Die Konstante E des Zusammenhanges ist die Aktivierungsenergie der Reaktion. Der Zahlenwert von E und B ist von der Temperatur praktisch unabhängig.

Formell ist der Zusammenhang (9) oft auch bei heterogen katalytischen Reaktionen anwendbar, nur ist die Aktivierungsenergie in diesem Falle durch die scheinbare Aktivierungsenergie zu ersetzten.

Grundlegende Zusammenhänge bei adiabatischen Reaktionen

Zusammenhang der Temperatur und Konversion

Unter adiabatischen Umständen ist die Enthalpie des Systems bei gleichbleibendem Druck konstant, wenn sie auf die Standardenthalpien der in der Reaktion teilnehmenden Stoffe bezogen wird. Ist das Temperaturintervall der adiabatischen Reaktion nicht allzu groß, die Wärmekapazität der Ausgangs-

stoffe und der Produkte nahezu gleich und temperaturunabhängig, und ist die Molzahländerung vernachlässigbar, so kann folgende vereinfachte Formel angewendet werden.

$$\sum n_{i,1} \cdot \Delta H_{i,0} + \sum n_{i,1} \cdot \overline{C}_p (T_1 - T_0) =$$

$$= \sum \left(n_{i,1} - x n_{A.1} \frac{\nu_i}{\nu_A} \right) \cdot \Delta H_{i,0} + \sum n_{i,1} \cdot \overline{C}_p (T - T_0) \tag{10}$$

Führen wir die Bezeichnung

$$- \sum \frac{\nu_i}{\nu_A} \cdot \Delta H_{i,0} = \Delta H_{r,0} \tag{11}$$

ein und setzen sie in (10):

$$x = \frac{\sum n_{i,1} \cdot \overline{C}_p \cdot (T_1 - T)}{n_{A,1} \cdot \Delta H_{r,0}} = \frac{\overline{C}_p (T_1 - T)}{N_{A,1} \cdot \Delta H_{r,0}} \tag{12}$$

Gemäß unserer Annahme ist die Wärmekapazität der Ausgangsstoffe und der Produkte gleich, somit ΔH_r temperaturunabhängig. Nehmen wir diese Annäherung nur für ein engeres Temperaturintervall $T - T_1$ der Reaktion an, nicht aber für das Intervall $T - T_0$, so ist zweckmäßigerweise die Reaktionswärme bei der Durchschnittstemperatur des Systems zu berechnen, d. h. statt $\Delta H_{r,0}$ $\Delta H_{r,\overline{T}}$ in Betracht zu ziehen. Es ist dann

$$x = \frac{\overline{C}_p \cdot (T_1 - T)}{N_{A,1} \cdot \Delta H_{r,\overline{T}}} \tag{13}$$

Bei Systemen von konstantem Volumen gilt natürlich analoger Weise der Zusammenhang:

$$x = \frac{\overline{C}_v \cdot (T_1 - T)}{N_{A,1} \cdot \Delta U_{r,\overline{T}}} \tag{13/a}$$

Bei voller Konversion ist $x = 1$. In diesem Falle bezeichnen wir T mit T^*, somit ist

$$1 = \frac{\overline{C}_v \cdot (T_1 - T^*)}{N_{A,1} \cdot \Delta U_{r,\overline{T}}} \tag{14}$$

Aus (13/a) und (14)

$$x = \frac{T - T_1}{T^* - T_1} \tag{15}$$

Zusammenhang der Konzentration und der Temperatur

Definitionsmäßig wird als Konversion eines Stoffes A der Wert

$$x = \frac{n_{A,1} - n_A}{n_{A,1}} \tag{16}$$

und als Konzentration

$$c_A = \frac{n_A}{V} \tag{17}$$

betrachtet.

Bei Systemen von konstantem Volumen ergibt sich aus (16) und (17)

$$x = \frac{c_{A,1} - c_A}{c_{A,1}} \tag{18}$$

und unter Verwendung von (15):

$$c_A = c_{A,1} \frac{T^* - T}{T^* - T_1} \tag{19}$$

Im Falle der Reaktion verschiedener Moleküle, z. B. bei Kinetik gemischter zweiter Ordnung, benötigen wir auch die Temperaturabhängigkeit der Konzentration anderer Stoffe. T^* bedeute auch weiterhin die bei der vollkommenen Konversion des zu Grunde gelegten Stoffes A auftretende Temperatur.

Infolge des stöchiometrischen Zusammenhanges ist

$$\frac{\Delta n_A}{\nu_A} = \frac{\Delta n_i}{\nu_i} \tag{20}$$

Mit Hilfe von (17), (19) und (20) ergibt sich:

$$c_i = c_{i,1} - c_{A,1} \cdot \frac{\nu_i}{\nu_A} \cdot \frac{T - T_1}{T^* - T_1} \tag{21}$$

Allgemeine Geschwindigkeitsgleichung adiabatischer Reaktionen

Unser Ziel ist die Angabe eines differentiellen Zusammenhanges, welcher über den Ablauf der Reaktion als Funktion der Reaktionszeit bzw. der Verweilzeit ein eindeutiges Bild liefert. Als abhängige Veränderliche kann jede, die adiabatische Reaktion kennzeichnende Angabe, Konzentration, Konversion oder Temperatur gewählt werden. In unseren Berechnungen wählten wir aus Zweckmäßigkeitsgründen die letztere. So können nämlich die einfachst behandelnbaren Zusammenhänge erzielt werden. Die Konversion oder die Konzentration kann aus der Temperatur natürlich immer berechnet werden.

Es wird folglich jene Differentialgleichung aufgestellt, die den Zusammenhang zwischen der Temperatur T und der Reaktionszeit t beschreibt:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{dT}{dc_A} \cdot \frac{dc_A}{dt} \tag{22}$$

Nach Einsetzen aus (1), (4) und (9) ergibt sich

$$\frac{dT}{dt} = \frac{dT}{dc_A} \cdot \nu_A \cdot B \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(c) \tag{23}$$

Auf Grund des Zusammenhanges (19)

$$\frac{dT}{dc_A} = \frac{T_1 - T^*}{c_{A,1}} \tag{24}$$

Setzen wir (24) in (23) ein, so erhalten wir:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\nu_A \cdot B}{c_{A,1}} \cdot (T_1 - T^*) \cdot f(c) \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{25}$$

Integrierte Geschwindigkeitszusammenhänge adiabatischer Reaktionen

Setzen wir in den Zusammenhang (25) die, der Kinetik entsprechende Funktion $f(c)$ ein, und integrieren den erhaltenen Ausdruck, so erhalten wir den Zusammenhang zwischen Anfangs- und Endtemperatur, bzw. Reaktionszeit.

Reaktion von Nullordnung

Aus den Zusammenhängen (5) und (25):

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\nu_A \cdot B}{c_{A,1}} \cdot (T_1 - T^*) \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{26}$$

Der Ausdruck enthält außer T und t keine anderen Veränderlichen, somit kann unmittelbar integriert werden:

$$\frac{\nu_A \cdot B}{c_{A,1}} \cdot t = \frac{1}{T_1 - T^*} \cdot \int_{T_1}^{T} \exp\left(\frac{E}{RT}\right) dT \tag{27}$$

Es ist also:

$$\frac{\nu_A \cdot B}{c_{A,1}} \cdot t = \frac{E}{R(T_1 - T^*)} \cdot \left\{ \mathrm{Ei}\left(\frac{E}{RT_1}\right) - \mathrm{Ei}\left(\frac{E}{RT}\right) - \left[\frac{\exp\left(\frac{E}{RT_1}\right)}{\frac{E}{RT_1}} - \frac{\exp\left(\frac{E}{RT}\right)}{\frac{E}{RT}} \right] \right\} \tag{28}$$

Reaktion erster Ordnung

Aus den Zusammenhängen (6), (19) und (25) ist

$$\frac{dT}{dt} = v_A \cdot B \cdot (T - T^*) \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{29}$$

Integriert, wird daraus

$$v_A \cdot B \cdot t = \mathrm{Ei}\left(\frac{E}{RT_1}\right) - \mathrm{Ei}\left(\frac{E}{RT}\right) -$$

$$- \exp\left(\frac{E}{RT^*}\right) \cdot \left[\mathrm{Ei}\left(\frac{E}{RT_1} - \frac{E}{RT^*}\right) - \mathrm{Ei}\left(\frac{E}{RT} - \frac{E}{RT^*}\right)\right] \tag{30}$$

Der Ablauf der Funktion ist, für einen gegebenen Fall als Beispiel, auf Abb. 1 dargestellt.

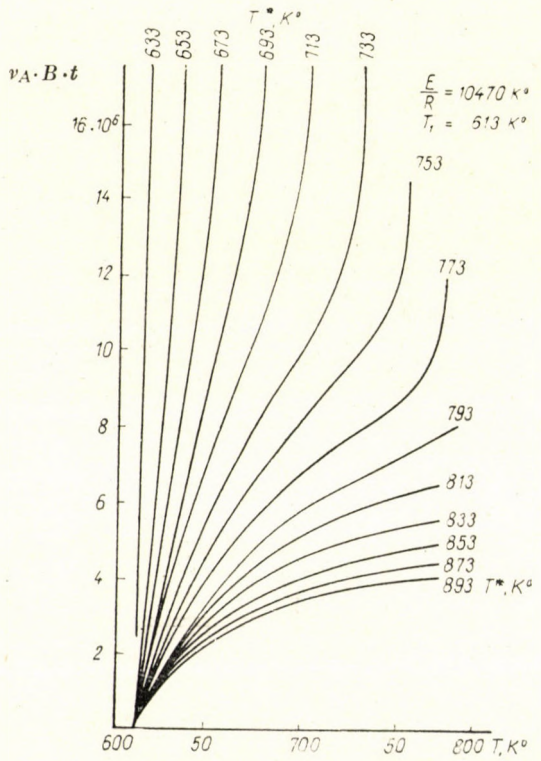


Abb. 1

Reaktionen zweiter Ordnung

A) Reaktion gleicher Moleküle.

Aus den Zusammenhängen (7), (19) und (25) ist

$$\frac{dT}{dt} = \nu_A \cdot B \cdot c_{A,1} \cdot \frac{(T - T^*)^2}{T_1 - T^*} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{31}$$

Integriert:

$$\nu_A \cdot B \cdot c_{A,1} \cdot t = \frac{T_1 - T^*}{T^*} \cdot \frac{E}{RT^*} \cdot \exp\left(\frac{E}{RT^*}\right) \cdot \left[\mathrm{Ei}\left(\frac{E}{RT_1} - \frac{E}{RT^*}\right) - \right.$$

$$\left. - \mathrm{Ei}\left(\frac{E}{RT} - \frac{E}{RT^*}\right) - \frac{\exp\left(\frac{E}{RT_1} - \frac{E}{RT^*}\right)}{\frac{E}{RT_1} - \frac{E}{RT^*}} + \frac{\exp\left(\frac{E}{RT} - \frac{E}{RT^*}\right)}{\frac{E}{RT} - \frac{E}{RT^*}} \right] \tag{32}$$

B) Reaktion verschiedener Moleküle.

Auf Grund der Zusammenhänge (8), (19), (21) und (25) ist

$$\frac{dT}{dt} = \nu_A \cdot B \cdot \left(c_{B,1} - c_{A,1} \cdot \frac{\nu_B}{\nu_A} \cdot \frac{T - T_1}{T^* - T_1}\right) \cdot (T - T^*) \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{33}$$

Führen wir die folgenden Bezeichnungen ein:

$$u = \frac{\nu_B}{\nu_A} \cdot \frac{c_{A,1}}{T_1 - T^*} \tag{34}$$

und

$$v = c_{B,1} - \frac{\nu_B}{\nu_A} \cdot \frac{c_{A,1}}{T_1 - T^*} \cdot T_1 \tag{35}$$

so erhalten wir nach dem Integrieren

$$\nu_A \cdot B \cdot (uT^* + v) \cdot t = \exp\left(-\frac{E}{R\frac{v}{u}}\right) \cdot \left[\mathrm{Ei}\left(\frac{E}{RT_1} + \frac{E}{R\frac{v}{u}}\right) - \mathrm{Ei}\left(\frac{E}{RT} + \frac{E}{R\frac{v}{u}}\right)\right] -$$

$$- \exp\left(\frac{E}{RT^*}\right)\left[\mathrm{Ei}\left(\frac{E}{RT_1} - \frac{E}{RT^*}\right) - \mathrm{Ei}\left(\frac{E}{RT} - \frac{E}{RT^*}\right)\right] \tag{36}$$

Die Zusammenhänge (28), (30), (32) und (36) sind Ausdrücke für die Temperatur-Zeit Funktion der in einer Richtung verlaufenden, adiabatischen Reaktionen nullter, erster oder zweiter Ordnung. Für den Fall einfacher, zu Gleichgewicht führenden Reaktionen können ähnliche, verhältnismäßig einfache Gleichungen nicht aufgestellt werden. Die in den aufgezählten Zusammenhängen befindliche, nicht elementare Funktion $Ei(x)$ hat nur eine Veränderliche, damit sind ihre Werte aus Tabellen leicht zu entnehmen [5]. Bei Gleichgewichtsreaktionen führt jedoch das Integrieren zu nicht elementaren Funktionen mit mehreren Parametern.

Auswirkung der Änderung der Parameter auf die adiabatischen Reaktionen

Die kontinuierlich arbeitenden adiabatischen Reaktionen werden gewöhnlich durch die Modifizierung der Temperatur geregelt. Weichen die Konversion und die mit ihr proportionale adiabatische Temperaturzunahme von ihrem Sollwert ab, so werden diese am einfachsten durch die Verstellung der Eintrittstemperatur in die, der Abweichung entgegensetzte Richtung korrigiert.

In einem adiabatischen System reagiert bei exothermen Reaktionen die Austrittstemperatur auf die Veränderung der Eintrittstemperatur oft sehr empfindlich, es kann z. B. vorkommen, daß eine Änderung der Eintrittstemperatur von 1° C eine solche von 10° C im gleichen Sinne hervorruft. Auf die Frage, welche Verstellung der Eintrittstemperatur die Austrittstemperatur im gewünschten Maße korrigiert, gibt der Zahlenwert der partiellen Ableitung $\frac{\partial T}{\partial T_1}$ Auskunft. Wenn wir nämlich in einem kleinen Temperaturintervall nur den linearen Glied der Taylor-Reihe der Funktion $T = T(T_1, T^*, t)$ berücksichtigen, so ergibt sich

$$\Delta T \approx \frac{\partial T}{\partial T_1} \Delta T_1 + \frac{\partial T}{\partial T^*} \Delta T^* + \frac{\partial T}{\partial t} \Delta t \tag{37}$$

Sind T^* und t konstant, so gilt:

$$\Delta T \approx \frac{\partial T}{\partial T_1} \Delta T_1 \tag{38}$$

Die partiellen Ableitungen $\frac{\partial T}{\partial T_1}$ ergeben sich aus den impliziten Zusammenhängen (28), (30), (32) und (36), nachdem in ihnen, das von T_1 gleichfalls abhängige T^* durch den Ausdruck

$$T^* = T_1 + \Theta \tag{39}$$

ersetzt wurde, wobei Θ die gesammte adiabatische Temperaturzunahme der Reaktion bedeutet.

Θ ist von T_1 unabhängig, da es nur die Eintrittskonzentration, die Molwärme des Systems und die Reaktionswärme enthält.

Folgend geben wir z. B. die, bei Reaktionen erster Ordnung gültigen partiellen Ableitungen an. Wird in (30) eine Einsetzung nach (39) durchgeführt, so erhalten wir den Ausdruck

$$F(T_1, \Theta, T, t) = \mathrm{Ei}\left(\frac{E}{RT_1}\right) - \mathrm{Ei}\left(\frac{E}{RT}\right) -$$

$$- \exp\left(\frac{E}{R(T_1+\Theta)}\right) \cdot \left| \mathrm{Ei}\left(\frac{E}{RT_1} - \frac{E}{R(T_1+\Theta)}\right) - \mathrm{Ei}\left(\frac{E}{RT} - \frac{E}{R(T_1+\Theta)}\right) \right| -$$

$$- \nu_1 B \cdot t = 0 \tag{40}$$

Aus dem Zusammenhang (40) ergibt sich nach der Regel der partiellen Differenzierung der impliziten Funktionen:

$$\frac{\partial T}{\partial T_1} = -\frac{F'_{T_1}}{F'_T} =$$

$$= \frac{T}{T^*} + \left(1 - \frac{T}{T^*}\right) \cdot \left\{ \frac{\frac{E}{RT^*}\left[\mathrm{Ei}\left(\frac{E}{RT_1} - \frac{E}{RT^*}\right) - \mathrm{Ei}\left(\frac{E}{RT} - \frac{E}{RT^*}\right)\right]}{\exp\left(\frac{E}{RT} - \frac{E}{RT^*}\right)} + \right.$$

$$\left. + \exp\left(\frac{E}{RT_1} - \frac{E}{RT}\right) \right\} \tag{41}$$

Der Zusammenhang (41) gibt gleichzeitig an, wie empfindlich die Austrittstemperatur auf die zufälligen Schwankungen der Eintrittstemperatur reagiert.

Von ähnlicher Wichtigkeit ist betreffend der Sicherheit und des Betriebes der adiabatischen Reaktionen die Angabe: in welchem Maße reagiert die Austrittstemperatur auf die — während des Betriebes unvermeidlichen — Konzentrationsschwankungen des eintretenden Gases.

Auf die Änderungen der Austrittstemperatur können wir aus den partiellen Ableitungen nach T^* der entsprechenden Zusammenhänge (28), (30), (32) und (36) schließen.

Es besteht nämlich:

$$\frac{\partial T}{\partial N_{A1}} = \frac{\partial T}{\partial T^*} \cdot \frac{\partial T^*}{\partial N_{A1}} + \frac{\partial T}{\partial T_1} \cdot \frac{\partial T_1}{\partial N_{A1}} + \frac{\partial T}{\partial t} \cdot \frac{\partial t}{\partial N_{A1}} \tag{42}$$

Da wir aber N_{A1} als von t und T_1 Unabhängigen betrachten, ist

$$\frac{\partial T}{\partial N_{A1}} = \frac{\partial T}{\partial T^*} \cdot \frac{\partial T^*}{\partial N_{A1}} \tag{43}$$

Aus den Zusammenhang (14) ist:

$$T^* = T_1 - \frac{N_{A1} \cdot \Delta U_{r\bar{T}}}{\bar{C}_v} \tag{44}$$

Es ist also:

$$\frac{\partial T^*}{\partial N_{A1}} = -\frac{\Delta U_{r\bar{T}}}{\bar{C}_v}. \tag{45}$$

Aus (43) und (45) ergibt sich

$$\frac{\partial T}{\partial N_{A1}} = -\frac{\Delta U_{r\bar{T}}}{\bar{C}_v} \cdot \frac{\partial T}{\partial T^*} \tag{46}$$

Berücksichtigen wir in einem kleinen Intervall nur das lineare Glied der Taylor-Reihe der Funktion $T = T(T_1, N_{A1}, t)$, so gilt bei konstanter Temperatur und Verweilzeit der Ausdruck:

$$\Delta T \approx -\frac{\Delta U_{r\bar{T}}}{\bar{C}_v} \cdot \frac{\partial T}{\partial T^*} \cdot \Delta N_{A1} \tag{47}$$

Z. B. erhalten wir für Reaktionen erster Ordnung aus dem Zusammenhang (30):

$$\frac{\partial T}{\partial T^*} = -\frac{F'_{T^*}}{F'_T} = -\frac{F'_\Theta}{F'_T} = \frac{E}{RT^*} \cdot \left(1 - \frac{T}{T^*}\right) \cdot$$

$$\cdot \frac{\mathrm{Ei}\left(\frac{E}{RT_1} - \frac{E}{RT^*}\right) - \mathrm{Ei}\left(\frac{E}{RT} - \frac{E}{RT^*}\right) - \left[\frac{\exp\left(\frac{E}{RT_1} - \frac{E}{RT^*}\right)}{\frac{E}{RT_1} - \frac{E}{RT^*}} - \frac{\exp\left(\frac{E}{RT} - \frac{E}{RT^*}\right)}{\frac{E}{RT} - \frac{E}{RT^*}}\right]}{\exp\left(\frac{E}{RT} - \frac{E}{RT^*}\right)} \tag{48}$$

Der Charakter der Ableitungen $\frac{\partial T}{\partial T_1}$ und $\frac{\partial T}{\partial T^*}$ ist als Beispiel — für einem gegebenen Fall — in den Abbildungen 2 und 3 angegeben.

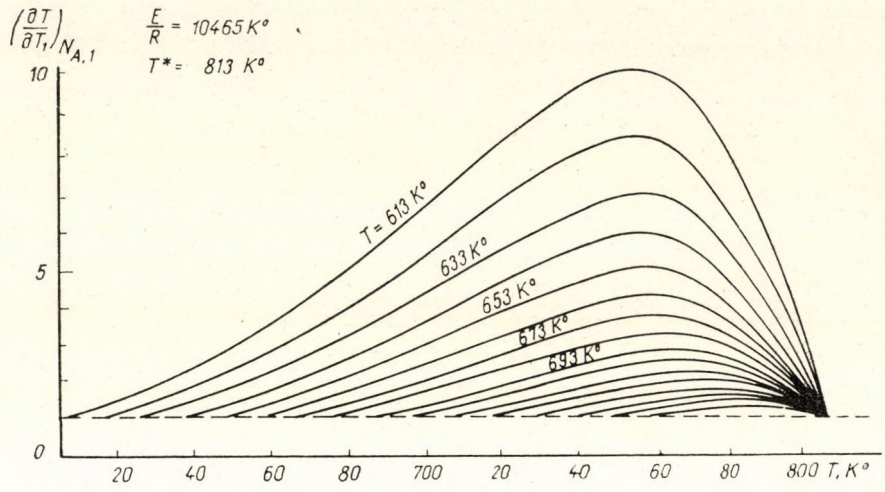

$\left(\frac{\partial T}{\partial T_1}\right)_{N_{A,1}}$
$\frac{E}{R}$ = 10465 K°
T* = 813 K°
10
5
0
T = 613 K°
633 K°
653 K°
673 K°
693 K°
20 40 60 80 700 20 40 60 80 800 T, K°

Abb. 2

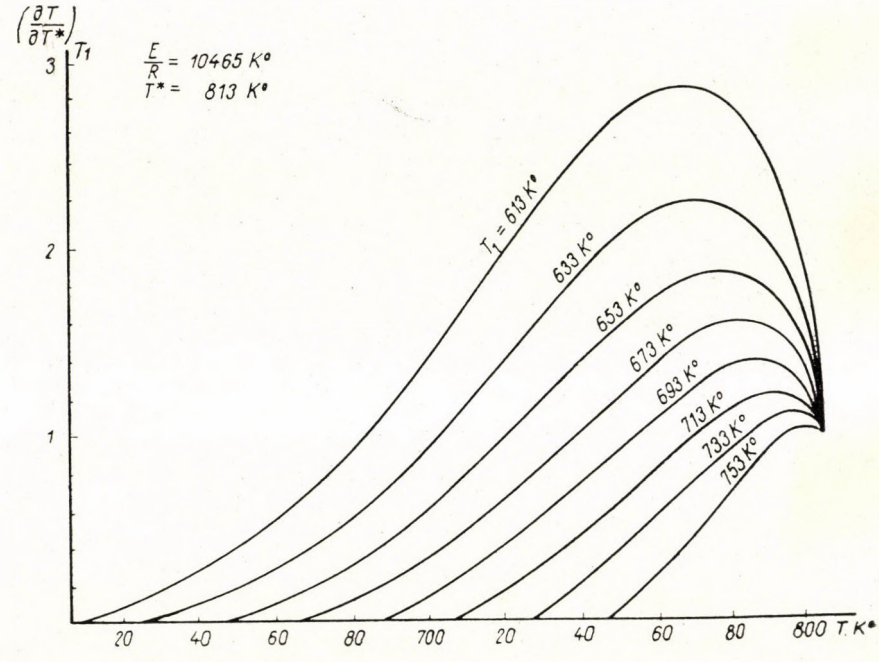

$\left(\frac{\partial T}{\partial T^*}\right)_{T_1}$
$\frac{E}{R}$ = 10465 K°
T* = 813 K°
3
2
1
T_1 = 613 K°
633 K°
653 K°
673 K°
693 K°
713 K°
733 K°
753 K°
20 40 60 80 700 20 40 60 80 800 T K°

Abb. 3

Anwendbarkeit der Zusammenhänge

Bei Aufstellung der bisher behandelten Zusammenhänge wurde zur Vereinfachung mehrmals angenommen, daß das Volumen des Systems konstant sei. Die Zusammenhänge sind deshalb vor allem bei Reaktionen in flüssiger Phase anwendbar, bei welchen die Volumenveränderung — inbegriffen die Volumänderung infolge der Wärmeausdehnung — gewöhnlich vernachlässigbar klein ist.

Bei kontinuierlichen, isobaren Gasreaktionen hängt die Verweil- bzw. die Kontaktzeit von der Temperatur, gemäß der Zustandsgleichung des Gases ab. Dementsprechend ändert sich die Form der Konzentration — Temperaturgleichung (19) und des Zusammenhanges Verweilzeit — Temperatur (25). Bei Reaktionen solchen Typs sind also die Zusammenhänge nicht unmittelbar anwendbar.

Formell ähnliche Zusammenhänge können auch im Falle kontinuierlicher, isobarer Gasreaktionen erzielt werden, falls die Verweilzeit als Quotient des Reaktorvolumens und des Normalvolumens des in der Zeiteinheit zugeführten Gases definiert wird. Die Aktionskonstante und die Aktivierungsenergie sind von den durch die tatsächliche Verweilzeit bestimmten Werten verschieden. Werden nun die oben definierte Verweilzeit, und die aus ihr abgeleiteten Konstanten angewendet, so sind sämtliche oben angegebenen Zusammenhänge auch für den Fall von isobaren Gasreaktionen ohne Molzahländerung gültig.

Mit Hilfe des Zusammenhanges (29) berechneten wir aus den, unter isothermen Bedingungen im Laboratorium bestimmten kinetischen Konstanten, die Arbeitsparameter des durch das Ungarische Erdöl und Erdgasforschungsinstitut in Betrieb gesetzten adiabatisch arbeitenden katalytischen Acetylen—Aceton Reaktors. Die Praxis bewies die Richtigkeit der betroffenen Vernachlässigungen.

Das Verhältnis der Aktionskonstanten, berechnet einerseits aus den Angaben des adiabatischen Reaktors, andererseits aus isothermen Laboratoriumsmessungen, ergab sich bei 3 Versuchen zu 1,03, 1,003 und 1,14. Diese Übereinstimmung ist — mit Rücksicht auf die zur Vereinfachung der Berechnung eingeführten Vernachlässigungen — ausreichend und entspricht in den meisten Fällen den praktischen Zwecken. Wird höhere Genauigkeit erfordert, so muß die Volumänderung des Systems berücksichtigt werden.

Bezeichnungen:

B = Aktionskonstante
c = Konzentration, gmol cm^{-3}
$\overline{C}$ = durchschnittliche spez. Wärme, cal $gmol^{-1}$ $°K^{-1}$
$exp(x)$ = e^x
E = Aktivierungsenergie, cal $gmol^{-1}$

$\mathrm{Ei}(x) = \int_{-\infty}^{x} \frac{e^z}{z} dz$: exponentielles Integral
$f(c)$ = Konzentrationsabhängiger Faktor der Reaktionsgeschwindigkeit
G = Massengeschwindigkeit, gmol cm^{-2} sec^{-1}
ΔH_i = Bildungsenthalpieänderung, cal $gmol^{-1}$
ΔH_r = Enthalpieänderung der Reaktion, cal $gmol^{-1}$
$k(T)$ = Geschwindigkeitskonstante der Reaktion
l = Länge des Reaktors, cm
n = Molzahl, gmol
N = Molenbruch
R = Gaskonstante, cal $gmol^{-1}$ $°K^{-1}$
t = Zeit, sec
T = Temperatur, °K
T^* = Endtemperatur der adiabatischen Reaktion bei voller Konversion des Stoffes A
u = siehe Zusammenhang (34)
ΔU_r = Energieänderung der Reaktion, cal $gmol^{-1}$
v = siehe Zusammenhang (35)
V = Volumen des Reaktionssystems, cm^3
x = Konversion des Stoffes A
Θ = $T^* - T_1$, Temperaturänderung der Reaktion bei voller Konversion, °K
ν = Molzahlzunahme der einzelnen Stoffe in stöchiometrischem Zusammenhang. (Bei »verschwindenden« Stoffen negativ)
ϱ = Dichte, g cm^{-3}
Σ = eine Summierung ausgedehnt auf alle Komponenten des Systems
τ = Verweilzeit, sec.

Indizes:

A Wert bezogen auf Stoff A
B „ „ „ „ B
i „ „ „ „ i
P „ „ „ konstanten Druck
r „ „ „ die behandelte Reaktion
$\overline{T}$ „ „ „ durchschnittliche Temperatur
V „ „ „ konstantes Volumen
0 „ „ „ Grundzustand
1 „ „ „ Anfangszustand.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden die Zusammenhänge Temperatur—Reaktionszeit bzw. Verweilzeit der einfachen, in einer Richtung verlaufenden Reaktionen, für verschiedene Reaktionsordnungen abgeleitet. Damit ist die Änderung der Konversion und Konzentration in adiabatischen Systemen leicht zu berechnen. Die Zusammenhänge beziehen sich auf Systeme von konstantem Volumen, sind jedoch auch bei kontinuierlichen, isobaren, ohne Molzahländerung ablaufenden Reaktionen anwendbar, wenn die Verweilzeit auf das Normalvolumen des Gases bezogen wird.

LITERATUR

1. Hougen, O. A., Watson, K. M.: Chemical Process Principles (John Wiley et Sons, Inc.), 1950. p. 1010.
2. Ibidem, p. 867.
3. Almásy, G., Pallai, I.: Vegyipari Kutató Intézetek Közleményei. **4**, 200 (1954).
4. Orotschko, D. I.: Теоретические основы ведения синтезов жидких топлив (Theoretische Grundlagen von Synthesen flüssiger Brennstoffe) (Gostoptechizdat, Moskau) 1951. p. 98.
5. Таблицы интегральной показательной функции. (Exponentielle Integraltabellen.) (Izd. Akad. Nauk SSSR, Moskau) 1954.

RATE CORRELATIONS OF ADIABATIC REACTIONS, I.

Unilateral Simple Reactions of Constant Volume

G. ALMÁSY

(Hungarian Oil and Natural Gas Research Institute, Veszprém)

Received December 17, 1959

Summary

Correlations of temperature and reaction time, and temperature and residence time, respectively, are given for unilateral simple reactions of various order. With the use of these, changes in the conversion and in the concentration of adiabatic systems can readily be calculated. The correlations derived refer to systems of constant volume. However, they can also be applied to continuous isobar reactions taking place without any change in mole numbers, provided the residence time is referred to the normal volume of gas.

СКОРОСТНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ АДИАБАТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, I.

Простые реакции постоянного объема, протекающие в одном направлении

Г. АЛЬМАШИ

(Венгерский научно-исследовательский институт нефти и природного газа, г. Веспрем)

Поступило 17. декабря 1959 г.

Резюме

Автор выводит зависимости между температурой и временем реакции, собственно между температурой и временем пребывания для простых, протекающих в одном направлении реакций различного порядка. При помощи этих зависимостей легко можно высчитать изменения конверсии и концентрации в адиабатических системах. Хотя эти зависимости относятся к системам постоянного объема, но могут применяться и для беспрерывных, изобарных реакций, протекающих без изменения числа молей, если время пребывания отнесено к нормальному объему газа.

Gedeon ALMÁSY; Veszprém, Wartha Vince u. 2—6.

OXYDATIONEN MIT PERJODAT, I.

DIE BESTIMMUNG VON SERIN UND THREONIN ÜBER DIE BEI DER OXYDATION MIT PERJODAT GEBILDETEN ALDEHYDE UND AMMONIAK

L. MAROS, I. MOLNÁR-PERL und E. SCHULEK

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

Eingegangen am 25. Januar 1960

Die Oxydation des Serins und Threonins mit Perjodat wurde zuerst durch NICOLET und SHINN [1] beschrieben. Die Oxydation des Serins kann mit folgender Gleichung ausgedrückt werden:

$$CH_2OH—CHNH_2—COOH + JO_4^- = CH_2O + CHO—COOH + NH_3 + JO_3^- \qquad (1)$$

Bei der Oxydation des Threonins wird statt Formaldehyd Acetaldehyd gebildet. VAN SLYKE, HILLER und MAC FADYEN [2] bestimmten das Serin und das Threonin über das bei der Oxydation gebildete Ammoniak. NICOLET und SHINN [3, 4] sowie MARTIN und SYNGE [5, 6] arbeiteten zur Bestimmung des Serins und Threonins eine auf der Messung der Aldehyde basierende Methode aus. Der bei der Oxydation des Serins gebildete Formaldehyd wurde nach dem gravimetrischen Verfahren VORLÄNDERS [7] mit Dimedon bestimmt. Zur Bestimmung des Threonins haben die genannten Autoren den Acetaldehyd mit einem Luftstrom durch Natriumbisulfitlösung geleitet und dann nach der durch CLAUSEN [8] vorgeschlagenen jodometrischen Methode titriert.

Die Oxydation des Serins und Threonins ist in alkalischer Lösung ein rasch verlaufender Prozeß, in saurem Medium verläuft die Reaktion jedoch sehr langsam. Wie aus Gleichung (1) hervorgeht, wird bei der Oxydation beider Verbindungen auch Glyoxylsäure gebildet.

In früheren Mitteilungen [9, 10, 11, 12] beschrieben wir eine Methode zur Bestimmung der α-Glykole und Polyoxyverbindungen, die mit der durch uns beschriebenen Bisulfit-Cyanid Methode [13, 14] über die bei der Oxydation mit Perjodat gebildeten Aldehyde direkt durchgeführt werden kann. Die Untersuchungen mit Serin und Threonin wurden nun mit der Bestimmung der bei der Oxydation mit Perjodat gebildeten Aldehyde begonnen. Das erste Ziel war, eine Methode zur Messung des Serins und Threonins über die bei der Oxydation gebildeten beiden Aldehyde (Formaldehyd + Glyoxylsäure bzw. Acetaldehyd + Glyoxylsäure) auszuarbeiten. Die Annahme der Durchführbarkeit einer solchen Bestimmung schien berechtigt, da VAN SLYKE und Mitarbeiter in ihrer zitierten Arbeit auch eine auf Titration des überschüssigen Perjodats beru-

hende Methode beschreiben. Nach diesen Messungen reagiert das Serin und Threonin nur mit je einem Mol Perjodat. Die Oxydation führten genannte Forscher in Natriumhydrogencarbonatlösung durch und titrierten den Überschuß des Perjodats mit der von MÜLLER und WEGELIN [15] vorgeschlagenen Arsenitmethode zurück.

Im Laufe unserer Untersuchungen konnten wir feststellen, daß weder das Serin, noch das Threonin nach derartiger Perjodat-Oxydation über die gebildeten 2 Moleküle Aldehyd bestimmt werden können. Wie aus den Daten der Tabelle I hervorgeht, verläuft die Reaktion nach Gleichung (1) innerhalb 30 Sekunden noch nicht vollkommen, innerhalb 2 Minuten wird hingegen bereits auch eine bedeutende Menge der gebildeten Glyoxylsäure oxydiert.*

Tabelle I

Oxydationsdauer (in $NaHCO_3$ enthaltender Lösung) Minuten	Gefunden Mol Aldehyd/Mol Serin	Gefunden, Mol Aldehyd/Mol Threonin
0,5	1,39	1,43
1	1,72	1,61
2	1,51	1,49
5	1,20	1,41

Die Oxydation der Glyoxylsäure mit Perjodat kann mit folgender Gleichung ausgedrückt werden:

$$CHO—COOH + JO_4^- = CO_2 + HCOOH + JO_3^- \qquad (2)$$

Dieser Prozeß spielt sich sowohl in alkalischer, als auch in schwach saurer (essigsaurer) Lösung ziemlich rasch ab. Unter solchen Umständen reagiert der Formaldehyd und Acetaldehyd mit Perjodat nicht. Falls die Oxydation des Serins und Threonins mit Perjodat genügend lange Zeit hindurch fortgesetzt wird, enthält die Lösung keine Glyoxylsäure, und die beiden Verbindungen können auf diese Weise über den Formaldehyd bzw. Acetaldehyd direkt bestimmt werden. Wie aus den Daten der Tabelle II hervorgeht, verläuft die Oxydationsreaktion zwischen Threonin und Perjodat in alkalischer Lösung binnen 3 Minuten vollkommen und wenn die Oxydation nun 30 Minuten hindurch in essigsaurem Medium fortgesetzt wird, enthält die Lösung auch keine Glyoxylsäure mehr; die Menge des Acetaldehyds bleibt jedoch auch nach 90 Minuten hindurch fortgesetzter Oxydation unverändert.

* Wir führten die Oxydationen in natriumhydrogencarbonathaltiger Lösung durch und bestimmten die Aldehyde nach dem später eingehend zu beschreibenden Verfahren.

Tabelle II

Oxydationsdauer, Minuten		Gefunden, Mol Aldehyd/Mol Threonin
in 0,5%iger Natriumhydroxid-lösung	nachher in 1%iger Essigsäurelösung	
1	30	0,96
1	60	0,96
1	90	0,96
3	30	1,00
3	60	1,00
3	90	1,00
5	30	1,00
5	60	1,00
5	90	1,00

Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen wird die Oxydation des Serins und Threonins in alkalischer Lösung begonnen und nach Ansäuern mit Essigsäure noch etwa 60 Minuten hindurch fortgesetzt. In die Lösung wird nun Natriumsulfit eingetragen, welches das im Überschuß vorhandene Perjodat und Jodat reduziert und mit dem Formaldehyd bzw. Acetaldehyd Aldehydbisulfit bildet. Nach einer entsprechenden Wartezeit wird der Überschuß des Sulfits mit Jodlösung oxydiert und das Aldehydbisulfit dann in alkalischer Lösung mit Kaliumcyanid umgesetzt. Im Laufe der Reaktion wird Aldehydcyanhydrin und Sulfit gebildet und letzteres läßt sich nach Ansäuern der Lösung, unter Pentan als Sperrflüssigkeit, mit Jodlösung direkt titrieren. Die Menge der verbrauchten Jodlösung ist der Menge des Serins und Threonins proportional. Das Äquivalentgewicht des Serins und Threonins beträgt auf Grund der Aldehydbestimmung die Hälfte des Molekulargewichts.

Nach Untersuchung der Oxydationsgeschwindigkeit des Serins und Threonins bzw. der Glyoxylsäure war nun auch die Bestimmung dieser beiden Verbindungen durch Rücktitration des Perjodatüberschusses möglich. Bei der nach obigen Gesichtspunkten durchgeführten Oxydation reagiert das Serin und das Threonin eindeutig mit 2 Molekülen Perjodat

$$CH_2OH—CHNH_2—COOH + 2\,JO_4^- = CH_2O + NH_3 + CO_2 + HCOOH + 2\,JO_3^- \quad (3)$$

$$CH_3—CHOH—CHNH_2—COOH + 2\,JO_4^- = CH_3CHO + NH_3 + CO_2 + HCOOH + 2\,JO_3^- \quad (4)$$

Man versetzt die Serin bzw. Threonin enthaltende Lösung mit einem bekannten Überschuß von Perjodat, oxydiert zuerst 3—10 Minuten hindurch in alkalischem und dann 60 Minuten hindurch in essigsaurem Medium, puffert die Lösung hernach mit Natriumhydrogencarbonat, versetzt mit Kaliumjodid

und titriert schließlich mit Arsenitmeßlösung. Das Äquivalentgewicht des Serins und Threonins beträgt bei dieser Methode ein Viertel des Molekulargewichts.

VAN SLYKE und Mitarbeiter bestimmten das Serin und Threonin auf Grund des bei der Oxydation mit Perjodat gebildeten Ammoniaks. Das Ammoniak wurde in dem durch VAN SLYKE und CULLEN konstruierten Apparat mittels Durchsaugen eines Luftstromes aus der Lösung entfernt, in einer bekannten Säuremenge aufgefangen und der Säureüberschuß zurücktitriert. Ihren Untersuchungen nach kann das Ammoniak nur dann mittels Durchsaugens von Luft aus der Lösung entfernt werden, wenn in diese eine fremde Aminosäure (Glykokoll) eingetragen wird. Das Ammoniak reagiert nämlich mit den im Laufe der Oxydation gebildeten Aldehyden und es entsteht Aldehydammoniak. Diese Störung kann durch Glykokoll, welches mit den Aldehyden gleichfalls reagiert, ausgeschaltet werden.

Zur Bestimmung von Serin und Threonin über das Ammoniak entwickelten wir eine Destillationsmethode. Die Destillation wurde im Schulekschen Mikrodestillationsapparat [16] durchgeführt. Es wurde in schwach alkalischer Lösung oxydiert (pH = 9—10), nach einer entsprechenden Wartezeit durch den Trichter auf dem Destillationsaufsatz Natriumsulfitlösung in den Kolben einlaufen gelassen und sodann destilliert. Das Ammoniak wurde in destilliertem Wasser aufgefangen und in Gegenwart von Methylrot als Indikator mit 0,02n Schwefelsäurelösung direkt titriert [17]. Das Natriumsulfit spielt bei dieser Methode eine doppelte Rolle: es reduziert den Perjodatüberschuß und bildet mit den Aldehyden Aldehydbisulfite, womit die störende Wirkung der Aldehyde bei der Destillation ausgeschaltet wird.

Das Äquivalentgewicht des Serins und Threonins ist bei dieser Methode das Molekulargewicht.

Beschreibung des Verfahrens

I. Bestimmung des Serins und Threonins über den bei der Oxydation mit Perjodat gebildeten Formaldehyd bzw. Acetaldehyd.

Reagenzien:

0,1n Jodlösung
5%ige Jodlösung
0,3m Perjodsäurelösung (45 g $Na_3H_2JO_6$ in 80—100 ml 20%iger Schwefelsäure gelöst und auf 500 ml ergänzt)
1,5m Natriumsulfitlösung
10%ige Essigsäure
20%ige Salzsäure
2%ige Natriumhydroxidlösung
20%ige Natriumhydroxidlösung
0,2%ige äthanolische Methylrotlösung
mit 0,1% Salicylsäure abgebaute und konservierte 1%ige Stärkelösung
Kaliumcyanid (kristallinisch)
Pentan

Die genau gemessene, etwa 10—50 mg Serin bzw. Threonin enthaltende Lösung wird in einem 100 ml Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Glasstopfen mit 5 ml Perjodsäure vermischt, in Gegenwart von 1 Tropfen Methylrotlösung als Indikator mit 2%iger Natronlauge neutralisiert und mit weiteren 0,5 ml Natronlauge alkalisch gemacht. Nach 3—10 Minuten wird die Lösung mit Essigsäure neutralisiert und sodann mit 1 ml Essigsäure angesäuert. Nach 1 Stunde werden 2—3 ml Natriumsulfitlösung und 0,5—1 ml Salzsäure zugegeben und dann so lange Natriumsulfit unter ständigem Rühren in die Lösung eingetragen, bis die Farbe des ausgeschiedenen Jods verschwindet. Es wird nun noch 0,5—1 ml Natriumsulfit hinzugefügt, hierauf mit 20%iger Natriumhydroxidlösung schwach alkalisch gemacht und schließlich nach Neutralisation mit Essigsäure durch Zugabe von weiteren 1 ml Essigsäure angesäuert. Die eventuell erwärmte Lösung wird nun abgekühlt, wobei der Kolbeninhalt öfters durchgeschüttelt und der Glasstopfen mehrmals gelockert werden muß, um auch das am Schliff haftende Oxydationsmittel zu reduzieren. Die Lösung wird nun mit 5 ml Pentan überschichtet und nach einer Wartezeit von 20—30 Minuten wird der größte Teil des Sulfitüberschusses mit 5%iger Jodlösung in Gegenwart von 10 Tropfen Stärkelösung als Indikator oxydiert. Es folgt nun die Oxydation der letzten Anteile des Sulfitüberschusses mit 0,1n Jodlösung aus einer Bürette. Nach Erscheinen der blauen Farbe der Jodstärke wird der gut verschlossene Kolben durchgeschüttelt, wobei der Glasstopfen auch hier einige Male gelockert werden soll, und falls notwendig, wird die Farbe der Lösung mit weiteren 1—2 Tropfen Jodlösung bis zur beginnenden Blaufärbung eingestellt.

Nachdem das Pentan erneut eine zusammenhängende Schicht auf der Oberfläche des Reaktionsgemisches gebildet hat, wird der Kolbeninhalt mit 3 ml 20%iger Natronlauge versetzt und danach werden 0,2—0,3 g Kaliumcyanid in der Flüssigkeit gelöst. Nach Verschließen des Kolbens wird dessen Inhalt vorsichtig durchgemischt. Nach 3—5 Minuten folgt Neutralisation mit Salzsäure in Gegenwart eines weiteren Tropfens Methylrotlösung und Ansäuern des Reaktionsgemisches mit 1—1,5 ml Salzsäure. Die angesäuerte Lösung wird nun unter vorsichtigem Rühren mit 0,1n Jodlösung bis zur beginnenden Blaufärbung titriert, der verschlossene Kolben sodann durchgeschüttelt und die bleibende blaue Farbe falls notwendig, mit weiteren 1—2 Tropfen Jodlösung eingestellt.

1 ml 0,1n Jodlösung entspricht 5,254 mg Serin bzw. 5,956 mg Threonin. Die Ergebnisse dieser Bestimmungen sind in den Tabellen III und IV zusammengefaßt.

Tabelle III

Bestimmung des Serins über Formaldehyd

Einwaage Serin g/100 ml	Zur Bestimmung eingemessene Lösung ml	Verbrauchte 0,1n J_2-Lösung ml		Gefunden, Serin	
		einzeln	durchschn.	mg	%
0,5244	10,06	9,63 9,63 9,65	9,63	50,61	95,9
	5,04	4,81 4,83 4,81	4,81	25,28	95,6
	2,01	1,93 1,93 1,94	1,93	10,14	96,2

Tabelle IV

Bestimmung des Threonins über Acetaldehyd

Einwaage, Threonin g/100 ml	Zur Bestimmung eingemessene Lösung ml	Verbrauchte 0,1n J_2-Lösung ml		Gefunden, Threonin	
		einzeln	durchschn	mg	%
0,5900	10,06	9,56 9,56 9,57	9,56	56,94	95,9
	5,04	4,78 4,80 4,79	4,79	28,53	95,9
	2,01	1,92 1,91 1,92	1,92	11,43	96,4

II. Bestimmung des Serins und Threonins auf Grund der Rücktitration des Perjodatüberschusses.

Reagenzien:

Mit 0,1% Salicylsäure abgebaute und konservierte 1%ige Kartoffelstärkelösung
0,1n Natriumarsenitlösung*
0,15m Perjodsäurelösung
10%ige Essigsäure
2%ige Natriumhydroxidlösung
8%ige Natriumhydrogencarbonatlösung
Kaliumjodid (kristallinisch)

Die analytisch genau eingemessene, 10—50 mg Serin bzw. Threonin enthaltende Lösung wird in einem 100 ml-Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Glasstopfen mit 10,00 ml Perjodsäurelösung versetzt und in Gegenwart von 1 Tropfen Methylrotlösung als Indikator mit 2%iger Natronlauge neutralisiert und mit weiteren 0,5 ml Natronlauge alkalisch gemacht. Nach einer Wartezeit von 3—10 Minuten folgt Neutralisation mit Essigsäure und Ansäuern mit 1 ml Essigsäure. Nach 1 Stunde wird die Lösung mit 5 ml Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt, vermischt, und nach Verschließen des Kolbens durchgeschüttelt. Man trägt nun 0,5—1 g Kaliumjodid in die Lösung ein und titriert diese —in der Nähe des Endpunktes in Gegenwart von Stärke als Indikator — mit Natriumarsenitmeßlösung. Parallel mit dieser Bestimmung wird eine Blindprobe von 10,00 ml Perjodsäure titriert. Die Differenz zwischen den Ergebnissen der beiden Titrationen ist der Menge des Serins bzw. Threonins proportional.

1 ml 0,1n Natriumarsenitlösung entspricht 2,627 mg Serin bzw. 2,978 mg Threonin.

Die Ergebnisse dieser Bestimmungen sind in den Tabellen V und VI zusammengefaßt.

Tabelle V

Bestimmung des Serins durch Rücktitration des Perjodatüberschusses

Einwaage, Serin g/100 ml	Zur Bestimmung eingemessene Lösung ml	Verbrauchte 0,1n Natriumarsenitlösung ml		Gefunden, Serin	
		einzeln	durchschn.	mg	%
0,5215	10,06	19,53 19,55	19,54	51,08	97,3
	5,04	9,73 9,73	9,73	25,44	96,8
	2,01	3,88 3,91	3,90	10,20	97,4

* 4,9455 g As_2O_3 werden in 20 ml 20%iger Natronlauge gelöst, in Gegenwart von 1 Tropfen Methylrot mit 10%iger Schwefelsäure neutralisiert, die Lösung in einen 1000 ml-Meßkolben gespült und nach Zugabe von 250 ml 8%iger $NaHCO_3$-Lösung mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

Tabelle VI

Bestimmung des Threonins durch Rücktitration des Perjodatüberschusses

Einwaage, Threonin g/100 ml	Zur Bestimmung eingemessene Lösung ml	Verbrauchte 0,1n Natriumarsenitlösung ml		Gefunden, Serin	
		einzeln	durchschn.	mg	%
0,5750	10,06	18,82 18,80	18,82	56,04	96,9
	5,04	9,40 9,42	9,41	28,02	96,7
	2,01	3,70 3,78	3,77	11,23	97,1

III. Bestimmung des Serins und Threonins über das bei der Oxydation mit Perjodat gebildete Ammoniak.

Reagenzien:

0,02n Schwefelsäurelösung
0,3m Perjodsäurelösung
1,5m Natriumsulfitlösung
2%ige Natriumhydroxidlösung
0,1%ige äthanolische Phenolphthaleinlösung
0,1%ige äthanolische Methylrotlösung
Bimsstein (gekörnt, etwa 2 mm Durchmesser)

Genau gemessene Anteile (10—20 ml) der 5—25 mg Serin bzw. Threonin enthaltenden Lösung werden im 100 ml-Kolben des Destillationsapparats mit 3—4 ml Perjodsäurelösung vermischt. In Gegenwart von Phenolphthalein als Indikator wird die Lösung nun mit Natronlauge bis zur blaßroten Färbung alkalisch gemacht. Nach Eintragen einiger Körner Bimsstein wird der Destillationsapparat zusammengesetzt* und nach 5—10 Minuten durch den angeschmolzenen Trichter 5 ml Natriumsulfitlösung in den Kolben einlaufen gelassen. Zur Entfernung der Luft aus dem Destillationsapparat muß die Destillation in einem gleichmäßigen Tempo gehalten werden. Nach 15—20 Minuten wird das Kochen eingestellt und der Inhalt des Vorlagekolbens in Gegenwart von Methylrot mit Schwefelsäurelösung titriert. Nach Erreichung des Endpunktes wird weitere 5 Minuten hindurch in den gleichen Vorlagekolben destilliert — um zu kontrollieren, ob das Ammoniak quantitativ aus dem Destillationskolben ausgetrieben wurde; war dies nicht der Fall, wird die Titration weiter fortgesetzt.

* Der Vorlagekolben wird mit 30 ml vorher ausgekochtem und abgekühltem destilliertem Wasser beschickt.

1 ml 0,02n Schwefelsäurelösung entspricht 2,102 mg Serin bzw. 2,382 mg Threonin.

Die Ergebnisse dieser Bestimmungen sind in den Tabellen VII und VIII zusammengefaßt.

Tabelle VII

Bestimmung des Serins auf Grund des Ammoniaks

Einwaage, Serin g/100 ml	Zur Bestimmung eingemessene Lösung ml	Verbrauchte 0,02n H_2SO_4 ml		Gefunden, Serin	
		einzeln	durchschn.	mg	%
0,2621	10,06	12,00 12,03	12,01	25,24	95,7
	5,04	6,02 6,04	6,03	12,65	95,8
	2,01	2,38 2,41	2,40	5,04	95,8

Tabelle VIII

Bestimmung des Threonins auf Grund des Ammoniaks

Einwaage, Threonin g/100 ml	Zur Bestimmung eingemessene Lösung ml	Verbrauchte 0,02n H_2SO_4 ml		Gefunden, Threonin	
		einzeln	durchschn.	mg	%
0,2949	10,06	11,99 11,97	11,98	28,54	96,2
	5,04	6,02 6,04	6,03	5,67	95,7
	2,01	2,38 2,37	2,38	5,67	95,7

ZUSAMMENFASSUNG

Verfasser berichten über ein neues Verfahren zur Bestimmung des Serins und Threonins über die Aldehyde und das Ammoniak, die bei der Oxydation des Serins bzw. Threonins mit Perjodat gebildet werden. Bei der Bestimmung über den Formaldehyd bzw. Acetaldehyd wird das Serin bzw. Threonin in alkalischer und später in essigsaurer Lösung etwa 60 Minuten oxydiert. Unter solchen Umständen wird die als primäres Produkt der Reaktion gebildete Glyoxylsäure zu Kohlendioxid und Ameisensäure oxydiert. Die Bestimmung des Formaldehyds und

Acetaldehyds kann hierauf mit Hilfe des bereits früher vorgeschlagenen »Bisulfit-Cyanid« Verfahrens direkt durchgeführt werden. Zur Bestimmung des Ammoniaks entwickelten Verfasser ein Destillationsverfahren. Um die störende Wirkung der Aldehyde auszuschalten, wird aus einer Natriumsulfit enthaltenden Lösung destilliert. Es wurde die Bestimmung des Serins und Threonins auch auf Grund der Rücktitration des Überschusses des zur Oxydation verwendeten Perjodats durchgeführt. Die Fehlergrenze des Verfahrens beträgt $\pm 0{,}5\%$.

LITERATUR

1. NICOLET, B. H., SHINN, L. A.: J. Amer. chem. Soc. **61**, 1615 (1939).
2. VAN SLYKE, D. D., HILLER, A., MAC FADYEN, D. A.: J. biol. Chem. **141**, 681 (1941).
3. NICOLET, B. H., SHINN, L. A.: J. biol. Chem. **139**, 687 (1941).
4. SHINN, L. A., NICOLET, B. H.: J. biol. Chem. **138**, 91 (1941).
5. MARTIN, A. J. P., SYNGE, R. L. M.: Nature **146**, 491 (1940).
6. MARTIN, A. J. P., SYNGE, R. L. M.: Biochem. J. **35**, 294 (1941).
7. VORLÄNDER, D.: Z. anal. Chem. **77**, 321 (1929).
8. CLAUSEN, S. W.: J. biol. Chem. **52**, 265 (1922).
9. MAROS, L., SCHULEK, E.: Acta Chim. Hung. **20**, 359 (1959).
10. SCHULEK, E., MAROS, L.: Acta Chim. Hung. **20**, 443 (1959).
11. MAROS, L., SCHULEK, E.: Acta Chim. Hung. **21**, 91 (1959).
12. MAROS, L., SCHULEK, E.: Acta Chim. Hung. **22**, 359 (1960).
13. SCHULEK, E., MAROS, L.: Acta Chim. Hung. **17**, 369 (1958).
14. SCHULEK, E., MAROS, L.: Acta Chim. Hung. **19**, 473 (1959).
15. MÜLLER, E., WEGELIN, G.: Z. anal. Chem. **52**, 755 (1943).
16. SCHULEK, E., FÓTI, GY.: Anal. Chim. Acta **3**, 665 (1949).
17. SCHULEK, E., BURGER, K., FEHÉR, M.: Z. anal. Chem. **28**, 167 (1959).

OXIDATIONS WITH THE USE OF PERIODATE, I.

Determination of Serine and Threonine on the Basis of the Aldehydes and of Ammonia Developed during Oxidation by Periodate

L. MAROS, I. MOLNÁR-PERL and E. SCHULEK

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

Received January 25, 1960

Summary

A new method for the determination of serine and threonine on the basis of the aldehydes and ammonia developed during oxidation by periodate is presented by the authors. At this determination by formaldehyde and acetaldehyde, respectively, serine and threonine are oxidized for about 60 minutes in an alkaline and later in an acetic acid solution. Under these conditions, glyoxylic acid formed as a primary reaction product is oxidized to carbon dioxide and formic acid. The determination of formaldehyde and acetaldehyde is then directly carried out by the "bisulphite-cyanide" method previously evolved by the authors.

For the determination of ammonia, the authors evolved a distillation method. In order to eliminate the interfering effect of aldehydes, the distillation is carried out from a solution containing sodium sulphite.

It is also possible to determine serine and threonine by back titration of the excess periodate used for oxidation. The error of the method ranges $\pm 0{,}5\%$.

ОКИСЛЕНИЯ ПЕРИОДАТОМ, I.

Определение серина и треонина посредством образующихся при периодатном окислении альдегидов и аммиака

Л. МАРОШ, И. МОЛЬНАР-ПЕРЛ и Э. ШУЛЕК

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

Поступило 25. января 1960 г.

Р е з ю м е

Авторы описывают новый метод определения серина и треонина посредством образующихся при периодатном окислении альдегидов и аммиака. В процессе определения посредством формальдегида или уксусного альдегида серин или треонин окисляют в течение 60 минут в щелочном, а затем уксуснокислом растворе. В этих условиях образующаяся в качестве первичного продукта реакции глиоксиловая кислота оксиляется в двуокись углерода и муравьиную кислоту. После этого определение формальдегида и уксусного альдегида проводится непосредственно по разработанному уже ранее «бисульфитному-цианидному» методу.

Для определения аммиака авторы разработали дестилляционный метод. Для устранения мешающего действия альдегидов дестилляцию проводят из содержащего сульфит натрия раствора.

Определения серина и треонина возможно также и путем обратного титрования избытка периодата, применяемого для окисления. Погрешность метода $\pm$ 0,5%.

Dr. László Maros
Frau I. Molnár-Perl
Prof. Dr. Elemér Schulek
Budapest VIII., Múzeum körút 4/b.

ÜBER DIE RINGISOMERISIERUNG VON ISOFLAVONEN, I.

SYNTHESE DES 5,7,8,4′-TETRAHYDROXY-ISOFLAVONS UND DES 7,4′-DIMETHYL-TECTORIGENINS

L. FARKAS und J. VÁRADY

(Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

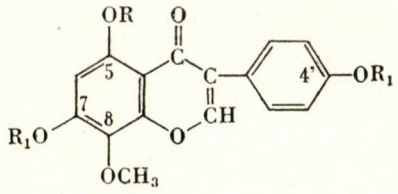
Eingegangen am 27. Januar 1960

Es wurde zuerst durch WESSELY und MOSER [1] festgestellt, daß das 5,7,8,4′-Tetramethoxyflavon auf Einwirkung von Wasserstoffjodid demethyliert und in ein, in den Stellungen 5,6,7,4′ substituiertes Flavon umgewandelt wird.

Nach einer vorläufigen Mitteilung von BAKER und Mitarbeitern [2] wandeln sich die in den Stellungen 5,7,8 substituierten Isoflavone auf Einwirkung von Wasserstoffbromid zu in Stellungen 5,6,7 substituierten Isoflavonen um. In einer vor kurzem erschienenen Mitteilung [3] berichteten wir jedoch darüber, daß diese Umwandlung unter den von uns beschriebenen Umständen nicht stattfand.

Daher schien es zweckdienlich, diese Umwandlung bei den in Stellungen 5,7,8,4′ substituierten Isoflavonen ausführlich zu untersuchen.

Zuerst wurde das 7,4′-Dihydroxy-5,8-dimethoxy-isoflavon (**Ia**) [4] dargestellt.



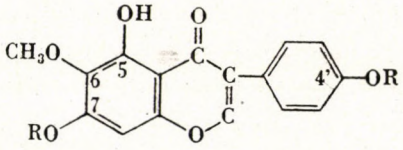
Ia: $R = CH_3$; $R_1 = H$
Ib: $R = R_1 = H$
Ic: $R = H$; $R_1 = CH_3$

Der Schmelzpunkt des für die Herstellung des Isoflavons **Ia** benötigten 2,4-Dihydroxy-3,6-dimethoxyphenyl-4′-oxybenzylketons war um 50° höher als die Literaturangabe [4]. Der Ringschluß wurde mit einer Ausbeute von beinahe 80% — im Gegensatz zum Verfahren von KAWASE und Mitarbeitern — mittels o-Formyläthylesters [5], in Pyridinlösung in Anwesenheit von Piperidin als Katalysator durchgeführt. Das durch partielle Demethylierung erhaltene 5,7,4′-Trihydroxy-8-methoxyisoflavon (**Ib**) wies einen mit den Literaturangaben [4] gut übereinstimmenden Schmelzpunkt auf. Es wurde versucht, die Umwand-

* Vorgetragen auf dem Symposium über natürliche und therapeutische Substanzen Budapest, am 19. November 1959.

lung von **Ia** durch Kochen mit Wasserstoffjodid, Wasserstoffbromid bzw. Wasserstoffchlorid hervorzurufen. Es ergab sich jedoch in allen drei Fällen das in der Literatur unbeschriebene 5,7,8,4′-Tetrahydroxy-isoflavon, dessen Rückmethylierung zu Trimethoxy-isoflavon ein Isoflavon mit der gleichen Struktur wie **Ic** lieferte. Offenbar fand daher keine Umwandlung statt.

Die von SESHADRI und Mitarbeitern [6] beschriebene Isomerisation mittels Kaliummethylats bietet eine andere Möglichkeit. Im Falle des Isotectorigenins (**Ib**) spaltete sich jedoch der Chromonring gar nicht auf, und die Ausgangssubstanz wurde unverändert zurückgewonnen. Dadurch wurden unsere früheren Ergebnisse [7] unterstützt. Wenn nämlich der Phenylring in Stellung 4′ eine Hydroxylgruppe trägt, kann der Chromonring nur durch Einwirkung starker Alkalien aufgespaltet werden, wobei in irreversibler Weise ein um ein Kohlenstoffatom ärmeres Phenylbenzylketonderivat entsteht. Enthält jedoch das Isoflavon keine freie Hydroxylgruppe, so ist der Chromonring unter viel milderen Umständen aufspaltbar. Beim Kochen des 7,4′-Dimethyläthers (**Ic**) des Isotectorigenins (**Ib**) mit Kaliumäthylat spaltete sich der Chromonring in der Tat auf, und beim Ansäuern entstand das von SHRINER und STEPHENSON [8] schon hergestellte stabilere 5-Hydroxy-6,7,4′-Trimethoxy-Isoflavon (7,4′-Dimethyl-tectorigenin), welches außerdem auch durch sein Acetylderivat dentifiziert wurde.



IIa: R = CH_3

IIb: R = H

Unsere Versuche, Tectorigenin [9] durch eine partielle Demethylierung von **IIa** darzustellen, blieben erfolglos. Wir setzen jedoch unsere Versuche zur Herstellung von Tectorigenin (**IIb**) fort.

Beschreibung der Versuche

2,4-Dihydroxy-3,6-dimethoxyphenyl-4′-oxybenzylketon

Die Lösung von 7 g 2,5-Dimethoxyresorcin und 7 g p-Oxybenzylcyanid in 100 ml wasserfreiem Äther wurde mit 5 g wasserfreiem Zinkchlorid versetzt, bei 0° unter ständigem Rühren mit trockenem Wasserstoffchloridgas gesättigt und übernacht im Eisschrank stehen gelassen. Sodann wurde die Ätherlösung abgegossen, die rückständige ölige Substanz zweimal mit je 20 ml wasserfreiem Äther gut gewaschen, dann 300 ml kaltes Wasser zugefügt, auf dem Wasserbade 1 Stunde erwärmt und 5 Minuten gekocht. Beim Abkühlen kristallisierte das ölige Keton aus. Nach Filtrieren wurde die feste Substanz mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Umkristallisieren aus verdünntem Äthanol erhöhte sich der Schmelzpunkt bis auf 157—158° (Literaturangabe [4] 98—99,5°). Farbenreaktion mit Eisen(III)chlorid in Methanollösung: violett.

$C_{16}H_{16}O_6$ (304,29). Ber. $(CH_3O)_2$ 20,4. Gef. $(CH_3O)_2$ 20,6%.

7,4′-Dihydroxy-5,8-dimethoxy-isoflavon (Ia)

Das Gemisch von 1 g 2,4-Dihydroxy-3,6-dimethoxyphenyl-4′-hodroxybenzylketon, 3 ml o-Ameisensäureäthylester, 10 ml Pyridin und 1 ml Piperidin wurde 10 Stunden gekocht, nach Abkühlen in 80 ml Wasser gegossen, und mit 10%iger Salzsäure angesäuert (Kongorot). Am nächsten Tag wurde die ausgeschiedene feste Substanz abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Äthanol stieg der Schmelzpunkt der Substanz (0,8 g) bis auf 280—281° (Literaturangabe [4] 274—275°).

$C_{17}H_{14}O_6$ (314,28). Ber. $(CH_3O)_2$ 19,75. Gef. $(CH_3O)_2$ 19,73%.

7,4′-Diacetoxy-5,8-dimethoxy-isoflavon

Das Gemisch von 0,2 g 7,4′-Dihydroxy-5,8-dimethoxyisoflavon, 5 ml Essigsäureanhydrid und 0,5 g wasserfreiem Natriumacetat wurde 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, 5 Minuten gekocht und in 50 ml kaltes Wasser gegossen. Am anderen Tag wurde die feste Substanz abfiltriert und mit Wasser gewaschen: 0,22 g. Die Äthanollösung der Substanz wurde mit Tierkohle entfärbt und umkristallisiert, Schmp. 170—171°.

$C_{21}H_{18}O_8$ (398,35). Ber. $(CH_3O)_2$ 15,58. Gef. $(CH_3O)_2$ 15,55%.

5,7,8,4′-Tetramethoxy-isoflavon

Das Gemisch von 0,19 g 7,4′-Dihydroxy-5,8-dimethoxyisoflavon, 5 ml Aceton (über Kaliumcarbonat getrocknet), 0,3 ml Dimethylsulfat und 0,7 g wasserfreiem Kaliumcarbonat wurde 1 Stunde gekocht, sodann der überwiegende Teil des Acetons abdestilliert, und das Gemisch mit 20 ml Wasser versetzt. Am nächsten Tag wurde die ausgeschiedene Substanz abfiltriert, mit Wasser gewaschen, und nach dem Trocknen (0,17 g) aus Äthanol umkristallisiert: glänzende, farblose Blattkristalle, Schmp. 146—147° (Literaturangabe [6]: 147—149°). Farbenreaktion mit Eisen(III)chlorid in Methanollösung: negativ.

$C_{19}H_{18}O_6$ (342,33). Ber. $(CH_3O)_4$ 36,26. Gef. $(CH_3O)_4$ 36,20%.

5,7,8,4′-Tetrahydroxy-isoflavon

a) Das Gemisch von 1 g 7,4′-Dihydroxy-5,8-dimethoxyisoflavon, 20 ml Wasserstoffjodid (56%) und 7 ml Essigsäureanhydrid wurde 90 Minuten gekocht, sodann in 150 ml einer gesättigten Natriumhydrosulfitlösung gegossen. Die ausgeschiedene feste, nach 2 Stunden abfiltrierte, mit Wasser gründlich gewaschene und getrocknete Substanz (0,9 g) wurde aus verdünntem Äthanol (nach Entfärben mit Tierkohle) umkristallisiert. Die erhaltenen gelben Kristalle bräunten sich bei 325°, sinterten, und schmolzen bei 330° unter Zersetzung. Das Kristallwasser entwich bei 200°. Farbenreaktion mit Eisen(III)chlorid in Methanollösung: lichtgrün (erbsengrün).

$C_{15}H_{10}O_6 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ (295,24). Ber. C 61,01; H 4,07; H_2O 3,05. Gef. C 61,00; H 4,71; H_2O 3,15%.

b) Das Gemisch von 0,2 g 7,4′-Dihydroxy-5,8-dimethoxy-isoflavon und 20 ml konzentrierter Salzsäure wurde 24 Stunden gekocht, die ausgeschiedene feste Substanz sodann abfiltriert und aus verdünntem Äthanol umkristallisiert (0,1 g), Schmp. 320—325°. Farbenreaktion mit Eisen(III)chlorid in Methanollösung: grün.

Schmp. des Tetraacetates 210°. Mit dem Acetat des durch Wasserstoffjodid demethylierten Produktes vermischt, zeigte sich keine Schmelzpunkterniedrigung.

c) 0,5 g 7,4′-Dihydroxy-5,8-dimethoxy-isoflavon wurden mit 12 ml einer 35%igen Wasserstoffbromidlösung in Eisessig 5 Stunden gekocht, sodann die Lösung in 60 ml einer gesättigten Natriumhydrosulfitlösung gegossen, am anderen Tag die feste Substanz abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Aus verdünntem Äthanol umkristallisiert (0,3 g), Schmp. 320—325°. Schmp. des Acetats 206—208°. Mit dem Acetat des durch Behandlung mit Wasserstoffjodid und Essigsäureanhydrid erhaltenen Demethylierungsproduktes vermischt, zeigte sich keine Schmelzpunkterniedrigung.

5,7,8,4′-Tetraacetoxy-isoflavon

Das Gemisch von 0,14 g 5,7,8,4′-Tetrahydroxy-isoflavon, 5 ml Essigsäureanhydrid und 0,5 g wasserfreiem Natriumacetat wurde 1 Stunde gekocht, dann in 50 ml kaltes Wasser gegossen.

Am anderen Tag wurde die feste Substanz abfiltriert, mit Wasser gewaschen und die getrocknete Substanz (0,22 g) sodann aus Äthanol umkristallisiert, Schmp. 210°. Farbenreaktion mit Eisen(III)chlorid in Methanollösung: negativ.

$C_{23}H_{18}O_{10}$ (454,37). Ber. C 60,79; H 3,99. Gef. C 60,80; H 4,05%.

5-Hydroxy-7,8,4′-trimethoxy-isoflavon (Ic)

Das Gemisch von 0,2 g 5,7,8,4′-Tetrahydroxy-isoflavon, 10 ml wasserfreiem Aceton, 0,5 ml Dimethylsulfat und 1 g wasserfreiem Kaliumcarbonat wurde 1 Stunde gekocht, sodann der überwiegende Teil des Acetons abdestilliert, der Rückstand mit 20 ml Wasser versetzt und die ausgeschiedene Substanz abfiltriert. Die getrocknete Substanz (0,2 g) wurde nach Entfärben mit Tierkohle aus Äthanol umkristallisiert, Schmp. der glänzenden Blattkristalle 174—175°. Farbenreaktion mit Eisen(III)chlorid in Methanollösung: grün.

$C_{18}H_{16}O_6$ (328,31). Ber. $(CH_3O)_3$ 28,35. Gef. $(CH_3O)_3$ 28,57%.

5-Acetoxy-7,8,4′-trimethoxy-isoflavon

Das Gemisch von 0,1 g 5-Hydroxy-7,8,4′-trimethoxy-isoflavon, 5 ml Essigsäureanhydrid und 0,5 g wasserfreiem Natriumacetat wurde 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, dann 10 Minuten gekocht und in 50 ml kaltes Wasser gegossen. Am nächsten Tag wurde die feste Substanz abfiltriert, mit Wasser gewaschen, und die getrocknete Substanz (0,12 g) aus Äthanol umkristallisiert: farblose Nadelkristalle, Schmp. 182—183°. Farbenreaktion mit Eisen(III)-chlorid in Methanollösung: negativ.

$C_{20}H_{18}O_7$ (370,34). Ber. $(CH_3O)_3$ 25,13. Gef. $(CH_3O)_3$ 25,00%.

5,7,4′-Trihydroxy-8-methoxy-isoflavon (Isotectorigenin) (Ib)

Das Gemisch von 3 g fein pulverisiertem 7,4′-Dihydroxy-5,8-dimethoxy-isoflavon, 30 ml Nitrobenzol und 1,2 g wasserfreiem, fein pulverisiertem Aluminiumchlorid wurde auf dem Ölbad 1 Stunde unter ständigem Rühren bei 105° gehalten, sodann nach Abkühlen in 300 ml kaltes Wasser gegossen und mit 30 ml 10%iger Salzsäure angesäuert. Das Nitrobenzol wurde durch Wasserdampfdestillation entfernt, die ausgeschiedene kristalline Substanz nach Abkühlen abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet (2,9 g), Schmp. 238—240°. Nach Umkristallisieren aus verdünntem Methanol: gut entwickelte gelbe Prismen, Schmp. 245—246° (Literaturangabe [4]: 241—242°). Farbenreaktion mit Eisen(III)chlorid in Methanollösung: bräunlichgrün.

$C_{16}H_{12}O_6$ (300,26). Ber. CH_3O 10,33. Gef. CH_3O 10,21%.

5,7,4′-Triacetoxy-8-methoxy-isoflavon

Das Gemisch von 0,2 g 5,7,4′-Trihydroxy-8-Methoxy-isoflavon, 3 ml Essigsäureanhydrid und 0,3 g wasserfreiem Natriumacetat wurde auf dem Wasserbad erwärmt, sodann 10 Minuten gekocht und in 30 ml kaltes Wasser gegossen. Die ausgeschiedene feste Substanz wurde am nächsten Tag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet (0,28 g). Nach Entfärben mit Tierkohle aus Äthanol umkristallisiert: farblose Prismen, Schmp 161—162°. Farbenreaktion mit Eisen(III)chlorid in Methanollösung: negativ.

$C_{22}H_{18}O_9$ (426,36). Ber. CH_3O 7,27. Gef. CH_3O 7,29%.

5-Hydroxy-7,8,4′-trimethoxy-isoflavon (Ic)

Das Gemisch von 1 g 5,7,4′-Trihydroxy-8-methoxy-isoflavon, 0,9 ml Dimethylsulfat, 20 ml Aceton (über Kaliumcarbonat getrocknet) und 1,5 g wasserfreiem Kaliumcarbonat wurde unter Rückflußkühler am Wasserbad 30 Minuten gekocht, nach Abkühlen mit Wasser verdünnt, die ausgeschiedene feste Substanz nach 1 Stunde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, und die getrocknete Substanz (1,1 g) aus Äthanol umkristallisiert (0,8 g), glänzende Blättchen, Sc hmp. 176°. Mit dem partiell methylierten Produkt des 5,7,8,4′-Tetrahydroxy-isoflavons vermischt, wurde keine Schmelzpunktserniedrigung beobachtet. Farbenreaktion mit Eisen(III)-chlorid in Methanollösung: grün.

$C_{18}H_{16}O_6$ (328,31). Ber. $(CH_3O)_3$ 28,35. Gef. $(CH_3O)_3$ 28,65%.

5-Hydroxy-6,7,4′-trimethoxy-isoflavon. (7,4′-Dimethyltectorigenin) (II)

0,4 g fein pulverisiertes 5-Hydroxy-7,8,4′-trimethoxy-isoflavon wurde zu 40 ml 2%igen Kaliumäthylat gefügt (2 g metallisches Kalium in 100 ml wasserfreiem Äthanol) und das Gemisch unter Rückflußkühler 15 Minuten gekocht. Sodann kühlte man die Lösung in Kochsalz-Eis Mischung ab, mit 10%iger Salzsäure wurde vorsichtig angesäuert und $1^1/_2$ Stunden stehen gelassen. Die auf Zugabe von Wasser ausgeschiedene feste Substanz wurde nach 1 Stunde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet (0,35 g). Nach Umkristallisieren aus wasserfreiem Äthanol (0,3 g): glänzende farblose Prismen, Schmp. 191—192° (Literaturangabe [8]: 188°). Farbenreaktion mit Eisen(III)chlorid in Methanollösung: grün.

$C_{18}H_{16}O_6$ (328,31). Ber. $(CH_3O)_3$ 28,35. Gef. $(CH_3O)_3$ 28,47%.

5-Acetoxy-6,7,4′-trimethoxy-isoflavon. 5-Acetyl-6,7,4′-trimethyl-tectorigenin

Das Gemisch von 0,05 g 5-Hydroxy-6,7,4′-Trimethoxy-isoflavon, 3 ml Essigsäureanhydrid und 0,2 g wasserfreiem Natriumacetat wurde $1^1/_2$ Stunden gekocht, dann in 50 ml kaltes Wasser gegossen. Am nächsten Tag wurde die ausgeschiedene feste Substanz abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet (0,06 g). Aus Äthanol umkristallisiert: glänzende farblose Blättchen, Schmp. 213—214° (Literaturangabe [8]: 213°). Farbenreaktion mit Eisen(III)-chlorid in Methanollösung: negativ.

$C_{20}H_{18}O_7$ (370,34). Ber. $(CH_3O)_3$ 25,13. Gef. $(CH_3O)_3$ 25,18%.

Die Verfassern sind der Ungarischen Akademie der Wissenschaften für die Unterstützung vorliegender Arbeit, und Frl. I. BATTA für die Durchführung der Mikroanalysen zu Dank verpflichtet.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Isomerisierung nach WESSELY und MOSER wandelte sich das 5,8-Dimethoxy-7,4′-dihydroxy-isoflavon nicht zu 5,6,7,4′-Tetrahydroxy-isoflavon um, sondern erlitt eine Demethylierung und ergab das bisher in der Literatur noch nicht beschriebene 5,7,8,4′-Tetrahydroxy-isoflavon.

Auf Einwirkung von Kaliumäthylat wandelte sich dagegen das 5-Hydroxy-7,8,4′-Trimethoxy-isoflavon zu 5-Hydroxy-6,7,4′-Trimethoxy-isoflavon, d. h. zu 7,4′-Dimethyl-tectorigenin um.

Versuche zum Demethylieren der letzteren Verbindung zu Tectorigenin blieben erfolglos.

LITERATUR

1. WESSELY, F., MOSER, G. H.: Monatsh. **56,** 97 (1930).
2. BAKER, W., HARBORNE, I. B., OLLIS, W. D., WINTER, R.: Chem. & Ind. **1953,** 277.
3. FARKAS, L., VÁRADY, J.: Acta Chim. Hung. **20,** 169 (1959).
4. KAWASE, Y., FUJINO, Y., ICHIOKA, Y., FUKUI, K.: Bull. Chem. Soc. Japan **30,** 689 (1957).
5. SATHE, V. R., VENKATARAMAN, K.: Curr. Sci. (India) **18,** 373 (1949).
6. MAHESH, V. B., NARASIMHACHARI, N., SESHADRI, T. R.: Proc. Ind. Acad. Sci. **39A,** 165 (1954).
7. ZEMPLÉN, G., BOGNÁR, R., FARKAS, L.: Ber. **76,** 267 (1943).
8. SHRINER, R. L., STEPHENSEN, R. W.: J. Am. Chem. Soc. **64,** 2737 (1942).
9. SHIBATA, B.: J. Pharm. Soc. Japan **47,** 61 (1927).

RING ISOMERISATION OF ISOFLAVONES, I.

Synthesis of 5,7,8,4′-Tetrahydroxy Isoflavones and of 7,4′-Dimethyl Tectorigenine

L. FARKAS and J. VÁRADY

(Institute of Organic Chemistry, Technical University, Budapest)

Received January 27, 1960

Summary

On subjecting 5,8-dimethoxy-7,4′-dihydroxy-isoflavone to a Wessely—Moser isomerisation, it demethylated to 5,7,8,4′-tetrahydroxy-isoflavone, a compound not described in literature. No conversion into 5,6,7,4′-tetrahydroxy-isoflavone was observed.

Under the action of potassium ethylate, in turn, 5-hydroxy-7,8,4′-trimethoxy-isoflavone rearranged into 5-hydroxy-6,7,4′-trimethoxy-isoflavone, *i. e.* into 7,4′-dimethyl tectorigenine. Attempts to obtain tectorigenine from this latter compound by partial demethylation failed.

ОБ ИЗОМЕРИЗАЦИИ КОЛЬЦА ИЗОФЛАВОНОВ, I.

Синтез 5,7,8,4′-тетраоксиизофлавона и 7,4′-диметилтекторигенина

Л. ФАРКАШ и Й. ВАРАДИ

(Институт органической химии Технического Университета, г. Будапешт)

Поступило 27. января 1960 г.

Резюме

5,8-диметокси-7,4′-диокси-изофлавон изомеризацией Вессели—Мозера не превратился в 5,6,7,4′-тетраокси-изофлавон, а деметилировался и предвратился в неописанный до сих пор в литературе 5,7,8,4′-тетраокси-изофлавон. Но под действием метилата калия 5-окси-7,8,4′-триметокси-изофлавон перегруппируется в 5-окси-6,7,4′-триметокси-изофлавон, в 7,4′-диметил-текторигенин. Из этого последнего соединения путем частичного деметилирования не удалось получить текторигенин.

Loránd FARKAS
József VÁRADY
Budapest XI., Gellért tér 4.

ULTRAVIOLET LIGHT ABSORPTION OF DIPHENYL-METHANE TYPE COMPOUNDS CONTAINING THE ELEMENTS OF THE OXYGEN GROUP

Á. I. KISS and B. R. MUTH

(Department of Physical Chemistry, Technical University, Budapest, and Central Research Institute for Electrotechnics, Budapest)

Received February 4, 1960

In this paper the ultraviolet light absorption of aromatic compounds containing an oxygen, sulphur, or selenium atom between two benzene rings is investigated. Only few and contradicting theoretical descriptions are available concerning the spectra of these compounds [1, 2, 3]. In the present work an interpretation will be given on the basis of the inductive and mesomeric effects similarly to that of the spectra of the monosubstituted benzene derivatives [4].

Diphenylmethane

In this group of compounds, first of all the light absorption of diphenylmethane containing only carbon and hydrogen atoms, will be discussed. The methylene group of diphenylmethane has a +I as well as a hyperconjugation effect, both directed towards the benzene rings. Owing to these effects, the carbon atom, or the hydrogen atoms, are slightly positively charged in the methylene group. For this reason the hydrogen atoms are very active, they can be substituted by sodium or potassium atoms, and the molecule has a weak acid character. Therefore, the spectrum will have a position similar to that of the alkylbenzenes.

The spectrum of diphenylmethane (Fig. 1) shows benzenoid absorption with well-defined vibrational structure between 250 and 270 mμ (B-band), a submerged band at 220 mμ, as well as the E-band near 200 mμ corresponding to the N $\rightarrow$ V transition. The B-band appears in the same position as in toluene (Fig. 2) but with twofold intensity, as is expected. The vibrational structure is less pronounced with diphenylmethane owing to the increased number of groups able to free rotation in the molecule [5].

The short wave-length side of the spectrum differs markedly from that of the alkylbenzenes in which the 220 mμ band does not appear as was already stated by BRAUDE [6]. He suggested that the 220 mμ band cannot be an E-band for these bands are almost identical throughout the series toluene to tert.-butylbenzene. So this band may arise from the interaction similar to

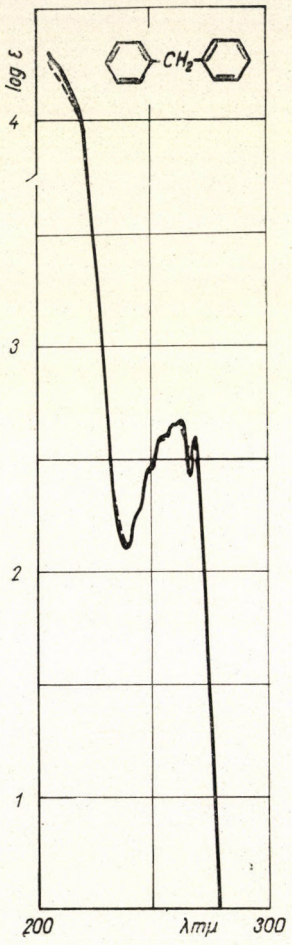


Fig. 1. Diphenylmethane
——— in light petroleum, — — — in ethanol

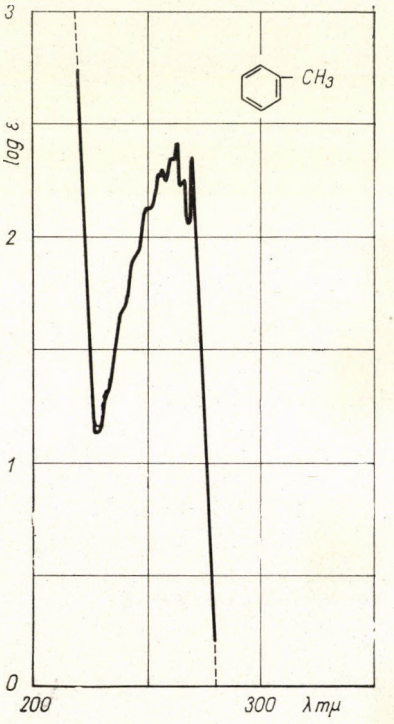
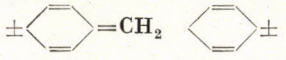
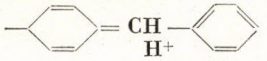


Fig. 2. Toluene
——— in light petroleum, — — — in ethanol

hyperconjugation, taking place between the phenyl groups by way of the intervening methylene group which can be expressed in terms of contributions from mesomeric forms such as **I** and **II**. From energetical considerations **I** might be expected to make a greater contribution than **II**.



I



II

However, the fact that diphenylmethane is a stronger "acid" than toluene, indicates that form **II** plays some part [6].

In our opinion, the mesomeric form **II** is supported not only by the "acid" character but also by the steric arrangement of the molecule. Diphenyl-

methane, just as the PhXPh type molecules (where X = O, S, Se) has a non-planar arrangement. From dipole moment measurements the Ph—C—Ph angle (formed by the two benzene rings and the intervening methylene group) is 115 $\pm$ 5° [7]. An interaction between the benzene rings through the methylene group is less probable because of the non-planar arrangement of the molecule. This makes it probable that the 220 mμ band is also produced by the excitation of one of the benzene rings.

The light absorption of the PhXPh type compounds

Diphenyl oxide

The oxygen atom of the diphenyl oxide molecule exerts a relatively small +M effect because of its great electronegativity. An interaction of the 2p electrons of the oxygen atom simultaneously with both benzene rings is improbable owing to the non-planar arrangement of the molecule (Ph—O—Ph angle: 118°) [8].

The spectrum of diphenyl oxide (Fig. 3) exhibits, in the region of 260 and 280 mμ, a B-band of the same position as phenol and anisole (Table I) but with less pronounced vibrational structure. This band shows a definite bathochromic shift and increases in intensity compared to that of diphenylmethane

Table I

Compound	R	Reference	B-band		K-band		E-band	
			λ_{max}	log ε	λ_{max}	log ε	λ_{max}	log ε
C_6H_5OR	H	4	272,5	3,24	219	3,74	—	—
	CH_3	8	271	3,24	219	3,90	—	—
	C_2H_5	9	272	3,28	219,5	3,98	—	—
	C_6H_5	this paper	271	3,31	224	4,05	—	—
C_6H_5SR	H	4	279	2,75	238	3,93	—	—
	CH_3	10	280	(3,00)	254	3,98	—	—
	C_2H_5	9	278	3,04	255	3,93	205	4,10
	C_6H_5	this paper	275	3,75	250	4,07	206	4,39
C_6H_5SeR	H	4	262	(3,22)	241	3,82	—	—
	CH_3	11	266	3,61	248	3,81	—	—
	C_2H_5	11	270	3,58	247	3,69	—	—
	C_6H_5	this paper	280	(3,63)	255	3,99	—	—

Extinctions in parantheses refer to inflexions. Data refer to ethanol solutions, except that for selenophenol which was measured in hydrocarbon solution

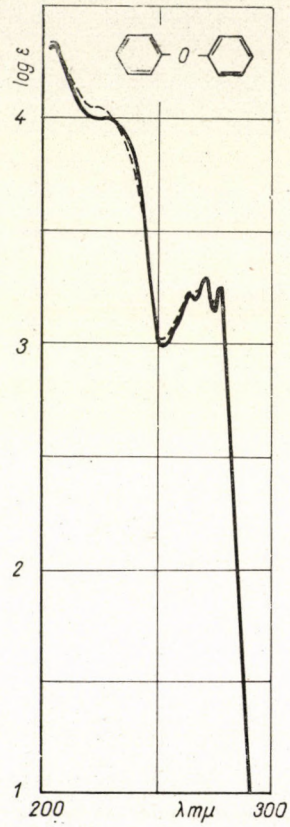


Fig. 3. Diphenyl oxide
——— in light petroleum, — — — in ethanol

(Figs. 1 and 3). The spectrum of diphenyl oxide exhibits a well-defined maximum at 226 mμ, similar in position to the 220 mμ band of diphenylmethane but much more distinctly. This band may be ascribed to the partial interaction between the π-electrons of the benzene ring and the 2p electrons of the oxygen atom. The E-band corresponding to the N $\rightarrow$V transition, appears on the short wave side of the spectrum at 205 mμ.

A somewhat different interpretation was given by PASSERINI [8]. The long wave absorption between 260 and 280 mμ is similarly attributed to the benzenoid absorption but the 226 mμ band is ascribed to the 200 mμ band of benzene with B_{1u} or E_{2g} upper state contrary to our interpretation. Accepting E_{2g} as the upper state of the 200 mμ benzene band, it is possible that the degenerate E_{2g} state will split into an A_1 and a B_1 pseudo-symmetric level in the substituted benzenes. Two transitions: $A_1 - A_1$ and $A_1 - B_1$ are then possible which may be the explanation for the appearance of two bands in the region of 200—230 mμ.

Diphenyl sulphide

The sulphur atom in diphenyl sulphide exhibits strong +M and weak —I effects. According to the dipole moment investigations of LUMBROSO and co-workers [12, 13] the order in the change of the +M effect is O > S > Se

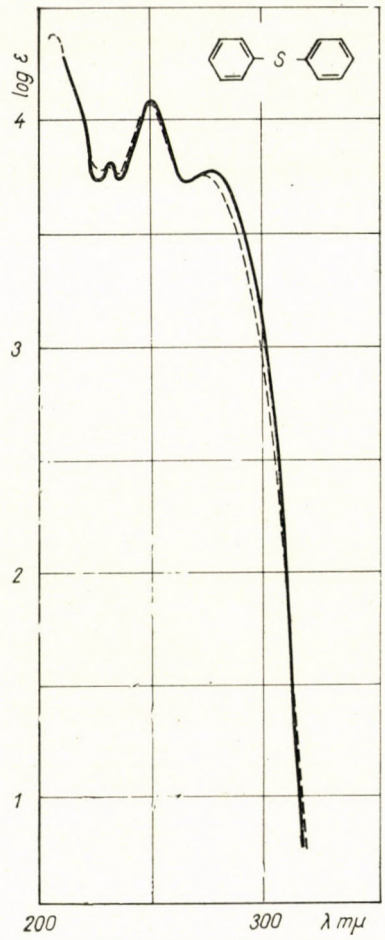


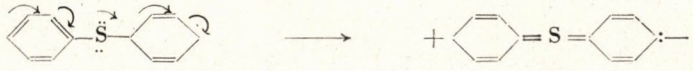
Fig. 4. Diphenyl sulphide
——— in light petroleum, — — — in ethanol

with the PhXPh type compounds. The absorption spectra, however, show bathochromic displacement in the order O < S < Se, just as with the mono-substituted benzene derivatives [4].

The spectrum of diphenyl sulphide (Fig. 4) exhibits an intense, vibrationless band at 278 mμ, a high-intensity band at 251 mμ, further a small maximum near 232 mμ, and the E-band at 206 mμ.

Several different interpretations were given [1, 14, 15] concerning this spectrum. ROBERTSON and MATSEN [1] on the basis of their MO calculations think of the molecule essentially as a monosubstituted benzene, the PhS substituent perturbing the benzene system. KOCH [15] ascribed the 278 and 251 mμ bands to transitions arising from the excitation of the whole molecule, distinguished by the directions of the oscillating electric vectors.

In our earlier work [16] we pointed out that a parachinonoid type of excitation of the whole molecule is less probable. At about the same time LEANDRI, MANGINI, and PASSERINI came to the same conclusion [10] that a conjugation of the two benzene rings through the sulphur atom is not possible since the molecule is non-planar: the C—S—C angle being 109,5°. Another important fact which seems to speak against KOCH's explanation is that in the case of such an excitation the sulphur atom would have ten electrons in its valency shell utilizing their 3d orbitals. In this case the sulphur atom would have conjugation-transmitting, *i. e.* "donor-acceptor" properties (**III, IV**).



III IV

Various investigations uniformly show that in aromatic thiols and thioethers the sulphur atom has neither electron-acceptor nor conjugation-transmitting properties, *i. e.* its valency shell does not enlarge to a decet [12, 17, 18, 19].

On the basis of their extensive studies concerning the diphenyl sulphide derivatives MANGINI and PASSERINI [10, 20] gave an interpretation of the spectrum. The 251 mμ band was attributed to a perturbed form of the B_{2u} transition of the π^6 chromophore of benzene, and the 278 mμ band to a π^8 chromophore consisting of one unshared pair of sulphur electrons conjugated with the π-electron system of benzene. This interpretation is essentially identical with that given for the phenyl alkyl sulphides [20, 21] and was supported by VB calculations [3].

On the basis of our considerations this interpretation seems to be improbable as was stated in our studies concerning the phenyl alkyl sulphides [4]. The similarity of the spectra of the PhXR and PhXPh type compounds makes it probable that the band at 278 mμ corresponds to a modified benzenoid absorption (B-band) having the same position but increased intensity in the latter group (Table I). This idea is supported by molecular orbital calculations [1]. It seems more probable that the high-intensity band at 251 mμ corresponds to the transition arising from the conjugation of the sulphur and benzene electrons (K-band). This band shows a bathochromic shift and increase in intensity with respect to the K-band of thiophenol according to the twofold conjugation (Table I).

This interpretation can be affirmed when considering the spectra of phenyl benzyl sulphide and dibenzyl sulphide [14]. In the spectrum of phenyl benzyl sulphide both characteristic bands (B and K) are present (Table II) but with lowered intensity.

Table II

	B-band		K-band	
	λ_{max}	log ε	λ_{max}	log ε
$C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_5$	275	3,75	250	4,07
$C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	280	3,32	255	3,83
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	260	2,85	—	—

(The data refer to ethanolic solutions.)

The decrease in intensity is about log $\varepsilon \sim 0{,}3$ according to the lack of interaction between the sulphur atom and one of the benzene rings. The existing difference in intensity and the small bathochromic shift may be attributed to the additional inductive and hyperconjugative effects of the methylene group. The spectrum of dibenzyl sulphide exhibits only the benzenoid absorption near 260 mμ since the PhS chromophore is not to be found in the molecule, owing to the isolating effect of the two methylene groups. The hypsochromic shift and decrease in intensity of the B-band (Table II) is caused by the lack of the +M effect of the unshared sulphur electrons. Instead of this the inductive and hyperconjugative effect of the methylene group is present which is verified by the identical positions of the B-bands of dibenzyl sulphide (260 mμ, log $\varepsilon = 2{,}85$), and toluene (262 mμ, log $\varepsilon = 2{,}41$), the former having about twofold intensity.

The spectrum of diphenyl sulphide exhibits a small maximum at 232 mμ which is also present in the spectra of its methyl- and chloro-derivatives [10, 20]. For the explanation of these maxima no data are available in the literature. On the basis of the present knowledge of the PhXPh type compounds it is difficult to explain their origin especially as the spectrum does not have any resolved structure.

Diphenyl selenide

The selenium atom in diphenyl selenide, similarly to the sulphur atom exerts strong +M and weak —I effects. The simultaneous activation of both benzene rings is unlikely since diphenyl selenide has a non-planar arrangement, and interaction does not take place between the 4d orbitals of the selenium atom and the π-electron system of the benzene ring [13].

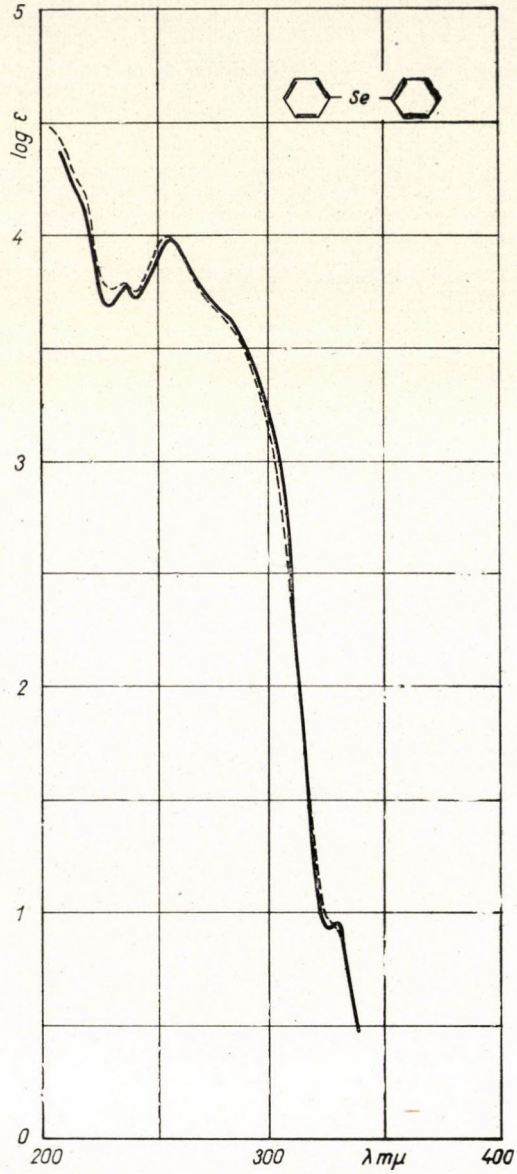


Fig. 5. Diphenyl selenide
——— in light petroleum, — — — in ethanol

The spectrum of diphenyl selenide (Fig. 5) exhibits an inflexion at 280 mμ and a high-intensity band at 256 mμ. The interpretation of these bands given by CHIERICI and PASSERINI [11, 22] is the same as that for diphenyl sulphide [10, 20].

On the basis of our considerations, the spectrum of diphenyl selenide may be interpreted in the same way as that of the phenyl alkyl selenides (Table I). The 280 mμ band, having in both cases nearly the same position but increased intensity in diphenyl selenide because of the two benzene rings, corresponds to the benzenoid absorption. The high-intensity band at 256 mμ is identical to the K-band of phenyl alkyl selenides lying between 240—250 mμ, but with some bathochromic shift and increase in intensity. The spectrum of diphenyl selenide has a little maximum at 237 mμ corresponding to the 232 mμ band of diphenyl sulphide. The E-band appears at the short-wave edge of the curve. As expected, the spectrum shows bathochromic shift with respect to that of diphenyl sulphide.

Near 330 mμ ($\log \varepsilon = 0{,}96$) an additional band was found in hydrocarbon solvent which appears in the form of an inflexion in ethylalcoholic solution (Fig. 5). This band is not to be found in the curves given in the literature [11, 22, 23] since these were not measured below $\log \varepsilon = 2{,}00$. In our opinion this band may be attributed to the N $\rightarrow$ Q transition of the unshared 4p electrons of the selenium atom.

The light absorption of the PhX_2Ph type compounds

The corresponding oxygen compound, diphenyl dioxide is unknown in the literature, therefore, in this group the spectra of diphenyl disulphide and diphenyl diselenide will be considered.

Diphenyl disulphide

Diphenyl disulphide has a non-planar arrangement: the angle between the two benzene rings linked through the —S—S— bond is 103° [24]. The spectrum of diphenyl disulphide (Fig. 6) exhibits two inflexions at 310 and 270 mμ, and a high-intensity maximum at 242 mμ in agreement with the literature [23, 25]. On the short-wave side of the spectrum the E-band corresponding to an N $\rightarrow$ V transition, appears.

Koch [25] stated that the inflexion near 270 mμ corresponds without doubt to the benzenoid absorption which is clear from the similarity to the B-band of thiophenol and diphenyl sulphide (Table III). The inflexion at 310 mμ is ascribed to the activated disulphide bond which is supported by the fact, that in the spectrum of sulphur monochloride a similar band exists, but in that of sulphur dichloride it does not [25].

Koch presumed that the 242 mμ band may be ascribed to a continuous system of quasi-conjugation of the benzene rings through the disulphide linkage [25]. In our considerations the great similarity of the 242 mμ band to the

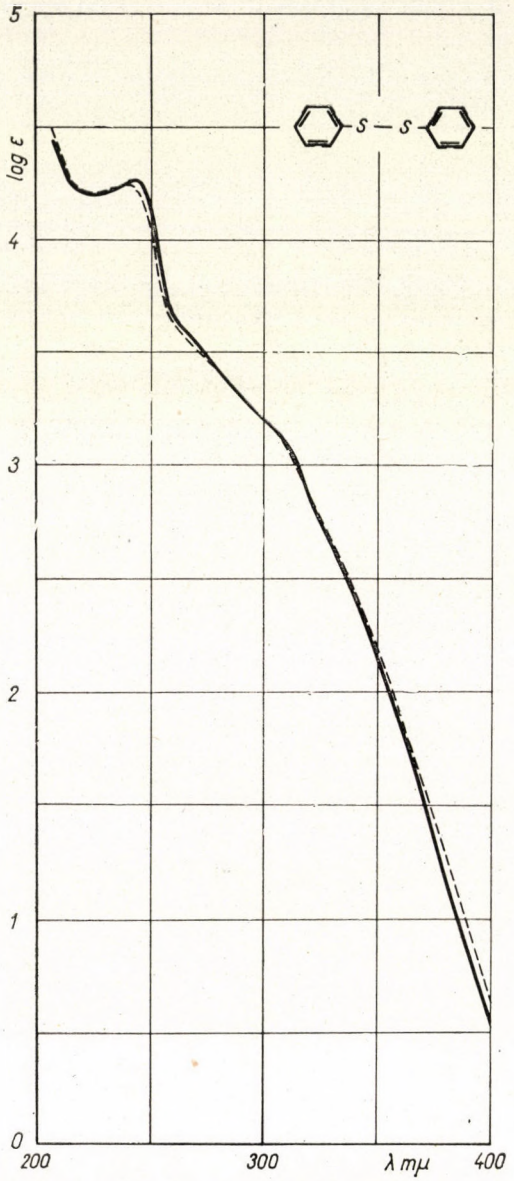


Fig. 6. Diphenyl disulphide
——— in light petroleum, — — — in ethanol

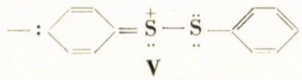
K-band of thiophenol is remarkable (Table III), both bands are of the same position, the former with increased intensity. This means that also with diphenyl disulphide, the conjugation between only one benzene ring and the disul-

Table III

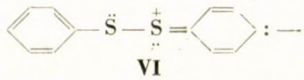
	λ_{max}	log ε	λ_{max}	log ε	λ_{max}	log ε
Thiophenol	—	—	280	2,78	236	3,93
Diphenyl sulphide	—	—	278	3,78	251	4,09
Diphenyl disulphide	310	(3,11)	270	(3,54)	242	4,27
Selenophenol	—	—	277,5	2,94	241	3,82
Diphenyl selenide	330	0,96	280	(3,64)	256	3,98
Diphenyl diselenide	332	3,01	276	(3,43)	241	4,31

(The data refer to hydrocarbon solutions. Extinctions in parantheses refer to inflexions.)

phide linkage must be taken into consideration. In the representation of the excited state the following forms will also take a considerable part:



V



VI

Diphenyl diselenide

The diphenyl diselenide molecule, similarly to diphenyl disulphide, has a non-planar arrangement according to the investigations of MARSCH [26]. The spectrum of diphenyl diselenide (Fig. 7) exhibits a broad band at 332 mμ, a slight inflexion between 270 and 280 mμ, and an intense band at 241 mμ, in good agreement with the literature [23, 27]. At the short-wave side of the spectrum the E-band appears.

The 332 mμ band is ascribed without doubt to the excitation of the —Se—Se— chromophore [27]. This assumption is supported by the fact that this band is observable also in other derivatives containing the diselenide linkage, further that the absorption due to the disulphide linkage has nearly the same position (Table III). The bathochromic shift appearing with the diselenide absorption may be ascribed to the greater mobility of the selenium electrons. The slight inflexion in the region of 270—280 mμ is obviously associated with the benzenoid absorption. Its position is similar to that of the B-band of diphenyl disulphide.

CHIERICI and PASSERINI [27] pointed out that the similarity to seleno phenol must be taken into account when interpreting the 241 mμ band. In our opinion the great similarity of the 241 mμ band to the K-band of selenophenol as well as to the 242 mμ band of diphenyl disulphide confirms their common origin, *i. e.* the excited state may be represented to a high extent by the forms of type **V** and **VI**.

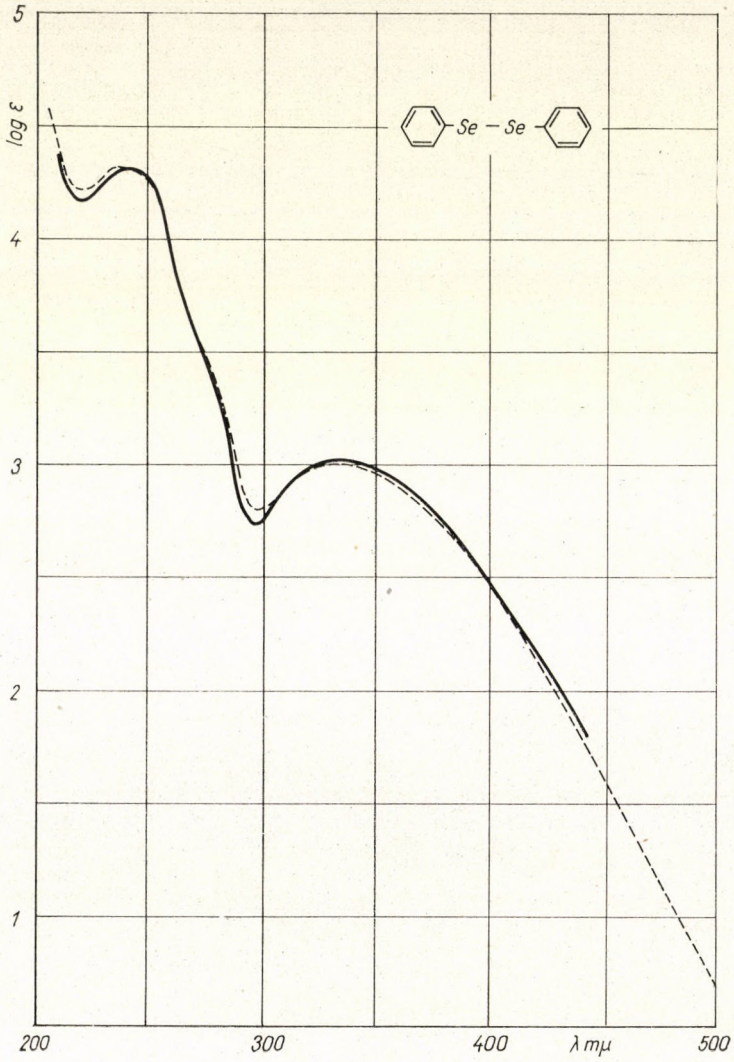


Fig. 7. Diphenyl diselenide
——— in light petroleum, — — — in ethanol

It is of interest to mention CHAIX's establishment [23] that the chromophoric properties of the groups discussed decreases in the order.

$$—Se—Se— > —S—S— > —Se— > —S—.$$

This is in agreement with the bathochromic shift generally observable in the whole ultraviolet region.

Experimental*

Diphenyl methane was prepared from benzylchoride and benzene by the Friedel—Crafts-reaction [28]. Colourless, orange-smelling needles, mp. 25°.

Diphenyl sulphide was prepared by treating sulphur with benzene in the presence of aluminiumchloride [29]. Colourless liquid, bp. 292°.

Diphenyl selenide was obtained by heating diphenyl sulphone with selenium [30]. Colourless liquid, bp. 300—305°. It becomes slightly coloured in sunlight.

Diphenyl disulphide was obtained as a by-product in the preparation of diphenyl sulphide after GRAEBE and MANN [31]. Colourless needles, mp. 61°.

Diphenyl diselenide was obtained as a by-product of LEICESTER and BERGSTROM's diphenyl selenide synthesis [32]. Yellow needles, mp. 63.5°.

Absorption spectra. All spectra were determined with a Beckman Quartz Spectrophotometer Model DU. The method of determining, calculating and plotting the spectra is the same as previously described [33].

The solvents used were 96% ethanol and light petroleum (bp. 70—90° C), both in spectroscopic purity.

SUMMARY

The ultraviolet light absorption of the diphenylmethane type compounds containing the oxygen group elements, was explained by means of the inductive and mesomeric effects. According to the given interpretation the corresponding absorption bands of the PhXH, PhXR, and PhXPh type compounds (where X = O, S, Se) are produced by the same excitation processes.

LITERATURE

1. ROBERTSON, W. W., MATSEN, F. A.: J. Am. Chem. Soc. **72,** 5250 (1950).
2. PLATT, J. R.: J. Chem. Phys. **19,** 101 (1951).
3. MANGINI, A., ZAULI, C : J. Chem. Soc. **1956,** 4960.
4. KISS, Á. I., MUTH, B. R.: Acta Chim. Hung. **22,** 397 (1960).
5. KORTÜM, G., DRESEN, G.: Ber. **84,** 182 (1951).
6. BRAUDE, E. A.: J. Chem. Soc. **1949,** 1902.
7. HAMPSON, G. C., FARMER, R. H., SUTTON, L. E.: Proc. Roy. Soc. (London) **143,** 147 (1933).
8. CERNIANI, A., PASSERINI, R., RIGHI, G.: Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna, **12,** 114 (1954).
9. BOWDEN, K., BRAUDE, E. A.: J. Chem. Soc. **1952,** 1068.
10. LEANDRI, G , MANGINI, A., PASSERINI, R.: Gazz. chim. ital. **84,** 3 (1954).
11. CHIERICI, L., PASSERINI, R.: Atti Accad. naz. Lincei, Rend. Classe Sci. fis. mat. nat. **14,** 99 (1953).
12. LUMBROSO, H., DUMAS, G.: Bull. soc. chim. France **1955,** 651.
13. CHIERICI, L., LUMBROSO, H., PASSERINI, R.: Bull. soc. chim. France **1955,** 686.
14. FEHNEL, E. A., CARMACK, M.: J. Am. Chem. Soc. **71,** 84 (1949).
15. KOCH, H. P.: J. Chem. Soc. **1949,** 387.
16. KISS, Á. I., MUTH, B. R.: Acta Chim. Hung. **7,** 385 (1955).
17. ROBERTSON, W. W., MATSEN, F. A.: J. Am. Chem. Soc. **72,** 5248 (1950).
18. BORDWELL, F. G., BOUTAN, P. J.: J. Am. Chem. Soc. **78,** 854 (1956).
19. MANGINI, A., PASSERINI, R.: Gaz. Chim. Ital. **84,** 606 (1954).
20. MANGINI, A., PASSERINI, R.: J. Chem. Soc. **1952,** 1168;
    MANGINI, A.: Gaz. Chim. Ital. **88,** 1063 (1958).
21. MANGINI, A.: J. chim. phys. **56,** 240 (1959).
22. CHIERICI, L., PASSERINI, R.: Boll. sci. fac. chim. ind. Bologna **12,** 56 (1954).
23. CHAIX, M.: Bull. soc. chim. France **53,** 700 (1933).
24. TOUSSAINT, J.: Bull. soc. chim. Belges **54,** 319 (1945).
25. KOCH, H. P.: J. Chem. Soc. **1949,** 394.

* The experimental part of this work was carried out in the Central Research Institute for Physics of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest.

26. MARSCH, R. E.: Acta Cryst. **5,** 458 (1952).
27. CHIERICI, L., PASSERINI, R.: Boll. sci. fac. chim. ind. Bologna **12,** 131 (1954).
28. VOGEL, A. I.: Pract. Org. Chem. 3rd Ed. **1956,** 513.
29. DAUGHERTY, G., HAMMOND, P. D.: J. Am. Chem. Soc. **57,** 117 (1935).
30. KRAFFT, F., LYONS, R. E.: Ber. **27,** 1761 (1894).
31. GRAEBE, C., MANN, W.: Ber. **15,** 1683 (1882).
32. LEICESTER, H. M., BERGSTROM, P. W.: J. Am. Chem. Soc. **51,** 3587 (1929).
33. KISS, Á. I., MUTH, B. R.: Acta Chim. Hung. **7,** 373 (1955).

ÜBER DIE ULTRAVIOLETTE LICHTABSORPTION DER DIE ELEMENTE DER SAUERSTOFFGRUPPE ENTHALTENDEN VERBINDUNGEN VOM DIPHENYLMETHANTYP

Á. I. KISS und B. R. MUTH

(Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Technischen Universität, Budapest, und Zentralforschungslaboratorium für Elektrotechnik, Budapest)

Eingegangen am 4. Februar 1960

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die ultraviolette Lichtabsorption jener Verbindungen vom Diphenylmethantyp, die die Elemente der Sauerstoffgruppe enthalten, wurde auf Grund der induktiven und mesomeren Wirkung erklärt. Dieser Deutung gemäß werden die entsprechenden Absorptionsbanden der Verbindungen vom Typ PhXH, PhXR und PhXPh (wo X = O, S oder Se) durch die gleichen Anregungsvorgänge hervorgerufen werden.

ОБ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОМ СВЕТОПОГЛОЩЕНИИ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА ДИФЕНИЛ-МЕТАНА, СОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕМЕНТЫ КИСЛОРОДНОЙ ГРУППЫ

А. И. КИШШ и Б. Р. МУТ

(Кафедра физической химии Технического Университета и Электротехническая центральная исследовательская лаборатория, г. Будапешт)

Поступило 4. февраля 1960 г.

Р е з ю м е

Ультрафиолетовое светопоглощение содержащих элементы кислородной группы соединений типа дифенилметана авторы трактуют при помощи индуктивного и мезомерного эффекта. Согласно принятой трактовке соответствующие полосы поглощения соединений типа PhXH, PhXR и PhXPh (где X = O, S, Se) возникают в результате тождественных процессов возбуждения.

Árpád István KISS
Béla Róbert MUTH
Budapest XI. Stoczek u. 2.

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója — Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor
A kézirat nyomdába érkezett: 1960. VII. 26 — Terjedelem: 11,75 (A/5) ív, 56 ábra

1960.51781 — 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 502, Postafiók 24.

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

The rate of subscription is 110 forints a volume. Orders may be placed with "*Kultúra*" Foreign Trade Company for Books and Newspapers (Budapest 62, POB 149) 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 502, Postafiók 24.

Toute correspondance doit être envoyée à cette même adresse.

Le prix de l'abonnement est de 110 forints par volume.

On peut s'abonner à l'Entreprise pour le Commerce Extérieur de Livres et Journaux «*Kultúra*» (Budapest 62, POB 149) 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 502, Postafiók 24.

По этому же адресу направлять всякую корреспонденцию для редакции.

Подписная цена «*Acta Chimica*» — 110 форинтов за том. Заказы принимает предприятие по внешней торговле книг и газет «*Kultúra*» (Budapest 62, POB 149) или его заграничные представительства и уполномоченные.

INDEX

ANORGANISCHE UND ANALYTISCHE CHEMIE — INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY — НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ZIMMER, K. und TÖRÖK, T.: Über den Abfunkeffekt, VIII. — *К. Циммер* и *Т. Тэрэк:* Исследование эффекта обыскривания, VIII. 111

MAROS, L., MOLNÁR-PERL, I. und SCHULEK, E.: Oxydationen mit Perjodat, I. Die Bestimmung von Serin und Threonin über die bei der Oxydation mit Perjodat gebildeten Aldehyde und Ammoniak. — *Л. Марош, И. Мольнар-Перл* и *Э. Шулек:* Окисления периодатом, I. Определение серина и треонина посредством образующихся при периодатном окислении альдегидов и аммониака 213

PHYSIKALISCHE CHEMIE — PHYSICAL CHEMISTRY — ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

TÖRÖK, T.: Ein halbautomatisches Potentiometer-Analog-Rechengerät und seine Anwendung für die »vollständige« Auswertung in der Emissionsspektralanalyse — *Т. Тэрек:* Счетный прибор полуавтоматического действия для полной оценки и его применение в спектральном анализе 143

KISS, Á. I. and MUTH, B. R.: Ultraviolet Light Absorption of Diphenylmethane Type Compounds Containing the Elements of the Oxygen Group. — *А. И. Киши* и *Б. Р. Мут:* Об ультрафиолетовом светопоглощении соединений типа дифенилметана, содержащих элементы кислородной группы 231

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY — ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ÖTVÖS, L. und NOSZKÓ, L.: Untersuchung des Mechanismus der Ketonbildung unter Verwendung von ^{14}C-Homocamphersäure. — *Л. Этвеш* и *Л. Носко:* Изучение механизма образования кетонов путем применения меченной C^{14} гомокамфарной кислоты 191

FARKAS, L. und VÁRADY, J.: Über die Ringisomerisierung von Isoflavonen, I. Synthese des 5,7,8,4′-Tetrahydroxyisoflavons und des 7,4′-Dimethyl-tectorigenins. — *Л. Фаркаш* и *Й. Варади:* Об изомеризации кольца изофлавонов, I. Синтез 5,7,8,4′-тетраоксиизофлавона и 7,4′-диметилтекторигенина 225

CHEMISCHE TECHNOLOGIE — CHEMICAL ENGINEERING — ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

ВАЙТА, Л.: Испытание смазочных масел для двухтактных бензиновых двигателей, II. — VAJTA, L.: Investigation of Lubricating Oils for Two-stroke Gasoline Engines, II. 125

KÁROLYI, J., HAIDEGGER, E. und HODOSSY, L.: Erzeugung von Fettalkoholen mittels katalytischer Hochdruckhydrierung, II. — *Й. Каролы, Э. Гайдеггер* и *Л. Ходоши:* Получение жирных спиртов каталитической гидрогенизацией высокого давления, II. 157

ALMÁSY, G.: Geschwindigkeitszusammenhänge adiabatischer Reaktionen, I. Einfache, einseitig verlaufende, raumbeständige Reaktionen. — *Г. Альмаши:* Скоростные зависимости адиабатических реакций, I. Простые реакции постоянного объема, протекающие в одном направлении 197

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 24. FASCICULUS 3.

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 I., Fő utca 32. Bankszámla: 43-790-057-181), vagy annak külföldi képviseleteinél és bizományosainál.

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

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

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

Acta Chimica
Budapest 502, Postafiók 24.

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

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

ИСПЫТАНИЕ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ ДЛЯ ДВУХТАКТНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ, III.*

Л. ВАЙТА

(Трест Нефтяной Промышленности Венгерской Народной Республики, Будапешт)

Поступило 20 мая 1959 г.

3. Испытания методом индицирования. Понятие «Характеристика сгорания». Оценка на основании «характеристики сгорания»

3.1. Характеристика процесса сгорания в двигателе по данным индикаторной диаграммы.

Из требований, поставленных к моторным маслам двухтактных двигателей типа Отто, наименее известны свойства сгорания этих масел. Исследования процессов сгорания в двигателях проводятся во всем мире с большой интенсивностью, но они не распространяются на процессы сгорания, происходящие в двухтактных бензиновых двигателях. Это понятно: полностью выяснить до сих пор не удалось даже явления, происходящие в четырехтактных двигателях, несмотря на то, что эти явления более просты, по сравнению с явлениями происходящими в двухтактных двигателях.

Что касается конденсационных испытаний, то относительно сгорания моторных масел они дают только информационные сообщения, несмотря на то, что при полной нагрузке испытываемых двигателей конденсат не был уловлен. С целью испытания сгорания моторных масел оказалось целесообразным исходить из анализа данных индикаторной диаграммы.

Как можем анализировать процесс сгорания в двигателе по данной индикаторной диаграмме (12)?

«Пусть дана индикаторная диаграмма двигателя представляющая зависимость давления газа p от угла поворота кривошипа φ, или, что одно и то же, от времени τ:

$$p = \mathfrak{h}(\varphi) \text{ или } p = \psi(\tau).$$

Методы первичной обработки индикаторных диаграмм достаточно унифицированы. С помощью индикаторной диаграммы, снятой с двигателя, можно сравнительно просто определить количество тепла, воспринимаемого газами. На основе первого закона термодинамики применение этого метода дает возможность определить закон сгорания топлива в двигателе.

* II. часть см. Acta Chim. Hung. **24**, 125 (1960).

Тепло сгорающего топлива dQ_x за элемент времени может быть представлено в виде суммы теплот

$$dQ_x = dU - ApdV + dQ_w + dQ_a \tag{1}$$

где dU — изменение внутренней энергии газа; $apdV$ — тепло, соответствующее механической работе расширения газа; dQ_w — потеря тепла на теплопередачу; dQ_a — потеря тепла на диссоциацию молекул продуктов находящихся в цилиндре двигателя в момент сгорания.

Преобразование этого уравнения приводит к интегральному выражению

$$Q_x = A \int_{p_0V}^{pV} \frac{d(pV)}{k-1} + A \int_{V_0}^{V} pd\,V + Q_w + Q_a \tag{2}$$

При помощи последнего уравнения можно определять тепло, выделяющееся при сгорании топлива, непосредственно из индикаторной диаграммы двигателя.

Однако при обработке индикаторных диаграмм для получения более точных результатов нужно вести расчет путем интегрирования по отдельным элементарным участкам индикаторной диаграммы, причем величина каждого участка не должна превышать 5—8° угла поворота коленчатого вала.

Тогда для каждого последующего момента времени тепло, выделяющееся от сгорания топлива, может быть подсчитано по уравнению

$$Q_x = A \sum_{0}^{n} \frac{p_2V_2 - p_1V_1}{k-1} + AL + Q_w + Q_a \tag{3}$$

где p_1V_1 и p_2V_2 — давления и объемы в начале и в конце рассматриваемого участка индикаторной диаграммы; L — работа газов от начала сгорания до конца рассматриваемого участка индикаторной диаграммы; k — среднее значение показателя адиабаты на участке; Q_w — тепло, отданное посредством теплопередачи в стенки; Q_a — потеря тепла на диссоциацию молекул газов.

Тепло Q_x, выделяющееся от сгорания топлива для каждого момента времени, может быть выражено в относительных долях от всего располагаемого тепла топлива:

$$x = \frac{Q_x}{B_0 H_u} = \frac{A}{B_0 H_u}\left[\sum_{0}^{n} \frac{p_2V_2 - p_1P_1}{k-1} + L\right] + \frac{Q_w}{B_0 Hu} + \frac{Q_a}{B_0 H_u}, \tag{4}$$

где B_0 — количество топлива, подаваемого на каждый цикл, в кг; H_u — теплотворная способность топлива в ккал.кг.

Для полученного уравнения, принимаемого в дальнейшем за закон сгорания, необходимо сделать следующее принципиальное замечание. Уравнение (4) будет представлять собой действительный закон сгорания только в том случае, если количество выделяющегося тепла определяется полностью только исчезновением исходного реагента — топлива в каждый данный момент процесса сгорания.

В действительности же при цепочно-тепловом характере процесса сгорания количество выделяющегося тепла в каждый момент реакции может не определяться количеством исчезнувшего исходного реагента — топлива, а определяется ходом реакций промежуточных продуктов.

В этом случае протекание действительного закона сгорания не будет соответствовать закону сгорания, определяемому по уравнению (4).

Точным уравнением закона сгорания в двигателе является уравнение

$$x = \frac{Q_x}{\Sigma bH}, \tag{5}$$

где b — количество промежуточных реагентов на участке;
H — тепловой эффект промежуточного реагента.

Однако вследствие незначительной концентрации промежуточных продуктов и относительно малых значений их тепловых эффектов влияние на суммарный закон тепловыделения с учетом промежуточных продуктов не будет значительным.

Поэтому уравнение (4) с достаточной степенью точности может быть принято за закон сгорания.

Первый член в правой части формулы (4) представляет собой долю тепла топлива, использованную рабочим телом и пошедшую на изменение внутренней энергии и совершение механической работы.

Обозначим эту долю через x_i, тогда

$$x_i = \frac{A}{B_0 H_u}\left[\sum_0^n \frac{p_2V_2 - p_1V_1}{k-1} + L\right]. \tag{6}$$

Доля тепла топлива, потерянная вследствие теплопередачи,

$$x_w = \frac{Q_w}{B_0 H_u} \tag{7}$$

Доля тепла, расходуемая на диссоциацию газов,

$$x_a = \frac{Q_a}{B_0 H_u} \tag{8}$$

При принятых обозначениях всех величин уравнение закона сгорания (4) примет вид:

$$x = x_i + x_w + x_a \tag{9}$$

где x_i — доля тепла, пошедшая на повышение внутренней энергии и совершение работы на рассматриваемом участке;
x_w — доля тепла, потерянная вследствие наличия теплопередачи на этом же участке;
x_a — доля тепла, пошедшая на диссоциацию молекул.

Долю тепла, пошедшую на изменение внутренней энергии рабочего тела и совершение внешней работы (так называемый коэффициент использования тепла), для каждого угла поворота коленчатого вала легко подсчитать по формуле (6).

3.2. Понятие «характеристики сгорания»

Долю тепла топлива, пошедшую на изменение внутренней энергии рабочего тела и совершение механической работы, собственно не нужно количественно определить, если целью испытаний поставлено сравнение свойств сгорания различных моторных масел. В этом случае можем исходить из следующего соображения:

Коэффициент полезного действия двигателей внутреннего сгорания может быть характеризован термическим, механическим и объемным коэффициентом полезного действия. Однако на к. п. д. двигателя существенное влияние имеет «характеристика сгорания», которая указывает, какая доля химической энергии топлива превращается в тепло, т. е. в энергию давления. Необходимость отделения понятия «характеристики сгорания» от понятия термического к. п. д. (в которое предыдущее вообще включено) возникала особенно в последнее время, так как было установлено, что механизм сгорания изменяется в зависимости от химического состава топлива даже в двигателе с постоянным коэффициентом полезного действия, но существенное влияние оказывают на него и форма и теплопроводность камеры сгорания, а также точное определение момента начала сгорания.

Величина, служащая для характеристики качества (добротности) сгорания может быть измерена количеством работы, превращаемой за единицу времени в механическую энергию. Характерной может быть принята площадь индикаторной диаграммы, находящаяся выше давления сжатия в моменте зажигания или впрыскивания топлива, и которая разграничена определенным моментом времени после максимального давления, диаграммой $p = f(i)$. Этой площадью характеризуется прибавочное количество работы, освобождающееся при сгорании, но она уже не содержит в себе полную работу, возникающую в ходе расширения и являющуюся определяющей критерием термического коэффициента полезного действия.

При определении импульса сгорания наиболее целесообразным является применение диаграммы давления, снятой в зависимости от угла поворота коленчатого вала; эта диаграмма будет иметь абсциссу, выраженную в секундах, и ординату выраженную в кг/см². Это значит, что графическим интегрированием разграниченной описанным выше способом площади, импульс может быть определен в кг сек., величина которого в долях количества теплотворной способности подаваемого топлива дает величину, характеризующую качество (добротность) сгорания. По изложенным выше «характеристика» динамики тепловыделения$_{эл}$

$$E = \frac{1}{\text{топливо, кал}} \int_{\varphi_{gy}}^{\varphi_{эл}} P\, d\varphi \tag{10}$$

где E = характеристика сгорания, кг. сек/кал; P = индикаторное давление; φ_{gy} = угол зажигания; $\varphi_{эл}$ = выбранный разграничивающий угол поворота.

Время, измеренное при определении «характеристики сгорания», по отмеченным углам поворота может быть подсчитано следующим образом:

$$\tau = \frac{60\,(\varphi_{эл} - \varphi_{gy})}{n\,360} = \frac{\varphi_{эл} - \varphi_{gy}}{6\,n} \tag{11}$$

3.3. Испытания методом индицирования, необходимые к определению «характеристики сгорания»

Для экспериментального определения характеристики сгорания необходимо было снятие индикаторных диаграмм. Испытания методом индицирования были осуществлены по моей просьбе Научно-Исследовательским Институтом по автомобильному движению (**ATUKI**) в рамках темы № 07058127.

3.31. Подготовка опытов методом индицирования

Прежде чем начать стендовые опыты, приходилось провести изменения на двигателе **AWE**—311 № 31100247,7, необходимые для проведения измерений. У третьего цилиндра (расположенного наиближе к маховику) были просверлены соответствующие отверстия с резьбой для пьезокварцевых индикаторов давления. Одно из них было просверлено для пьезокварцевого индикатора давления в камере сгорания, входящего в камеру сгорания через головку цилиндра со стороны карбюратора в средней линии цилиндра. Угол между осями отверстия и зажигательной свечи составляет

около 40°. Второе отверстие входит в продувочный канал, оно просверлено в центре лунки, находящейся на блоке со стороны выхлопа. Третье отверстие просверлено в нижнем картере на месте выпускного отверстия.

Кроме этих в нижнем картере были просверлены 3 отверстия с диаметром 6 мм, доходящие до опорной поверхности роликовых подшипников. Через эти отверстия установлены термисторы, так, чтобы они имели контакт с внешними обоймами роликовых подшипников, находящихся между первым и вторым (T_1), вторым и третьим (T_2) и за третьим цилиндром, с целью измерения температуры внешних обойм подшипников.

После проведения преобразований, двигатель был установлен на стенде типа Целлнер — 2, и был обкатан изложенным выше способом. Двигатель был соединен с выхлопным коллектором через выхлопную систему, используемую при автомашинах. После обкатки были определены стендовые характеристики двигателя при полной нагрузке, а также при 3 различных частичных нагрузках. При торможении, а также при дальнейших измерениях бензин поступил в карбюратор под давлением, создаваемым бензиновым насосом. Во время хода и торможения двигателя выпускной патрубок и его окрестность были охлаждены струей воздуха соответствующей потоку воздуха при нормальном ходе автомашины. Струя воздуха не влияла на температуру, измеренную термисторами у подшипников.

С целью выяснения влияния опережения зажигания были сняты кривые при ходе на полном газе, причем опережение зажигания составляло 20°, 22°, и 24°. Из этих значений наилучшим оказалось 22°, соответствующее инструкциям. После проведения упомянутых выше измерений двигатель был подготовлен к индицированию. В соответствующие отверстия были установлены пьезокварцевые индикаторы давления. В местах замера с низким давлением (в картере и продувочном канале) был применен пьезокварцевый индикатор, датчик которого может быть соединен или с измеряемым пространством, или с внешней атмосферой. Это необходимо потому, что в диаграммах давлений, снятых в картере и продувочном канале, где за время одного оборота происходит и всасывание и сжатие по отношению к внешней атмосфере, представлялось возможным индицировать также значение атмосферного давления.

Индикаторные диаграммы были сняты при помощи двухлучевого осциллоскопа. На двигателе были установлены горизонтальный отклонитель лучей и отметчик углов поворота коленчатого вала. При помощи этих приборов представлялось возможным отклонение лучей осциллоскопа в горизонтальном направлении в зависимости от поворота коленчатого вала, а также отметка углов поворота последнего через каждые 10°.

Индукционная катушка, кабель зажигания и зажигательные свечи были экранированы, чтобы избегать их мешающее действие на работу осциллоскопа. Экранированием в значительной мере была понижена эффектив-

ность зажигания, поэтому характеристики двигателя также ухудшались в небольшой степени. Несмотря на экранирование, на диаграммах давления в камере сгорания, в моменте зажигания в исследуемом цилиндре на экране осциллоскопа, появилась горизонтальная линия. Имея в виду, что точное угловое положение зажигания известно (22° перед в. м. т.), упомянутая линия хорошо может быть использована для корреляции при интерпретации диаграмм; отметки углов, полученные через каждые 10°, по этой линии также могут быть пересчитаны на угловые значения поворота коленчатого вала.

3.32. Испытания методом индицирования

После подготовки были проведены стендовые измерения вместе с индицированием, при применении рабочих смесей (топлив), обозначенных 1, 2, 3, 4. Эти опытные топлива имели следующий состав:

1. смесь: масло I, пропорция разбавления 1:15
2. смесь: масло I, пропорция разбавления 1:25
3. смесь: масло III, пропорц. разбавл. 1:25
4. смесь: масло II, пропорц. разбавл. 1:40

При таком выборе смесей представляется возможность для исследования разницы между химической структурой масел, так как смеси 2 изготовлены из двух крайних типов опытных масел при одинаковой пропорции разбавления.

Влияние пропорции разбавления может быть определено по смесям 1 и 2, а также путем их сопоставления со смесью 4. В случае смесей 1 и 2 применяется то же самое смазочное масло, изменяется только пропорция разбавления. В смеси 4 применяется масло II в высокой пропорции разбавления, занимающее промежуточное положение с точки зрения химического состава.

В случае каждого вида топлива торможение осуществлялось при ходе на полном газе, и при трех различных частичных нагрузках; при каждой нагрузке измерения проводились при 5 различных числах оборотов (1500, 2100, 2600, 3600, 4000 об/мин). Одновременно со стендовыми измерениями мощности и расхода топлива записывалась температура подшипников, и на экране осциллоскопа фотографировались диаграммы давления в камере сгорания, в продувочном канале и в картере. На каждом месте замера были изготовлены 3 фотоснимка. На первом видна диаграмма давления в камере сгорания, снятая через правый усилитель осциллоскопа, а также диаграмма давления в продувочном канале, снятая через левый усилитель. На втором камера сгорания снята через левый, а картер через правый усилитель. На

третьем снимке диаграмма давления в продувочном канале снята при помощи левого усилителя, и через нее тянется линия атмосферного давления, полученная путем соединения пьезокварца с атмосферой. На этом же снимке через правый усилитель снята диаграмма давления в картере, также с линией атмосферного давления. На первом и втором снимках различение диаграмм давления в камере сгорания, в продувочном канале, или в картере не представляет трудности из за отличающейся формы этих диаграмм. В случае диаграмм основных линий, снятых на третьем снимке, только путем сопоставления с первыми двумя снимками можем установить, которой из двух кривых, находящихся одна над другой обозначено давление в продувочном канале, или в картере, так как их форма приблизительно одинакова.

После проведения измерений, пьезокварцевые индикаторы были тарированы с эталоном при тех же ступенях и на той же стороне усиления, где они использовались при измерениях. При тарировке пьезокварцевые индикаторы были подвергнуты различным известным и измеренным давлениям, затем измерялось отклонение лучей в мм. на экране осциллоскопа, вызываемое упомянутыми давлениями. Нанеся полученные точки на диаграмму с координатами в атм и мм, мы получим кривые тарировки кварцев.

Результаты стендовых измерений включены в табл. XI. В таблице представлены данные по мощности, моменту, наполнению по циклам и удельному расходу, полученные на основании измерений, проведенных на той-же самой рабочей смеси при полной нагрузке и при трех различных частичных нагрузках. При стендовых измерениях записывалась также температура подшипников. Полученные значения температур изменяются пропорционально с изменением температуры охлаждающей воды, так, что температура 1 и 2 подшипников в среднем на 15—18° С была ниже температуры охлаждающей воды.

3.4. Выбор данных индицирования, используемых к расчетам

Рассматривая индикаторные диаграммы, снятые в ATUKI мы пришли к следующим соображениям:

С целью определения характеристики сгорания необходимо исходить из диаграмм, снятых при полной нагрузке. Диаграммы, снятые при частичных нагрузках, в случае всех рабочих смесей похожи друг на друга, независимо от качества используемой смеси. Диаграммы давления в камере сгорания при меньших нагрузках менее характерны, при этом скачки колебания максимальных значений давления играют большую роль. Кроме этого, при частичных нагрузках максимальное значение давления в большей мере изменяется под влиянием числа оборотов, чем при полной нагрузке. Напри-

Таблица XI

Испытание смесей 1—4 при полной нагрузке

	Мощность			Эфф. мощн. л. с.	Топливо Уд. вес. 0,750/лит 20° С	
	Отсчитанное	Расчитанное	Вращ. момент мкг.		Кол-во топлива по рабочим циклам мм³	Удельный расход г/л. с. ч.
	число оборотов п/мин.					
1. смесь	1500	1462	5,94	12,13	26,22	426
	2100	2082	7,31	21,44	29,68	389
	2600	2598	6,85	24,68	27,12	385
	3600	3649	6,22	31,74	21,42	332
	4000	4020	6,33	35,37	21,71	334
2. смесь	1500	1535	6,454	13,82	29,42	438
	2100	2165	7,452	22,51	32,98	427
	2600	2675	6,880	25,69	28,09	394
	3600	3715	6,302	32,71	21,70	332
	4000	4199	5,869	34,40	19,43	319
3. смесь	1500	1516	6,13	12,35	29,75	461
	2100	2130	7,38	21,93	31,83	412
	2600	2608	6,73	24,52	29,22	411
	3600	2578	6,13	30,78	22,21	344
	4000	4010	5,73	32,08	19,78	329
4. смесь	1500	1528	6,23	13,30	28,5	440
	2100	2171	7,24	21,50	31,3	417
	2600	2662	6,66	22,35	27,8	401
	3600	3725	6,02	21,38	21,1	338
	4000	4095	5,59	31,92	19,5	336

мер, при полной нагрузке, в области чисел оборотов 2130, в случае смеси с разбавлением 1:25, максимальное значение давления практически остается одинаковым, в то время, как при частичной нагрузке в диаграмме находим несколько максимумов (рис. 15—17).

Из данных, полученных при полной нагрузке, не все могут быть использованы для целей испытаний. Как это показывают измерения, данные числа оборотов около 2600, при двигателе AWE—311 не могут быть использованы для оценки смазочных масел. Как это показывают прочие данные испытания двигателя, из за качаний давления, появляющихся в упомянутой области чисел оборотов обмен зарядов в цилиндре не может быть репродуцирован. С целью интерпретации индикаторных диаграмм, результаты измерений,

Таблица XII

«Характеристика сгорания» для рабочих смесей 1—4.

Смесь	Кол-во единиц площади	Значение ед. площади кг. сек. 10^{-6}	$\int_{\varphi_{gy}}^{\varphi_{эл}} Pd\varphi$ кг. сек. 10^{-3}	Топливо кал/цикл.	Характеристика сгорания 10^{-5} кг. сек. / кал.
			n = 2130		
1	745	15,0	11,77	223	5,28
2	816	15,0	12,24	248	4,97
3	906	15,0	13,59	235	5,79
4	1003	15,0	15,05	239	6,21
			n = 3670		
1	472	9,1	4,30	161	2,67
2	604	9,1	5,50	163	3,37
3	664	9,1	6,04	158	3,82
4	708	9,1	6,44	167	3,89
			n = 4080		
1	416	7,1	2,95	161	1,83
2	490	7,1	3,48	146	2,16
3	421	7,1	2,99	158	1,89
4	796	7,1	5,65	149	3,78

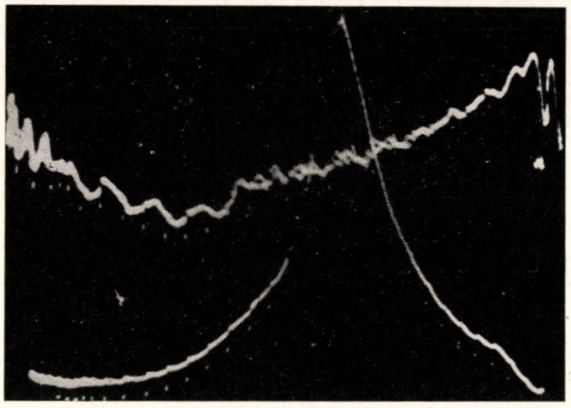


Рис. 15. Диаграмма давления в камере сгорания. Масло I, пропорция разбавления 1:25, число оборотов в мин. 2165, полная нагрузка

проведенных при полной нагрузке с упомянутыми 4-мя типами смесей, необходимо было обработать в 3-х областях чисел оборотов, а именно: 2130, 3670, 4080.

Полученные фотоснимки, на основании кривых тарировки пьезокварцевых индикаторов, а также с линеарным (прямолинейным) указанием угла поворота, приходилось перечертить на график с обозначением масштабов.

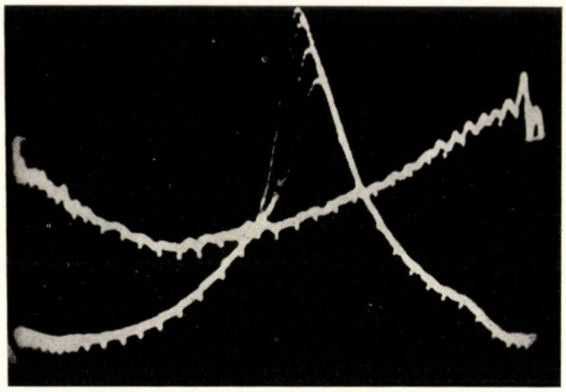


Рис. 16. Диаграмма давления в камере сгорания. Масло 1, пропорция разбавления 1:25, число оборотов в мин 2175, частичная нагрузка

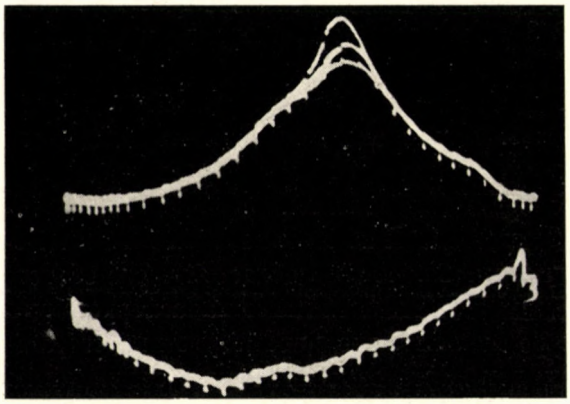


Рис. 17. Диаграмма давления в камере сгорания. Масло 1. пропорция разбавления 1:25, число оборотов в мин 2135, частичная нагрузка

При построении диаграмм давлений в камере сгорания с указанием масштабов, мы исходили в каждом случае из диаграммы, указывающей более высокое значение максимума.

3.5. Расчет «характеристики сгорания»

Расчет «характеристики сгорания» сводится к интегрированию кривых.

$$\varphi_{эл} \text{ в нашем случае} = 230°,$$

$$\varphi_{ел} - \varphi_{gy} = 230° - 172° = 58°$$

Пересчитав на время, это составляет 0,005—0,002 сек.

Интегрирование кривых производилось при помощи полярного штангового планиметра типа Коради—Амслер. Имея в виду, что длина отдельных квадратов миллиметровой сетки из за изменений размеров бумаги не составляет точно 1 мм, полученные в мм^2 результаты в случае каждой функции были пересчитаны на единицы, соответствующие размерам квадратов на миллиметровой бумаге.

Размерность полученных таким образом единиц квадратов была определена для каждой области чисел оборотов. Умножая полученное значение интеграла на размерность единиц квадратов, интегрированное значение получим в кг. сек. Если разделить это значение на расход топлива за один цикл, измеренный в мл, то по формуле II получим характеристику сгорания. Результаты этих расчетов указаны в таблице XII.

3.6. Оценка смазочных масел на основе «характеристики сгорания»

Рассматривая данные таблицы XII, можем установить следующие: значение характеристики сгорания повышается с порядковым числом смесей. Несмотря на ошибки при экспериментах, это повышение может быть установлено во всех 3-х исследованных областях числа оборотов. Повышение значения характеристики сгорания от смеси 1 до 4 составляет 1—1,5 единиц.

Смеси 1 и 2 изготовлены из масла 1 с пропорцией разбавления соответственно 1:15 и 1:25. Согласно оценке характеристики сгорания, в случае одного и того-же масла значение характеристики сгорания повышается с повышением пропорции разбавления.

Смеси 2 и 3 изготовлены из бензина, и масла I и III с одинаковой пропорцией разбавления: 1:25. Из трех областей числа оборотов, в двух характеристика сгорания масла III превышает характеристику сгорания масла I. Эти результаты показывают, что характеристика сгорания масла с более высоким содержанием нафтеноароматических соединений получается более пригодной чем парафино структурного масла.

Смесь 4, изготовлена из масла II с пропорцией разбавления 1:40, обладает наивысшей характеристикой сгорания во всех областях числа оборотов; этим подтверждается установление того, что понижение количества прибавляемого масла приводит к повышению характеристики сгорания.

Сопоставляя изложенные выше опыты с результатами, полученными при исследовании предела сжатия смесей бензина и смазочного масла, можем установить одинаковый характер результатов. Где значение октанового числа понижается в меньшей степени, как например в случае более высокой пропорции разбавления, там характеристика сгорания также получается более благоприятной. Это значит, что меньшее понижение октанового числа, т. е. высший предел сжатия, вызванные с более высокой пропорцией разба-

вления, приводят к более высокой характеристике сгорания. Однако может быть установлено также, что значение характеристики сгорания того-же масла, измеренное на том-же самом двигателе понижается с повышением числа оборотов двигателя. Как известно, это явление при прочих равных условиях может быть установлено и для октанового числа.

Сходство можем найти и в том, что более ароматическое масло понижает октановое число в меньшей степени, т. е. предел сжатия смеси, изготовленной из такого масла более высокий по сравнению с пределом сжатия смеси той же самой концентрации, изготовленной из масла более парафинистого характера. Характеристика сгорания более высока у масел с более высоким пределом сжатия.

Несмотря на указанные выше соотношения, изложенный материал испытаний не достаточный к принятию значения характеристики сгорания в качестве численного показателя. Из за рассеяния, вызываемого моторными условиями измерений, проводимых на двигателе серийного производства, указанные выше значения имеют только сравнительный (ориентировочный) характер. Пригодны эти значения для оценки направления соотношений на основании сопоставления полученных здесь результатов, с результатами прочих изложенных материалов.

РЕЗЮМЕ

Принципиальная интерпретация индикаторной диаграммы. Исследование наиболее характерного для сгорания участка индикаторной диаграммы. Оформление понятия характеристики сгорания. Испытания методом индицирования, определение характеристики сгорания различных смесей масло-бензин, связь между характеристикой сгорания и октановым числом.

ЛИТЕРАТУРА

12. *Н. В. Иноземцев, В. К. Кошкин:* Процессы сгорания в двигателях. (Изд. Академии, Будапешт) 1952 (в переводе с русского).

UNTERSUCHUNG VON SCHMIERÖLEN FÜR ZWEITAKTBENZINMOTOREN, III.

L. VAJTA

(Ungarischer Erdölindustrietrust, Budapest)

Eingegangen am 30. Mai 1959

Zusammenfassung

Prinzipielle Deutung des Indikatordiagramms. Untersuchung des Indikatordiagramm abschnittes der die Verbrennung kennzeichnet. Entwicklung der Verbrennungskennzahlen. Indikationsversuche und Feststellung der Verbrennungskennzahlen für verschiedene Benzin-Öl-Mischungen; Zusammenhang derselben mit dem Oktanzahlenwert.

INVESTIGATION OF LUBRICATING OILS FOR TWO-STROKE GASOLINE ENGINES, III.

L. VAJTA

(Hungarian Petroleum Industry Trust, Budapest)

Received May 30, 1959

Summary

Interpretation, in principle, of the indicator diagram. Investigation of the section of indicator diagram most characteristic of ignition. Development of the term ignition characteristics. Experiments of indication and determination of ignition characteristics for various gasoline-oil mixtures and the connection of the latter with the octane numbers.

Dr. László VAJTA; Budapest V. Szent István körút 11.

ÜBER DIE ABSORPTIONSSPEKTREN VON o-PHENANTHROLIN- UND α,α'-DIPYRIDYL-METALLKOMPLEXEN

J. Császár und E. Horváth

(Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität Szeged)

Eingegangen am 25. Juni 1959

In einer früheren Mitteilung [1] wurde der Mechanismus der Lichtabsorption einiger Metallkomplexe des o-Phenanthrolins (Phen) und des α,α'-Dipyridyls (Dip) kurz dargelegt. Neuere Versuchsangaben bzw. neuere Ergebnisse [2, 3] der bei der Erklärung angewandten Theorie der Termaufspaltung begründeten die wiederholte Behandlung dieses Problems.

Struktur der untersuchten Komplexe

Sowohl das o-Phenanthrolin wie auch das α,α'-Dipyridyl sind typische bidentate chelatbildende Radikale, indem beide durch die freien Elektronenpaare des N-Atoms an das Zentralion gebunden werden. Die untersuchten Metallionen bilden ihre Komplexe bei einer Koordinationszahl von 4 und 6, d. h. 2 bzw. 3 der untersuchten Liganden können gebunden werden. Im Falle von zwei gebundenen Radikalen sind diese Radikale planar quadratisch (D_{4h}), bei Koordinationszahl von 6 werden entweder 3 Radikale oktaedrisch (O_h) gebunden, oder werden außer 2 quadratisch gebundenen Liganden noch weitere 2 einwertige Anionen (D_{4h}) gebunden.

Auf Grund der Angaben, die sich auf die magnetischen Eigenschaften der Komplexe beziehen (Tabelle I), kann man feststellen, daß bei Cr^{3+}, Mn^{2+},

Tabelle I

	Cr(III)	Mn(III)	Fe(III)	Co(III)	Mn(II)	Fe(II)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)
Berechnet, ionisch: sp^3d^2	3,88	4,90	5,92	4,90	5,92	4,90	3,18	2,83	1,73
Berechnet, kovalent: d^2sp^3	3,18	2,83	1,73	0	1,73	0	1,73	0	1,73
Dipyridyl-Komplex, gefunden	3,76[4]	—	2,35[4,5]	0[4]	5,98[4]	0[4,6]	4,85[4]	3,10[4]	—
o-Phenanthrolin-Komplex gefunden	3,7[7]	—	—	—	—	0[8,9]	4,85[4]	3,14[10]	—

Co^{2+}, Ni^{2+} [4, 7, 10] der Komplex im gleichen Maße paramagnetisch ist, wie das Metallion. Dies weist darauf hin, daß die ungepaarten Elektronen des Zentralions zurückbleiben, und die Bindung ionisch ist. Bei Co^{3+} und Fe^{2+} [4, 5] sind die Komplexe diamagnetisch, eine kovalente Bindung bildet sich mit der Hybridbindung d^2sp^3. Es muß bemerkt werden, daß es bei den Komplexen von Cr^{3+} und Cu^{2+} [4, 7, 10] nicht möglich ist, auf Grund des magnetischen Moments oder des Absorptionsspektrums Folgerungen in bezug auf den Bindungstyp zu ziehen, da die drei Elektronen bzw. das eine Elektron sowohl bei der Entwicklung einer elektrovalenten, wie auch bei der einer kovalenten Bindung zurückbleiben. Bei diesen Komplexen ist eine tetraedrische Anordnung in Lösungen weniger wahrscheinlich.

Besprechung der Versuchsergebnisse

Spektrum des gebundenen Radikals

Das o-Phenanthrolin (Abb. 1, Kurve 1) und das α,α'-Dipyridyl (Abb. 2, Kurve 1) besitzen je zwei charakteristische Absorptionsbanden bei 265 und 226, bzw. bei 280 und 233 mμ. In saurem Medium werden diese Banden bei fast unveränderter Höhe nach den längeren Wellen verschoben (Tabellen II und III). Das Termsystem des α,α'-Dipyridyls, die möglichen Übergänge, wie auch die Verschiebungen der einzelnen Energieniveaus im Kraftfeld des Zentralions wurden durch SCHLÄFER [11] mittels des Elektronengasmodells von

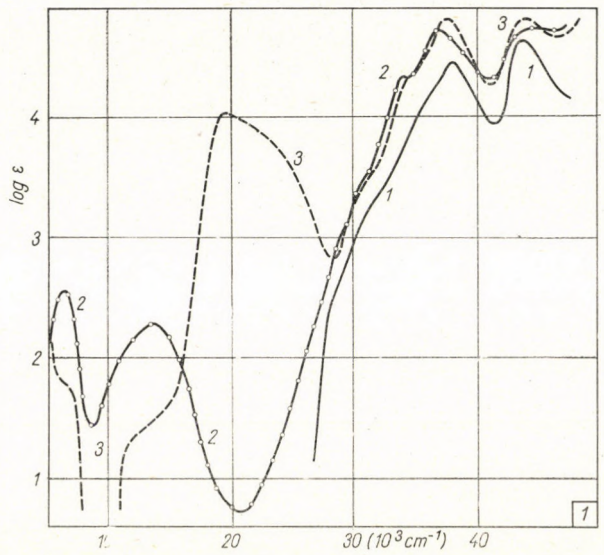


Abb. 1

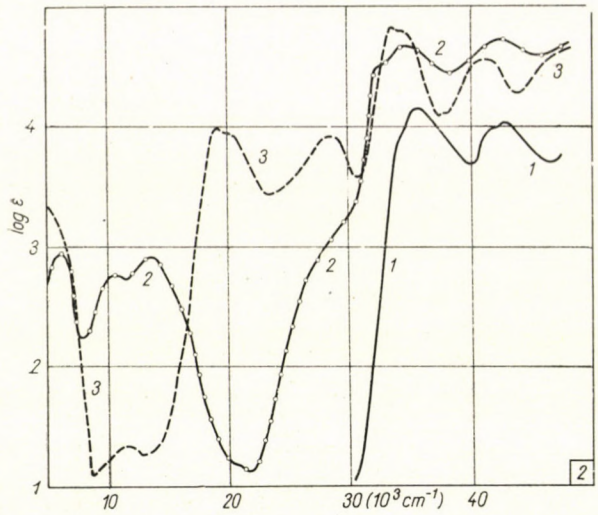


Abb. 2

KUHN berechnet und konstruiert. Nach seinen Berechnungen muß man im Spektrum des α,α'-Dipyridyls mit dem Erscheinen von 3 Banden (bei 311, 252 und 222 mμ) rechnen. Die beiden ersten Banden wurden schon experimentell ausgemessen, während die dritte auf Grund der Verschiebungen an der Grenze des Schumann-Violetts erscheinen sollte. In dem in Hexan ermittelten Spektrum des α,α'-Dipyridyls [12], wie auch im Spektrum der Monokomplexe [13] wird die Bande mit der längeren Welle aufgespaltet und eine Schwingungsstruktur erscheint. Die Entfernung der beiden Teilbanden voneinander beträgt bei allen Komplexen etwa 1100 cm^{-1}. Dieser Wert steht mit der im Ramanspektrum beobachteten Schwingungsfrequenzdifferenz in Übereinstimmung. Im Spektrum der wässerigen Lösung des α,α'-Dipyridyls erscheint keine Schwingungsstruktur.

d^9-Elektron

Das Cu(II)-Ion verfügt über $3d^9$-Elektronen. Die Absorptionsspektren seines Bis- bzw. Triskomplexes wurden untersucht [14], wobei sich feststellen ließ, daß die Absorptionsbanden der Triskomplexe in geringem Maße nach den längeren Wellen hin verschoben werden. Die Aufspaltung des Grundterms ^2D wurde in verschiedenen Räumen und bei verschiedenen Symmetrien durch mehrere Forscher untersucht [15, 16], wobei die im Falle einer O_h-Symmetrie erscheinende Bande um 800 mμ folgendem Übergang zugeordnet wird [15, 16]:

$$E_g\,(^2D) \rightarrow T_{2g}\,(^2D) \qquad (1)$$

Tabelle II

Verbindung	Lage und Höhe der Bande (mμ, log ε)					
α,α′Dipyridyl	—	—	—	—	280 4,12	233 4,04
α,α′Dipyridyl (0,1 n HCl)	—	—	—	—	303 4,13	243 3,82
I. $[Cr(III)Dip_3]Cl_3 \cdot 6H_2O$	—	—	535 1,94	[417]	286 4,08	235 4,65
II. $[Mn(II)Dip_2]Cl_2$	—	—	—	—	283 4,60	235 4,50
III. $[Fe(II)Dip_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$	—	—	525 3,99	350 3,91	300 4,82	244 4,55
IV. $[Co(III)Dip_2Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$	1620 2,97	—	540 1,82	[385]	303 4,32	227 4,64
V. $[Co(III)Dip_3](ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$	—	—	448 1,87	[365]	304 4,48	222 4,91
VI. $[Rh(III)Dip_3](ClO_4)_3$	—	—	530 1,45	490 1,43	305 4,53	240 4,59
VII. $[Ir(III)Dip_3](ClO_4)_3$	—	—	—	306 4,44	280 4,22	237 4,56
VIII. $[Co(II)Dip_3]Cl_2 \cdot 6H_2O$	1730 2,89	1000 1,36	485* 1,96	—	294 4,64	241 4,62
IX. $[Ni(II)Dip_3](ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$	1720 2,67	840 1,33	530 1,54	[400]	295 4,76	245 4,68
X. $[Cu(II)Dip_3](ClO_4)_2 \cdot 7H_2O$	1650 2,94	970 2,77	740 2,91	—	290 4,66	237 4,71
XI. $[Zn(II)Dip_3](ClO_4)_4 \cdot 7H_2O$	—	—	—	—	283 4,48	235 4,37

* Zusammengesetzte Banden
[ ] Inflexion

Im Absorptionsspektrum der Komplexe **X** und **XX** erscheint eine —der Bande des hydratierten Ions um 880 mμ entsprechende — breite, zusammengesetzte Bande. Durch Kurvenanalyse [17] ist es möglich, diese Bande in zwei Teilbanden zu zerlegen. Die kennzeichnenden Banden der gebundenen Radikale erscheinen scharf, jedoch im allgemeinen nach den längeren Wellen hin verschoben. Sowohl beim o-Phenanthrolin-, wie auch beim α,α′-Dipyridylkomplex ist im Falle der Bande *e* mit längerer Welle die vorangehend schon erwähnte Aufspaltung zu beobachten, während diese Banden in der berechneten Höhe erscheinen. Auffallend ist die im Vergleich zu den Komplexen des hydratierten Ions, des Amins und des Äthylendiamins sehr bedeutende Extinktionszunahme (Abb. 1, Kurve 2 bzw. Abb. 2. Kurve 2).

Tabelle III

Verbindung	Lage und Höhe der Banden (mμ, log ε)					
o-Phenanthrolin	—	—	—	—	263 4,46	228 4,64
o-Phenanthrolin (0,1 n HCl)	—	—	—	—	276 4,45	222 4,46
XII. $[Cr(III)Phen_3]Cl_3 \cdot 6H_2O$	—	—	610 2,17	[430]	276 4,60	226 4,68
XIII. $[Cr(III)Phen_2Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$	1570 2,90	—	590 1,53	[400]	271 4,48	223 4,64
XIV. $[Mn(II)Phen_2](ClO_4)_2$	1650 2,19	—	510 1,22	—	267 4,68	228 4,79
XV. $[Fe(II)Phen_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$	—	—	520* 4,02	—	264 4,79	227 4,78
XVI. $[Co(II)Phen_3](ClO_4)_2 \cdot H_2O$	1600 2,26	1010 1,48	—	[460]	268 4,84	228 4,93
XVII. $[Co(II)Phen_2]Cl_2 \cdot H_2O$	1570 2,72	—	480 1,45	—	269 4,70	229 4,74
XVIII. $[Ni(II)Phen_3](ClO_4)_2 \cdot 10H_2O$	1620 2,74	850 1,18	540 1,46	[415]	268 4,94	228 4,93
XIX. $[Ni(II)Phen_2]Cl_2 \cdot 5H_2O$	1750 1,65	950 0,62	580 0,58	[385]	271 4,74	229 4,74
XX. $[Cu(II)Phen_2](ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$	1600 2,56	740* 2,27	—	—	273 4,72	225 4,73
XXI. $[Zn(II)Phen_3](ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$	—	—	—	—	270 4,84	228 4,96

* Zusammengesetzte Banden
[ ] Inflexion

d^8-Elektron

Bei der Absorptionskurve des hydratierten Ni(II)-Ions erscheinen drei Banden bei 1150, 690 und 398 mμ. Diese Bandenzahl weist auf die Entwicklung eines Potentialfeldes von D_{4h}-Symmetrie hin, die übrigens auch durch Gitterstrukturuntersuchungen nachgewiesen wurde [18]. Bei den Absorptionskurven der Komplexe **IX**, **XVIII** und **XIX** liegen von den drei charakteristischen Banden des hydratierten Ions zwei (jene mit längeren Wellen) frei, bedeutend nach den kürzeren Wellen hin verschoben. Die Termaufspaltungsbande mit kürzerer Welle erscheint an der Grenze der eigenen Absorption der gebundenen Liganden, sie schmilzt mit dieser zusammen, und erscheint nur als Inflexion.

Magnetischen Messungen nach [19] ist Komplex **XIX** in kristallinem Zustande diamagnetisch. Bei den Ni(II)-Komplexen erscheinen im Fall einer

O_h-Symmetrie statt der theoretisch erwarteten zwei Banden *b* drei Banden infolge der konfigurationellen Wechselwirkung zwischen Term ^3P und den Aufspaltungsprodukten des Terms ^3F. Die Terme verlieren ihren ^3F- bzw. ^3P-Charakter, die Auswahlregel $\Delta L = 0, \pm 1$ löst sich auf, und folgende Übergänge werden möglich [20]:

$$\begin{aligned} &^3A_{2g}(^3F) \rightarrow {}^3T_{2g}(^3F) \\ &^3A_{2g}(^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}(^3F, {}^3P) \\ &^3A_{2g}(^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}(^3P, {}^3F) \end{aligned} \qquad (2)$$

Das Spektrum des diamagnetischen Komplexes ist in Lösung dem der paramagnetischen Triskomplexe vollkommen gleich. Dies kann durch zweierlei Ursachen hervorgerufen werden. Der einen Möglichkeit nach wird die diamagnetische Eigenschaft des Komplexes dadurch verursacht, daß ein Aufspaltungsprodukt des Terms ^1G unter die Untertermen des Grundterms ^3F gleitet, d. h. daß eine Termüberschneidung stattfindet [21]. Die andere Möglichkeit besteht darin, daß der im kristallinen Zustande diamagnetische Komplex beim Auflösen infolge Einwirkung des Dipolkraftfeldes des Lösungsmittels paramagnetisch wird, d. h. die Elektronenanordnung des Komplexes wird durch die Moleküle des Lösungsmittels die Termaufspaltung möglicher Weise beeinflußt [2].

d^7- und d^3-Elektronen

Die Cr(III)- und Co(II)-Ionen verfügen über drei ungepaarte Elektronen. Die Komplexe beider Metallionen sind — den drei Elektronen entsprechend — paramagnetisch. Dies weist im Falle des Co(II)-Komplexes auf eine elektrovalente Bindung hin, während bei der Cr(III)-Verbindung der Bindungstyp weder auf Grund des Spektrums, noch auf Grund des magnetischen Moments entschieden werden kann. Nach den Berechnungen von HARTMANN und KRUSE [22] erhält man bei den Cr(III)-Komplexen durch Aufspaltung des Terms ^4F zwei Banden bei einer O_h-Symmetrie. Diese Forscher führten auch quantitative Berechnungen in bezug auf die Aufspaltung der Terme T_{1g} und T_{2g} aus. Im Absorptionsspektrum der Cr(III)-Komplexe von O_h-Symmetrie ordnen sie die getrennt erscheinenden zwei Banden *b* auf Grund quantenmechanischer Berechnungen den Übergängen

$$A_{2g}(^4F) \rightarrow T_{2g}(^4F)$$

bzw.

$$A_{2g}(^4F) \rightarrow T_{1g}(^4F) \qquad (3)$$

zu [31]. Bei den Komplexen **I, XII** und **XIII** ist von den für die Cr(III)-Komplexe kennzeichnenden Banden die Bande mit höherer Wellenlänge frei, mit stark erhöhter Extinktion, während die kurzwellige Bande infolge der Eigenabsorption des gebundenen Radikals, ferner infolge der Elektronenübersprungsvorgänge die der Anregung der Banden *e* folgen, nur als Inflexion zwischen 400 und 420 mμ erscheint.

Im Absorptionsspektrum der elektrovalenten Komplexe des Co(II) mit O_h-Symmetrie wird das Erscheinen von zwei Banden größerer und von einer Bande kleinerer Intensität im Spektralgebiet 8—20 000 cm^{-1} den folgenden Übergängen zugeordnet [32]:

$$\begin{aligned} T_{1g}(^4F) &\rightarrow T_{2g}(^4F) \\ T_{1g}(^4F) &\rightarrow A_{2g}(^4F) \\ T_{1g}(^4F) &\rightarrow T_{1g}(^4P) \end{aligned} \qquad (4)$$

Im Falle der Komplexe **VIII, XVI** und **XVII** muß auf Grund des Absorptionsspektrums eine elektrovalente Bindung angenommen werden. Auf dem Gebiet der Banden *b* erscheinen in entsprechender Höhe solche Banden, deren Entwicklung unter Berücksichtigung der in Formel (4) angegebenen Übergänge erklärt werden kann.

d^6-Elektron

Bei den Komplexen **III, IV, V, VI, VII** und **XV** wird für die zentralen Fe(II)- und Co(II)-Ionen das Grundterm ^5D angenommen [23]. Entwickelt sich durch d^2sp^3-Hybridisation eine kovalente Bindung, so wird der Komplex in Abwesenheit ungepaarter Elektronen diamagnetisch, und es erscheinen keine Termaufspaltungsbanden. Die Komplexe **III** und **XV** sind diamagnetisch, in ihrem Spektrum erscheinen (Abb. 2, Kurve 3, und Abb. 1, Kurve 3) bei 520 bzw. 525 und 350 mμ eine zusammengesetzte bzw. zwei Banden von großer Intensität, die auch das Spektrum der Fe(II)-Komplexe anderer organischer Amin- und Diaminderivate kennzeichnen [24]. Diese Elektronenübersprungsbanden von großer Intensität entsprechen annehmbar dem Elektronenübersprungsvorgang vom Zentralion zum N-Atom der gebundenen Radikale. Die Spektren der isoelektronischen Fe(II)- und Co(III)-Komplexe weisen keine gleiche Struktur auf. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Kraftfelder im Komplex infolge der Ladungszahl des Zentralions unterschiedlich sind [3]. Während bei den Co(III)-Komplexen die Termüberschneidung durch quantenmechanischen Berechnungen unterstützt wird [25], sind im Falle der Fe(II)-Komplexe noch weitere Untersuchungen zur Lösung des Problems nötig.

In den Spektra (**IV, V**) der diamagnetischen Co(III)-Komplexe erscheint von den beiden, für die Co(III)-Aminkomplexe charakteristischen Banden die

langwellige Bande frei, während die von kürzerer Wellenlänge, infolge der Eigenabsorption des gebundenen Radikals, bedeckt ist. Nach ORGEL [25] gleitet das unterste Aufspaltungsprodukt des höher liegenden Terms ^1I unter die Aufspaltungsprodukte des Grundterms ^5D des Gasions, und deshalb kann man aller Wahrscheinlichkeit nach mit folgenden Übergängen rechnen:

$$A_{1g}(^1I) \rightarrow T_{4g}(^1I)$$
$$A_{1g}(^1I) \rightarrow T_{2g}(^1I) \qquad (5)$$

Der Komplex wird vor dem Durchschnitt paramagnetisch, nach dem Durchschnitt hingegen diamagnetisch. Bisher wurden — infolge der äußerst großen Zahl der Aufspaltungsprodukte und komplizierter Wechselwirkungen — keine konkreten Berechnungen durchgeführt.

Die Spektren der Rh(III) und Ir(III) [Dip]-Komplexe wurden von MARTIN und WAIND [26] untersucht. Bei der Kurve des Komplexes **VI** erscheinen bei 530 und bei ungefähr 490 mμ zwei verschmolzene Banden mittlerer Intensität, die die Aufspaltung des Terms ^5D nach Symmetrie O_h anzeigen. Im Falle des Komplexes **VII** erscheinen im sichtbaren Gebiet keine Absorptionsbanden, eine kovalente Bindung bildet sich mit d^2sp^3-Hybridisation.

d^5- und d^{10}-Elektronen

Gruppentheoretischen Berechnungen nach werden die Terme ^6S und ^1S der Mn(II)- und Zn(II)-Ionen bei keinerlei Symmetrie aufgespaltet. SCHLÄFER [27] fand im Spektrum des kristallinen Mn(II)-Ions acht niedrige Interkombinationsbanden, die natürlich in den Komplexverbindungen schon nicht, oder nur unscharf erscheinen. In den Spektren der Verbindungen **II**, **XI**, **XIV** und **XXI** sind nur hohe Elektronenübersprungs- und *e*-Banden zu finden.

Beschreibung der Versuche

Die untersuchten Verbindungen wurden nach den Vorschriften der Literatur [28—30] aus analysenreinen Merck-Präparaten hergestellt, und durch wiederholtes Umkristallisieren aus bisdestilliertem Wasser bzw. Äthanol gereinigt. Ihre Reinheit wurde durch die analytische Bestimmung des Stickstoff- bzw. Metallgehaltes, wie auch durch Vergleich der Absorptionskurven mit den in der Literatur angegebenen Kurven kontrolliert. Die Aufnahmen der Spektren wurden mit einem Beckman DU Spektrophotometer bei Zimmertemperatur, mit Quarzküvetten von 10, 1 und 0,1 cm durchgeführt, wobei die Konzentration der Lösungen zwischen 0,1 und 0,005 Mol schwankte. Als Lösungsmittel und Vergleichslösung diente 98% Äthanol. Die charakteristischen Angaben der Absorptionskurven sind in den Tabellen II und III zusammengestellt. Obwohl man mit dem Beckman DU Spektrophotometer nur bis 1250 mμ mit befriedigender Genauigkeit messen kann, wurde auch der Bereich 1250—2000 mμ ausgemessen. Unserer Ansicht nach ist es nämlich eben auf Grund dieser weniger genauen Angaben möglich festzustellen, ob Banden auf diesem Gebiet erscheinen oder nicht. Dies ist vom theoretischen Standpunkt von großer Bedeutung.

Dank gebührt Prof. Dr. Á. KISS, korresp. Mitglied der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, der unser Interesse auf dieses Problem lenkte und die erfolgreiche Durchführung vorliegender Arbeit durch seine Unterstützung ermöglichte.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Absorptionsspektren der o-Phenanthrolin- und α,α'-Dipyridylkomplexe von Übergangsmetallionen mit gesättigten und ungesättigten äußeren Elektronenschalen wurden von den Verfassern im Spektralbereich 210—2000 mμ ausgemessen, und der Mechanismus der Lichtabsorption mittels der Theorie der Termaufspaltung erklärt.

Es wurde ferner festgestellt,

daß das Absorptionsspektrum aller Komplexe eine ähnliche Struktur, wie die des entsprechenden hydratisierten Ions aufweist;

daß sich im Falle des Co(III)-Dipyridylkomplexes eine für die diamagnetischen Co(III)-Komplexe kennzeichnende Kurve ergibt. Die Struktur der Absorptionskurven kann — den Co(III)-Aminokomplexen ähnlich — auf Grund der Termüberschneidung erklärt werden;

daß in den Spektren der Fe(II)-Komplexe des o-Phenanthrolins und α,α'-Dipyridyls — ihrer diamagnetischen Natur und kovalenter Bindung entsprechend — keine Termaufspaltungsbanden erscheinen, und außer der charakteristischen Banden des gebundenen Radikals nur eine bzw. zwei, wahrscheinlich Elektronensprungsbanden von großer Intensität (log $\varepsilon \sim 3{,}0$) zu finden sind;

daß der in kristallinem Zustand diamagnetische bis-Ni(II)-Phenanthrolinkomplex ein Absorptionsspektrum ergibt, das dem des hydratisierten Ions ähnlich ist, was entweder mittels der Erscheinung der Termüberschneidung oder mit der Einwirkung des Dipolkraftfeldes des Lösungsmittels auf die Elektronenanordnung des Komplexes erklärt werden kann;

daß die charakteristischen Banden der gebundenen Radikale in den Spektren aller Komplexe aufzufinden sind, im allgemeinen nach den längeren Wellen hin verschoben. Die Aufspaltung der e-Banden von längeren Wellen ist gleichfalls nachweisbar.

LITERATUR

1. CSÁSZÁR, J., HORVÁTH, E., LEHOTAI, L.: Acta Phys. Chem. Szeged **2,** 49 (1956).
2. KISS, Á.: Acta Chim. Hung. **14,** 141 (1958).
3. KISS, Á.: Acta Chim. Hung. **17,** 225 (1958).
4. BURSTALL, F. M., NYHOLM, R. S.: J. Chem. Soc. **1952,** 3570.
5. SIMON, A., MORGENSTERN, G., ALBRECHT, W. H.: Z. anorg. allg. Chem. **230,** 225 (1937).
6. BERKMANN, S., ZOCHER, H.: Z. phys. Chem. **124,** 318 (1926).
7. BECCARI, E.: Bull. Soc. Ital. Biol. Sper. **16,** 214 (1941).
8. BURSTALL, F. M.: J. Chem. Soc. **1938,** 172.
9. CAMBI, L., CAGNESSO, L.: Gazz. Chim. Ital. **63,** 767 (1933).
10. CAMBI, L., CAGNESSO, L., TREMOLADA, F.: Gazz. Chim. Ital. **64,** 767 (1934).
11. SCHLÄFER, H. L.: Z. phys. Chem. N. F. **8,** 373 (1956).
12. SPIERS, C. W., WIBAUT, J. P.: Rec. Trav. Chim. **56,** 573 (1937).
13. SONE, K., KRUMHOLZ, P., STAMMREICH, H.: J. Amer. Chem. Soc. **77,** 777 (1955).
14. BJERRUM, J., JÖRGENSEN, C. K.: Rec. Trav. Chim. **75,** 658 (1956).
15. BJERRUM, J., BALLHAUSEN, I. C., JÖRGENSEN, C. K.: Acta Chem. Scand. **8,** 1275 (1954).
16. HARTMANN, H., SCHLÄFER, H. L., HANSEN, K. H.: Z. anorg. allg. Chem. **289,** 40 (1957).
17. KISS, Á., SÁNDORFFY, C.: Acta Chem. Phys. Univ. Szeged **2,** 31 (1948).
18. MUKHERJEE, P. L.: Z. Krist. **91,** 504 (1935).
19. MARTELL, A. E., CALVIN, M.: Chemistry of the Metal Chelate Compounds. (New York) 1952.
20. FURLANI, C.: Z. physik. Chem. N. F. **10,** 291 (1957).
21. HARTMANN, H., FISCHER-WASELS, H.: Z. phys. Chem. N. F. **4,** 376 (1955).
22. HARTMANN, H., KRUSE, H. H.: Z. physik. Chem. N. F. **5,** 5 (1955).
23. CONDON, E. U., SHORTLEY, G. H.: Theory of Atomic Spectra (Cambridge) 1935.
24. YAMASAKI, K.: Bull. Chem. Soc. Japan **12,** 390 (1938); **15,** 130 (1940).
25. ORGEL, L. E.: J. Chem. Phys. **23,** 1004 (1955).
26. MARTIN, B., WAIND, G. M.: J. Chem. Soc. **1958,** 4284.
27. SCHLÄFER, H. L.: Z. phys. Chem. **4,** 116 (1955).
28. BLAU, F.: Monatsh. Chem. **19,** 647 (1898).
29. JAEGER, F. M., DIJK, A. J.: Z. anorg. allg. Chem. **227,** 273 (1936).
30. PFEIFFER, P. und Mitarb.: Z. anorg. allg. Chem. **215,** 273 (1933); **260,** 84 (1949); **263,** 31 (1950); Ber. **66B,** 415 (1933); **67,** 2667 (1931).
31. SCHLÄFER, H. L.: Z. phys. Chem. N. F. **11,** 65 (1957).
32. BALLHAUSEN, C. J., JÖRGENSEN, C. K.: Acta Chem. Scand. **9,** 39 (1955).

ON THE ABSORPTION SPECTRA OF o-PHENANTHROLENE AND α,α'-DIPYRIDYL METAL COMPLEXES

J. CSÁSZÁR and E. HORVÁTH

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

Received June 25, 1959

Summary

The absorption spectra of the o-phenanthrolene and α,α'-dipyridyl complexes of the ions of transition metals with saturated and unsaturated external electron shell were established by the authors in the spectral range 210—2000 mμ. The mechanism of light absorption was interpreted by means of the theory of term splitting.

It was found that

all the complexes disclose absorption spectra of a structure similar to that of the corresponding hydrated ion;

in the case of the Co(III)-dipyridyl complex, an absorption curve characteristic of diamagnetic Co(III) complexes is obtained, while the structure of absorption curves can be interpreted on the basis of term section, similarly to the Co(III)-amine complexes;

in accordance with the diamagnetic nature and the covalent bond, no term-splitting bands appear in the spectra of the Fe(II) complexes of o-phenanthrolene and α,α'-dipyridyl, and in addition to the characteristic bands of the bound radical, only one or two presumably electron transfer bands of great intensity ($\log \varepsilon \sim 3.0$) are to be found;

the diamagnetic bis-Ni(II) phenanthrolene complex which is diamagnetic in crystalline state, discloses an absorption spectrum similar to that of the hydrated ion, which can be interpreted either by the phenomenon of term section or by the effect of the dipole force field of the solvent on the electron arangement of the complex;

the characteristic bands of bound radicals can be found in the spectra of all the complexes, generally shifted to longer wavelengths. Also the splitting of e bands of longer wavelength can be detected.

О СПЕКТРЕ ПОГЛОЩЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ о-ФЕНАНТРОЛИНА И α,α'-ДИПИРИДИЛА

Й. ЧАСАР и Э. ХОРВАТ

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

Поступило 25. июня 1959 г.

Резюме

Авторы измеряли спектр поглощения комплексных соединений о-фенантролина и α,α'-дипиридила с ионами переходных металлов, обладающих заполненной и незаполненной самой внешней электронной оболочкой, в спектральном диапазоне 210—2000 mμ, и приводят объяснение механизма светопоглощения на основании теории расщепления термов.

Ими установлено, что спектр поглощения всех комплексов обладает структурой, похожей на структуру соответствующего гидратированного иона.

В случае комплекса Co(III)-дипиридила получается кривая поглощения, характерная для диамагнитного комплекса Co(III), а структура кривых поглощения объяснима подобно комплексам Co(III)-амина на основании пересечения термов.

В спектрах комплексов Fe(II)-дипиридила и —о-фенантролина не появляются полосы расщепления термов — соответственно диамагнетизму и ковалентной связи —, кроме характерной для связанного радикала полосы находится здесь только одна, собственно две, предположительно соответствующие перескоку электрона, полосы большой интенсивности ($\log \varepsilon \sim 3{,}0$).

Комплекс бис-Ni(II)-фенантролина, являющийся в кристаллическом состоянии диамагнитным, дает спектр поглощения, похожий к таковому гидратированного иона, который может объясняться или явлением пересечения термов, или действием дипольного силового поля растворителя на конфигурацию электронов комплекса.

Характерные полосы связанных радикалов обнаруживаются в спектрах всех комплексов, вообще они смещены в направлении более длинных волн. Расщепление более длинноволновых полос *e* тоже обнаруживается.

József CSÁSZÁR
Erzsébet HORVÁTH
Szeged, Rerrich Béla tér

DIREKTE HERSTELLUNG VON ACETON AUS DEM PRODUKTGAS DER PARTIELLEN OXYDATION DES METHANS, I.

LABORATORIUMSVERSUCHE ZUR BESTIMMUNG DER SCHEINBAREN KINETISCHEN KONSTANTEN

I. Pallai

(Ungarisches Erdöl und Erdgas Forschungsinstitut, Veszprém)

Eingegangen am 22. September 1959

Die Verarbeitung des Erdöls und des Erdgases zu organischen Grundstoffen erfolgt hauptsächlich über die Herstellung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Synthesegas. Die Olefine — sowohl jene von niedrigerem, wie auch von höherem Molekulargewicht — sind in den Krackprodukten des Erdöls vorhanden. Zur Produktion organischer Grundstoffe werden außer der Olefine auch Acetylen und Synthesegas benötigt. Die beiden letzteren sind durch die partielle Oxydation des Methans in Flammenreaktion in einer Stufe herzustellen. Das aus dem Produktgas dieser Reaktion gewonnene Acetylen und Synthesegas ist für die verschiedensten Verfahren verwendbar.

Wie bekannt, ist das an Acetylen arme Produktgas der partiellen Oxydation des Methans unmittelbar zur Herstellung von Aceton geeignet [1, 2, 3, 4, 5]. Bei diesem Verfahren setzt sich der Acetylengehalt des Gases in Aceton um, das zurückbleibende Synthesegas kann also weiter verarbeitet werden. Da in Ungarn die Herstellung von Acetylen auf die partielle Oxydation des Methans basiert werden sollte [6], lag es auf der Hand dieses Verfahren gleichzeitig mit dem der partiellen Oxydation zu untersuchen, um die Verwertung des Produktgases der partiellen Oxydation im Versuchsbetrieb sichern zu können.

In unserem Institut befaßten wir uns mit der Umsetzung des geringen Acetylengehaltes des Produktgases der partiellen Oxydation des Methans zu Aceton. Das Prinzip des Verfahrens ist folgendes:

6—8% Acetylen enthaltende Gase werden mit Wasserdampf gemischt, bei 350—400° C über Zinkoxidkatalysator geleitet, wobei Aceton entsteht. Nach Entfernen des Acetons erhalten wir ein Synthesegas, welches nur 0,5% Acetylen und 3% Methan enthält. Diese Verunreinigungen sind durch eine sekundäre Oxydation leicht zu verbrennen. So kann reines Synthesegas gewonnen werden.

Die Bruttogleichung der acetonbildenden Reaktion ist folgende:

$$2\,C_2H_2 + 3\,H_2O = CH_3COCH_3 + CO_2 + 2\,H_2$$

Die Gleichung ist ein Resultat verschiedener Teilreaktionen, die jedoch in dieser Mitteilung nicht besprochen werden [7].

Als Katalysator der Reaktion zeigte sich ein Zinkoxid von spezieller Qualität als bestgeeignet [8, 10]. Dieser Katalysator konvertiert, unter den Bedingungen der Reaktion, das als Begleiter anwesende Kohlenmonoxid nur in geringem Maße zu Kohlendioxid.

Zweck unserer nachfolgend zu besprechenden Versuche war die Bestimmung der scheinbaren kinetischen Konstanten (Aktivierungsenergie, Aktionskonstante) der Acetylen-Acetonreaktion. Diese Angaben werden zur Berechnung des Katalysatorvolumens des zu entwerfenden Reaktors benötigt.

Versuchseinrichtung

Das Fahrschema unserer Versuchseinrichtung ist auf *Abb. 1* gegeben. Das Modellgas gelangt durch das Nadelventil 1 in die Einrichtung, strömt durch den Durchflußmengenmesser D_1 und die Gasuhr O in den sogenannten Wassersättiger V. Der Druck vor der Gasuhr wird mit dem Quecksilbermanometer H gemessen. Die Aufgabe des Wassersättigers besteht darin, das trockene Gas auf 50 abs.% Feuchtigkeit zu sättigen. Die Einrichtung ist eigentlich ein Gaswaschgefäß, mit einem Mantel von konstanter Temperatur umgeben, wodurch auch das enthaltene Wasser eine konstante Temperatur besitzt. Die Temperaturkonstanz des Mantels wird dadurch gesichert, daß in ihm Flüssigkeit bei konstantem Druck siedet [9]. Der obere Teil des dem Mantel angeschlossenen Kühlers H_1 wird nach Einstellung des entsprechenden Druckes endgültig durch Lötung geschlossen. Die Einrichtung sichert also eine voraus bestimmte Manteltemperatur. Die Temperatur wird so gewählt, daß die absolute Feuchtigkeit des Gases bei gegebener Gasgeschwindigkeit genau auf 50% eingestellt werden kann.

Der Wasserverlust — der infolge des Abtransportes durch das trockene Gas erfolgt — wird mit Hilfe eines Trichters oberhalb des Wassersättigers ersetzt. Da der Taupunkt des Gases bei 82° liegt, muß die Gasleitung im Reaktor elektrisch auf eine höhere Temperatur als diese geheizt werden. Der Reaktor R ist aus säurefestem Stahl hergestellt, es ist ein dickwandiges Rohr von 20 mm innerem Durchmesser, in welches von unten eine säurefeste Thermoelementhülse ragt. Dieser Reaktor enthielt die während der Versuche angewendeten Katalysatoren. Für die Heizung und Sicherung der vorgeschriebenen Temperatur sorgt der elektrische Ofen K. Die Regelung der Heizung, damit auch konstante Temperatur, erfolgt durch den Temperaturregler TS, dessen Temperaturfühler sich in der Nähe des glühenden Heizdrahtes befindet. Außer der Temperatur des mittleren Teiles des Reaktors messen wir auch die äußere, und zwar neben der Wand. Das reagierte Gas gelangt in den Kühler H_2, wo das überschüssige Wasser und ein Teil der Produkte ausscheiden. Diese flüssigen Produkte werden im Gefäß Cs gesammelt und durch den Hahn 8 entfernt. Das die übrigen Produkte enthaltende Gas gelangt, nach entsprechender Einstellung des Dreiweghahnes 6, in die wässerigen Waschgefäße M, wo die Produkte nun vollständig ausgewaschen werden. Die Wäscher werden mit Eis gekühlt. Das Endgas gelangt nach den Wäschern ins Freie.

Da die zur Aufstellung der Stoffbilanz benötigten Messungen nur gewisse Zeit erfordern, ist ein Leitungssystem nötig, welches die Einstellung der erwünschten stationären Bedingungen ermöglicht. So wird die Wascheinrichtung nur während der Messung betätigt, während der Einstellung der stationären Bedingungen wird das Gas, bei entsprechender Stellung des Hahnes 6, durch den, den hydraulischen Widerstand des Wäschers darstellenden Blindwäscher VM geleitet. Die Flüssigkeitssäulenhöhe des Blindwäschers VM ist gleich der Summe der Säulenhöhen des Wäschers M. Es ist klar, daß die Probeentnahmeeinrichtung G nur gleichzeitig mit den Wäschern M arbeitet.

Während der Aufheizungs- bzw. Abkühlungsperiode spülen wir das System statt des feuergefährlichen Speisegases mit Stickstoff. Der Stickstoff wird aus einer Flasche durch Nadelventil 2 eingelassen. Umgangsventil 3 wird während dieser Zeit offen gelassen, um eine Störung des Gasabsorptionsgleichgewichtes im Wasser der Gasuhr durch Stickstoff zu vermeiden.

Zur Regenerierung der Katalysatoren wird dieselbe Einrichtung verwendet. In diesem Falle wird das Ventil 10 geöffnet und die Apparatur durch Ventil 7 mit geregeltem Vakuum

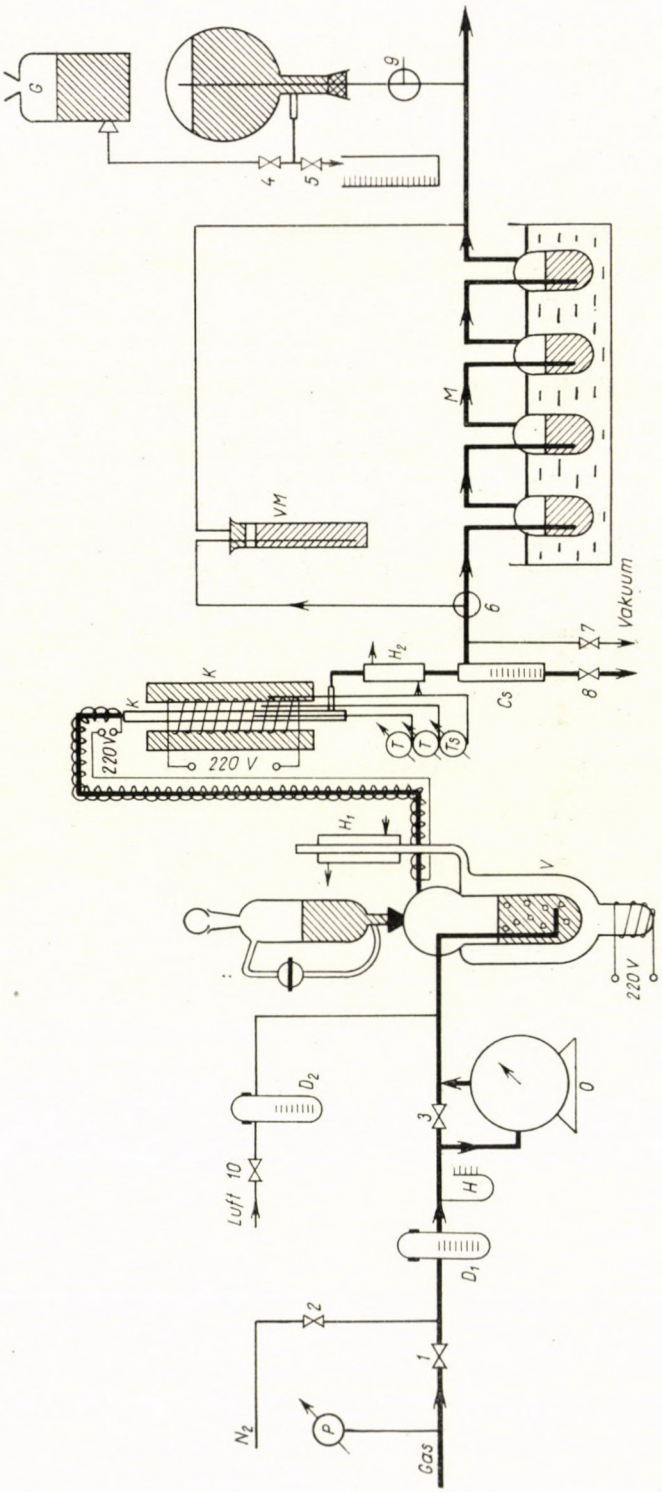


Abb. 1. Abbildung der Acetylen-Aceton Laboratoriumseinrichtung

angesogen. Durch gleichzeitiges Öffnen des Stickstoffventils 2 und mit der Messung der durchgesaugten Luftmenge durch das Differentialmanometer D_2, kann das Stickstoff—Luft Verhältnis und die Menge beliebig eingestellt werden.

Versuchsmethode

Die Versuchsserie wurde für 25 Versuche geplant: bei 5 verschiedenen Temperaturen und 5 verschiedenen Kontaktzeiten. So viele Versuche schienen notwendig um eine beliebig interpolierbare Kurvenschar zu erhalten. Die größere Zahl der Versuche steigert gewissermaßen auch die Zuverlässigkeit der Ergebnisse.

Die Temperaturgrenzen wurden mit 360° und 440° festgestellt. Dieses Temperaturintervall entspricht im großen und ganzen den Umständen der industriellen Verwirklichung. Auf Grund der Vorversuche wurden die Kontaktzeiten so gewählt, daß unsere Messungen eine möglichst breite Skala der Acetylkonversionswerte umfassen. Die verschiedenen Kontaktzeiten, bei denen wir Versuche ausführten, wurden daher nicht in linearem, sondern in geometrischem Maße verändert.

Wir hielten es für zweckmäßig, die Kontaktzeit nicht durch Änderung der Gaszuführung zu regeln, sondern es wurde bei konstanter Gaszuführung die Menge des Katalysators in gewünschtem Maße gesteigert oder vermindert. So blieb selbstverständlich die Massengeschwindigkeit der Gasströmung während der Versuchsreihe konstant, wodurch die eventuellen Störwirkungen der Änderungen der Strömungsverhältnisse vermieden wurden.

Während der Versuche wurden folgende Werte konstant gehalten:

Die Gaszuführung		11,250	Liter/Stunde
Die Zusammensetzung des trockenen Gases	C_2H_2:	8,5	Volum.%
	CO_2:	4,0	,,
	CO:	27,0	,,
	H_2:	59,0	,,
	O_2:	0,3	,,
	N_2:	1,2	,,
Das Verhältnis Wasserdampf : trockenes Gas		1,0 : 1,0	
Der Katalysator		ZnO, in 3 mm Tabletten.	

Unter Kontaktzeit wird der Wert

$$\frac{V}{F_{tr}} = \frac{\text{Katalysator Volumen (ml)}}{\text{Zugeführtes Gas Nml/Stunde}}$$

verstanden, wo F_{tr} auf trockenes Gas im Normalzustand bezogen ist. V/F_{tr} besitzt eine Zeitdimension, ist jedoch natürlich der wirklichen Kontaktzeit nicht gleich. Sie wird im folgenden als scheinbare Kontaktzeit bezeichnet. Für unsere Berechnungen ist dieser Wert eine gute Grundlage, denn während sich die wirkliche Kontaktzeit im Laufe der Reaktion ändert, bleibt der genannte Wert annähernd gleich.

Während der Reaktion ändert sich das Normalvolumen nur mit der Molzahländerung proportionell, die jedoch infolge der kleinen Ausgangskonzentration des Acetylens vernachlässigt werden kann.

Ergebnisse

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt. Die beobachtete Konversion, Ausbeuten an Acetaldehyd und Aceton als Funktion der scheinbaren Kontaktzeit sind auf Abb. 2, 3 und 4 dargestellt. Unter Konversion wird das Verhältnis der molaren Mengen: reagiertes Acetylen — zugeführtes Acetylen, unter Ausbeute desselben vom in Acetaldehyd bzw. Aceton umgesetzten Acetylen zum zugeführten Acetylen verstanden.

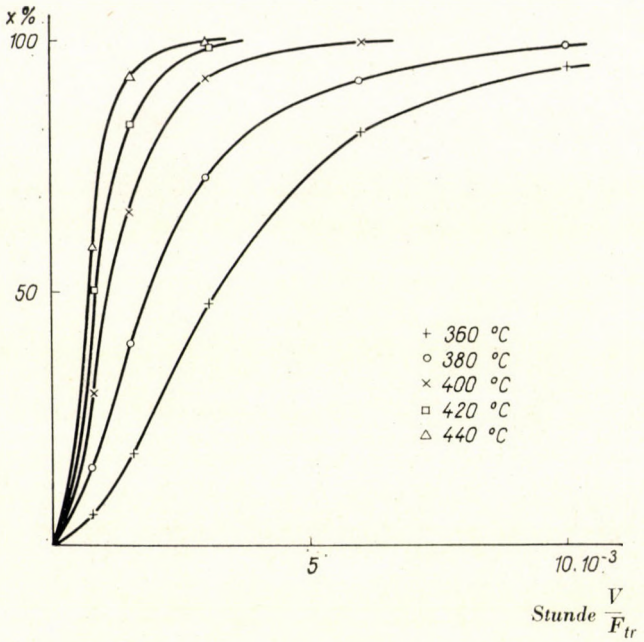


Abb. 2. Acetylenkonversion als Funktion der scheinbaren Kontaktzeit

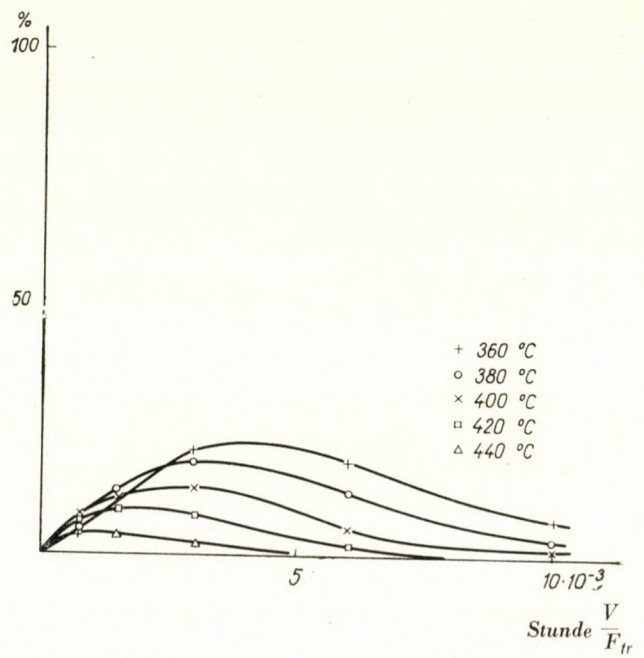


Abb. 3. Acetylenausbeute als Funktion der scheinbaren Kontaktzeit

Aus den Kurven ist ersichtlich, daß die Acetylenkonversion mit der Verlängerung der Kontaktzeit auf 100% ansteigt. Die augenblickliche Konzentration des Acetaldehyds weist — von der Temperatur abhängend — bei gewisser Kontaktzeit ein Maximum auf. Mit Steigerung der Temperatur nimmt einerseits dieses Maximum ab, verschiebt sich andererseits gegen kürzere Kon-

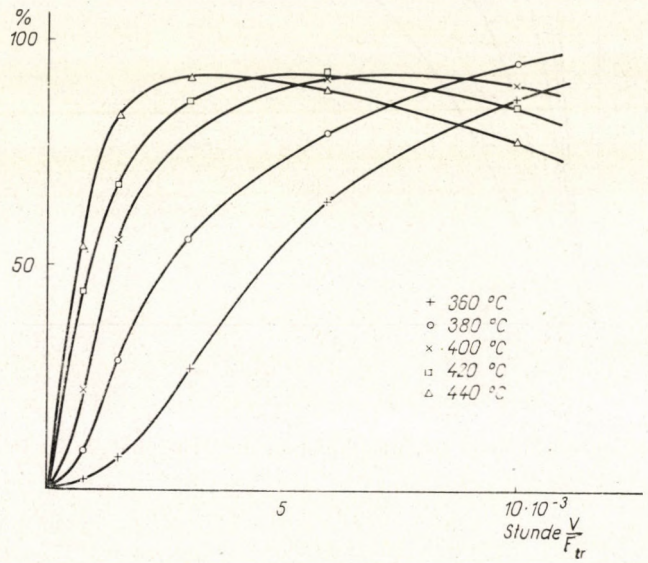


Abb. 4. Acetonausbeute als Funktion der scheinbaren Kontaktzeit

taktzeiten hin. Es kann gefolgert werden, daß das Acetylen nur ein Zwischenprodukt der Reaktion darstellt.

Es ist wesentlich, daß der Wert des Maximums — besonders bei höherer Temperatur — gering, und so mit einer beträchtlicheren Menge Acetaldehyds im Produkt nicht zu rechnen sei.

Nach Abb. 4 weist die Acetonausbeute als Funktion der Kontaktzeit ein Maximum auf. Die Maximumstellen verschieben sich mit steigender Temperatur gegen kürzere Kontaktzeiten hin. Es ist weiter ersichtlich, daß der maximale Wert der Acetonausbeute zwischen 400 und 440° C nicht besonders temperaturempfindlich ist.

In weiteren Versuchen [11] wurde festgestellt, daß die Konversion — bei gleichbleibender Kontaktzeit — unabhängig von der Ausgangskonzentration des Acetylens und der Konzentration der anwesenden Komponenten ist. Daraus folgt, daß die Umsetzungsgeschwindigkeit des Acetylens nur seiner augenblicklichen Konzentration proportionell ist, folglich mit der Gleichung

der Reaktionen erster Ordnung beschrieben werden kann:

$$\frac{dx}{d\left(\frac{V}{F_{tr}}\right)} = k_{tr}(1 - x) \tag{1}$$

Die Molzahländerung der Reaktion kann vernachlässigt werden, die integrierte Form von (1) ist also:

$$\frac{V}{F_{tr}} = \frac{1}{k_{tr}} \cdot \ln \frac{1}{1 - x} \tag{2}$$

oder mit Molbrüchen:

$$\frac{V}{F_{tr}} = \frac{1}{k_{tr}} \cdot \ln \frac{N_{A1}}{N_A} \tag{3}$$

Mit Hilfe des Zusammenhanges (3) wurden Werte der Geschwindigkeitskonstante k_{sz} für 5 verschiedene Temperaturen aus Abb. 5 graphisch bestimmt.

Kennen wir die Geschwindigkeitskonstanten, so ist auch die scheinbare Aktivierungsenergie und die Aktionskonstante laut des bekannten Arrhenius Satzes zu berechnen:

$$k_{tr} = b_{tr} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \tag{4}$$

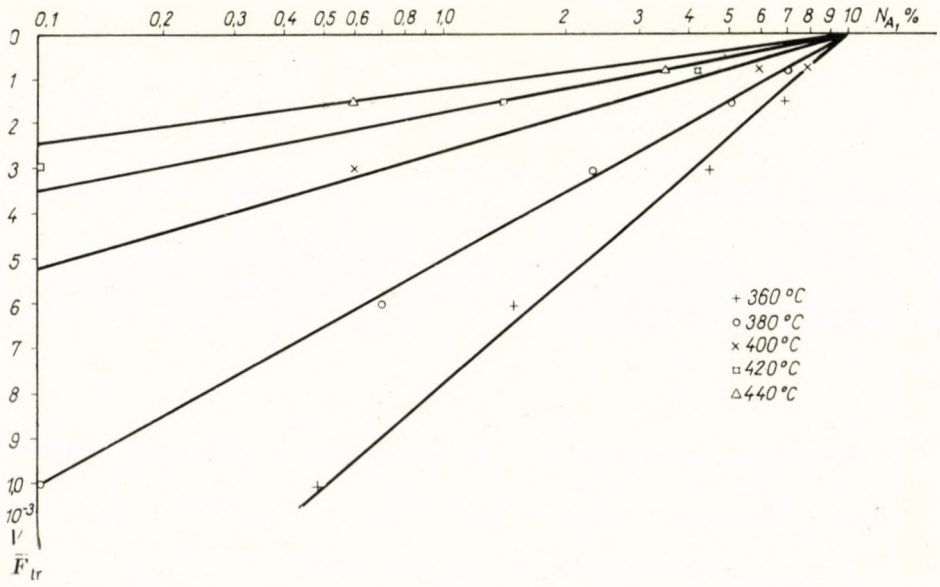


Abb. 5. Acetylenkonzentration als Funktion der scheinbaren Kontaktzeit

Tabelle I

Angaben der Laboratoriumsversuche

Katalysatorvolumen V, cm³	Scheinbare Kontaktzeit $\frac{V}{F_{tr}}$, Stunde	360° C			380° C			400° C			420° C			440° C		
		Konversion	Ausbeute		Konversion	Ausbeute		Konversion	Ausbeute		Konversion	Ausbeute		Konversion	Ausbeute	
			Aceton	Acetaldehyd		Aceton	Acetaldehyd		Aceton	Acetaldehyd		Aceton	Acetaldehyd		Aceton	Acetaldehyd
		%			%			%			%			%		
8	$0{,}8 \cdot 10^{-3}$	5,9	1,9	3,9	15,3	8,6	6,5	29,4	21,8	7,9	50,7	43,8	6,9	58,9	54,0	3,4
15	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	17,6	6,6	9,2	40,0	28,4	12,2	65,9	54,9	10,8	83,5	67,3	8,4	93,0	82,8	3,0
30	$3{,}0 \cdot 10^{-3}$	47,1	26,5	20,7	73,0	55,0	18,3	93,0	78,1	12,6	99,0	86,2	7,0	100,0	91,2	2,0
60	$6{,}0 \cdot 10^{-3}$	82,2	63,9	18,0	91,8	78,8	12,1	100,0	90,8	4,8	100,0	92,1	1,8	100,0	89,1	0,3
100	$10{,}0 \cdot 10^{-3}$	94,1	86,8	6,9	99,0	94,7	2,0	100,0	89,8	0,2	100,0	85,2	0,1	100,0	87,9	0,0

Auf Abb. 6 ist der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante als Funktion des reziproken Wertes der absoluten Temperatur dargestellt. Die, aus den Meßwerten berechneten Punkte liegen entlang einer Geraden. Dies beweist die Anwendbarkeit des Arrheniusschen Satzes.

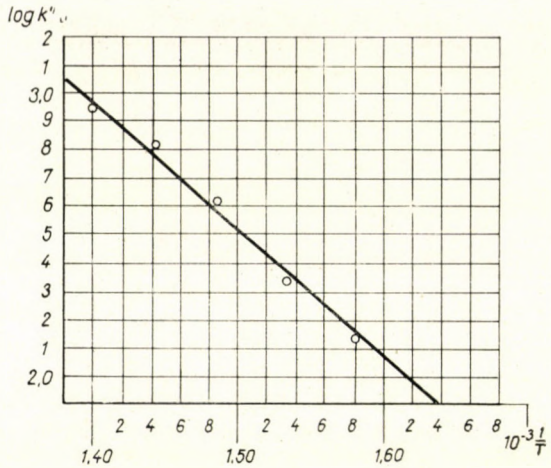


Abb. 6

Mit Hilfe von Abb. 6, auf Grund des Zusammenhanges (4) erhielten wir für die scheinbare Aktivierungsenergie den Wert

$$E = 20\,800 \text{ cal/gmol},$$

während für die Aktionskonstante

$$b_{tr} = 4{,}73 \cdot 10^9 \text{ Stunde}^{-1}$$

In den definierenden Gleichungen (1) und (4) bezogen wir den Wert der Geschwindigkeitskonstante auf trockenes Gas, im Gemisch von trockenem Gas—Wasserdampf genau im Verhältnis 1:1. Auf reale (wasserdampfenthaltende) Gaszusammensetzung bezogen haben wir bei von dem Verhältnis 1:1 nicht sehr abweichenden Wasserdampfgehalt:

$$\frac{dx}{d\frac{V}{F}} = k\,(1 - x) \tag{5}$$

und

$$k = b \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \tag{6}$$

Da das Volumen des wasserdampfenthaltenden Gases das Zweifache des trockenen ist, so ist

$$F = 2\,F_{tr} \tag{7}$$

(7) in (5) eingesetzt

$$\frac{dx}{\frac{1}{2}d\left(\frac{V}{F_{tr}}\right)} = k \cdot (1 - x) \tag{8}$$

woraus

$$\frac{dx}{d\left(\frac{V}{F_{tr}}\right)} = \frac{k}{2}(1 - x) \tag{9}$$

(1) und (9) verglichen

$$k = 2\,k_{tr} \tag{10}$$

und folglich

$$b = 2\,b_{tr} \tag{11}$$

Der Zahlenwert von b:

$$b = 9{,}46 \cdot 10^9 \text{ Stunde}^{-1}$$

Die obigen Werte sind aus Angaben der Konversion des Acetylens abgeleitet. Sie beziehen sich also eigentlich auf die erste Reaktionsstufe, auf die Hydratation des Acetylens zu Acetaldehyd am gegebenen Katalysator. Auf die Reaktion Acetaldehyd-Aceton kann mittels Abb. 3 gefolgert werden. Die Menge des Acetaldehyds als Funktion der scheinbaren Kontaktzeit geht bei allen Temperaturen über ein Maximum und fällt mit Steigerung der Kontaktzeit auf Null. Es ist daraus offensichtlich, daß der Acetaldehyd ein Zwischenprodukt der acetonbildenden Reaktion ist. Auf Grund maximaler Acetaldehydmengen ist festzustellen, daß die Größenordnungen der Geschwindigkeitskonstanten der beiden konsekutiven Reaktionen die gleichen sind. Die größte Acetaldehydausbeute beträgt jedoch auch bei 360° C nur 22%, mit Steigung der Temperatur nimmt sie ab, und bei 440° C beträgt sie nun umgefähr 4%.

Wie aus Abb. 4 ersichtlich, zeigt die Acetonausbeute als Funktion der Kontaktzeit ein Maximum. Daß die Ausbeute bei höheren Temperaturen mit steigender Kontaktzeit abnimmt, ist eine Folge der zunehmenden Nebenproduktbildung. Die größte Ausbeute verschiebt sich bei zunehmender Temperatur gegen kürzeren Kontaktzeiten hin. Allerdings kann festgestellt werden, daß bei gegebener Kontakzeit das Maximum der Acetonausbeute bei jeder von

uns untersuchten Temperatur 90% erreicht, der Katalysator und das Verfahren sind also unter den gegebenen Umständen zur Herstellung von Aceton geeignet.

Bezeichnungen

b = scheinbare Aktionskonstante auf Gesamtgas bezogen, Stunde^{-1}
b_{tr} = scheinbare Aktionskonstante auf trockenes Gas bezogen, Stunde^{-1}
E = scheinbare Aktivierungsenergie der Reaktion, cal gmol^{-1}
F = Geschwindigkeit der Zuführung, Gesamtgas, Nml Stunde^{-1}
F_{tr} = Geschwindigkeit der Zuführung, trockenes Gas, Nml Stunde^{-1}
k = scheinbare Geschwindigkeitskonstante auf Gesamtgas bezogen, Stunde^{-1}
k_{tr} = scheinbare Geschwindigkeitskonstante auf trockenes Gas bezogen, Stunde^{-1}
N_A = Molbruch des reagierten C_2H_2 auf trockenes Gas bezogen
N_{A1} = Molbruch des Ausgangs-C_2H_2 auf trockenes Gas bezogen
R = Gaskonstante, 1,99 cal gmol^{-1} °K^{-1}
T = Temperatur, °K
V = Volumen des Katalysatorbettes (Reaktors), ml
x = Acetylenkonversion.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Konversion des Acetylens bei der katalytischen Hydratation in der Gasphase nähert sich bei steigender Temperatur und Kontaktzeit 100%.

2. Der Acetaldehyd ist in der Reaktion ein Zwischenprodukt.

3. Die augenblickliche Konzentration des Acetaldehyds weist von der Temperatur abhängend bei gegebener Kontaktzeit ein Maximum auf. Dieser Wert nimmt einerseits mit steigender Temperatur ab, andererseits verschiebt er sich gegen kürzeren Kontaktzeiten hin.

4. Die Acetonausbeute weist gleichfalls als Funktion der Kontaktzeit ein Maximum auf. Dieser Wert ist bei 400° C nicht sehr temperaturempfindlich.

5. Die Abnahmegeschwindigkeit des Acetylens ist der Konzentration des anwesenden Acetylens proportionell, und von der Konzentration des anwesenden Produktes unabhängig. So ist die Umsetzung des Acetylens mit einer Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung zu beschreiben.

6. Es wurden die scheinbaren Aktivierungsenergie- und Aktionskonstantewerte der Hydratationsreaktion des Acetylens berechnet.

LITERATUR

1. B. I. O. S. 877.
2. Rev. I. P. 1947. I. No. 1.
3. C. I. O. S. XXX-103.
4. B. I. O. S. 1053.
5. C. I. O. S. XXX-22.
6. Benedek, P., László, A.: Magyar Kém. Folyóirat **57**, 572 (1951).
7. Berty, J., Pallai, I.: Magyar Kém. Lapja, **7**, 69 (1952).
8. Pallai, I., Almásy, G.: Vegyipari Kut. Int. Közleményei (Mitt. d. Forschungsinstitute der Chem. Ind.) Vol. IV. p. 206. Nehézip. Könyv- és Folyóiratkiadó V. 1954.
9. Pallai, I.: Magyar Kém. Lapja **8**, 34 (1953).
10. Ung. Patent 143 537.
11. Pallai, I.: Technische Doktordissert. 1958.

DIRECT PRODUCTION OF ACETONE FROM THE GAS PRODUCT OF THE PARTIAL OXIDATION OF METHANE, I.

Laboratory Experiments for the Determination of the Apparent Kinetical Constants

I. PALLAI

(Hungarian Oil and Gas, Research Institute Veszprém)

Received September 22, 1959

Summary

1. On raising the temperature and the length of contact time, the conversion of gas-phase catalytic hydratation of acetylene approaches 100%.

2. In this reaction, acetaldehyde acts as an intermediate.

3. At a given contact time, the momentaneous concentration of acetaldehyde shows a maximum, depending on the temperature.

4. On plotting acetone yields against contact time, similarly a maximum appears, the value of which does not show a marked sensitivity at temperature between 400 and 440°.

5. The rate of disappearance of acetylene is proportionate to the concentration of acetylene present and is independent of the present product. Thus, the conversion of acetylene can be described by a rate equation of the first order.

6. The apparent activation energy and action constant of the hydratation reaction of acetylene were established by calculation.

НЕПОСРЕДСТВЕННОЕ ПОЛУЧЕНИЕ АЦЕТОНА ИЗ ГАЗА-ПРОДУКТА ЧАСТИЧНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА, I.

Лабораторные опыты по определению кажущихся кинетических постоянных

И. ПАЛЛАИ

(Венгерский опытный институт нефти и земельного газа, г. Веспрем.)

Поступило 22. сентября 1951 г.

Резюме

1. Конверсия каталитической гидратации ацетилена в газовой фазе по мере повышения температуры и контактного времени приближается к 100%-ам.

2. В реакции ацетальдегид участвует в качестве промежуточного продукта.

3. Мгновенная концентрация ацетальдегида в зависимости от температуры при данном контактном времени обнаруживает максимум. Величина последнего отчасти снижается по мере повышения температуры, а отчасти сдвигается в направление более короткого контактного времени.

4. Выход ацетона также обнаруживает максимум в зависимости от контактного времени. Величина этого максимума в пределах 400° С и 440° С не очень чуьствительна к температуре.

5. Скорость исчезновения ацетилена пропорциональна концентрации присутствующего ацетилена и независима от концентрации присутствующего продукта. Таким образом превращение ацетилена может быть описано первостепенным уравненнем скорости.

6. Рассчитана кажущаяся активирующая энергия и постоянная действия реакции гидратации ацетилена.

Dr. Iván Pallai; Veszprém, Wartha Vince u. 2—6.

DIREKTE HERSTELLUNG VON ACETON AUS DEM PRODUKTGAS DER PARTIELLEN OXYDATION DES METHANS, II.*

BERECHNUNG DES ADIABATISCHEN REAKTORS. BEWEIS DER BERECHNUNG DURCH VERSUCHE IM GROSSLABORATORIUMS- UND BETRIEBSMASSSTABE

G. Almásy und I. Pallai

(Ungarisches Erdöl- und Erdgas Forschungsinstitut, Veszprém)

Eingegangen am 22. September 1959

In unserer vorangehendenen Mitteilung [1] wurden unsere Laboratoriumsversuche zur Durchführung der Acetylen-Acetonreaktion beschrieben. Die folgende Aufgabe ist nun die Feststellung der zum Entwurf des Betriebsreaktors benötigten Angaben.

Sowohl die Acetylen—Acetaldehyd-, wie auch die brutto Acetylenreaktion sind exotherm. Die Enthalpieänderung der Acetylen=Acetaldehydreaktion ist bei 700 °K, auf 1 Gmol Acetylen bezogen

$$\Delta H = -37{,}7 \text{ Kcal/Gmol}$$

In industrieller Verwirklichung kontinuierlicher exothermer Reaktionen ist die Abführung der Reaktionswärme auf zweierlei Arten durchführbar, teils mittels wärmeübertragender Oberflächen im Reaktor, teils mittels der Enthalpiezunahme des aus dem System austretenden Gases selbst. Im ersten Falle sprechen wir von isothermen, im zweiten von adiabatischen Reaktoren. Innerhalb dieser Grenzfälle hat man die polytropen Reaktoren.

Da im industriellen Maßstabe die abzuführende Wärmemenge ziemlich großbedeutend ist, ist die strukturelle Ausbildung isothermer Reaktoren wegen der großen wärmeleitenden Oberflächen kompliziert und teuer. Bei der Temperatur der acetonbildenden Reaktion ist auch der wärmeleitende Stoff problematisch. Die Ausbildung eines adiabatischen Reaktors erscheint — eben wegen des Fehlens der wärmeleitenden Oberflächen — wesentlich einfacher.

Vom Standpunkt der Reaktion ist die isotherme Ausführung vorteilhafter als die adiabatische mit veränderlicher Temperatur, da bei der ersten der Reaktor unter optimalen Bedingungen betätigt werden kann. Die adiabatische Ausführung ist nur in dem Falle möglich, wenn die Reaktion in breitem Tempera-

* Mitteilung I: Acta Chim. Hung. **24**, 271 (1960).

turintervall in der gewünschten Richtung mit befriedigender Ausbeute verläuft. Eine weitere Voraussetzung ist, daß die adiabatische Temperaturzunahme die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über die erwähnte Intervallgrenze hebe. Die Reaktion ist adiabatisch auch dann durchführbar, wenn die zur vollen Konversion gehörende adiabatische Temperaturzunahme größer ist als die erlaubten Grenzen, in diesem Falle ist jedoch die Reaktion in mehreren Stufen, unter Verwendung intermediärer Kühlung durchzuführen.

Zur Erreichung der gleichen Konversion benötigen wir in adiabatischen Reaktoren ein größeres Katalysatorvolumen, da der Reaktor nicht bei der Temperatur betätigt werden kann, welche im gegebenen Intervall die größte Reaktionsgeschwindigkeit sichert. Das Bruttovolumen eines isothermen Reaktors wird dagegen durch die Anwesenheit eines Wärmeabgabemittels gesteigert.

Die Anwesenheit großer Mengen verdünnenden Gases und der verhältnismäßig kleine Wert der Reaktionswärme verspricht die Möglichkeit einer Durchführung der Acetylen—Acetonreaktion im adiabatischen Reaktor. Für diese Ausführung sprechen auch die beschriebenen zwei Versuchsfeststellungen: die Reaktionsgeschwindigkeit ist nämlich bei 350° C schon genügend groß, und der maximale Wert der Acetonausbeute ist zwischen 400 und 440° C temperaturunempfindlich. Die Reaktion kann also im Temperaturintervall zwischen 350° C und 440° C verwirklicht werden. Die adiabatische Temperaturzunahme ist bei 8% Acetylengehalt (auf trockenes Gas bezogen) etwa 200° C. Dementsprechend ist die adiabatische Reaktion im Falle der gegebenen Konzentrationen in mehreren Stufen und mittels mehrmaliger intermediärer Abkühlung durchzuführen. Die höhere Austrittstemperatur beeinflußt das Gleichgewicht der Reaktion nicht schädlich, da bei diesem Temperaturintervall der Wert der Gleichgewichtskonstante noch sehr groß ist.

Nach gründlicher Überlegung der beschriebenen Feststellungen wählten wir zur Verwirklichung der Acetylen—Acetonreaktion die adiabatische Ausführung. Nach Abschluß der Laboratoriumsversuche gelangten wir zum Betriebsreaktor in zwei Stufen: als Übergangsstufe zwischen Laboratoriums- und Betriebsausführung bauten wir eine Großlaboratoriumseinrichtung. In dieser wurden die Versuche schon unter adiabatischen Bedingungen durchgeführt. Als Maß der Abmessungsveränderungen sind die verwendeten Katalysatormengen kennzeichnend: im Laboratorium 0,02—0,15 kg, in der Großlaboratoriumseinrichtung 4—16 kg, im Betriebsreaktor auf einem Boden 2500 kg.

Zur Bestimmung der Arbeit der adiabatischen Reaktoren leiteten wir einen leicht zu behandelnden Zusammenhang ab. Durch unsere Messungen war erstens dessen Anwendbarkeit zu beweisen.

Methode der Berechnung

In unserer vorangehenden Mitteilung [1] wurde der die Acetylenkonversion beschreibende scheinbare kinetische Zusammenhang und dessen Konstanten besprochen.

In weiteren Versuchen und mit annähernden Berechnungen wurde festgestellt, daß unter den gegebenen Umständen die Änderung der Wärme- und Stoffübergabe innerhalb des Katalysatorbettes vernachlässigt werden kann. Die aus Laboratoriumsversuchen abgeleiteten Zusammenhänge und Zahlenwerte dürfen also als Grundlage der Berechnungen angewendet werden.

Zur Berechnung adiabatischer Reaktoren eignen sich folgende Methoden:

Der Reaktor wird in kurze Abschnitte geteilt, und die Berechnung so durchgeführt, daß die Abschnitte als isotherm betrachtet werden [2]. Die Methode ist auf beliebige Geschwindigkeitsgleichungen und auf die kompliziertesten Systeme anwendbar; zur Erreichung einer befriedigenden Genauigkeit ist jedoch eine feine Einteilung und damit eine umfangreiche Rechenarbeit nötig.

Die Geschwindigkeitskonstante der Geschwindigkeitsgleichung wird als Funktion der Konversion dargestellt, dann das Reaktorvolumen als Funktion der Konversion durch graphisches Integrieren gewonnen [3]. Auch diese Berechnungsmethode ist allgemein anwendbar, erfordert jedoch gleichfalls viel numerisches Rechnen und unbequemes graphisches Integrieren.

In speziellem Fall der Reaktionen von Nullordnung wurde ein mathematischer Zusammenhang für die Bestimmung der Verhältnisse von Volumina (bzw. Katalysatormengen), die für den Ablauf der Reaktion unter isothermen und adiabatischen Umständen erforderlich sind, mitgeteilt [4]. Die Methode ist — falls wir über exponentielle Integraltafeln verfügen — einfach, jedoch recht beschränkt anwendbar, da Reaktionen von Nullordnung in der Praxis selten vorkommen.

Während unserer bisherigen Versuche arbeiteten wir schon eine graphische Methode zur Bestimmung der Kontaktzeit im adiabatischen Reaktor aus [5]. Nach dieser wird die stätige Temperaturänderung der adiabatischen Reaktion ebenfalls in Abschnitte geteilt, die Kontaktzeiten der einzelnen Abschnitte werden dann graphisch bestimmt. Diese Methode ist — auch bei empirisch festgestellten integralen Reaktorangaben — allgemein anwendbar, sie ist aber gleichfalls ziemlich langwierig, folglich für serienmäßiges Rechnen nicht zweckdienlich. Ihre Genauigkeit ist wegen der stufenweise erfolgenden Annäherung ungenügend.

Um unsere Berechnungen möglichst schnell und mit großer Genauigkeit ausführen zu können, leiteten wir für irreversible, ohne Volumänderung ablaufende Reaktionen erster Ordnung die Geschwindigkeitsgleichung adiabatischer Reaktionen ab [6].

Der erhaltene Zusammenhang ist folgender:

$$\left(b \cdot \frac{V}{F}\right) = e^{\frac{E}{RT^*}} \cdot \left[Ei\left(\frac{E}{RT_1} - \frac{E}{RT^*}\right) - Ei\left(\frac{E}{RT_2} - \frac{E}{RT^*}\right)\right| - \left[Ei\left(\frac{E}{RT_1}\right) - Ei\left(\frac{E}{RT_2}\right)\right] \tag{1}$$

Im Zusammenhang (1) bedeutet T^* die Endtemperatur der adiabatisch ablaufenden Reaktion bei voller Konversion:

$$T^* = T_1 + \Theta \tag{2}$$

Mit Θ wird die totale Temperaturzunahme der Reaktion bezeichnet. Nehmen wir im vorhandenen Bereich konstante spezifische und Reaktionswärme an:

$$\Theta = \frac{N_{Al} \cdot \Delta H}{C_p} \tag{3}$$

Bei Anwendung der Zusammenhänge (1) und (3) nahmen wir im Falle der Acetylen—Acetonreaktion gewisse Vernachlässigungen vor. Wir hatten von der Molzahländerung während der Reaktion und von der strengen Berücksichtigung der infolge der Temperaturänderung auftretenden Volumzunahme abgesehen. Die Volumzunahme wurde annähernd so berücksichtigt, daß die Konstanten der Geschwindigkeitsgleichung statt der augenblicklichen Gasvolumina auf Ausgangsgas im Normalzustand bezogen wurden. Wir ließen weiterhin die Änderung der spezifischen Wärme infolge der Veränderung der Zusammensetzung und Temperatur des Gemisches unbeachtet und rechneten mit dem durchschnittlichen spezifischen Wärmewert von $C_p = 9{,}2$ cal/Gmol °C. Außer diesen ließen wir in diesem Intervall die Abhängigkeit der Reaktionswärme von der Temperatur unberücksichtigt. Da die zu unserer Verfügung stehende Berechnungsmethode für konsekutive Reaktionen nicht anwendbar war, betrachteten wir die Acetylen—Acetonreaktion als eine einzige Stufe und kennzeichneten sie mit der Acetylenkonversion. Diese Vernachlässigung ist deshalb erlaubt, weil die Reaktionswärme nahezu proportionell der Acetylenkonversion ist. Die während der Acetylen—Acetaldehyd- und Acetylen—Acetonreaktion frei werdenden Wärmemengen sind von gleicher Größenordnung und die Konzentration ist während der Reaktion stets vernachlässigbar gering.

In Kenntnis des Zusammenhanges (1) und der in der vorangehenden Mitteilung angegebenen scheinbaren Aktivierungsenergie stand uns eine ver-

hältnismäßig schnelle Berechnungsmethode zur Verfügung, mit welcher wir — den Vernachlässigungen entsprechender — genau zahlreiche Angaben der adiabatischen Acetylen—Acetonreaktion berechnen konnten. Wir benützten den Zusammenhang (1) sehr oft, stellten daher aus ihm ein Kurvenschar-Nomogramm (Abb. 1) her, mit dessen Hilfe der Zusammenhang Kontaktzeit, Ausgangstemperatur und Konzentration, weiterhin Austrittstemperatur, Konversion schnell bestimmt werden kann.

Auf die Abszisse des Nomogramms sind die der Kontaktzeit und der Aktionskonstante proportionellen Werte der dimensionlosen Gruppe $\left(b \cdot \frac{V}{F}\right)$ aufgetragen. Die Ordinate stellt die veränderliche Temperatur des Katalysatorbettes dar. Die konstanten Parameter der Kurvenschar sind die verschiedenen T^* Werte.

Zu den verschiedenen Reaktortemperatur-Intervallen gehört entlang einer dem gegebenen T^* entsprechenden Kurve ein Intervall des $\left(b \frac{V}{F}\right)$ Wertes. Sei z. B. die Eintrittstemperatur $T_1 = 391°$ C, der Ausgangsmolbruch des Acetylens $N_{A\,1} = 0{,}0214$, so ist nach Zusammenhängen (2) und (3) $T^* = 391 + \frac{47000}{9{,}2} \cdot 0{,}0214 = 500°$ C.

Auf Abb. 1 bezeichneten wir zu $T^* = 500°$ C die zusammengehörenden $T_1 = 391°$ C und $T_2 = 459°$ C, weiterhin die $\left(b \frac{V}{F}\right)_1 = 5{,}0 \cdot 10^6$ und $\left(b \frac{V}{F}\right)_2 = 8{,}0 \cdot 10^6$ Intervalle mit gestrichelter Linie. Zum Ablaufen der Reaktion von T_1 bis T_2 Temperaturen gehört der Wert

$$\left(b \frac{V}{F}\right) = \left(b \frac{V}{F}\right)_2 - \left(b \frac{V}{F}\right)_1$$

Es ist also

$$\left(b \frac{V}{F}\right) = 8{,}0 \cdot 10^6 - 5{,}0 \cdot 10^6 = 3{,}0 \cdot 10^6$$

Von dem nun zahlenmäßig erhaltenen Wert $\left(b \frac{V}{F}\right)$ ist in Kenntnis zweier Angaben die dritte zu bestimmen, z. B. bei bekannter Aktionskonstante und Zuführung, das Reaktorvolumen.

Ist dagegen der Zahlenwert von $\left(b \frac{V}{F}\right)$ im voraus gegeben und ist z. B. aus gegebenen T^* und T_1 Werten T_2 zu bestimmen, so soll obiger Gedankengang umgekehrt durchgeführt werden. In diesem Falle zeigt sich ein weiterer Vorteil

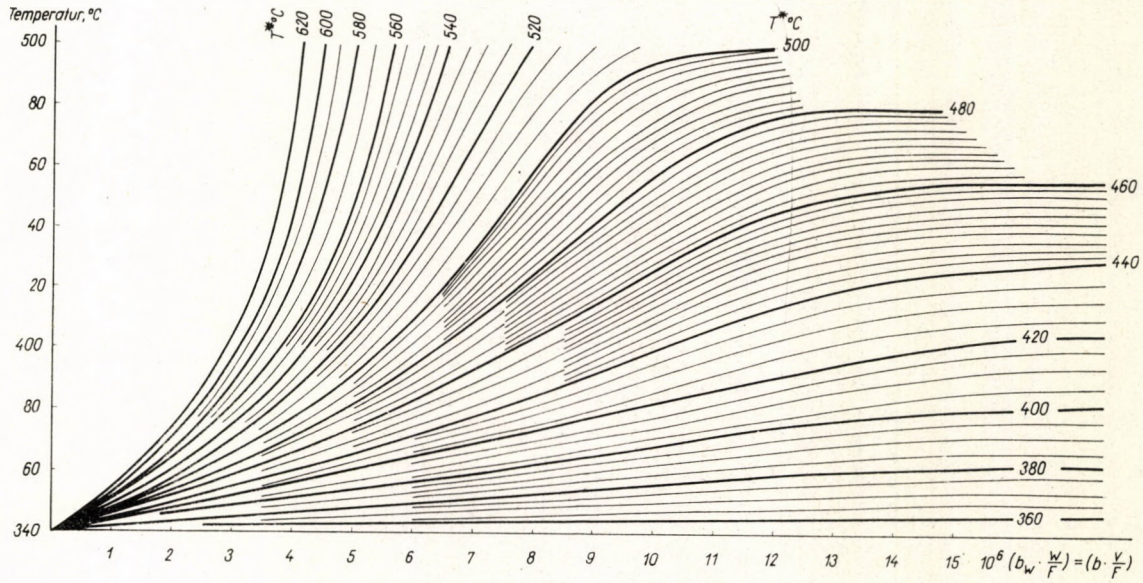


Abb. 1. Kurvenschar zur Berechnung der adiabatischen Acetylen-Acetonreaktion $\frac{E}{R} = 10470\ °K$

des Nomogramms, da diese Aufgabe ähnlicherweise leicht zu lösen ist, während bei Anwendung des Zusammenhanges (1) das Probieren übrig bliebe.

Es soll bemerkt werden, daß wenn in den Berechnungen das Katalysatorvolumen (V) durch die Katalysatormasse (W) ersetzt, und die Reaktionsgeschwindigkeit und Aktionskonstante (b) auf die Katalysatormasse bezogen wird (b_w), so bleibt der Wert der dimensionlosen Gruppe $\left(b_w \frac{W}{F}\right.$ dem Zahlenwert $\left(b \frac{V}{F}\right)$ gleich.

Versuche im Großlaboratorium

Zweck der Versuche im Großlaboratorium war die Verwirklichung der adiabatischen Acetylen—Acetonreaktion vor dem Entwurf des Großbetriebes. Gleichzeitig wollten wir auch die Richtigkeit der auf Grund der isothermen Laboratoriumsversuche durchgeführten Berechnungen und die Berechtigung der Vernachlässigungen beweisen.

Wir betrachteten im wesentlichen unsere Großlaboratoriumseinrichtung als ein in der Richtung des Gasstromes ausgeschnittenes Stück einer Katalysatorschicht des aufzubauenden Großbetriebsreaktors. Massengeschwindigkeit, Katalysatorgröße, die auf die linearen Abmessungen des Katalysators bezogene modifizierte *Re*-Zahl, die in Strömungsrichtung betrachtete Temperatur und Konzentrationsverteilung war denen des Großbetriebsreaktors gleich. In der Großlaboratoriumseinrichtung wurde also nicht die geplante Technologie nachgeahmt, sondern eine, den Großbetriebsbedingungen entsprechende physikalisch-chemische Messung unternommen, womit die aus isothermen Laboratoriumsversuchen berechneten adiabatischen Betriebsbedingungen bewiesen werden sollten.

Die Versuchsanordnung zeigt Abb. 2. Als Ausgangsgas befand sich in einem Gasometer ein Gasgemisch, dessen Zusammensetzung jener des Produktgases der partiellen Oxydation des Methans entsprach. Die Zusammensetzung ist praktisch dieselbe, wie die des während der Laboratoriumsversuche verwendeten Gases, allein der Acetylengehalt wurde den Versuchszwecken entsprechend eingestellt. Vom Gasometer gelangte das Gas mittels eines Gebläses in den abwechselnd betätigten Puffergasometer. Aus diesem förderte ein Kompressor das Gas in den 80° C warmen Konditionierheizer, wo es, in Berührung mit vorgewärmtem Wasser, auf nasses Gas bezogen 50% Wasser aufnahm. Der Konditionierheizer wurde elektrisch erwärmt. Das konditionierte Gas wurde mit einem dampfgeheizten Wärmeaustauscher auf 90° C, dann mittels eines elektrisch geheizten Überhitzers auf die Reaktionstemperatur erwärmt. So gelangte es von oben in den Reaktor. Das unten austretende Gas—Wasserdampf—Acetongemisch wurde in zwei nacheinander geschaltenen Kühlern abgekühlt. Das noch Aceton enthaltende Gas strömte in einen Absorber, wo im Gegenstrom das Aceton mit Wasser ausgewaschen wurde. Vom Absorber verließ acetonfreies Endgas das System. Die verdünnte wässerige Acetonlösung wurde in kontinuierlichem Betrieb destilliert. Wir erhielten als Spitzenprodukt 96%iges Aceton.

Dem Vorhergehenden gemäß beabsichtigten wir die Reaktion unter adiabatischen Verhältnissen durchzuführen. Die Wand des Reaktors wurde deshalb mit dicker Wärmeisolation versehen. Der nützliche innere Durchmesser des Reaktors betrug 10 bzw. 20 cm. Die wärmeisolierende Schicht wurde mit elektrischer Kompensierheizung versehen. Um den adiabatischen Zustand sichern zu können, regelten wir mittels der Thermoelemente in der Nähe der Kompensierheizung die Temperatur der Reaktorwand auf die durchschnittliche Temperatur des Katalysators. Zur Messung der Temperatur des Eintrittsgases spannten wir unmittelbar — ohne Schutzhülle und keramische Isolation — ein Thermoelement über die Katalysatorschicht. Die Temperatur des Austrittsgases wurde auf ganz ähnliche Weise unmittelbar im Gasraum unterhalb der Katalysatorschicht gemessen. Der Katalysator wurde auf eine etwa 10 cm dicke Schicht von Raschig-Ringen aufgetragen, um die Wärmeableitung durch die unterste Flansche zu vermeiden. Die Großlaboratoriumseinrichtung ist auf Abb. 3 dargestellt.

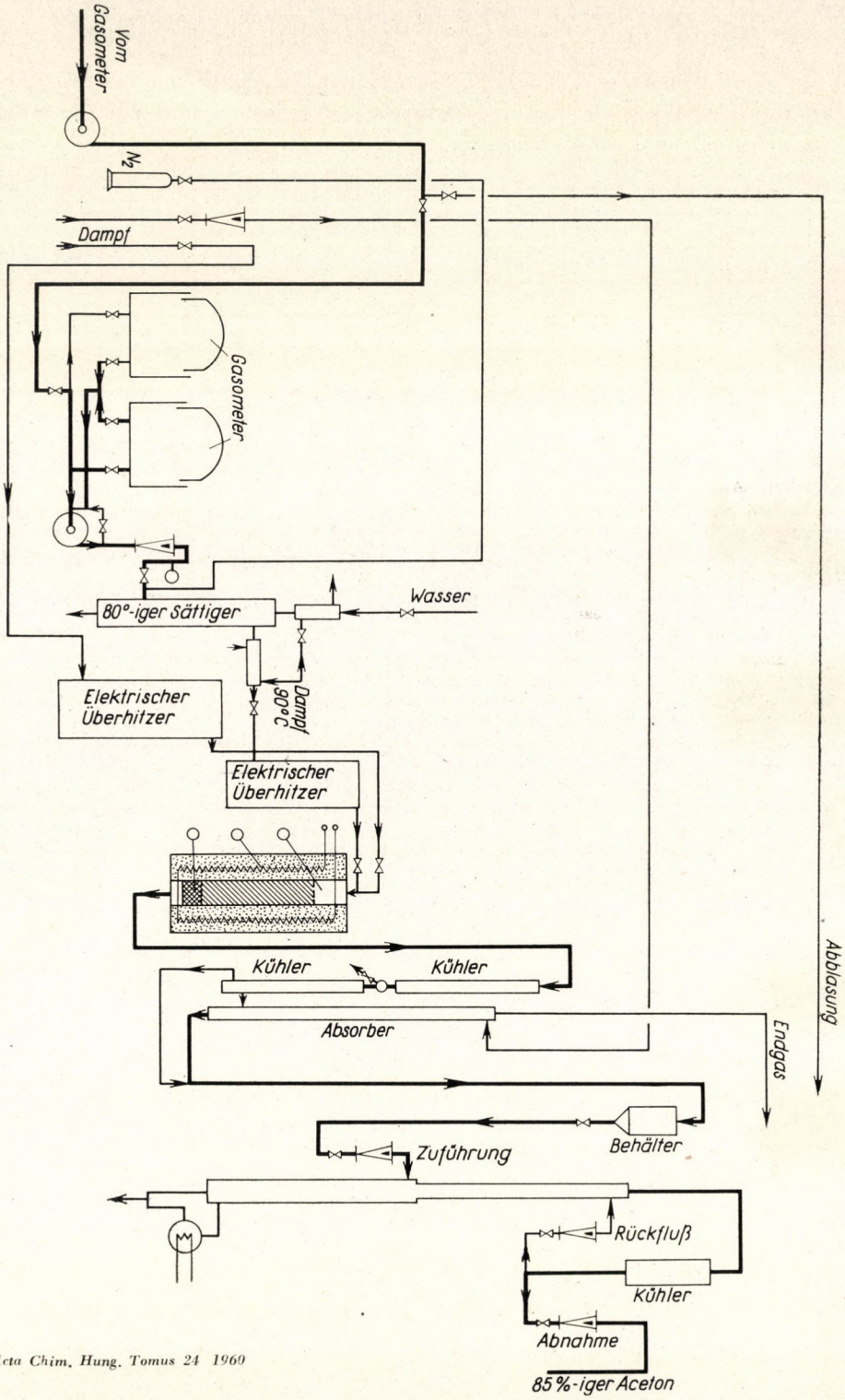


Abb. 2. Schema der Acetylen—Aceton-Großlaboratoriumseinrichtung

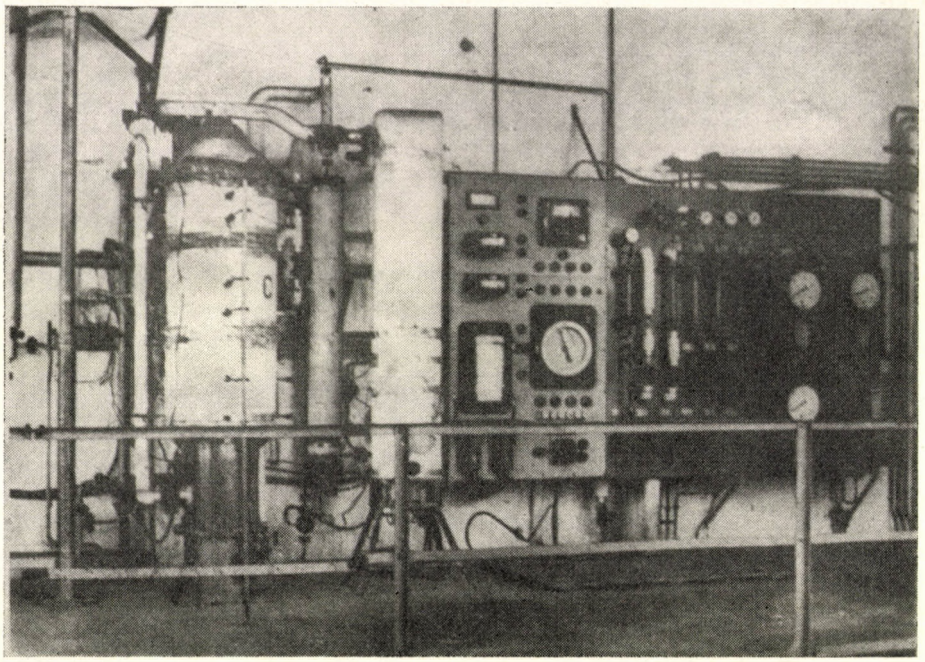


Abb. 3. Bild der Großlaboratoriumseinrichtung

Ergebnisse

In unserer vorangehenden Mitteilung (1) besprachen wir die Bestimmung der scheinbaren kinetischen Konstanten der Reaktion. Als Zahlenwert der Aktionskonstante ergab sich

$$b = 9{,}46 \cdot 10^9 \text{ Stunde}^{-1}.$$

Da in Reaktoren verschiedener Form und Abmessungen das Volumen des Katalysatorbettes die Menge des Katalysators nicht eindeutig bestimmt, schien es zweckmäßig die Reaktionsgeschwindigkeit und auch die Aktionskonstante auf das Gewicht des Katalysators zu beziehen.

Der auf Volumen bezogene Geschwindigkeitszusammenhang:

$$\frac{dx}{d\left(\frac{V}{F}\right)} = k\,(1 - x) \qquad (4)$$

Auf die Katalysatormenge bezogen:

$$\frac{dx}{d\left(\frac{W}{F}\right)} = k_w(1 - x) \tag{5}$$

Da

$$W = \varrho_k \cdot V \tag{6}$$

ist, folgt aus (4), (5) und (6) sinngemäß

$$k_w = \frac{k}{\varrho_k} \tag{7}$$

Da

$$k = b \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \tag{8}$$

$$k_w = \frac{b}{\varrho_k} e^{-\frac{E}{RT}} \tag{9}$$

Gemäß der Definition

$$\frac{b}{\varrho_k} = b_w \tag{10}$$

ist

$$k_w = b_w \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \tag{11}$$

b_w wird in Analogie von (8) als Aktionskonstante auf Katalysatormenge bezogen genannt.

Da das Volumgewicht des Katalysators

$$\varrho_k = 1550 \text{ kg/m}^3$$

beträgt, ist

$$b_w = 6{,}11 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ Stunde}^{-1}$$

Unsere Zielsetzung, nämlich die Anwendbarkeit unserer Berechnungsmethode im Großlaboratoriumsmaßstabe zu beweisen, wurde derart verwirklicht, daß aus den Angaben der, unter verschiedenen Verhältnissen durchgeführten Reaktionen mit Hilfe des Nomogrammes (Abb. 1) der Zahlenwert von b_w berechnet wurde. Ist dieser konstant, so ist die Anwendbarkeit der Berechnungsmethode bewiesen.

Die Versuchsangaben sind in Tabelle I enthalten. In den Versuchen 4—8, bei welchen mit verschiedenen Acetylenkonzentrationen und Temperaturen gearbeitet wurde, ergaben sich Werte für die Aktionskonstante zwischen $6{,}38 \cdot 10^6$ und 7,34 $Nm^3\ kg^{-1}\ St^{-1}$. Da in den Versuchen 4—6 mit Katalysatortabletten von 0,3 cm Durchmesser der gleiche Wert von b_w beobachtet wurde wie in Versuchen 7—8 mit Tabletten von 0,7 cm Durchmesser, kann festgestellt werden, daß die Abmessungen der Katalysatortabletten den Wert b_w unwesentlich beeinflussen.

Unter Berücksichtigung der Versuche 9—10 war — mittels Tabelle I — die Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der modifizierten *Re*-Zahl möglich.

Laut der Definition ist

$$Re' = \frac{D_p \cdot G}{\mu}$$

Wir stellten fest, daß zu den *Re'* Werten 70 und 104 ein höheres b_w gehört, als zu den Werten zwischen 5 und 30. Bei dem, während der Laboratoriumsmessungen beobachteten *Re'* Wert etwa um 5, und bei den Werten zwischen 30 und 80 des geplanten Großbetriebsreaktors ist die Abweichung verhältnismäßig nicht zu groß. Die Abhängigkeit des b_w von *Re'* zeigt Abb. 4.

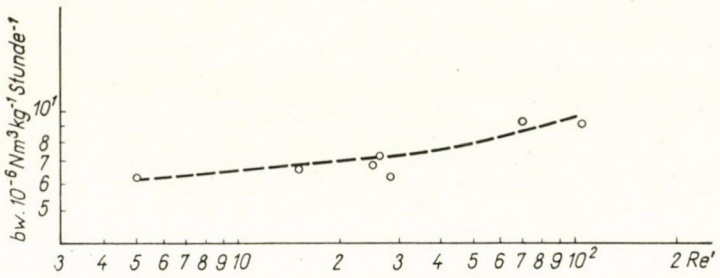


Abb. 4. Abhängigkeit b_w — modifizierte *Re*-Zahl

Betriebsversuche

Die Betriebsversuche wurden durchgeführt, um nach Erfahrungen der Großlaboratoriumsversuche die Möglichkeit der Verwirklichung der adiabatischen Großbetriebstechnologie im Großbetriebsreaktor, mit 2,5 t Katalysator zu kontrollieren. Gleichzeitig sollte vor der endgültigen Inbetriebnahme des Reaktors der Einfluß der Maßänderung auf den Verlauf der Reaktion überprüft werden.

Unser adiabatischer Reaktor ist ein von außen stark isolierter Zylinder (Abb. 5 und 6). Der Durchmesser des Katalysatorbettes beträgt 187 cm. In der Mittelachse des Reaktors befindet sich das Zuführungsrohr des vorgewärmten Ausgangsgases. Der Durchmesser des

Tabelle I

Angaben der Großlaboratoriumsversuche

Nummer des Versuches	Innerer Durchmesser des Reaktors m	Ø der Katalysatortabletten m	Schichthöhe m	Menge des Katalysators W kg	Zuführung F_3 Nm Stunde^{-1}	Molbruch des eintretenden Acetylens N_{A1}	Molbruch des austretenden Acetylens N_{A2}	Eintrittstemperatur T_1 °C	Austrittstemperatur T_2 °C	T °C	$\left(b_w \cdot \frac{W}{F}\right) \cdot 10^{-6}$	Aktionskonstante $b_w \cdot 10^{-6}$ Nm^3kg^{-1}. Stunde^{-1}	Re'
4	0,20	0,003	0,089	4,34	4,6	0,034	0,022	334	395	507	5,98	6,38	5
5	0,10	0,003	0,32	3,88	6,0	0,036	0,017	350	447	533	4,75	7,34	26
6	0,10	0,003	0,32	3,88	5,6	0,038	0,015	350	467	543	4,85	6,98	25
7	0,20	0,007	0,34	16,7	11,0	0,020	0,002	359	451	461	9,70	6,38	28
8	0,20	0,007	0,34	16,7	6,0	0,018	0,003	330	406	421	18,75	6,75	15
9	0,10	0,007	0,32	3,88	6,9	0,036	0,014	350	462	533	5,10	9,06	70
10	0,10	0,007	0,86	10,4	10,2	0,018	0,006	350	411	441	9,25	9,25	104

Tabelle II

Angaben der im Betriebsreaktor durchgeführten Versuche

Nummer des Versuches	Querschnittfläche des Reaktors m^2	∅ der Katalysatortabletten m	Schichthöhe m	Menge des Katalysators W kg	Zuführung F_3 Nm Stunde^{-1}	Mol-Bruch des eintretenden Acetylens N_{A1}	Molbruch des austretenden Acetylens N_{A2}	Eintrittstemperatur T_1 °C	Austrittstemperatur T_2 °C	T °C	$\left(b_w \cdot \frac{W}{F}\right) \cdot 10^{-6}$	Aktionskonstante $b_w \cdot 10^{-6}$ $Nm^3kg^{-1} \cdot$ Stunde^{-1}	Re'
1	2,49	0,009	0,63	2500	2130	0,021	0,016	351	374	459	3,53	3,01	74
3	2,49	0,099	0,63	2500	1880	0,022	0,012	354	404	468	5,29	3,96	65
4	2,49	0,009	0,63	2500	1850	0,023	0,011	365	427	480	4,67	3,45	64
5	2,49	0,009	0,63	2500	1980	0,025	0,011	365	435	492	4,64	3,67	69
6	2,49	0,009	0,63	2500	1760	0,017	0,007	368	420	457	5,61	3,93	61
7	2,49	0,009	0,63	2500	1920	0,019	0,010	367	411	463	4,78	3,66	67
8	2,49	0,009	0,63	2500	1880	0,019	0,009	373	423	469	4,11	3,09	65
11	2,49	0,009	0,63	2500	1960	0,023	0,008	374	448	490	4,38	3,43	68
12	2,49	0,009	0,63	2500	1960	0,022	0,008	376	448	486	4,45	3,48	68
13	2,49	0,009	0,63	2500	1920	0,020	0,006	378	448	483	4,50	3,45	67
14	2,49	0,009	0,63	2500	1960	0,023	0,007	386	470	501	3,95	3,09	68
15	2,49	0,009	0,63	2500	1960	0,024	0,008	379	462	499	4,10	3,21	68

letzteren beträgt einschließlich Isolierung 57 cm. Der Katalysator befindet sich also zwischen diesen beiden in einem zylinderringförmigen Raum. Die Schichthöhe betrug 63 cm, das Volumen war 1,58 m^3, dies entspricht 2,5 t Katalysator. Die Temperatur wurde oberhalb und unterhalb der Katalysatorschicht mit Thermoelementen gemessen, die in den Gasraum einragten. Der eingeführte Katalysator war ein von dem bisher verwendeten verschiedenes Produkt und

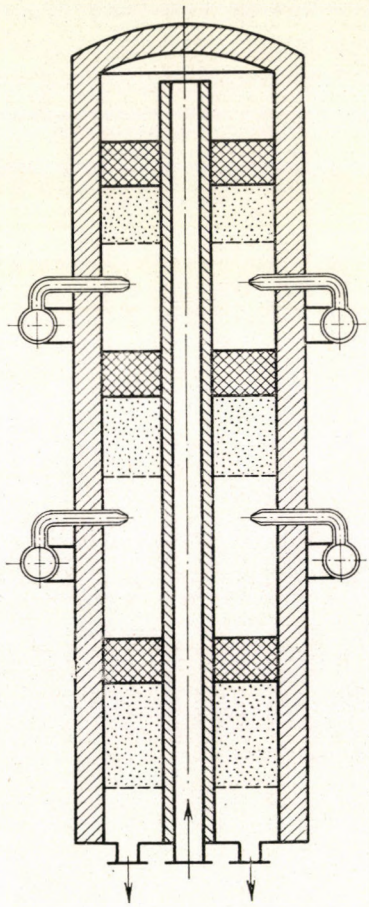


Abb. 5. Umriß des adiabatischen Betriebsreaktors

besaß nach der annähernden Laboratoriumsuntersuchung im Vergleich zum eigenen Fabrikat die halbe Aktivität. Der Durchmesser der Tabletten betrug 0,9 cm. Die Re'-Zahl erwies sich in allen unseren Messungen als nahezu die gleiche.

Ergebnisse

Die Angaben der Versuche im Betriebsreaktor sind in Tabelle II dargestellt. Die Auswertung des Ergebnisses erfolgt, ähnlich den Angaben der Laboratoriumsversuche, auf solche Weise, daß aus den Betriebsangaben der Zahlen-

wert b_w bestimmt wird. Der durchschnittliche Wert von b_w beträgt $3{,}45 \cdot 10^6$ $Nm^3\ kg^{-1}\ St^{-1}$, seine Streuung ist in Dimension von b_w $0{,}31 \cdot 10^6$. Die Aktionskonstante weicht, infolge der kleineren Aktivität des verwendeten Katalysators, von jener der Großlaboratoriumseinrichtung zahlenmäßig wesentlich ab. Die-

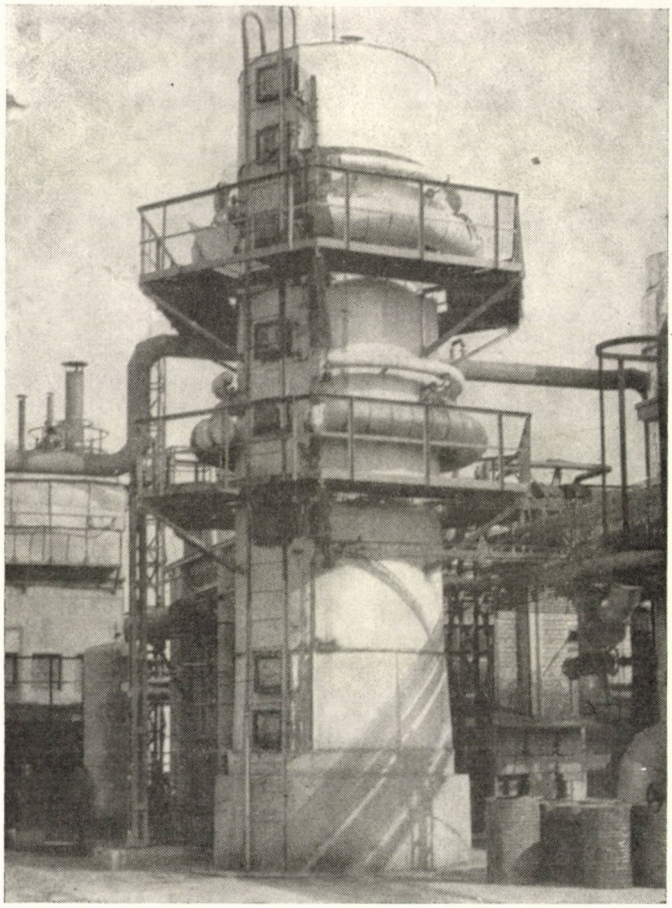


Abb. 6. Bild des adiabatischen Betriebsreaktors

ser Vergleich kann unter der Annahme vorgenommen werden, daß der Wert der scheinbaren Aktivierungsenergie bei beiden Katalysatoren der gleiche ist.

Die kleine Streuung von b_w beweist überzeugend, daß die angewendete Rechenmethode richtig ist und die Annäherungen begründet sind. Die Rechenmethode ist also zur Berechnung der Katalysatormenge eines adiabatischen Reaktors von Betriebsmaßen gut geeignet.

Bezeichnungen:

b = Aktionskonstante, bezogen auf das Volumen des Katalysatorbettes, Stunde^{-1}
b_w = Aktionskonstante bezogen auf die Masse des Katalysators, Nm^3 kg^{-1} Stunde^{-1}
C_p = Molwärme, auf konstantem Druck berechnet, cal Gmol^{-1} °K^{-1}
D_p = Durchmesser der Katalysatortablette
E = Scheinbare Aktivierungsenergie, Cal Gmol^{-1}
F = Geschwindigkeit der Zuführung, Nm^3 Stunde^{-1}
G = Massengeschwindigkeit, kg m^{-2} Stunde^{-1}
ΔH = Molare Enthalpieänderung der Reaktion, Cal Gmol^{-1}
k = Geschwindigkeitskonstante bezogen auf das Volumen des Katalysatorbettes, Stunde^{-1}
k_w = Geschwindigkeitskonstante bezogen auf die Masse des Katalysators, Nm^3, kg^{-1} Stunde^{-1}
N_A = Molbruch des Acetylens
R = Gaskonstante 1,99 Cal
Re' = Modifizierte Reynolds-Zahl
T = Temperatur °K
T^* = Endtemperatur der adiabatisch ablaufenden Reaktion bei vollständiger Konversion, °K
V = Volumen des Katalysatorbettes, m^3
W = Masse des Katalysators, kg
x = Acetylenkonversion
Θ = Gesamte Temperaturzunahme der adiabatischen Reaktion, °K
μ = Viskosität des Gasgemisches, kg m^{-1} Stunde^{-1}
ϱ_k = Volumengewicht des Katalysators, kg m^{-3}

$Ei(x)$ = Exponentielles Integral $Ei(x) = \int_{-\infty}^{x} \frac{e^q}{q}\, dq$

Indizes $_1$: Auf Eintrittsstelle bezogener Wert
$_2$: Auf Austrittsstelle bezogener Wert

ZUSAMMENFASSUNG

1. Es wurde eine Methode zur Berechnung der wichtigeren Abmessungen adiabatischer Reaktoren auf Grund reaktionskinetischer Konstanten entwickelt.

2. Es wurde ein Nomogramm für die schnelle Bestimmung der Abhängigkeiten Kontaktzeit, Ausgangstemperatur und Konzentration, weiterhin Austrittstemperatur und Konzentration ermittelt.

3. Es wurde mit Großlaboratoriums- und Betriebseinrichtungen bewiesen, daß die Rechenmethode richtig ist und die angewendeten Annäherungen erlaubt sind. Trotz der Maßveränderungen arbeiteten die Reaktoren den Berechnungen entsprechend.

LITERATUR

1. Pallai, I.: Acta Chim. Hung. **24**, 271 (1960).
2. Hougen, O. A., Watson, K. M.: Chemical Process Principles. (J. Wiley & Sons, Inc. New York) 1950. S. 856.
3. Wie unter 2., S. 867.
4. Orotschko, D. I.: Теоретические основи ведения синтезов шидких топлив (Theoretische Grundlagen). (Gostoptechnizdat, Moskau) 1957.
5. Almásy, G., Pallai, I.: Mitteilungen der Forschungsinstitute der Chemischen Industrie. Bd. IV. 200. Nehézipari Kiadó, 1954.
6. Almásy, G.: Im Erscheinen.
7. Pallai, I.: Technische Doktordissertation (1958).

DIRECT PRODUCTION OF ACETONE FROM THE GAS PRODUCT OF THE PARTIAL OXIDATION OF METHANE, II.

Calculation of the Adiabatic Reactor. Confirmation of the Calculation by Experiments on Large Laboratory and Plant Scale

G. ALMÁSY and I. PALLAI

(Hungarian Oil and Gas Research Institute, Veszprém)

Received September 22, 1959

Summary

1. A method was evolved for the calculation of the main dimensions of adiabatic reactors on the basis of reaction kinetical constants.

2. A nomogram was prepared for the quick determination of the correlation between contact time, initial temperature and concentration on the one hand, and outlet temperature and concentration, on the other.

3. The correctness of this method of calculation and the permissibility of the applied approximations were proved by large laboratory and plant experiments. On varying the scale, the reactors operated quite in accordance to the calculations.

НЕПОСРЕДСТВЕННОЕ ПОЛУЧЕНИЕ АЦЕТОНА ИЗ ГАЗА-ПРОДУКТА ЧАСТИЧНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА, II.

Расчет диабатического реактора. Экспериментальное подтверждение расчета в крупнолабораторном и заводском масштабах

Г. АЛЬМАШИ и И. ПАЛЛАИ

(Венгерский опытный институт нефти и земельного газа, г. Веспрем.)

Поступило 22. сентября 1959 г.

Резюме

1. Авторы разработали метод для расчета основных параметров адиабатических реакторов на основе реакционно-кинетических постоянных.

2. Изготовили номограмму для быстрого определения зависимости между контактным временем, исходной температурой и концентрацией, а также между выходной температурой и концентрацией.

3. В крупнолабораторном и заводском оборудованиях доказали правильность метода расчета и допустимость применяемых приближений. При изменениях масштабов реакторы работали соответсвенно расчетам.

Gedeon ALMÁSY
Dr. Iván PALLAI } Veszprém, Wartha Vince u. 2—6.

p-CHLORCARBOBENZOXYAMINOSÄUREN UND -PEPTIDE, I.

L. KISFALUDY und S. DUALSZKY

(Forschungslaboratorium der Kőbányaer Arzneimittelfabrik, Budapest)

Eingegangen am 27. Oktober 1959

Wie bekannt, ist der Verlauf einer eindeutigen Reaktion zwischen bifunktionellen Aminosäuren — zwecks Bildung einer Peptidbindung — nur in dem Falle möglich, wenn die Gruppen, die nicht reagieren sollen, vorübergehend geschützt werden. Für diesen vorübergehenden Schutz der NH_2-Gruppen von Aminosäuren bewährt sich am besten die zuerst von BERGMANN und ZERVAS [1] vorgeschlagene Carbobenzoxygruppe (CBO). Obwohl seitdem schon die Anwendung zahlreicher anderer schützender Gruppen beschrieben wurde, steht die Carbobenzoxygruppe infolge bekannter Gründe immer noch an erster Stelle. Ihr einziger Nachteil besteht darin, daß Aminosäuren bzw. Aminosäurederivate, die eine solche schützende Gruppe tragen, im allgemeinen einen niedrigen Schmelzpunkt aufweisen, in manchen Fällen ist das erhaltene Produkt ein Öl (L-i-Leucin, L-Leucin), während in anderen Fällen ein kristallines Produkt nur durch mühsame Arbeit erhalten werden kann (L-Lysin, L-Prolin, L-Valin). Trägt der Benzolring der Carbobenzoxygruppe ein Bromatom bzw. eine Nitrogruppe in Parastellung, so erhöht sich die Neigung zum Kristallisieren der erhaltenen Produkte beträchtlich [2, 3, 4). Von den *p-Chlorcarbobenzoxyaminosäuren* und ihrer Derivate sind nur vier optisch inaktive Verbindungen aus einer anders beinhalteten Mitteilung von BOISSONAS und PREITNER [5] bekannt, die jedoch bei Peptidsynthesen nicht verwendet wurden. Es schien uns daher zweckdienlich die Acylierung der Aminosäuren mit dem leicht zugänglichen p-Chlorcarbobenzoxychlorid durchzuführen und die erhaltenen Produkte zu untersuchen.

Es wurden die p-Chlorcarbobenzoxyderivate (p-Cl-CBO) mehrerer optisch aktiver Aminosäuren und Aminosäurederivate hergestellt. Es wurde festgestellt, daß die erhaltenen Verbindungen — mit Ausnahme des L-Prolins — vorzüglich kristallisieren und gute Ausbeuten ergeben. Die aus diesen Substanzen erzeugten Peptide besitzen gleichfalls die erwähnten Vorteile.

Die wichtigsten physikalischen Konstanten der von uns hergestellten Verbindungen, wie auch die Konstanten der zum Vergleich dienenden entsprechenden Carbobenzoxyderivate sind in der Tabelle zusammengefaßt.

Da sowohl nach BOISONNAS und PREITNER, wie auch unserer Untersuchungen gemäß die schützende Gruppe mittels der üblichen Verfahren auf

eine wesentlich ähnliche Weise entfernt werden kann, wie die Carbobenzoxygruppe, eignete sich die p-Chlorcarbobenzoxygruppe zum vorübergehenden Schutz der Aminogruppe bei der Entwicklung der Peptidbindung vorzüglich.

Tabelle

Bezeichnung der Aminosäuren, Aminosäureester und Peptide	Schmp.*		$[\alpha]_D$		Ausbeute**		Lit.***
	N-CBO °C	N-p-Cl-CBO °C	N-CBO	N-p-Cl-CBO	N-CBO %	N-p-Cl-CBO %	
L-Alanin	84—86	114—115	—14,8	— 8,4	—	75	12
L-Leucin	Öl	90—91	—	—12,0	75,5	85	13
L-Isoleucin	Öl	73—74	—	+10,4	—	65	—
L-Asparaginsäure	116	130—132	+9,6	+7,25	68,5	72,6	1
L-Asparagin	165	170	+7,6	+16,0	64	85,3	1
L-Glutamin	135	160—161	+5,8	+ 7,5	40	58	8
L-Valin	66—67	104—106	+0,1	+ 3,0	82	81	6
L-Methionin	67—68	118—119	—16,6	—15,2	—	83	11
S-Benzyl-L-cystein	93—95	105—106	—43,0	—41,2	63	78	18, 9, 16
Glycinäthylester	36,5	77—78	—	—	55,5	88	17
L-Tyrosinmethylester	94—95	100—101	—6,1	—12,8	—	79	14
S-Benzyl-L-cysteinyl-L-tyrosinmethylester	92—94	139—141	—	—19,6	73	81	8, 15
L-Asparaginyl-S-benzyl-cysteinmethylester	196	197—198	—31,9	—13,8	40	82	8
L-Leucyl-glycinäthylester	104—105	92—93	—25,6	—19,8	70	81	10

* Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.
** Die Ausbeuten beziehen sich auf Rohprodukte.
*** Die Literaturangaben beziehen sich auf die Werte der N-*CBO*-Verbindungen.

Beschreibung der Versuche

Die als Ausgangsstoffe dienenden Aminosäuren waren chromatographisch rein, während die angewandten Hilfsmaterialien analysenreine Qualität besaßen. Auf Grund der Urethanbildung hatte der Chlorcarbonsäure-p-chlorbenzylester eine Konzentration von 1,2 g/ml (Schmp. des Urethans 142—145°).

Um die R_f-Werte zu bestimmen, wurden die p-Cl-CBO-Verbindungen durch eine Behandlung mit Bromwasserstoff 15 Minuten in Eisessig desacyliert, das Bromhydrat mittels abs. Äthers ausgefällt, sodann in einem System Butanol-Eisessig-Wasser 4 : 1 : 5 auf Filterpapier Schleicher & Schüll No. 2043 chromatographiert.

Die Acylierung wurde nach BERGMANN und ZERVAS [1], GRASSMANN [6], sowie ERLANGER und BRAND [7] und Mitarbeitern durchgeführt.

L-Alanin, L-Leucin, L-Isoleucin, L-Valin, L-Methionin, S-Benzyl-L-cystein wurden in ähnlicher Weise wie folgt p-chlorcarbobenzoxyliert:

Zu einer Lösung von 0,01 Mol L-Aminosäure in 12 ml 2n Natriumhydroxid wurden bei 0 bis 5° 2,25 g (0,011 Mol) Chlorcarbonsäurebenzylester unter kräftigem Rühren zugetropft, sodann das Gemisch 2 Stunden unter Kühlung mit Eiswasser, sodann weitere 2 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt und mit 3×5 ml Äther ausgeschüttelt. Der wäßrige Anteil wurde mit 5n Salzsäure auf pH 2 eingestellt, die ausgeschiedene feste Substanz nach einer halben Stunde Eiskühlung abfiltriert, mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen

und im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet. Von den Rohprodukten konnte man — mit Ausnahme des L-Isoleucinderivates — feste, kristalline Substanzen erhalten, die für Analyse aus einem geeignetem Lösungsmittel umkristallisiert wurden. Bei den weiteren Reaktionen verwendete man sie ohne Reinigung.

N-p-Chlorcarbobenzoxy-L-alanin

Schmp. 114—115° (Äthylacetat-Petroläther); $[\alpha]_D^{22}$: —8,4° (c = 2, in Äthanol).
$C_{11}H_{12}O_4NCl$ (257,68). Ber. C 51,4; H 4,7; N 5,4; Cl 13,5. Gef. C 51,1; H 4,7; N 5,5; Cl 13,3%.

N-p-Chlorcarbobenzoxy-L-leucin

Schmp. 90—91° (Äther-Petroläther); $[\alpha]_D^{22}$: —12° (c = 2, in Äthanol).
$C_{14}H_{18}O_4NCl$ (299,76). Ber. C 56,1; H 6,0; N 4,7; Cl 11,8. Gef. C 55,9; H 6,1; N 4,6; Cl 11,9%.

N-p-Chlorcarbobenzoxy-L-isoleucin*

Schmp. 73—74°, $[\alpha]_D^{22}$: +10,4° (c = 2, in Äthanol).
$C_{14}H_{18}O_4NCl$ (299,76). Ber. C 56,1; H 6,0; N 4,7; Cl 11,8. Gef. C 56,1; H 5,9; N 4,8; Cl 11,9%.

N-p-Chlorcarbobenzoxy-L-valin

Schmp. 104—106° (Äthylacetat-Petroläther); $[\alpha]_D^{25}$: +3° (c = 2, in Äthanol).
$C_{13}H_{16}O_4NCl$ (285,72). Ber. C 54,7; H 5,6; N 4,9; Cl 12,4. Gef. C 54,5; H 5,4; N 5,1; Cl 12,2%.

N-p-Chlorcarbobenzoxy-L-methionin

Schmp. 118—119° (Äthylacetat-Petroläther); $[\alpha]_D^{15}$: —15,2° (c = 2, in Äthanol).
$C_{13}H_{16}O_4NSCl$ (317,79). Ber. C 49,1; H 5,1; N 4,4; Cl 11,1. Gef. C 48,9; H 5,0; N 4,5; Cl 11,3%.

N-p-Chlorcarbobenzoxy-S-benzyl-L-cystein

Schmp. 105—106° (Äthylacetat-Petroläther); $[\alpha]_D^{25}$: —41,2° (c = 2, in Äthanol).
$C_{18}H_{18}O_4NClS$ (379,86). Ber. C 57,0; H 4,8; N 3,7; Cl 8,3. Gef. C 57,5; H 5,0; N 3,5; Cl 8,1%.

p-Chlorcarbobenzoxy-L-asparagin

Zu einer Lösung von 10,0 g (75 Millimol) L-Asparagin in 600 ml 5% Natriumhydrogencarbonatlösung wurden bei Zimmertemperatur 17,0 g (82,5 Millimol) Chlorcarbonsäure-p-chlorbenzylester zugetropft. Das Gemisch wurde 3 Stunden bei Zimmertemperatur, sodann 1 Stunde bei 50° gerührt, endlich auf 20° gekühlt und mit 3 × 50 ml Äther geschüttelt.** Der pH-Wert der wässeriger Phase wurde mit 5n Salzsäure auf 2 eingestellt, die nach einer zweistündigen Kühlung in Eiswasser ausgeschiedene kristalline Substanz abfiltriert, mit Wasser

* Das Rohprodukt war ein Öl. Dieses wurde in Äther gelöst, mit einer 5%igen Natriumhydrogencarbonatlösung geschüttelt und angesäuert. Die so erhaltene kristalline Substanz war analysenrein.

** In manchen Fällen schied die Substanz während der Reaktion aus. Das Gemisch wurde dann angesäuert, der Niederschlag abfiltriert, auf dem Filter mit Äther gewaschen um das überschüßige p-Chlorcarbobenzoxychlorid zu entfernen. Die so erhaltene Substanz wies nach Umkristallisieren aus Methanol einen Schmp. von 170° auf.

chloridfrei gewaschen, sodann im Vakuum über Phosphorpentoxid bei 60° getrocknet. Ausbeute 18,0 g (85,3%) p-Chlorcarbobenzoxy-L-asparagin, Schmp. 162—164°.

Dieses Rohprodukt war ohne weitere Reinigung verwendbar. Aus einem Gemisch von 6 Teilen Methanol und 1 Teil Wasser einmal umkristallisiert, wurden 15,6 g (73,6%) eines Produktes vom Schmp. 169—170° erhalten; $[\alpha]_D^{25}$: +16° (c = 0,46, in Eisessig).

$C_{12}H_{13}O_5N_2Cl$ (300,70). Gef. C 47,9; H 4,3; N 9,3; Cl 11,9. Gef. C 47,6; H 4,6; N 9,0, Cl 11,7%.

p-Chlorcarbobenzoxy-asparaginsäure

Zu einem Gemisch aus 13,3 g (0,1 Mol) L-Asparaginsäure, 11,0 g Magnesiumoxid, 160 ml Wasser und 50 ml Äther wurden innerhalb 3 Stunden unter Eiskühlung 19,5 ml (0,1 Mol + 20% Überschuß) Chlorcarbonsäure-p-chlorbenzylester zugetropft. Nach zweistündigem Rühren bei Zimmertemperatur wurde das Magnesiumoxid abfiltriert und mit Wasser und Äther gewaschen. Der wässerige Auszug wurde mit 4×50 ml Äther geschüttelt, mit 5n Salzsäure auf pH 3 angesäuert, und das ausgeschiedene Öl in 200 ml Äthylacetat umgeschüttelt. Letzteres wurde sodann mit 50 ml 5n Salzsäure, darauf mit 2×50 ml Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen wurde das Äthylacetat in Vakuum abdestilliert und das rückständige Öl unter Petroläther im Kühlschrank aufbewahrt. Am nächsten Tag war das Öl schon fest und konnte mittels Saugens filtriert werden: 21,85 g (72,6%) rohe N-p-Chlorcarbobenzoxy-L-asparaginsäure, Schmp. 90—95°. Aus 1,5 Volumen Wasser umkristallisiert: 16,8 g (55,8%) Substanz vom Schmp. 130—132°.

$C_{12}H_{12}O_6NCl$ (301,68). Ber. N 4,6; Cl 11,4. Gef. N 4,7; Cl 11,7%.

p-Chlorcarbobenzoxy-glycinäthylester

1,75 g (43 Millimol) Magnesiumoxid wurden in einer Lösung von 4,3 g (31 Millimol) Glycinäthylester-HCl in einem Gemisch von 25 ml Wasser und 60 ml Chloroform suspendiert, sodann 7,0 g (34 Millimol) Chlorcarbonsäure-p-chlorbenzylester bei 0 bis +5° zugetropft, 30 Minuten bei Zimmertemperatur gerührt, 1,6 ml Pyridin zugefügt und 5 Minuten weiter gerührt. Nach Ansäuern mit 1 : 1 verdünnter Salzsäure in Anwesenheit von Kongorot wurde die Chloroformphase mit 2×20 ml 0,5n Salzsäure, 2×20 ml 5% Natriumhydrogencarbonatlösung und 2×20 ml Wasser geschüttelt. Nach dem Trocknen der Chloroformlösung über Natriumsulfat wurde sie eingeengt, die halbkristalline Substanz mit Petroläther vermischt, worauf die ganze Masse kristallisierte. Nach dem Filtrieren: 6,38 g (88%) analysenreiner p-Chlorcarbobenzoxy-glycinester, Schmp. 77—78°.

$C_{12}H_{14}O_4NCl$ (271,55). Ber. C 53,1; H 5,2; N 5,1; Cl 13,0. Gef. C 53,2; H 5,4; N 4,9; Cl 12,7%.

p-Chlorcarbobenzoxy-L-glutamin (aus L-Glutaminsäure-γ-methylester·HCl)

8,4 g (42,5 Millimol) L-Glutaminsäure-γ-methylester·HCl (Schmp. 158—160°) wurden in 250 ml Wasser gelöst, welches schon 1,66 g (42,5 Millimol) Natriumhydroxid und 7,1 g (85 Millimol) Natriumhydrogencarbonat enthielt, sodann bei 0 bis +5° 9,6 g (46,8 Millimol) Chlorcarbonsäure-p-chlorbenzylester zugetropft. Nach zweistündigem Rühren bei Zimmertemperatur wurde die Lösung mit 3×50 ml Äther geschüttelt, die wässerige Lösung mit 1 : 1 verdünnter Salzsäure auf pH 2 eingestellt, das ausgeschiedene Öl in 3×50 ml Äthylacetat umgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet, in Vakuum eingeengt und das erhaltene Öl mit Petroläther verrieben. Nach Stehenlassen über Nacht wurde der p-Chlorcarbobenzoxy-L-glutaminsäure-γ-methylester abfiltriert: 9,5 g (68%) amorphe weiße Substanz, Schmp. 81—83°. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung in 50 ml Äthanol gelöst, unter Kühlung mit Eiswasser 1 Stunde Ammoniagas eingeleitet, dann mit Stopfen verschlossen und über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Einengen der Lösung auf das halbe Volumen wurde der Rückstand bei —20° mit 1 : 1 verdünnter Salzsäure auf pH 3 eingestellt, die ausgeschiedene Kristallmasse abfiltriert und getrocknet: 7,75 g (58%), Schmp. 124—127°. Aus Wasser wiederholt umkristallisiert ergab sich eine analysenreine Substanz, Schmp. 160—161°; $[\alpha]_D^{25}$: +7,5° (c = 2, in Äthanol).

$C_{13}H_{15}O_5N_2Cl$ (313,72). Ber. C 49,7; H 4,8; N 8,9; Cl 11,3. Gef. C 49,2; H 5,0; N 8,9; Cl 10,7%.

p-Chlorcarbobenzoxy-L-tyrosinmethylester

Die Lösung von 1,95 g (10 Millimol) L-Tyrosinmethylester (Schmp. 135—136°) in 50 ml Chloroform wurde mit 10 ml 25%iger Sodalösung versetzt, sodann bei einer Temperatur zwischen 0 und +5° mit 2,25 g (11 Millimol) Chlorcarbonsäure-p-chlorbenzylester 2 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt und mit 1 : 1 verdünnter Salzsäure auf pH 2 angesäuert. Die Chloroformphase wurde mit 2 × 20 ml 0,5n Salzsäure, 2 × 20 ml 5% Natriumhydrogencarbonatlösung und 2 × 20 ml Wasser geschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Das erhaltene Öl wurde mit Petroläther verrieben und über Nacht bei 0° stehen gelassen. Nach Abfiltrieren der ausgeschiedenen Kristalle: 2,85 g (79%) p-Chlorcarbobenzoxy-L-tyrosinmethylester, Schmp. 100—101°; $[\alpha]_D^{25}$: —12,8° (c = 2, in Äthanol). Beim Umkristallisieren aus Methanol blieb der Schmelzpunkt und das Drehungsvermögen unverändert. Die Analysenwerte des Rohproduktes sind befriedigend.

$C_{18}H_{18}O_5NCl$ (363,79). Ber. C 59,3; H 5,0; N 3,8; Cl 9,7. Gef. C 58,9; H 5,2; N 3,7; Cl 9,3%.

p-Chlorcarbobenzoxy-S-benzyl-L-cysteinyl-L-tyrosinmethylester

Die Lösung von 0,95 g (2,5 Millimol) S-Benzyl-N-p-chlorcarbobenzoxy-L-cystein (Schmp. 105—106°) in 6 ml Dioxan wurde mit einer Lösung von 0,49 g (2,5 Millimol) L-Tyrosinmethylester (Schmp. 125—126°) in 5 ml Dioxan versetzt, sodann 0,56 g (2,75 Millimol) Dicyclohexylcarbodiimid zugefügt. Gleichzeitig mit dem Auflösen des letzteren beginnt schon das Ausscheiden des während der Reaktion gebildeten Dicyclohexylharnstoffes. Nach Stehenlassen über Nacht bei Zimmertemperatur wurde der Dicyclohexylharnstoff abfiltriert und gewaschen, sodann die Dioxanlösung bei einer Temperatur unter 40° eingeengt, die so erhaltene halbkristalline Masse mit 30 ml Äthylacetat aufgenommen, und mit 2 × 5 ml n Salzsäure, 2 × 5 ml 5%ige Natriumhydrogencarbonatlösung und 2 × 5 ml Wasser geschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet, im Vakuum eingeengt und das erhaltene Öl mit Petroläther verrieben: 1,13 g (81%) p-Chlorcarbobenzoxy-S-benzyl-L-cysteinyl-L-tyrosinmethylester, Schmp. 125—127°. Dieses Produkt wurde in 5 ml heißem Äthylacetat gelöst, mit 5 ml Petroläther vermischt, und bei 0° kristallisiert: 0,90 g (65%) analysenreine Substanz, Schmp. 139—141°; $[\alpha]_D^{25}$: —19,6° (c = 2, in Äthanol); R_f: 0,81.

$C_{28}H_{29}O_6N_2Cl$ (558,05). Ber. C 60,4; H 5,1; N 5,0; Cl 6,4. Gef. C 60,5; H 5,1; N 5,4; Cl 6,6%.

p-Chlorcarbobenzoxy-L-asparaginyl-S-benzyl-L-cysteinmethylester

Eine Suspension von 3,13 g (12 Millimol) S-Benzyl-L-cysteinmethylester·HCl in 50 ml 60° abs. Toluol wurde 5 Minuten geschüttelt, sodann auf 20° gekühlt, und mit 2,56 g (25 Millimol) Triäthylamin und 2,1 g (12 Millimol) o-Phenylenchlorphosphit versetzt. Nach zweistündigem Stehen bei Zimmertemperatur und 1 Stunde bei 80° wurde das Gemisch auf 0° gekühlt, das Triäthylamin·HCl abfiltriert, und das Filtrat mit einer Lösung von 3,07 g (12 Millimol) p-Chlorcarbobenzoxy-L-asparagin in 8 ml Diäthylphosphit vermischt, 2 Stunden bei 100° gehalten, sodann auf 0° gekühlt, die ausgeschiedenen Kristalle filtriert und mit 2 × 5 ml abs. Toluol gewaschen. Das erhaltene Rohprodukt (3,80 g, 82%) wurde in 20 ml heißem Pyridin gelöst, mit 200 ml heißem Wasser vermischt und über Nacht bei 0° stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abfiltriert und bei 60° im Vakuum getrocknet. Nach wiederholtem Umkristallisieren: 2,60 g (56%) analysenreiner p-Chlorcarbobenzoxy-L-asparaginyl-S-benzyl-L-cysteinmethylester, Schmp. 197—198°, $[\alpha]_D^{25}$: —13,8° (c = 2, in Pyridin), R_f: 0,67.

$C_{23}H_{25}O_6N_3ClS$ (506,97) Ber. C 54,5; H 5,0; N 8,3; Cl 7,0. Gef. C 54,6; H 5,2; N 8,9; Cl 6,9%.

p-Chlorcarbobenzoxy-L-leucyl-glycinäthylester

Die Lösung von 8,2 g (27 Millimol) p-Chlorcarbobenzoxy-L-leucin (Schmp. 78—79°) in 50 ml Chloroform wurde bei —5° mit 2,78 g (27 Millimol) Triäthylamin und 3,06 g (28 Millimol) Chlorcarbonsäureäthylester tropfenweise versetzt. Nach fünfminutigem Rühren wurde eine Lösung von 4,3 g (30 Millimol) Glycinäthylester·HCl und 4,3 ml Triäthylamin in 50 ml Chloroform dem Reaktionsgemisch bei 0° zugetropft. Nach halbstündigem Rühren bei Zimmertemperatur und nach einem weiteren halbstündigem Rühren bei 40° wurde dei

Chloroformlösung mit 2×25 ml n Salzsäure, 2×25 ml 5% Natriumhydrogencarbonatlösung und 2×25 ml Wasser geschüttelt. Die Chloroformlösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum zur Trockne eingeengt. Nach Verreiben des erhaltenen dicken Kristallbreies mit 100 ml Petroläther: 8,48 g (81%) analysenreiner p-Chlorcarbobenzoxy-L-leucylglycinester, Schmp. 91—93°, $[\alpha]_D^{25}$: —19,8° (c = 2, in Äthanol), R_f: 0,71.

$C_{18}H_{25}O_5N_2Cl$ (384,86). Ber. C 56,1; H 6,5; N 7,3; Cl 9,4. Gef. C 56,6; H 6,5; N 7,3; Cl 9,2%.

Die mikroanalytischen Bestimmungen wurden von Frl. I. BATTA und Frl. Dr. L. SZABÓ, die chromatographischen Untersuchungen von Dr. J. BAYER durchgeführt.

ZUSAMMENFASSUNG

Die p-Chlorcarbobenzoxyderivate mehrerer, *optisch aktiver* Aminosäuren, Aminosäurederivate und Peptide wurden von den Verfassern hergestellt und deren physikalische Konstanten ermittelt. Es wurde festgestellt, daß die p-Chlorcarbobenzoxyderivate — mit Ausnahme des L-Prolins — vorzüglich kristallisierende, leicht zu reinigende Verbindungen sind. Oft ist schon das Rohprodukt von analytischer Reinheit. Daher sind diese Substanzen zur Anwendung bei Peptidsynthesen äußerst geeignet. Die so erhaltenen p-Chlorcarbobenzoxypeptide weisen gleichfalls die oben erwähnten Vorteile auf.

LITERATUR

1. BERGMANN, M., ZERVAS, L.: Ber. **65,** 1192 (1932).
2. CHAMING, D. M., TURNER, P. B., YOUNG, G. T.: Nature **167,** 487 (1951).
3. CARPENTER, F. H., GISH, D. T.: J. Amer. chem. Soc. **75,** 950 (1953).
4. GISH, D. T., CARPENTER, F. H.: J. Amer. chem. Soc. **75,** 950 (1953).
5. BOISSONAS, R. A., PREITNER, G.: Helv. chim. Acta **36,** 875 (1953).
6. GRASSMANN, W., WÜNSCH, E.: Ber. **91,** 462 (1958).
7. ERLANGER, B. F., BRAND, E.: J. Amer. chem. Soc. **73,** 3508 (1951).
8. BOISSONNAS, R. A., GUTTMANN, ST., JAQUENOUD, P. A., WALLER, J. P.: Helv. chim. Acta **38,** 1491 (1955).
9. HEGEDÜS, B.: Helv. chim. Acta **31,** 742 (1948).
10. VAUGHAN, J. R. JR., OSATO, R. L.: J. Amer. chem. Soc. **74,** 676 (1952).
11. HOFMANN, K., JÖHL, A., FURLENMEIER, A. E., KAPPELER, H.: J. Amer. chem. Soc. **79,** 1636 (1957).
12. WINTERSTEIN, A., HEGEDÜS, B., FUST, B., BÖHNI, E., STUDER, A.: Helv. chim. Acta **39,** 229 (1956).
13. BERGMANN, M., ZERVAS, L., FRUTON, J.: J. biol. Chem. **115,** 593 (1936).
14. BLAU, K., WALEY, S. G.: Biochem. J. **57,** 538 (1954).
15. BODÁNSZKY, M., DU VIGNEAUD, V.: J. Amer. chem. Soc. **81,** 2504 (1959).
16. HARINGTON, C. R., MEAD, T. H.: Biochem. J. **30,** 1598 (1936).
17. BARKDOLL, A. E., ROSS, W. F.: J. Amer. chem. Soc. **66,** 951 (1944).
18. ISELIN, B., FEURER, M., SCHWYZER, R.: Helv. chim. Acta **38,** 1508 (1955).

p-CHLORO-CARBOBENZOXY-AMINOACIDS AND PEPTIDES, I.

L. KISFALUDY and S. DUALSZKY

(Research Laboratory of the Kőbánya Drug Factory, Budapest)

Received October 27, 19 9

Summary

The p-chloro-carbobenzoxy derivatives of several, optically active aminoacids, aminoacid derivatives and peptides were prepared by the authors, and the physical constants of the compounds were established. It was found that, with the exception of L-proline, all p-chloro-carbobenzoxy derivatives were readily crystallizing and easily purifiable compounds. Often already the crude products were of analytical purity. Thus, these compounds readily lend themselves to use in peptide syntheses. Also the p-chloro-carbobenzoxy peptides prepared in this way presented the mentioned advantages.

П-ХЛОР-КАРБОБЕНЗОКСИ-АМИНОКИСЛОТЫ И ПЕПТИДЫ, I.

Л. КИШФАЛУДИ и Ш. ДУАЛСКИ

(Исследовательская лаборатория фармацевтического завода «Эгьеш», г. Будапешт)

Поступило 27. октября 1959 г.

Резюме

Авторы получили несколько оптически активных аминокислот-, производных аминокислот- и пептид п-хлор-карбобензокси-производных, и установили их физические постоянные. Установили, что п-хлор-карбобензокси-производные — за исключением L-пролина — предоставляют собой хорошо кристаллизирующиеся, поддающиеся легко очистке соединения; в многих случаях уже сырой продукт является аналитически чистым. Поэтому указанные соединения особенно подходящие для применения их в синтезе пептидов, и полученные таким образом п-хлор-карбобензокси-пептиды тоже обладают выше указанными преимуществами.

Lajos KISFALUDY
Sándor DUALSZKY
Budapest X. Cserkesz u. 63.

p-CHLORCARBOBENZOXY-AMINOSÄUREN UND -PEPTIDE, II.*

ÜBER EINE NEUE SYNTHESE DES GLUTATHIONS

L. KISFALUDY

(Forschungslaboratorium der Kőbányaer Arzneimittelfabrik, Budapest)

Eingegangen am 27. Oktober 1959

Das Glutathion (γ-L-Glutamyl-L-cysteinyl-glycin) ist ein in der Natur am häufigsten vorkommenden Peptid. Es ist in jeder lebenden Zelle zu finden. Obwohl seine Rolle noch nicht ganz geklärt wurde, weist diese Tatsache auf seine hervorragende Bedeutung im Organismus hin. Außer gründlicher biologischer Untersuchungen beschäftigte sich eine Anzahl von Autoren seit dem Jahre 1935 mit seiner Synthese u. zw. gelang diese mehreren Forschungsgruppen. Diese Synthesen [1—8] stimmen im wesentlichen überein, indem man zuerst das Cysteinyl-glycin Dipeptid herstellt, welches sodann mit solchen Glutaminsäurederivaten gekuppelt wird, die sich für γ-Bindung eignen. Bei der Synthese werden natürlich von den verschiedenen Autoren verschiedene schützende Gruppen, bzw. Kupplungs- und Trennungsverfahren angewandt.

Es schien interessant, die von uns [9] zuerst bei Peptidsynthesen verwendete p-Chlorcarbobenzoxyschutzgruppe auch bei der Synthese dieses interessanten Tripeptids heranzuziehen. Für die Entwicklung der Peptidbindungen wählten wir die sogenannte »aktiv Ester«-Methode, u. zw. das Cyanmethylesterverfahren, welches zuerst durch SCHWYZER und Mitarbeiter [10] angewandt wurde.

Aus S-Benzyl-N-p-chlorcarbobenzoxy-L-cystein (**II**) erhielten wir mit guter Ausbeute den vorzüglich kristallisierenden S-Benzyl-N-p-chlorcarbobenzoxy-L-cystein-cyanmethylester (**III**). Letzterer ergab mit Glycinäthylester in Pyridinlösung bei ungefähr 95%iger Ausbeute den gleichfalls vorzüglich kristallisierenden S-Benzyl-N-p-chlorcarbobenzoxy-L-cysteinyl-glycinäthylester (**IV**). Die zweckdienliche Behandlung dieses Produktes mit einer Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig führte zum bekannten S-Benzyl-L-cysteinyl-glycinäthylester (**V**).

Im weiteren stellten wir mehrere, zur γ-Kupplung geeignete Glutaminsäurederivate dar. Die Behandlung der N-p-Chlorcarbobenzoxy-L-glutaminsäure (**VI**) mit Essigsäureanhydrid ergab das Anhydrid (**VII**), aus welchem wir mittels Natriummethylats den N-p-Chlorcarbobenzoxy-L-glutaminsäure-α-

* Mitteilung I.: Acta. Chim. Hung. **24**, 301 (1960).

methylester (**VIII**) in reinem, kristallinem Zustande erhielten. Die Reaktion des letzteren mit Chloracetonitril führte zu einem bisher unbekannten Diester, zu N-p-Chlorcarbobenzoxy-L-glutaminsäure-α-methyl-γ-cyanmethylester (**IX**). Aus der N-p-Chlorcarbobenzoxy-glutaminsäure (**VI**) konnten wir den bisher gleichfalls unbekannten N-p-Chlorcarbobenzoxy-L-glutaminsäure-γ-cyanmethylester (**XIII**) nur mit niedriger Ausbeute (18%) herstellen.

Um die Möglichkeiten der Kupplung mit Säureaziden zu versuchen, stellten wir von L-Glutaminsäure-γ-methylester · HCl (**X**) ausgehend, den N-p-Chlorcarbobenzoxy-L-glutaminsäure-γ-methylester (**XI**) und dessen γ-Hydrazid (**XII**) her. Die beiden letzteren, schwer zu reinigenden Verbindungen ergaben nur mittleren Ausbeuten.

Zur Bildung einer labilen γ-Glutamylbindung versuchten wir mehrere Methoden, wobei sich das Dicyclohexylcarbodiimidverfahren als geeignetstes (73%) erwies. Den auf verschiedene Weise hergestellten geschützten Glutathiondiester (**XIV**) erhielten wir in amorphem Zustande. Die Kupplung des N-p-Chlorcarbobenzoxy-L-glutaminsäure-γ-methylesters (**XI**) mit dem freien Dipeptidester (**V**) führte zum kristallinen, geschützten Iso-glutathiondiester (**XVI**).

Wurde der amorphe, geschützte Glutathiondiester (**XIV**) in Dioxanlösung mit 2n Natriumhydroxid verseift, so schied das Natriumsalz des geschützten Glutathions (**XV**) als schöne, glänzende kristalline Substanz aus der Lösung aus. Das derart erhaltene geschützte Glutathion, wie auch jenes, welches wir aus solchen Glutathionderivaten gewannen, die freies α-Carboxyl besaßen und dessen Herstellungsweise auf der Abbildung 1 skizziert ist, wurde von seinen Schutzgruppen auf bekannte Weise (mit metallischem Natrium in flüssigem Ammoniak) befreit und das Glutathion über seine Hg(II)- bzw. Cu(I)-Salze isoliert.

Die verschiedenen Wege dieser Synthese sind auf Abb. 1 dargestellt.

Beschreibung der Versuche

Die Ausgangsstoffe waren chromatographisch reine bzw. analysenreine Substanzen. Auf Grund der Urethanbildung besaß der Chlorcarbonsäure-p-chlorbenzylester eine Konzentration von 1,2 g/ml. Bei der Bestimmung der R_f-Werte ließen wir alle Verbindungen gleichzeitig parallel in einem System n-Butanol : Eisessig : Wasser 4 : 1 : 5 laufen. Die N-p-Chlorcarbobenzoxyderivate wurden vorangehend mit Bromwasserstoff-Eisessig behandelt. Einwaage 20 mg, mit 0,5 ml HBr-Eisessig, das Bromhydrat mit Äther gefällt, sodann unter Äther in Wasser gelöst und auf Filterpapier Schleicher und Schüll No. 2043 laufen gelassen. In Abhängigkeit von der Behandlungsdauer mit Bromwasserstoff-Eisessig, wurde bei den verschiedenen Estern eine Zersetzung von unterschiedlichem Ausmaß beobachtet. So zeigte sich bei einer Behandlung von 20 Minuten des N-p-Chlorcarbobenzoxy-L-glutaminsäure-γ-methylesters nur ein minimaler Fleck an der Glutaminsäurestelle, während nach einer Behandlung von 60 Minuten der an der Stelle der Glutaminsäure erscheinende Fleck dieselbe Intensität aufwies, wie jener des γ-Methylesters. Der N-p-Chlorcarbobenzoxy-L-glutaminsäure-γ-cyanmethylester wurde bei der Behandlung mit Bromwasserstoff-Eisessig vollkommen verseift, sein Chromatogramm gab einen Fleck nur an der Stelle der Glutaminsäure. Die Hydrolysegeschwindigkeit der Ester wurde bisher quantitative nicht gemessen.

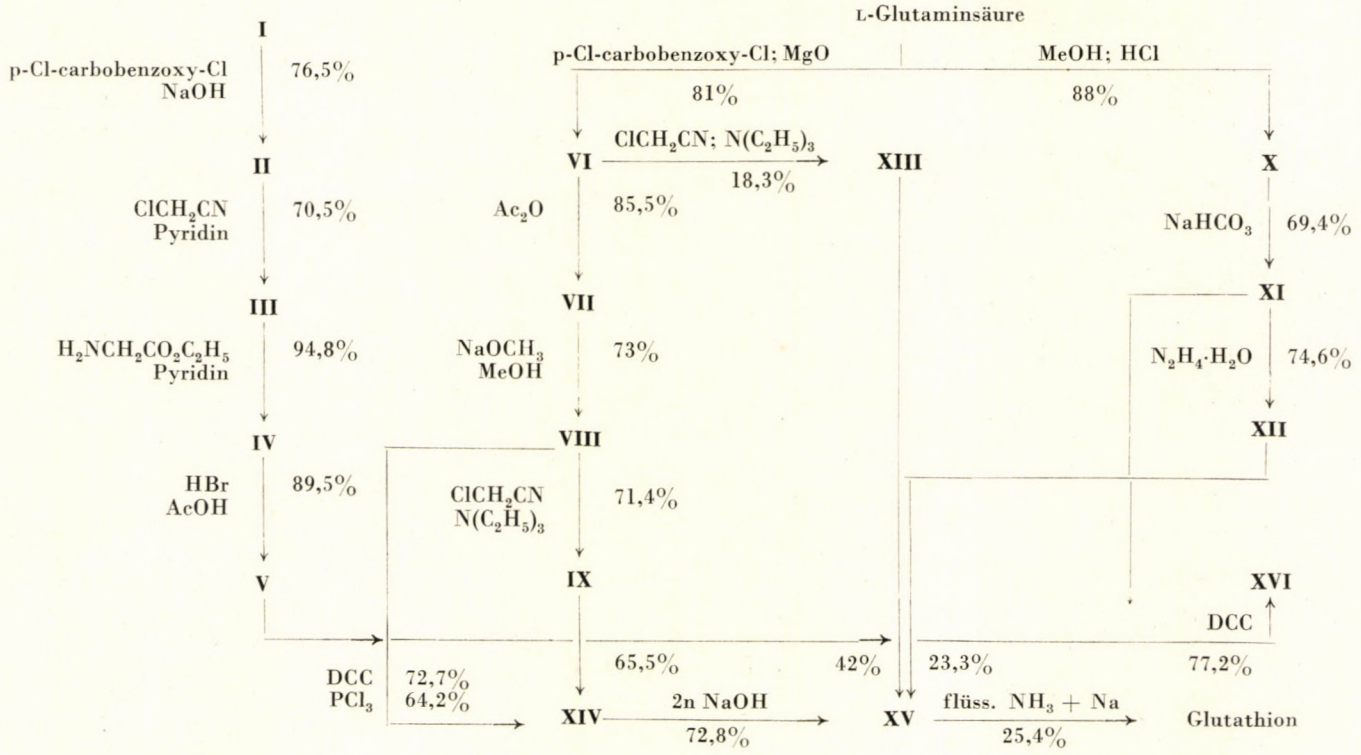


Abb. 1

DCC = Dicyclohexylcarbodiimid

S-Benzyl-N-p-chlorcarbobenzoxy-L-cystein-cyanmethylester (III)

26,5 g (70 Millimol) S-benzyl-N-p-chlorcarbobenzoxy-L-cystein* (**II**) wurde in kleinen Portionen bei —15° unter ständigem Rühren einem Gemisch zugefügt, das bei —10° aus 11,9 g (115 Millimol) Triäthylamin und 13,8 g (183 Millimol) frisch destilliertem Chloracetonitril bereitet war. Der dicke Brei wurde bei —15° 2 Stunden, bei —10° 1 Stunde und bei 0° 3 Stunden gerührt, sodann über Nacht bei Zimmertemperatur gehalten. Die lichtbraune harzartige Substanz wurde in einem Gemisch von 300 ml Äthylacetat und 60 ml Wasser gelöst, und die getrennte Äthylacetatphase mit 3×130 ml 2n Salzsäure, 2×100 5%iger Natriumhydrogencarbonatlösung und 3×100 ml Wasser geschüttelt, getrocknet, im Vakuum zur Trockne eingeengt, und der Rückstand mit Petroläther verrieben: 20,6 g (70,5%) roher kristalliner Cyanmethylester (**III**), Schmp. 75—80°. Aus einem Gemisch von Äther und Petroläther umkristallisiert: analysenreine Substanz vom Schmp. 86—87°; $[\alpha]_D^{22}$: —45,4° (c = 2; in Äthylacetat).

$C_{20}H_{19}O_4N_2SCl$ (418,89). Ber. C 57,2; H 4,3; N 6,7; Cl 8,5. Gef. C 57,7; H 4,9; N 6,9; Cl 8,5%.

S-Benzyl-N-p-chlorcarbobenzoxy-L-cysteinyl-glycinäthylester (IV)

Die Lösung von 11,82 g (28,2 Millimol) S-Benzyl-N-p-chlorcarbobenzoxy-L-cysteincyanmethylester (Schmp. 84—85°) in 12 ml abs. Pyridin wurde mit 2,96 g (28,8 Millimol) frisch destilliertem Glycinäthylester und 0,12 ml Eisessig versetzt. Nach Stehenlassen für einige Stunden begann schon die Abscheidung des geschützten Dipeptidesters (**IV**). Nach einer Wartezeit von 48 Stunden bei Zimmertemperatur wurde das Gemisch in 200 ml Äthylacetat gelöst, sodann diese Lösung der Reihe nach mit 2×30 ml 2n Salzsäure, 3×30 ml 5%iger Natriumhydrogencarbonatlösung und 2×30 ml Wasser geschüttelt, im Vakuum eingeengt, der kristalline Rückstand mit Petroläther verrieben und filtriert. Nach dem Trocknen: 12,5 g (94,8%) geschützter Dipeptidester (**IV**) in vollkommen reinem Zustande gewinnen konnten. Schmp. 119—120°. Für die Analyse wurde er aus abs. Äthanol umkristallisiert: Schmp. 120°; $[\alpha]_D^{24}$: —32,3° (c = 2; in Äthanol); R_f: 0,74.

$C_{22}H_{25}O_5N_2SCl$ (464,96). Ber. C 56,85; H 5,4; N 6,0; Cl 7,6. Gef. C 56,75; H 5,6; N 6,4; Cl 7,5%.

S-Benzyl-L-cysteinyl-glycinäthylester (V)

Man goß 25 ml 30% farbenlose Bromwasserstoff-Eisessiglösung auf 5,0 g (10,7 Millimol) S-Benzyl-N-p-chlorcarbobenzoxy-L-cysteinyl-glycinäthylester (**IV**) (Schmp. 120°), und schüttelte das Gemisch 1 Stunde in einem mit Calciumchloridrohr versehenen Rundkolben bei Zimmertemperatur. Die klare, schwach gelbliche Lösung wurde in einem Bad von 25° im Vakuum zur Trockne eingeengt, das rückständige Öl 5mal mit je 30 ml abs. Äther verrieben, der Äther dekantiert und das in seiner Hauptmasse feste Bromhydrat in 200 ml abs. Methanol gelöst. Hierauf wurde die methanolische Lösung so lange mit Ionenaustauschharz Amberlit IRA in OH-Cyclus versetzt, bis sich eine negative Bromreaktion ergab. Nach Abfiltrieren des Harzes wurde das Methanol aus der Lösung durch Destillieren entfernt und das rückständige Öl bis zur Gewichtskonstanz getrocknet: 2,85 g (89,5%) geschützte Esterbase (**V**), die ohne weitere Reinigung verwendbar war. Eine nach GOLDSCHMIDT [5] durchgeführte Ringschlußreaktion mit einer Mikroprobe ergab Benzylmerkaptomethyl-diketopiperazin, Schmp. 189—190°.

N-p-Chlorcarbobenzoxy-L-glutaminsäure (VI)

Eine Suspension von 22,0 g (150 Millimol) Glutaminsäure und 18,5 g (460 Millimol) Magnesiumoxid in einem Gemisch von 220 ml Wasser und 60 ml Äther wurde unter kräftigem Rühren und Kühlung mit Eiswasser innerhalb 30 Minuten mit 33,4 ml (200 Millimol) Chlorcarbonsäure-p-chlorbenzylester tropfenweise versetzt. Nach weiterem zweistündigen Rühren bei Zimmertemperatur wurde das Magnesiumoxid abfiltriert, mit Wasser, dann mit Äther gewaschen, und das Filtrat mit 4×100 ml Äther geschüttelt, um das überschüssige Säurechlorid zu entfernen. Nach Ansäuern der wässerigen Phase mit 5n Salzsäure (auf pH 3) wurde das ausgeschiedene Öl in 3×100 ml Äthylacetat umgeschüttelt, sodann die vereinigten Äthyl-

* S. Lit. [9].

acetatlösungen mit 50 ml 5n Salzsäure und 2×50 ml Wasser geschüttelt. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde die Äthylacetatlösung im Vakuum eingeengt. Über Nacht im Eisschrank unter Petroläther erstarrte das rückständige Öl. Nach gründlichem Verreiben, Filtrieren und Trocknen: 39,2 (81%) rohe N-p-Chlorcarbobenzoxy-L-glutaminsäure, Schmp. 100—105° Aus 60 ml abs. Dioxan umkristallisiert: 36,7 g (77,7%) Reinprodukt **(VI)**, Schmp. 122—123°, ohne weitere Reinigung verwendbar. Für die Analyse nach wiederholtem Umkristallisieren aus 1,5fachem Volumen Dioxan: Schmp. 125—126°; $[\alpha]_D^{24}$: —7,45° (c = 2; in Äthanol).

$C_{13}H_{14}O_6NCl$ (315,71). Ber. C 49,4; H 4,5; N 4,4; Cl 11,2. Gef. C 49,5; H 4,6; N 4,5; Cl 10,9%.

N-p-Chlorcarbobenzoxy-L-glutaminsäureanhydrid (VII)

a) 13 ml Essigsäureanhydrid wurden auf 3,55 g (11,2 Millimol) N-p-Chlorcarbobenzoxy-L-glutaminsäure **(VI)** (Schmp. 122—123°) gegossen, sodann der Kolben luftdicht verschlossen und bis zum Auflösen geschüttelt (etwa 2,5 Stunden). Nach einer Wartezeit von 1 Stunde wurde das Essigsäureanhydrid im Vakuum abdestilliert, und der rückständige farbenlose Syrup nach Zufügen von 5 ml abs. Äther unter Eiskühlung kristallisiert. Nach Stehenlassen über 30 Minuten in Eiswasser wurden 5 ml Petroläther zugegeben, sodann das Produkt abfiltriert, mit Petroläther gewaschen und im Vakuum über festem Natriumhydroxid getrocknet: 2,80 g (83,5%); Schmp. 90—94°. Aus 5,6 ml abs. Benzol umkristallisiert: 2,65 g (79%), Schmp. 86—88°; $[\alpha]_D^{24}$: —33,9 (c = 2; in Dioxan).

b) 38 ml Essigsäureanhydrid wurden auf 14,9 g (47,3 Millimol) N-p-Chlorcarbobenzoxy-L-glutaminsäure (Schmp. 124—125°) gegossen und in einem geschlossenen Kolben über Nacht bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach Einengen der reinen Lösung im Vakuum zur Trockne wurde das rückständige Öl in 10 ml abs. Äther gelöst und über Nacht kühl gehalten. Nach Beendigung der Kristallisation wurden 10 ml Petroläther zugefügt und weiter wie unter *a)* verfahren: 12,0 g (85,5%) Anhydrid, Schmp. 93—95°, ohne weitere Reinigung zur Herstellung des α-Esters geeignet.

$C_{13}H_{12}O_5NCl$ (297,69). Ber. C 52,5; H 4,1; N 4,7; Cl 11,9. Gef. C 52,1; H 4,1; N 4,9; Cl 11,6%.

N-p-Chlorcarbobenzoxy-L-glutaminsäure-α-methylester (VIII)

Die Lösung von 15,0 g (50 Millimol) N-p-Chlorcarbobenzoxy-L-glutaminsäureanhydrid in 37,5 ml abs. Methanol wurde mit einer Lösung von 1,15 g (50 Milliatomgew.) metallischem Natrium in 37,5 ml abs. Methanol versetzt. Nach einer Wartezeit von 1 Stunde bei Zimmertemperatur wurde die Lösung im Vakuum zur Trockne eingeengt, und der rückständige schäumende Syrup in 100 ml Wasser gelöst. Die wässerige Lösung wurde mit 3×50 ml Äther geschüttelt, mit 5n Salzsäure (auf pH 3) angesäuert, das ausgeschiedene Öl in 3×50 ml Äther umgeschüttelt, und die vereinigten Ätherlösungen fraktioniert mit je 10 ml einer 5%igen Natriumhydrogencarbonatlösung so lange geschüttelt, bis die Ausschüttelflüssigkeit beim Ansäuern nicht mehr trüb wurde. Die einzelnen Fraktionen wurden mit 1 : 1 Salzsäure (auf pH 3) angesäuert und zwei Tage bei Zimmertemperatur beiseite gestellt. Mit Ausnahme der Fraktionen I und II erstarrten sich alle anderen, die sodann vereinigt, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet wurden: 12,1 g (73%) roher α-Ester, Schmp. 95—98°, ohne weitere Reinigung verwendbar. Für die Analyse war ein Umkristallisieren aus zweifachem Volumen Äthylacetat und vierfachem Volumen Petroläther nötig: Reinprodukt vom Schmp. 100—101°; $[\alpha]_D^{23}$: —19,2° (c = 2; in Äthanol), bzw. $[\alpha]_D^{22}$: —8,85° (c = 2, in Äthylacetat); Rf: 0,32.

$C_{14}H_{16}O_6NCl$ (329,73). Ber. C 50,8; H 4,85; N 4,2; Cl 10,8. Gef. C 50,9; H 4,90; N 4,2 Cl 11,15%.

Das Chromatogramm der Fraktionen I und II ließ darauf schließen, daß diese außer etwa α-Ester (in Fraktion II mehr) und Diester (in Fraktion II weniger) hauptsächlich aus Glutaminsäure bestehen.

N-p-Chlorcarbobenzoxy-L-glutaminsäure-α-methyl-γ-cyanmethylester (IX)

Die Lösung von 2,6 g (7,9 Millimol) N-p-Chlorcarbobenzoxy-L-glutaminsäure-α-methylester in 15 ml abs. Äthylacetat wurde mit 1,18 g (11,7 Millimol) Triäthylamin und 1,18 g (15,6 Millimol) frisch destilliertem Chloracetonitril versetzt. Nach dreistündigem Kochen

auf dem Wasserbad begann das Triäthylaminchlorhydrat auszuscheiden. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit 10 ml Wasser und 10 ml Äthylacetat in einen Scheidetrichter übertragen, der wässerige Anteil verworfen, die Äthylacetatphase aber mit 1×10 ml 2n Salzsäure und mit sovielmal je 10 ml einer 5%igen Natriumhydrogencarbonatlösung geschüttelt, bis sich die Anteile beim Ansäuern nicht mehr trübten. Nach Neutralisieren mit Wasser, Trocknen im Vakuum und Abdestillieren des Äthylacetate wurde das rückständige Öl mit Petroläther übergegossen und über Nacht im Eisschrank aufbewahrt. Das paraffinartig erstarrte Öl wurde abfiltriert und im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet: 2,0 g (71,4%) Diester, Schmp. 63—67°. Aus einem Gemisch von Äthylacetat und Petroläther umkristallisiert, änderte sich der Schmelzpunkt nicht; $[\alpha]_D^{22}$: —26,2° (c = 1; in Äthanol).

$C_{16}H_{17}O_6N_2Cl$ (368,77). Ber. C 52,3; H 4,6; N 7,6; Cl 9,6. Gef. C 52,15; H 4,6; N 7,2; Cl 9,45%.

N-p-Chlorcarbobenzoxy-L-glutaminsäure-γ-methylester (XI)

9,88 g (50 Millimol) L-Glutaminsäure-γ-methylester·HCl wurden in 150 ml Wasser gelöst, welches schon 2,0 g (50 Millimol) Natriumhydroxid und 10,6 g (126 Millimol) Natriumhydrogencarbonat enthielt. Dann wurden unter Eiskühlung und kräftigem Rühren 11,28 g (50 Millimol +10% Überschuß) Chlorcarbonsäure-p-chlorbenzylester innerhalb 30 Minuten zugetropft. Nach Unterbrechung der Kühlung wurde das Rühren bei Zimmertemperatur 3 Stunden fortgesetzt, während welcher Zeit der pH-Wert der Lösung über 7,5 gehalten wurde. Nach Schütteln der leicht opalisierenden Lösung mit 3×100 ml Äther wurde der wässerige Teil mit 5n Salzsäure auf pH 3 angesäuert, das ausgeschiedene farblose Öl kalt aufbewahrt. Nach einem Tag konnte das erstarrte Öl mit Petroläther verrieben und abfiltriert werden: 11,45 g (69,4%) roher geschützter γ-Ester, Schmp. 75—85°. Nach wiederholtem Umkristallisieren* aus einem Gemisch von zwei Volumen Äthylacetat und vier Volumen Petroläther: kristallines Produkt vom Schmp. 108—109°; $[\alpha]_D^{22}$: —6,9° (c = 2; in Äthanol); R_f: 0,33.

$C_{14}H_{16}O_6NCl$ (329,73). Ber. C 50,8; H 4,85; N 4,25; Cl 10,8. Gef. C 50,6; H 4,8; N 4,4; Cl 10,55%.

N-p-Chlorcarbobenzoxy-L-glutaminsäure-γ-hydrazid (XII)

Die Lösung von 8,6 g (26 Millimol) umkristallisierter N-p-Chlorcarbobenzoxy-L-glutaminsäure-γ-methylester in 10 ml Methanol wurde mit 10 ml 72% Hydrazin 4 Stunden unter Rückflußkühlung gekocht, und nach dem Abkühlen mit 2n Salzsäure genau auf pH 3 angesäuert. Der nach einigen Stunden Stehen bei 0° ausgeschiedene weiße Niederschlag wurde filtriert, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet: 6,42 g (74,6%) rohes Hydrazid, Schmp. 135—150°. Es ist zweckdienlich, das rohe Hydrazid auf solche Weise zu reinigen, daß man es in kalter 2n Salzsäure auflöst, filtriert und aus der klaren Lösung (nach Einstellen auf pH 3 mittels Natriumacetats) wieder ausfällt. Nach dem Waschen und Trocknen: analysenreines Produkt vom Schmp. 165—167° (beim Umkristallisieren aus einem Gemisch von Methanol und Wasser: Erniedrigung des Schmelzpunktes); R_f: 0,35; $[\alpha]_D^{22}$: —8,4° (c = 1; in Methanol).

$C_{13}H_{16}O_5N_2Cl$ (329,74). Ber. C 47,3; H 4,9; N 12,75; Cl 10,7. Gef. C 47,1; H 5,1; N 12,6; Cl 10,4%.

N-p-Chlorcarbobenzoxy-L-glutaminsäure-γ-cyanmethylester (XIII)

Die Lösung von 3,15 g (10 Millimol) N-p-Chlorcarbobenzoxy-L-glutaminsäure (Schmp. 124—125°) in einem Gemisch aus 15 ml abs. Äthylacetat und 1,51 g (15 Millimol) Triäthylamin wurde mit 1,51 g (20 Millimol) tropfenweise, unter Kühlung zugefügtem, frisch destilliertem Chloracetonitril versetzt, gleichmäßig erwärmt und 2,5 Stdn. unter dem Rückflußkühler gekocht, wobei kristallines Triäthylaminchlorhydrat ausschied. Nach dem Abkühlen wurde dieses Gemisch mit wenig Wasser in einen Scheidetrichter überführt, mit 2×5 ml Wasser, sodann fraktioniert mit je 3 ml einer 5%igen Natriumhydrogencarbonatlösung geschüttelt, bis diese angesäuerten Anteile keine Trübung mehr aufwiesen. Das aus den einzelnen Fraktio-

* Dieses Umkristallisieren war mit bedeutendem Verlust verbunden. Bei gewissen Versuchen erhielten wir ein Rohprodukt vom Schmp. 104—105° mit geringer (etwa 25%iger) Ausbeute.

nen durch Ansäuerung auf pH 3 ausfallende Öl erstarrt von der vierten Fraktion an nach eintägigem Stehen. Beim Filtrieren, Waschen mit Wasser und Trocknen dieser vereinigten Fraktionen: 0,65 g (18,3%) roher γ-Cyanmethylester, Schmp. 128—130°. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus einem Gemisch von zwei Volumen Äthylacetat und vier Volumen Petroläther: analysenreines Produkt; Schmp. 134—136°; R_f Fleck an Stelle der Glutaminsäure; $[\alpha]_D^{22}$: —27,2° (c = 1; in Methanol).

$C_{15}H_{15}O_6N_2Cl$ (354,75). Ber. C 50,8; H 4,2; N 7,9; Cl 10,0. Gef. C 50,8; H 4,4; N 8,0; Cl 9,7%.

Das beim Einengen der Äthylacetatlösung erhaltene 0,85 g Öl (Diester?) wurde keiner ausführlicheren Untersuchung unterworfen. Sein Chromatogramm wies neben einer großen Menge Glutaminsäure einen kleinen Fleck an der Stelle des Glutaminsäuremonoesters auf. Dies deutet darauf hin, daß die α-Cyanmethylestergruppe unter den gegebenen Versuchsbedingungen nicht vollkommen verseift wird.

N-p-Chlorcarbobenzoxy-L-γ-glutamyl-(α-methyl)-S-benzyl-L-cysteinyl-glycinäthylester. Geschützter, gemischter Glutathionester (XIV)

a) *Mit Dicyclohexylcarbodiimid*

Die Lösung von 5,65 g (17,1 Millimol) N-p-Chlorcarbobenzoxy-L-glutaminsäure-α-methylester und 5,07 g (17,1 Millimol) S-Benzyl-L-cysteinyl-glycinäthylester in 10 ml abs. Dioxan wurde unter Eiskühlung mit 3,7 g (17,1 Millimol +5% Überschuß) Dicyclohexylcarbodiimid versetzt, wobei das Ausscheiden des Harnstoffderivates unverzüglich begann. Nach Stehenlassen über Nacht bei Zimmertemperatur wurde der Dicycloharnstoff abfiltriert, mit Dioxan gründlich gewaschen und die vereinigten Dioxanlösungen im Vakuum zur Trockne eingeengt, der Rückstand in 100 ml abs. Äthylacetat gelöst, mit 20 ml 5%iger Natriumhydrogencarbonatlösung, 20 ml n Salzsäure und 2×20 ml Wasser geschüttelt, sodann die Äthylacetatlösung nach dem Trocknen so lange mit Petroläther vermischt, bis ein Niederschlag erschien. Nach einer halbstündigen Eiskühlung wurde der weiße amorphe Niederschlag filtriert und getrocknet: 7,6 g (72,7%) roher Diester, Schmp. 90—105°, umfällbar aus einem Gemisch von Äthylacetat und Petroläther oder aus 50%igem Äthanol. Das reine Produkt sintert stark bei 110°, vollständiger Schmp. 138—140°; $[\alpha]_D^{22}$:—30,6° (c = 0,7; in Äthylacetat); R_f: 0,8.%

$C_{28}H_{34}O_8N_3SCl$ (608,10). Ber. C 55,3; H 5,65; N 6,9; Cl 5,8. Gef. C 55,5; H 5,75; N 7,1; Cl 5,8.

Durch Einengen der ursprünglichen Mutterlauge ist es möglich, rohen Diester obiger Qualität in verschiedenen Mengen zu gewinnen.

b) *Mit der Cyanmethylestermethode*

Die Lösung von 0,6 (1,6 Millimol) N-p-Chlorcarbobenzoxy-L-glutaminsäure-α-methyl-γ-cyanmethylester (roh) und 0,65 g (2,2 Millimol) S-Benzyl-L-cysteinyl-glycinäthylester in 3 ml abs. Äthylacetat wurde mit einem Tropfen Eisessig versetzt und 48 Stdn. bei Zimmertemperatur beiseite gestellt, sodann mit 17 ml abs. Äthylacetat in einen Scheidetrichter übertragen und mit 3×5 ml n Salzsäure, hernach mit 2×5 ml Wasser geschüttelt. Die getrocknete Äthylacetatlösung wurde so lange mit Petroläther vermischt, bis eine Trübung eintrat. Weitere Verarbeitung wie unter a): 0,65 g (65,6%) roher Diester, Schmp. 95—132°.

c) *Mit Phosphortrichlorid*

Die Lösung von 2,2 g (7,4 Millimol) S-Benzyl-L-cysteinyl-glycinäthylester in 20 ml abs. Pyridin wurde unter Eiskühlung mit 0,51 g (3,7 Millimol) Phosphortrichlorid, sodann in kleinen Anteilen mit 2,45 g (7,4 Millimol) N-p-Chlorcarbobenzoxy-L-glutaminsäure-α-methylester versetzt, und das Gemisch 3 Stunden auf dem heißem Wasserbade gehalten, wobei die Lösung stark dunkel wurde. Nach Stehenlassen über Nacht, destillierte man das Pyridin im Vakuum ab, nahm den Rückstand mit Äthylacetat zweimal auf, bearbeitete sodann den Rückstand gründlich mit 30 ml abs. Äthylacetat, und dekantierte die Lösung vom unlöslichen braunen Öl. Nach Waschen mit 2×10 ml 2n Salzsäure, 2×10 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und schließlich mit Wasser wurde die Äthylacetatlösung wie unter a) verarbeitet: 2,9 g (64,2%) roher helldrapfarbiger Diester vom Schmp. 85—100°.

N-p-Chlorcarbobenzoxy-L-γ-glutamyl-S-benzyl-cysteinylglycin. Geschütztes Glutathion (XV)

a) *Geschütztes Glutathion aus Diester mit Verseifung*

Die Lösung von 7,0 g (11,5 Millimol) rohem, mittels Dicyclohexylcarbodiimids hergestellten Diester in 175 ml Dioxan wurde mit 14,8 ml n Natriumhydroxidlösung versetzt und mit 50 ml Dioxan verdünnt, um eine homogene Lösung zu gewinnen. Das Ausscheiden des kristallinen Natriumsalzes begann schon nach zehnminütigem Stehen bei Zimmertemperatur (Ber. N 6,9; Cl 5,8. Gef. N 6,6; Cl 5,4%). Nach einer Wartezeit von 1 Stunde wurde der pH-Wert der den Niederschlag enthaltenden Lösung mittels 2n Salzsäure auf 6 eingestellt, das Dioxan durch Destillation im Vakuum entfernt und der Rückstand in Wasser gelöst. Sodann wurde die wässerige Lösung mit einer Äthylacetatschicht bedeckt und mit 2n Salzsäure auf pH 3 angesäuert. Die ausgeschiedene Substanz wurde in Äthylacetat umgeschüttelt, daraus jedoch das geschützte Glutathion mittels einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung zurückgewonnen. Beim Ansäuern mit 2n Salzsäure schied letzteres als ein farbloses, rasch erstarrendes Öl aus. Nach einer kurzen Wartezeit wurde das rohe geschützte Glutathion abfiltriert, nocht feucht in 30 ml 50%igem Äthanol gelöst, über Nacht beiseite gestellt, wieder filtriert und getrocknet: 4,75 g (72,8%), Schmp. 154—155°. Aus 26 ml 50%igen Äthanol nochmals umkristallisiert: 4,60 g, Schmp. 186—188°; $[\alpha]_D^{22}$: —35,7° (c = 2; in Äthanol); R_f: 0,66 (mit wenig Ester verunreinigt).

$C_{25}H_{28}O_8N_3SCl$ (566,02). Ber. C 53,0; H 5,0; N 7,4; Cl 6,3. Gef. C 51,7; H 4,8; N 7,25; Cl 6,3%.

b) *Aus N-p-Chlorcarbobenzoxy-L-glutaminsäure-cyanmethylester*

Die Lösung von 0,87 g (2,94 Millimol) S-benzyl-L-cysteinyl-glycinäthylester und 0,52 g (1,47 Millimol) N-p-Chlorcarbobenzoxy-L-glutaminsäure-γ-cyanmethylester (Schmp. 128—131°) in 5 ml abs. Pyridin wurde mit einem Tropfen Eisessig versetzt, die Lösung am nächsten Tag im Vakuum zur Trockne eingeengt, nachfolgend mit Benzol wiederholt eingedampft, dann der Rückstand mit 10 ml abs. Dioxan aufgenommen, mit 2,25 ml 2n Natriumhydroxid versetzt und eine Stunde stehen gelassen. Nach Einstellen des pH-Wertes auf 5,5 wurde die Lösung im Vakuum zur Trockne eingeengt, der Rückstand in 20 ml 5%igen Natriumhydrogencarbonatlösung gelöst, und die opalisierende Lösung mit Äther extrahiert. Die wässerige Phase wurde sodann mit 1 : 1 verdünnter Salzsäure auf pH 3 angesäuert, der ausfallende weiße Niederschlag nach kurzer Wartezeit abfiltriert, noch feucht in 3 ml 50%igem Äthanol gelöst, die nach Eiskühlung gelartig ausscheidende Substanz abfiltriert, mit wenig 50%igen Äthanol gewaschen, dann getrocknet: 0,35 g (42%) geschütztes Glutathion, Schmp. 184—185°.

c) *Aus N-p-Chlorcarbobenzoxy-L-glutaminsäure-hydrazid*

Die Lösung von 0,5 g (1,52 Millimol) N-p-Chlorcarbobenzoxy-L-glutaminsäure-γ-hydrazid in einem Gemisch von 1,2 ml konz. Salzsäure, 1,2 ml Eisessig und 20 ml Wasser wurde mit 20 ml Äther bedeckt, dann bei —5° eine wässerige Lösung zugetropft, die 0,18 g Natriumnitrit enthielt. Das nach zehnminütigem Rühren gebildete Azid wurde in eine Ätherlösung übergeschüttelt, diese Lösung mit 2×5 ml Wasser geschüttelt, getrocknet und mit einer Lösung von 0,9 g (3,4 Millimol) S-Benzyl-L-cysteinyl-glycinäthylester in 30 ml Äther vermischt, wobei sogleich eine Trübung, später eine ölige Ausscheidung bemerkbar war. Nach Stehenlassen über Nacht im Eisschrank war das pulverartig erstarrte Öl gut filtrierbar: 0,9 g Salzausbeute. Verarbeitung nach HEGEDÜS [3], indem das Produkt in einem Gemisch von 1,8 ml 3n Natriumhydroxid, 1,8 ml Äthanol und 3,6 ml Wasser gelöst und eine Stunde bei Zimmertemperatur beiseite gestellt wurde. Nach Behandlung dieser Lösung mit Äther wurde die wässerige Phase mit 1 : 1 verdünnter Salzsäure auf pH 3 angesäuert, das ausgeschiedene Öl in Äthylacetat umgeschüttelt, sodann das geschützte Glutathion mittels einer 5%iger Natriumhydrogencarbonatlösung extrahiert. Beim Ansäuern schied ein langsam fest werdendes Öl aus, welches nach einer Wartezeit von 1—2 Stunden filtriert werden konnte. Das noch feuchte Glutathion wurde in 4 ml 50%igem Äthanol gelöst. Beim Abkühlen schöne kristalline Substanz: 0,2 g (23,3%), Schmp. 178—179° (sintert von 145° an).

N-p-Chlorcarbobenzoxy-α-L-glutamyl-(γ-methyl)-S-benzyl-L-cysteinyl-glycinäthylester. Geschützer Isoglutathion-di-mischester (XVI)

Die Lösung von 1,23 g (3,73 Millimol) N-p-Chlorcarbobenzoxy-L-glutaminsäure-γ-methylester (Schmp. 98—100°) und 1,10 g (3,73 Millimol) S-Benzyl-L-cysteinyl-glycinäthylester in 5 ml abs. Dioxan wurde mit 0,81 g (3,73 Millimol + 5% Überschuß) Dicyclohexyl-

carbodiimid versetzt. Am nächsten Tag wurden 2 Tropfen Eisessig zugefügt, die gebildete Suspension eine halbe Stunde geschüttelt und das Dicyclourethan abfiltriert (0,71 g; 85%). Nach Waschen mit abs. Dioxan wurden die vereinigten Dioxanlösungen im Vakuum eingeengt, die rückständige feste Substanz in 40 ml abs. Äthylacetat gelöst, mit 1×10 ml 5%iger Natriumhydrogencarbonatlösung, 1×10 ml 2n Salzsäure und 2×10 ml Wasser geschüttelt. Sodann wurde die getrocknete Äthylacetatlösung mit Petroläther vermischt, bis sich ein Niederschlag zeigte. Nach Filtrieren und Trocknen dieses flockigen Niederschlages: 1,75 g (77,2%) roher Isoglutathiondiester vom Schmp. 148—150°. Nach Umkristallisieren aus einem Gemisch von Äthylacetat und Petroläther oder aus einem zehnfachen Volumen Methanol: Reinprodukt vom Schmp. 159—160°; $[\alpha]_D^{23}$: —32,5° (c = 0,75; in Äthanol).

$C_{28}H_{34}O_8N_3SCl$ (608,10). Ber. C 55,3; H 5,65; N 6,9; Cl 8,5. Gef. C 54,9; H 5,9; N 7,15; Cl 8,2%.

γ-L-Glutamyl-L-cysteinyl-glycin. Glutathion (XVII)

Die Lösung von 4,0 g (7,06 Millimol) geschütztem Glutathion (Schmp. 186—187°) in 350 ml flüssigem Ammoniak, das von metallischem Natrium abdestilliert wurde, versetzte man mit 0,65 g (28,1 Milliatom) metallischem Natrium. Die das Reaktionsende anzeigende blaue Farbe wurde mittels Zugabe von 1,86 g Ammonsulfat entfernt, sodann das Ammoniak im Vakuum abdestilliert. Nach Lösen des rückständigen weißen Pulvers in 100 ml 0,5n Schwefelsäure wurde die wässerige Lösung rasch mit 2×100 ml Äther ausgeschüttelt und Denigéslösung so lange zugefügt, bis sich noch Niederschlag bildete. Der weiße Quecksilberniederschlag wurde filtriert, zehnmal mit destilliertem Wasser gewaschen, sodann in ausgekochtem wiederholt destilliertem Wasser suspendiert und durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Das vom Quecksilbersulfidniederschlag befreite Filtrat wurde im Wasserstoffstrom unter Vakuum vom Schwefelwasserstoff getrennt, darauf das Kupferglutathion nach Erwärmen der Lösung auf 40° bei pH 4,5 mit frisch bereitetem Kupfer(I)oxid ausgefällt. Nach Filtrieren und gründlichem Waschen wurde das Produkt, wie das Quecksilbersalz, durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das vom Cu_2S-Niederschlag getrennte Filtrat wurde im Vakuum, bei einer Temperatur unter 20° im Wasserstoffstrom eingeengt, der Rückstand in wenig 50%igem Äthanol gelöst und in einem mit Wasserstoffgas gefüllten Exsikkator über Phosphorpentoxid und Kaliumhydroxid kristallisiert. Die am nächsten Tag erscheinenden Kristalle wurden mit 75%igem Äthanol auf den Filter übertragen, mit reinem Äthanol gewaschen und getrocknet: 0,57 g (25,4%); Schmp. 185—186°; $[\alpha]_D^{23}$: —22,4° (c = 1, in Wasser).

Da dieses Produkt chromatographisch noch unrein war, wurde es aus 66%igem Äthanol umkristallisiert. Die reinere Substanz schmolz bei 192° (bei einer Erwärmungsgeschwindigkeit von 30°/Min.) und ihr Chromatogramm wies nur einen minimalen Verunreinigungsfleck auf.

Dank gebührt Frl. I. BATTA und Frl. Dr. L. SZABÓ für die Durchführung der Mikroanalysen, wie auch Dr. J. BAYER für die chromatographischen Untersuchungen.

ZUSAMMENFASSUNG

Glutathion (γ-L-Glutamyl-L-cysteinylglycin) wurde vom Verfasser durch Anwendung einer neuen Schutzgruppe und der bisher bei der Glutathionsynthese nicht herangezogenen Cyanmethylestermethode hergestellt. Es wurde festgestellt, daß die Reaktion des in vorzüglicher Ausbeute herstellbaren N-p-Chlorcarbobenzoxy-L-cystein-cyanmethylesters in Pyridinlösung mit Glycinäthylester bei einer Ausbeute von 95% den N-p-Chlorcarbobenzoxy-L-cysteinyl-glycinäthylester ergibt. Die Behandlung des letzteren mit Bromwasserstoff-Eisessig führt zum bekannten S-Benzyl-L-cysteinyl-glycinäthylester. Bei der Reaktion dieser Verbindung mit mehreren, für γ-Bindung geeigneten Glutaminsäurederivaten wurde festgestellt, daß man aus dem N-p-Chlorcarbobenzoxy-L-glutaminsäure-α-methylester und der oben erwähnten Esterbase den geschützten Glutathiondiester im reinsten Zustande und in der höchsten Ausbeute durch die Dicyclohexylcarbodiimidmethode herzustellen vermag. Werden sodann die Estergruppen dieses Diesters verseift, so gewinnt man das Glutathion auf bekannte Weise in flüssigem Ammoniak, durch Behandlung mit metallischem Natrium.

LITERATUR

1. HARINGTON, C. R., MEAD, T. H.: Biochem. J. **29,** 1602 (1935).
2. DU VIGNEAUD, V., MILLER, G. L.: J. biol. Chem. **116,** 469 (1936): bzw. Biochem. Prep. **2,** 74 (1952).
3. HEGEDÜS, B.: Helv. chim. Acta **31,** 737 (1948).
4. RUDINGER, J., ŠORM, F.: Collect. czechoslov. chem. Commun. **16,** 214 (1951).
5. GOLDSCHMIDT, S., JUTZ, CH.: Ber. **86,** 1116 (1953).
6. AMIARD, G., HEYMES, R., VELLUZ, L.: Bull. Soc. chim. France **1956,** 698.
7. WEYGAND, F., GEIGER, R.: Ber. **90,** 634 (1957).
8. KING, F. E., CLARK-LEWIS, J. W., WADE, R.: J. chem. Soc. **1957,** 880.
9. KISFALUDY, L., DUALSZKY, S.: Acta Chim. Hung. (unter Druck).
10. SCHWYZER, R., ISELIN, B., FEURER, M.: Helv. chim. Acta **38,** 69 (1955); SCHWYZER, R., FEURER, M., ISELIN, B., KÄGI, H.: Helv. chim. Acta **38,** 80 (1955); SCHWYZER, R., FEURER, M., ISELIN, B.: Helv. chim. Acta **38,** 83 (1955).

p-CHLORO-CARBOBENZOXY AMINOACIDS AND PEPTIDES, II.

A New Synthesis of Glutathion

L. KISFALUDY

(Research Laboratory of Kőbánya Drug Factory, Budapest)

Received October 27, 1959

Summary

Glutathion (γ-L-glutamyl-L-cysteinyl glycine) was synthesized with the use of a new protecting group and of the cyanomethylate method not utilized up to the present for this purpose. It was found that on reacting cyanomethyl N-p-chloro-carbobenzoxy-L-cysteinate, a compound which can be prepared in fair yield, with ethyl glycinate in a pyridine medium, ethyl N-p-chloro-carbobenzoxy-L-cysteinyl glycinate can be prepared in almost 95% yield. Treatment of this latter with hydrogen bromide in glacial acetic acid gave the already known ethyl S-benzyl-L-cysteinyl glycinate. On reacting this product with various derivatives of glutamic acid capable of γ-binding, it was found that the best way of preparing the purest protected glutathion diester in the best yield is to react the mentioned ester base with N-p-chlorocarbobenzoxy-L-glutamic-α-methylate, according to the dicyclourea method. On saponifying the ester groups, the latter yields glutathion when treated with metallic sodium in liquid ammonia.

п-ХЛОР-КАРБОБЕНЗОКСИ-АМИНОКИСЛОТЫ И ПЕПТИДЫ, II.

Новый синтез глютатиона

Л. КИШФАЛУДИ

(Исследовательская лаборатория фармацевтического завода «Кёбаня», г. Будапешт)

Поступило 27 октября 1959 г.

Резюме

Авторы получили глютатион (γ-L-глютамил-L-цистеинил-глицин) применением новой защитной группы и в синтезе глютатиона до сих пор еще не применявшегося цианметилэфирного метода. Установили, что получаемый с хорошим выходом N-п-Cl-CBO-цистеин-цианметиловый эфир в пиридиновой среде образует с глицинэтиловым эфиром почти с 95%-ым выходом N-п-Cl-CBO-L-цистеинил-глицин-этиловый эфир, из которого

применяя смесь ледяной уксусной кислоты и бромистого водорода можно получить известный уже S-бензил-L-цистеинил-глицин-этиловый эфир. В результате реакций последнего с несколькими, подходящими для γ-присоединения производными глютаминовой кислоты установили, что защищенный диэфир глютатиона в самом чистом состоянии и с самым лучшим выходом можно получить из α-метилового сложного эфира N-п-Cl-CBO-L-глютаминовой кислоты и вышеуказанного эфирного основания при помощи метода DCC. Из последнего известным уже путем — после омыления эфирных группировок — обработкой жидким аммиаком и металлическим натрием получили глютатион.

Lajos KISFALUDY; Budapest X. Cserkesz u. 63.

UNTERSUCHUNGEN MIT RADIOAKTIVEM ESSIGSÄUREANHYDRID, I.

ÜBER DEN MECHANISMUS DER DAKIN—WEST REAKTION

L. Ötvös, J. Márton und J. Meisel-Ágoston

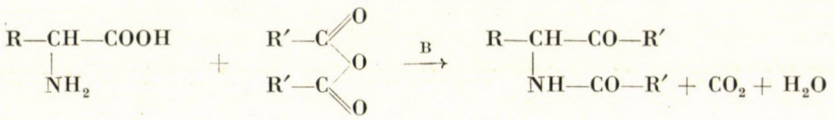
(Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 2. Dezember 1959

Die 1,2-Aminoalkohole (**II**) stellen in der Physiologie der natürlichen organischen Stoffe eine wichtige Gruppe dar. Zahlreiche unter ihnen (Ephedrin, Adrenalin, Chloromycetin) finden therapeutische Verwendung. Die Synthese dieser Verbindungen erfolgt zumeist durch stereospezifische Reduktion entsprechender β-Keto-α-amino- bzw. α-Acylamino(**I**)-Verbindungen.

I **II**

Die β-Methylketone ($R=CH_3$) wurden von Levene und Steiger [1, 2] bzw. Dakin und West (3—5] beschrieben, und sind aus den entsprechenden α-Aminosäuren und Essigsäureanhydrid leicht erhältlich. Diese ausführlich untersuchte Reaktion [6—8] wurde von Cleland und Niemann [9] zur Darstellung von Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylketonen verwendet.

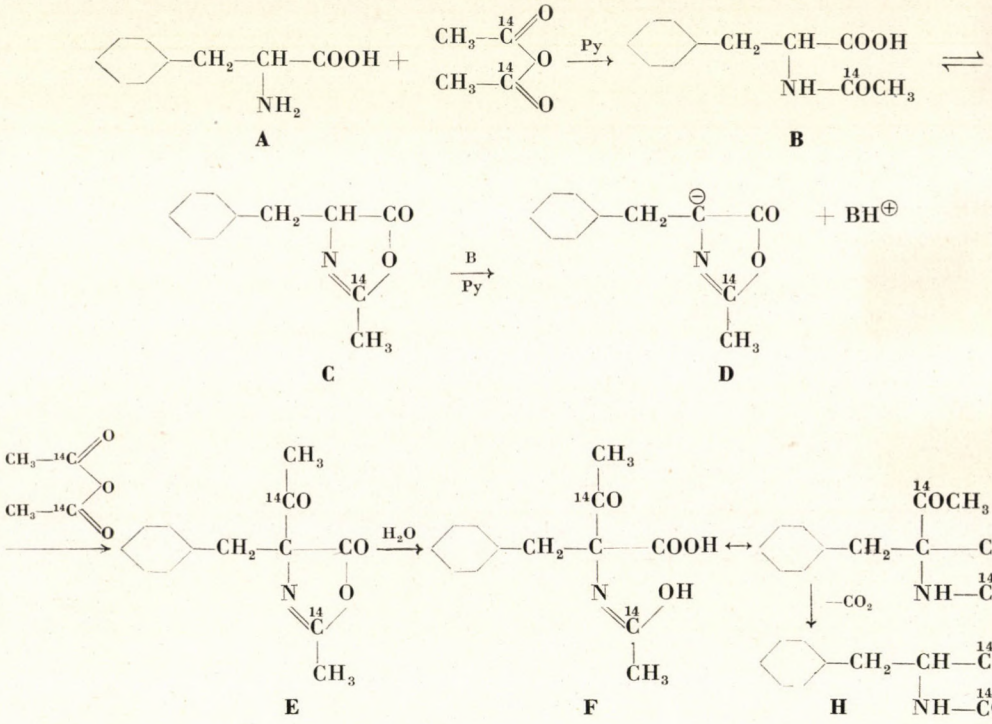


(R = Alkyl, Aryl; R′ = Alkyl, Aryl)

Die Reaktion betrachteten bereits Dakin und West [4, 5] als eine Aldolkondensation, eingeleitet durch N-Acylierung der Aminosäure, der eine Azlactonbildung folgt, begleitet von der C-Acylierung des α-Kohlenstoffs. Später wurde darauf hingewiesen, daß sich aus dem Azlacton, das aktive Wasserstoffatome enthält, bei Einwirkung der Base das Carbanion bildet, das durch eine weitere Reaktion mit Essigsäureanhydrid α-Acetoamido-β-ketosäureazlacton und Acetation liefert. Die Existenz des β-Ketosäureazlactons als intermediäres Produkt konnte bisher auf präparativem Wege nicht nachgewiesen werden. Anschließend wird der Azlactonring unter Decarbo-

xylierung hydrolytisch geöffnet. CLELAND und NIEMANN [9] nehmen an, daß diese Spaltung durch die Acetationen, bzw. durch die freie Essigsäure verursacht wird. Experimentell wurde diese Möglichkeit noch nicht nachgewiesen.

Wir versuchten die Bildung des β-Ketosäureazlactons und die Decarboxylierungsreaktion unter Verwendung von am Carboxyl markiertem Essigsäureanhydrid zu untersuchen und stellten uns den Vorgang folgendermaßen vor:



Die molare Aktivität der Endprodukte der sich zwischen DL-Phenylalanin-Pyridin und einem großen Überschuß von markiertem Essigsäureanhydrid in Pyridinlösung abspielenden Reaktion stimmte in unseren Versuchen obigem Schema gemäß des anfänglichen Essigsäureanhydrids weitgehend überein. Dann wurde das Azlacton (C) in Pyridinlösung unter den Verhältnissen der Dakin—West Reaktion mit markiertem Essigsäureanhydrid behandelt. Aus dem Reaktionsgemisch wurde, zwar mit niedrigerer Ausbeute, 1-Phenyl-2-acetamido-butanon-3 (H) isoliert, dessen Aktivität dem oben angegebenen Mechanismus entsprechend etwa 50% des eingesetzten Essigsäureanhydrids entspricht. Die vorübergehende Existenz des Azlactonderivats (E) ist also damit erwiesen.

Dabei ist zu bemerken, daß FRY [10] bei der Untersuchung der zwischen Isocyanaten und Carbonsäuren verlaufenden Reaktion, um eine Erklärung für seine mit Carboxyl markierten Phenylessigsäure gewonnenen Resultate zu erhalten, ähnlich wie bei der Dakin—West Reaktion, eine geringe acylaktive Decarboxylierung voraussetzt, wobei er sich auf die ursprüngliche Mitteilung von DAKIN beruft. Unserer Meinung nach ist dieser Vergleich etwas gewagt. Phenylisocyanat liefert mit Phenylessigsäure ein gemischtes Anhydrid der Phenylcarbaminsäure. Die Reaktionen dieses Anhydrids werden sich mit jenen des in der Dakin—West Reaktion auftretenden Azlactons kaum unmittelbar vergleichen lassen, um so weniger, als nach FRY [11] auch bei der unter ähnlichen Verhältnissen verlaufenden Reaktion der Aminosäuren das Kohlendioxid in seiner ganzen Menge aus der Carboxylgruppe der Aminosäure austritt.

Das radioaktive Essigsäureanhydrid wurde aus Barium 1-^{14}C-Acetat und 1-^{14}C-Acetylchlorid hergestellt, wobei die Aktivität an dem als Acetanilid in Gasphase befindlichem Material mit Hilfe eines mit Methan—Argon—Kohlendioxid gefüllten Proportionalzählrohrs ermittelt wurde. Eine Zusammenfassung der erhaltenen Meßresultate ist in nachstehender Tabelle angeführt.

Verbindung	Gemessene Aktivität	
	Imp/Min/mMol	mμc/mMol
Acetanilid	$2{,}451 \cdot 10^3$	1104,5
	$2{,}448 \cdot 10^3$	1102,5
Essigsäureanhydrid.....	$4{,}902 \cdot 10^3$	2209
	$4{,}896 \cdot 10^3$	2205
1-Phenyl-2-^{14}C-acetylamino-3-^{14}C-Butanon-3	$4{,}871 \cdot 10^3$	2195
	$4{,}861 \cdot 10^3$	2190
1-Phenyl-2-acetylamino-3-^{14}C-Butanon-3	$2{,}446 \cdot 10^3$	1101,2
	$2{,}460 \cdot 10^3$	1107,7

Beschreibung der Versuche

[1-^{14}C]-Essigsäure

Markierte Essigsäure wurde nach der üblichen, nur geringfügig abgeänderten Methode [12] hergestellt. Die zur Synthese dienende Apparatur wurde auf 1—2 mm Hg Druck eingestellt. Es wurde aus 30 ml ätherischer Lösung von 8 mMol Methylmagnesiumjodid und 5 mMol $Ba^{14}CO_3$ (1,0105 mc) ausgegangen und üblicherweise verfahren. Nach der Wasserdampfdestillation wurden die Produkte in Gegenwart von Phenolphthalein mit einer Lösung von 0,25 n $Ba(OH)_2$ titriert, nach Trockenverdampfung dann Essigsäure als Bariumsalz präpariert und die Gefäße mit $3 \times 0{,}5$ g inaktivem Bariumacetat gespült. Ausb.: 0,5 g (81,5%), theor. 0,614 g.

[1-^{14}C]-Acetylchlorid

Aus markiertem Bariumacetat mit Benzoylchlorid nach [12] hergestellt: 1 g (4,1 mMol) Bariumacetat mit 5 ml Benzoylchlorid (8facher Überschuß) in einem Destillationskolben mit Fallkühler rückfließend erwärmt. Es wurde das bei 52—3° siedende Destillat aufgefangen. Ausb.: 0,64 g (93%).

1,1'-di-[^{14}C]-Essigsäureanhydrid

Zu 1 g (4,1 mMol) markiertem Bariumacetat wurde unter intensiver äußerer Kühlung 0,64 g (0,815 mMol) markiertes Acetylchlorid gefügt und 30 Minuten unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde das Produkt destilliert. Ausb.: 0,65 g, d. h. 77,4% auf Bariumacetat, oder 77,5% auf das Acetylchlorid bezogen, Sdp. 138—139°.

Nachher wurde das Präparat mit 29 g inaktivem, frisch destilliertem Essigsäureanhydrid verdünnt. Die Aktivität wurde an einer Acetanilidprobe zu

$$\left.\begin{array}{l}2209\ m\mu c\ (mMol)\\2205\ m\mu c\ (mMol)\end{array}\right\} = 630\ \mu c/29{,}65\ g\ \text{Essigsäureanhydrid ermittelt.}$$

1-Phenyl-2-[^{14}C-acetyl] amino-[3-^{14}C]-butanon-3 (H)

1,65 g (0,01 Mol) DL-Phenylalanin (**A**) in 6 ml abs. Pyridin wurden mit 7,5 ml aktivem Essigsäureanhydrid vermischt. Nach 5 Stunden im Wasserbad wurde das Gemisch vom Lösungsmittel im Vakuum befreit und der allmählich kristallisierende Sirup aus Xylol zweimal umgelöst. Ausb.: 1,57 g; (76,5%). Schmp. 98—99°.

$C_{12}H_{15}O_2N$ (195,25). Ber.: C 70,22; Gef.: 70,14%.

1-Phenyl-2-acetylamino-[3-^{14}C]-butanon-3 (H)

1,9 g (0,01 Mol) gewöhnliches DL-Phenylalanin-Azlacton (**C**) wurden im Wasserbad mit dem im vorhergehenden Experiment abdestillierten Pyridinessigsäureanhydrid erwärmt. Nach Verjagen des Pyridinessigsäureanhydrids im Vakuum wurde der Rückstand 8—10mal aus Xylol kristallisiert und schließlich mit inaktivem Keton verdünnt. Schmp. 98,5°. Ausb.: 0,41 g (20,2%).

$C_{12}H_{15}O_2N$ (195,25). Ber.: C 70,33; Gef.: 70,18%.

An dieser Stelle möchten wir S. MLINKÓ, wissenschaflicher Mitarbeiter, für die Aktivitätsmessungen und Kohlenstoffbestimmungen, I. BEKE, Techniker, für seine präparative Hilfe unseren besten Dank aussprechen.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Mechanismus der Dakin—West Reaktion wurde mit markiertem Essigsäureanhydrid untersucht. Eine Decarboxylierung findet während der Reaktion lediglich an der ursprünglichen Aminosäurecarboxylgruppe statt. Mithin verläuft die Reaktion über das als Zwischenprodukt von anderen bereits vorgesehene β-Ketosäure-Azlacton (**E**).

LITERATUR

1. LEVENE, P. A., STEIGER, R. E.: J. Biol. Chem. **74,** 689 (1927).
2. LEVENE, P. A., STEIGER, R. E.: J. Biol. Chem. **79,** 95 (1927).
3. DAKIN, H. D., WEST, R.: J. Biol. Chem. **78,** 91 (1928).
4. DAKIN, H. D., WEST, R.: J. Biol. Chem. **78,** 745 (1928).
5. DAKIN, H. D., WEST, R.: J. Biol. Chem. **78,** 757 (1928).
6. ATTANBURROW, I., ELLIOT, D. F., PENNY, G. F.: J. Chem. Soc. **1948,** 310.
7. WOOD, J. L., DU VIGNEAUD, V.: J. Am. Chem. Soc. **67,** 210 (1945).
8. WILEY, R. H.: J. Org. Chem. **12,** 43 (1947).
9. CLELAND, G. H., NIEMANN, C.: J. Am. Chem. Soc. **71,** 841 (1949).
10. FRY, A.: J. Am. Chem. Soc. **75,** 2686 (1953).
11. FRY, A., RAPPAPORT, P.: AEC Report UCRL-877 (1950).
12. CALVIN, M. et al.: Isotopic Carbon. (J. Wiley and Sons, New York) 1949. S. 178.
13. BERGMANN, M., STERN, F., WITTE, C.: Ann. **449,** 278 (1926).

INVESTIGATIONS WITH THE USE OF RADIOACTIVE ACETIC ANHYDRIDE, I.

On the Mechanism of the Dakin—West Reaction

L. ÖTVÖS, J. MÁRTON and J. MEISEL-ÁGOSTON

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

Received December 2, 1959

Summary

The mechanism of the Dakin—West reaction was studied by the authors with the use of radioactive acetic anhydride. It was found that during this reaction decarboxylation only takes place in the original amino-acid carboxyl group. Otherwise the reaction proceeds through β-ketoacid azlactone **(E)** already predicted by other authors as intermediate.

ИССЛЕДОВАНИЯ С РАДИОАКТИВНЫМ УКСУСНЫМ АНГИДРИДОМ, I.

О механизме реакции Дэкин—Уэст

Л. ЭТВЕШ, Й. МАРТОН и Й. МЕЙСЕЛЬ-АГОШТОН

(Центральный химический исследовательский институт АНВ, г. Будапешт)

Поступило 2. декабря 1959 г.

Резюме

Авторы изучали механизм реакции Дэкин-Уэст при помощи меченного уксусного ангидрида. Установили, что в процессе реакции декарбоксилирование происходит только на оригинальной группировке аминокислоты. Впрочем реакция происходит через азлактон β-кетокислоты, предсказанный уже иными авторами в качестве промежуточного продукта.

László Ötvös
József Márton
Frau Júlia Meisel-Ágoston

Budapest XIV. Hungária körút 114.

UNTERSUCHUNGEN MIT RADIOAKTIVEM ESSIGSÄUREANHYDRID, II.*

ÜBER DEN MECHANISMUS DER ZWISCHEN AROMATISCHEN ISOCYANATEN UND SÄUREANHYDRIDEN STATTFINDENDEN REAKTION

L. Ötvös, J. Márton und J. Meisel-Ágoston

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

Eingegangen am 2. Dezember 1959

Die Bereitschaft der Diacylaminderivate, die Acylgruppe zu übergeben, ist seit langem bekannt [1]. In neuester Zeit wird dieser Verbindungstyp auch in präparativer Hinsicht bei Acylierungen verwendet [2]. Solche Diacylamine sind z. B. nach

$$R{-}N{=}C{=}O + (R'CO)_2O \rightarrow R{-}N\begin{matrix}COR'\\COR'\end{matrix} + CO_2$$

nicht zugänglich [3]. Für diese Synthese von radioaktiven Diacylderivaten schien es nicht uninteressant zu klären, ob das austretende Kohlendioxid aus dem Isocyanat oder dem Säureanhydrid stammt. Im ersten Fall hat die molare Aktivität der Endprodukte, wenn 1-^{14}C-Anhydrid verwendet wird, mit der des Anhydrids übereinzustimmen, im letzteren dagegen auf die Hälfte zu sinken.

1. $R{-}N{=}C{=}O + \begin{matrix}R'{-}{}^{14}C(=O)\\R'{-}{}^{14}C(=O)\end{matrix}O \longrightarrow R{-}N\begin{matrix}{}^{14}C(=O)R'\\{}^{14}C(=O)R'\end{matrix} + CO_2$

2. $R{-}N{=}C{=}O + \begin{matrix}R'{-}{}^{14}C(=O)\\R'{-}{}^{14}C(=O)\end{matrix}O \longrightarrow R{-}N\begin{matrix}C(=O){}^{14}C{-}R'\\C(=O)C{-}R'\end{matrix} + {}^{14}CO_2$

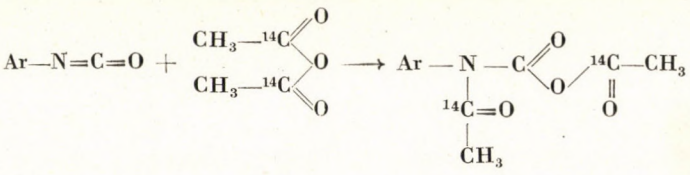
Die Frage wurde an Phenyl- bzw. α-Naphthylisocyanat mit [Di-1-1-^{14}C]-Essigsäureanhydrid untersucht. Letzteres wurde nach einer in unserem Institut ausgearbeiteten Methode [4] aus Barium-[1-^{14}C-]acetat und [1-^{14}C]-Acetylchlorid hergestellt und seine Aktivität mit einem Argon—Methan—Kohlendioxid

* Mitteilung I.: Acta Chim. Hung. **24**,321 (1960).

Proportionalzählrohr ermittelt. Es zeigte sich, daß das Kohlendioxid der Reaktion aus dem Isocyanat stammt:

Verbindung	Aktivität mμC/mM	Imp/min/mM
Essigsäureanhydrid	2944	$6538 \cdot 10^3$
Diacetamid	2942	$6534 \cdot 10^3$
N-Diacetyl-α-naphthylamin	2945	$6540 \cdot 10^3$

Der Mechanismus der Reaktion ist wahrscheinlich analog demjenigen der Addition von Carbonsäuren an Isocyanate [5], wo zunächst das gemischte Anhydrid der N-Acetylcarbaminsäure und der Carbonsäure entsteht.



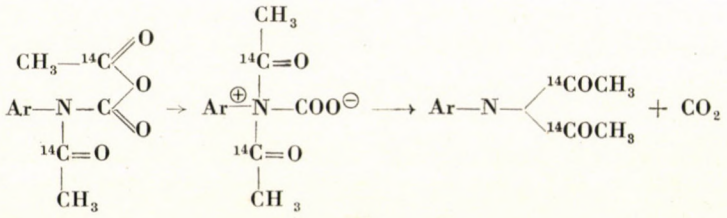
Das erhaltene Zwischenprodukt könnte sich entweder durch intramolekulare (I) Acylwanderung, oder intermolekulare (II) Umacylierung weiter umwandeln. Im letzteren Fall würde sich die anhydridartige Verbindung durch Acylierung des Isocyanates, oder noch wahrscheinlicher durch einen ähnlichen Mechanismus, wie der der zwischen Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid verlaufenden Austauschreaktion [6], durch Bildung eines Komplexes mit Essigsäureanhydrid in N-Acetylcarbaminsäure umwandeln, welche durch eine Decarboxylierung und Acetylierung die Derivate von Diacetamid liefern würde. Mit Hinsicht auf die Zersetzungsgeschwindigkeit-Differenzen der verschiedenen gemischten Anhydriden der Carbonsäure-Carbaminsäure, müssen wir die intramolekulare Umordnung für viel wahrscheinlicher halten [5, 7].

Bei der Verwendung von Äthylisocyanat ist die molare Aktivität des gewonnenen N-Äthyl-diacetamids bedeutend geringer als die des Essigsäureanhydrids. Die Untersuchung der Reaktion bei Anwendung von anderen Alkylisocyanaten ist im Gange.

Beschreibung der Versuche

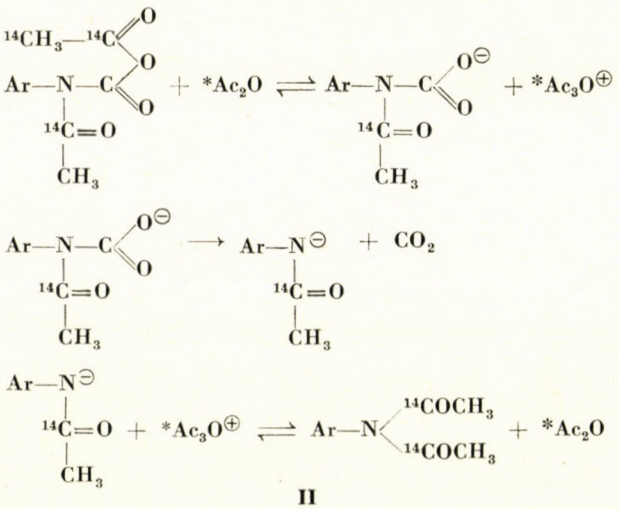
Herstellung von Di-[acetyl-^{14}C]-diacetylanilin

1,19 g (0,01 Mol) Phenylisocyanat und 5,1 g (0,05 Mol) [1,1′-di-^{14}C]-Essigsäureanhydrid (molare Aktivität 6538 $\cdot 10^3$ imp/mMol bzw. 2944 mμc/mMol) wurden in einem 15 ml Rundkolben im Ölbad bei 170—180° C Temperatur unter Rücktropfen 8 Stunden im Sieden erhalten, nach Beendigung der Reaktion das nicht reagierte markierte Essigsäureanhydrid im Vakuum



I

oder



II

abdestilliert und das zurückbleibende schwach gelbliche kristalline Diacetylprodukt aus Petroläther einige Male umkristallisiert. Schmelzpunkt: 37,5°. Ausb.: 0,93 g, 52,5%.

$C_{10}H_{11}O_2N$ (177,198). Ber. C 67,77. Gef. C 67,80%.

Die Resultate der Aktivitätsmessungen sind in der Tabelle (Seite 328) angeführt.

Herstellung von [Di-acetyl-^{14}C]-diacetyl-α-naphthylamin

1,65 g (0,01 Mol) α-Naphthylisocyanat und 5,1 g (0,01 Mol) [1,1′-di-^{14}C]-Essigsäureanhydrid (spezifische Aktivität wie oben) wurden in einem 15 ml Rundkolben in einem Metallbad von 190—200° C 8 Stunden unter starkem Rückfluß im Sieden erhalten. Das im Überschuß vorhandene markierte Essigsäureanhydrid wurde dann im Vakuum abdestilliert und die zurückbleibenden weißen Kristalle aus wässerigem Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt: 128,5°. Ausb.: 1,77 g, 77,9%.

$C_{14}H_{13}O_2N$ (227,254). Ber. C 73,99. Gef. C 73,89%.

Die Resultate der Aktivitätsmessungen sind aus der Tabelle ersichtlich.

Herstellung von N-äthyl-diacetamid-di[-acetyl-^{14}C]

0,71 g (0,01 Mol) Äthylisocyanat und 5,1 g (0,06 Mol) markiertes Essigsäureanhydrid wurden 8 Stunden in einem Ölbad von 170—180° C unter Rückfluß im Sieden erhalten. Nachher wurde der Rückflußkühler mit einer kurzen Kolonne vertauscht und das Essigsäureanhydrid

abdestilliert. Bei der Fraktionierung des Residuums destillierte das N-Äthyldiacetamid bei 187—191° (Siedepunkt in der Literatur: 191—192°) als farblose Flüssigkeit über. Ausb.: 0,75 g, 58,2%.

$C_6H_{11}O_2N$ (129,158). Ber. C 55,80. Gef. C 55,93%.

Auch bei mehrmals wiederholten Fällen betrug die molare Aktivität $4896 \cdot 10^3$ imp/mMol, 2205 mc/mMol. Die Darstellung nach WURTZ [3] wurde ebenfalls in einer Bombenröhre vorgenommen und die molare Aktivität mit der vorhergehenden als übereinstimmend gefunden.

An dieser Stelle möchten wir S. MLINKO, wissenschaftlichem Mitarbeiter, für die gewissenhafte und genaue Durchführung der Aktivitätsmessungen und Teilbestimmungen, sowie I. BEKE, Techniker, für seine präparative Hilfe unseren Dank aussprechen.

ZUSAMMENFASSUNG

Die zwischen radioaktivem Essigsäureanhydrid und aromatischen Isocyanaten stattfindende Reaktion wurde von den Verfassern untersucht. Es wurde festgestellt, daß das während der Reaktion entstehende Kohlendioxid quantitativ aus dem Isocyanat stammt. Für den Mechanismus der Reaktion wird eine über das gemischte Anhydrid der N-Acetylcarbaminsäure-Essigsäure ablaufende Reaktion angenommen.

LITERATUR

1. BRUNNER, K.: Ber. **47,** 2676 (1914). Monatshefte **36,** 517 (1915).
2. TASCHNER, E., KOCÓR, M., MEYER, S.: Roczniki Chem. **25,** 692 (1952); Chem. Abstr. **49,** 2464 (1955).
3. WURTZ, A.: Annales de Chimie (3) **42,** 54 (1854).
4. ÖTVÖS, L., MÁRTON, J., MEISEL-ÁGOSTON, J.: Közp. Kémiai Kut. Int. Közl. **3** (1959) (unter Druck).
5. NAEGELI, C., TYABJI, A.: Helv. chim. Acta **18,** 142 (1935): FRY, A.: J. Amer. chem. Soc. **75,** 2686 (1953).
6. EVANS, E. A., HUSTON, J. L., NORRIS, T. M.: J. Amer. chem. Soc. **74,** 4985 (1952).
7. ARNOLD, R. G., NELSON, J. A., VERBANC, J. J.: Chem. Rev. **57,** 47 (1957).

INVESTIGATIONS WITH THE USE OF RADIOACTIVE ACETIC ANHYDRIDE, II

The Mechanism of the Reaction between Aromatic Isocyanates and Acid Anhydrides

L. ÖTVÖS, J. MÁRTON and J. MEISEL-ÁGOSTON

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

Received December 2, 1959

Summary

The reaction taking place between radioactive acetic anhydride and aromatic isocyanates was studied by the authors. It was found that carbon dioxide formed during the reaction quantitatively is liberated from isocyanate. As a mechanism of reaction it is suggested that the reaction proceeds through a mixed anhydride of N-acetyl carbamic acid-acetic acid.

ИССЛЕДОВАНИЯ С РАДИОАКТИВНЫМ УКСУСНЫМ АНГИДРИДОМ, II.

Механизм реакции, происходящей между ароматическими изоцианатами и ангидридами кислот

Л. ЭТВЕШ, Й. МАРТОН и Й. МЕЙСЕЛЬ-АГОШТОН

(Центральный химический институт АНВ, г. Будапешт)

Поступило 2. декабря 1959 г.

Резюме

Авторы изучали реакцию, происходящую между радиоактивным уксусным ангидтидом и ароматическими изоцианатами. Установили, что образующаяся в процессе реакции двуокись углерода количественно выделяется из изоцианата. Механизм реакции предртавляют себе таким образом, что реакция происходит через смешанный ангидрид И-ацесил-карбаминовой и уксусной кислот.

László Ötvös
József Márton
Frau Júlia Meisel-Ágoston

Budapest XIV. Hungária körút 114.

CONTACT BOUNDARY ANGLE OF WATER ON ALKALI LIME SILICATE GLASS SHEET

GY. KORÁNYI and M. ÁCS

(Research Institute of Heavy Chemical Industry, Veszprém)

Received January 7, 1959, revised text received January 9, 1960

The changes which take place in the fine structure of glass surfaces can be characterized by the contact angle formed with various liquids. These contact angles vary in a sensitive way according to the properties of the superficial, mainly of hydrophobized layers. However, the literature data referring to the contact angle of water on the untreated surface of planar glass show deviating, and in certain cases, also contradictory values. This may presumably be due to the fact that some important factors of the experimental conditions were not taken into account by the authors, as they considered the measurements of the contact or interlocking angle to be of secondary significance which only serves as a complementary value to other data of measurements. This is supported as well by the fact that the majority of authors in their communications do not even mention the experimental conditions of the measurement of the interlocking angle.

A drop of liquid placed on a planar surface becomes deformated by its own weight. Thus, it can be presumed that the angle of interlocking depends on the size of the drop. Accordingly, WESSEL [1] attempted to apply, in his experiments, minimum sizes of drops. SPITZE and RICHARDS [2], further MACK [3] assumed, in turn, that in the case of a drop diameter below 1 mm the interlocking angle is independent of the mass of the drop and attains a maximum value.

Correlations between the geometrical dimensions of the drops and the angle of interlocking were established by BARTELL [4] and other authors, who, however, neglected to consider the effect of the mass of the drops on the deformation and also on the contact angle. This insufficiency is also proved by the fact that almost all authors omit, on describing the experiments, to state the mass of the drops applied.

BARNÄL [8] attempted to measure the contact angle on a glass surface by using the volume and height of the drop. He did not succeed, however, in obtaining reproducible values, due to the inaccuracy of volume measurement. Thus, he does not even attempt to substitute the data of measurement into the formula suggested by himself, and to calculate the contact angle in this way.

On substituting these values into the Barnäl formula, one obtains the data of 5 to 17° for the contact angle of distilled water on a cleaned glass surface.

In respect to the determination of the contact angle of distilled water and alkali lime silicate glass surface, investigations were carried out by WESSEL [1], who attempted to control the effect of cleaning the glass surface by measuring the value of contact angle. However, his experiments are hardly reproducible, and the results obtained in his measurements are unsuitable for the evaluation of the efficiency of the cleansing method applied, *i. e.* of the degree of cleanness of the glass surface.

During our researches into the superficial fine structure of alkali lime silicate glasses, the necessity of utilizing the interlocking angle arose. However, no unequivocal information could be obtained from the data of literature, due just to the above mentioned causes. Therefore, we were obliged to carry out our own measurements, subsequent to clearing up certain fundamental problems of the theory of interlocking angles.

I.

At the boundary of a solid body of planar surface which is in contact with a liquid, the angle between the tangential line drawn to the liquid surface and the plane of the surface of the solid body depends on the quality of both substances contacting, of the external force field, and in certain cases, of the mass of liquid. The interlocking conditions can be characterized, in general, by the terms:

contact angle,
protruding and regressing contact angle,
shore angle.

The contact angle is the angle formed at the point of contact of liquid and planar plate, of a drop of liquid placed on a horizontal planar plate, between the tangential line drawn to the main section pertaining to this contact point of the drop and the planar plate.

In the case of a liquid drop placed on a tilted planar plate, which has not rolled down yet, the gravitational force field leads to a particular type of deformation in the liquid drop. The interlocking angle formed at the upper boundary of the liquid drop increases over the contact angle (this is the protruding contact angle), while it diminishes at the lower boundary (this is the regressing contact angle).

Not taking into consideration that the liquid drop can also be deformed by its own weight, the contact angle is usually expressed by the equation

$$\alpha_{1.3} - \alpha_{1.2} = \alpha \cos \varphi \qquad (1)$$

where $\alpha_{1.3}$ is the boundary surface tension between the solid body and the gas, $\alpha_{1\,2}$ the boundary surface tension between the solid body and the liquid, $\alpha_{1\,3} - \alpha_{1\,2}$ the wetting tension, α the boundary surface tension between liquid and gas, and φ the contact angle.

The shore angle is the interlocking angle of the liquid resting on a planar surface contacting an endless vertical wall. The value of shore angle is independent of the mass of liquid, it is, however, extremely difficult to measure its value accurately. In order to simplify the technique of measurement, it was necessary to evolve a method where the effect of the mass of drop is eliminated at the determination of the contact angle which can be more easily established. This is why the so-called contact boundary angle term has been introduced.

On continuously increasing the amount of a liquid drop placed on a horizontal plane, the contact angle decreases while the height and diameter of the drop increase. When, however, a certain value is attained, on further increasing the mass of the drop, its height and the contact angle become constant, the drop loses its lense form, and also a planar surface appears on the liquid surface. The contact angle pertaining to this particular state is denoted as contact boundary angle (Θ). The value of the contact boundary angle can be calculated from the height of the drop which can be measured with extreme accuracy. As the value of the contact boundary angle is independent of the mass of the drop, the introduced term is suitable for the equivocal characterization of the nature of surface.

The calculation of the contact boundary angle from the height of the drop is possible on the basis of the following consideration. The liquid surface in equilibrium state is described by the equation:

$$\alpha\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)+\varrho\, U+\lambda=0 \tag{2}$$

where ϱ is the density of the liquid, U the potential of external forces, λ the multiplicator Lagrange and $\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)$ the mean curvature.

Expressing the mean curvature by the local coordinates, and choosing a drop of such a size that the curvature of the contacting line is negligible, only one curvature can be considered in place of the mean curvature. Then equation (2) takes the form:

$$-\alpha\,\frac{h''}{(1+h'^2)}\,3/2+\varrho\, gh+\lambda=0 \tag{3}$$

where h is the height of the liquid layer measured from the solid surface, and g the gravitational acceleration.

When $h = h_\infty$, then $h' = h'' = 0$, further $\lambda = -\varrho g h_\infty$ can be substituted into equation (3), and the equation multiplied by $\frac{2h'}{\varrho g}$, leading to

$$\frac{2\alpha}{\varrho g}\frac{d}{dx}\frac{1}{\sqrt{1+h'^2}} + 2hh' - 2h_\infty h' = 0 \tag{4}$$

On integration:

$$\frac{2\alpha}{\varrho g}\frac{1}{\sqrt{1+h'^2}} + h^2 - 2h_\infty h = \text{const.} \tag{5}$$

When $h = h_\infty$, then $h' = 0$, from which it follows that

$$\frac{2\alpha}{\varrho g} - h_\infty^2 = \text{const.} \tag{6}$$

When, however, $h = 0$, then $h' = \operatorname{tg}\Theta$, and

$$\frac{2\alpha}{\varrho g}\frac{1}{\sqrt{1+\operatorname{tg}^2}} + h_\infty^2 - \frac{2\alpha}{\varrho g} = 0 \tag{7}$$

On rearranging,

$$\cos\Theta = 1 - \frac{\varrho g}{2\alpha}h_\infty^2 \tag{8}$$

a formula yielding the value of the contact boundary angle in an explicit form, as a function of the physical constants of the liquid and of the geometrical dimensions of the liquid layer.

II.

The apparatus serving for the measurement of the contact boundary angle consists of four main components:

a) the object table supporting the glass plate which is adjustable, with the use of micrometer screws, in a horizontal plane, in two directions perpendicular to each other, *b)* an illuminating device which emits a light beam parallel to the plane of the glass plate onto the water layer placed on the glass surface, *c)* a cathetometer support which can be equipped with a cathetometer of 20× enlargement, and adjustable in a vertical direction. This serves for measuring the thickness of water layer. Instead of a cathetometer, also a projecting mir-

ror can be placed on this support, in order to project the liquid surface or the interlocking angle on a paper sheet, to facilitate the re-design of them, *d)* a micropipet discharging aliquot portions of the liquid onto the surface of the glass plate.

During measurement, a glass plate adequately cleansed is placed on the table, and such a quantity of distilled water is dosed from the micropipet onto the surface of the glass plate that on addition of further amounts of water the thickness of the water layer did not increase. In this case, the thickness of the water layer could be measured at any given point of the glass plate, by moving the cathetometer in a vertical direction. By moving the object table, it is possible to bring the interlocking and contact domain, respectively, of the water layer into the visible field of the cathetometer, and to project the shadow of the contact angle onto a paper sheet, by using the projecting attachment. The contact boundary angle can be determined, on the basis of the afore-mentioned, by two methods: *a)* calculation by formula (8) from the thickness of the water layer measured, and *b)* direct measurement of the contact boundary angle projected onto paper sheet.

Our investigations proved that the accuracy of parallel determinations of the contact boundary angle carried out by using measurements of thickness of the water layer ranged 30 minutes (of angle), while the results of parallel determinations by the direct measurement of the contact boundary angle often showed deviations of even 1,0—1,5°. It is of interest, however, that, within the given limits of error, both methods separately yielded identical results, a proof of the suitability of formula (8).

In the present experiments, plates prepared from sheet-glass drawn according to the vertical process were used. The chemical composition of this glass was 71% SiO_2, 15,5% Na_2O, 0,5% Al_2O_3, 0,2% Fe_2O_3, 9% CaO and 3,8% MgO. The plates of alkali lime silicate glass of about 60 by 20 mm surface and of 2 mm thickness were defatted by various organic solvents, washed with concentrated hydrochloric acid and distilled water, rinsed with water and dried in a drying box, then stored in a desiccator. Of various organic solvents, ethanol, ether, acetone, toluene and xylene were tested, also when combined by washing with water and acid. It was, however, not possible to carry out reproducible and constant measurements of contact boundary angle on glass surfaces cleaned in this way. Namely, uncontrollable scatterings from 3 to 65° occurred in the values of contact boundary angle when measuring the glass surfaces cleaned in the above described way.

Further, it was found that, on keeping the glass surfaces cleansed by any of the above mentioned methods at 300° for at least two hours, and storing the glass plates subsequently in desiccator at room temperature, they became suitable for exact measurements. The data disclosed in Table I prove that reproducible values of contact boundary angle were only obtained when the

glass plates heated to 300° were subsequently at room temperature for at least 10 hours.

Table I

Variations in the measured value of contact boundary angle plotted against durations of storage of the cleaned glass surface

Duration of storage at room temperature of glass plate heated for 2 hrs. to 300° hours	Value of contact boundary angle	
	calculated from height of the water layer degrees	directly measured by goniometer in projected image degrees
0,25	3,1	4,0
0,5	7,1	7,5
1,0	15,0	14,5
2,0	18,0	19,5
4,0	19,6	20,0
8,0	22,4	23,0
10,0	23,0	24,0
20,0	22,7	23,0
30,0	23,0	22,0
48,0	22,8	23,5
72,0	22,8	23,5
144,0	23,0	23,5

The values in Table I prove that although the pure glass surface can be wetted almost limitlessly, the gel layer adherent to the glass surface is denaturized, due to the effect of air moisture, of contaminations absorbed from the atmosphere, and of gases eventually occluded. This denaturization suppresses the wetting capacity of the surface.

The experimental data of Table I point to the fact that the contact boundary angle of water ranges about 23°. In order to control this value, attempts were made to establish the size of drop diameter at which it is possible to carry out reproducible measurements of contact boundary angle on a glass plate cleaned, heated and stored for at least 10 hours, and further, to investigate how the values of the contact angle vary in the domain of drop diameters below the limit value established above. On measuring the height of water drops by the available cathetometer device (Fig. 1), it was found that at diameters over 8—9 mm this height tends to a value of 1,06 mm, and this value does not change any more with the increase of the mass of water.

On measuring, in turn, the contact angle, and plotting the values against the mass of the drop of water (Fig. 2), the critical drop diameter proved to actually range 9 mm. The contact angle of drops of a mass below this value

increased linearly and inversely with drop diameter. It is, however, impossible to accurately measure the contact angle of drops of diameters below 3 mm, as the drop diameter rapidly decreases, due to its evaporation.

It is of interest to note that on the basis of Fig. 2, the value of contact angle extrapolated to 1 mm drop diameter is 46°, in complete accordance with the data calculated by HALLER [5] from the value of the wettening ten-

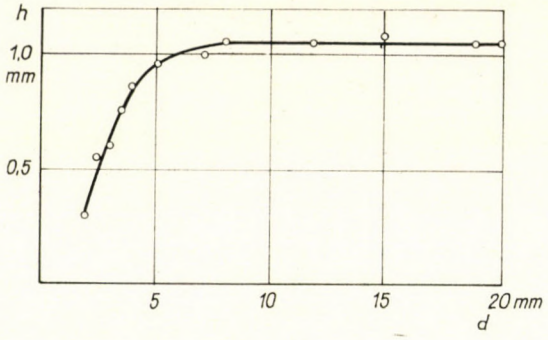


Fig. 1

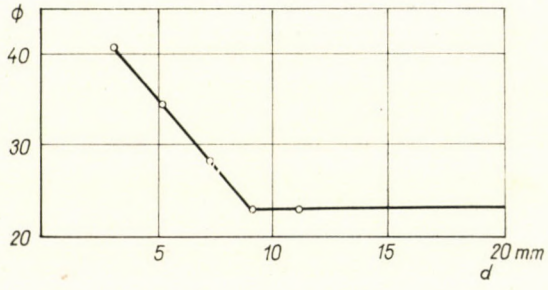


Fig. 2

sion. This agreement makes it probable that in the case of drop diameters below 1 mm, the value of the contact angle is independent of the mass of liquid. However, it does not appear practical to use the value of contact angle pertaining to this minimum amount of water for the characterization of the contact of glass surface and water, due to the complex nature of this measurement.

On the basis of the afore-mentioned, equation (1) holds in the case of drop diameters below 1 mm, while equation (8) yields the value of the contact boundary angle for drops of diameters over 9 mm on the contact of distilled water and glass surface. The contact angle measured in the case of drop diameters from 1 to 9 mm can be considered as an intermediary value, thus it was denoted by us as intermediary contact angle. The value of the intermediary

contact angle is markedly affected by the various cleansing methods of the surface. This effect depends on the nature of the applied cleansing agent or solvent, of the duration of treatment, of the external temperature, of the partial tension and of the degree of saturation of air by moisture. Thus, it can be understood that deviating values were obtained by various authors for the value of the intermediary contact angle.

III.

It is possible to draw unequivocal conclusions from the measurements carried out by us on certain characteristics of the fine structure of the glass surface. It is known from other investigations that the surface of alkali lime silicate glass is occupied by a quantity of water, in a chemosorptive bond corresponding to a layer thickness of 80—120 molecules. It appears probable that this moisture does not form a consistent layer there, being only adsorbed in the gel-like spongy loose layer of silica content on the weathered surface. The contact boundary angle of 23° is characteristic of the interlocking of glass surface and water, in that case when the gel layer on the glass surface has already taken up certain amounts of moisture and atmospheric contaminations, and when the own weight of the contact water layer shows a maximum deforming action.

A contact angle of 46° is similarly characteristic of the interlocking of water and a glass surface of relatively saturated moisture content and in equilibrium state, without, however, the deformation effect of the own water weight.

The moisture content of the spongy surface layer can only be removed by heating, while it is possible to reduce the superficial water content by treatments with organic solvents or by other cleansing methods. This can also be observed from the variations of the contact boundary angle between 3 and 23°, independently of the size of drop diameter. Heated glass surfaces, where the surface gel layer does not contain any moisture, can practically be wetted by water. Glass surfaces free of moisture are of hygroscopic nature, and the mechanism of the water uptake of the spongy surface layer can be characterized by the changes of the contact angle.

SUMMARY

The contact boundary angle of distilled water on the surface of a plate of alkali lime silicate glass proved to range 23°.

The contact angle of an alkali lime silicate glass sheet showed, in the case of water drop diameters of 1 to 9 mm, a linear correlation with the diameter of drops.

It is possible to follow the mechanism of the repeated moisture adsorption of a glass plate, completely freed of adsorptive moisture, by measuring the contact angle.

LITERATURE

1. WESSEL, H.: Silikattechnik **4,** 59 (1953).
2. SPITZE, L. A., RICHARDS: J. Appl. Phys. **18,** 904 (1947).
3. MACK, G. L.: J. Phys. Chem. **40,** 159 (1935).
4. BARTELL, F. E.: Laboratory Manual of Colloid and Surface Chemistry. 1938. p. 85.
5. HALLER, W.: Kolloid Z. **54,** 7 (1931).
6. WEYL: Glass Ind. **28,** 231 (1947).
7. ASAROW, K. P.: Silikattechnik **3,** 534 (1951).
8. BARNÄL: Acta Chem. Scand. **7,** 813 (1953).

DER GRENZKONTAKTWINKEL DES WASSERS AUF EINER KALKALKALISILIKAT-GLASPLATTE

GY. KORÁNYI und M. ÁCS

(Forschungsinstitut für Chemische Schwerindustrie, Veszprém)

Eingegangen am 7. Januar 1959, umgearbeiteter Text eingegangen am 9. Januar 1960

Z u s a m m e n f a s s u n g

Verfasser stellten fest, daß auf der Oberfläche einer Kalkalkalisilikat-Glasplatte der Grenzkontaktwinkel des destillierten Wassers 23° beträgt.

Der Kontaktwinkel der Kalkalkalisilikat-Glaspatte verändert sich innerhalb Wassertropfendurchmesser von 1 bis 9 mm linear mit dem Durchmesser des Tropfens.

Der Mechanismus der wiederholten Feuchtigkeitsadsorption einer durch Erwärmen von der adsorptiven Feuchtigkeit befreiten Glasplatte kann durch Messung des Kontaktwinkels verfolgt werden.

ПРЕДЕЛЬНЫЙ КОНТАКТНЫЙ УГОЛ ВОДЫ НА ИЗВЕСТКОВО-ЩЕЛОЧНО-СИЛИКАТНОЙ СТЕКЛЯННОЙ ПЛАСТИНКЕ

ДЬ. КОРАНИ и М. АЧ

(Исследовательский институт тяжелой химической промышленности, г. Веспрем)

Поступило: 7. января 1959 г. Переработанная рукопись поступила: 9. января 1960 г.

Р е з ю м е

Авторы установили, что на поверхности известково-щелочно-силикатной стеклянной пластинке предельный контактный угол дестилированной воды равен 23°.

Контактный угол на известково-щелочно-силикатной стеклянной пластинке при диаметре капли от 1 до 9 мм изменяется линейно с изменением диаметра капли.

За механизмом повторной адсорпции влаги стеклянной пластинки, освобожденной нагреванием от адсорптивной влаги, можно следить измерением контактного угла.

Dr. György KORÁNYI
Miklós Ács
Veszprém, Wartha Vince u. 1—3.

INVESTIGATIONS ON CROSSLINKED POLYMERS, I.

PREPARATION OF CROSSLINKED POLYVINYL ACETATE AND POLYVINYL ALCOHOL, AND CHARACTERIZATION OF THEIR PROPERTIES*

S. N. USHAKOV and I. SZÁNTÓ

(Technological Institute L. T. I., Leningrad, and Central Research Institute for Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest)

Received January 13, 1960

When, during the polycondensation or polymerisation, the reacting substance possesses more than two functional groups, the linear polymer chains are crosslinked by covalent bonds. A relatively small number of such crosslinks between the chains markedly reduce solubility and fusion. On heating, these substances only soften and become elastic, while on treating with solvents they only swell as the crosslinked structure restrains the free movement of the polymer chains.

Thermo-setting resins, vulcanized rubber, copolymers of mono and divinyl compounds, polyester resins and irradiated polymers belong to plastics with crosslinked structure.

As it is known [1], on copolymerising mono- and divinyl compounds, a crosslinked structure forms, when at the conversion of vinyl groups into polymers, the so-called gelling point x is attained.

Gelling point x is defined by the formula

$$x = \frac{1}{\overline{P}\,a^2} \cdot \left[\frac{A}{B} \right]$$

where x = the critical conversion point, $\overline{P}$ = the average degree of polymerisation, $a = \frac{K_{AB}}{K_{AA}}$ the ratio of the copolymerisation constants, A and B = molecular concentration of the mono- and divinyl compounds.

If the vinyl groups on A and B are found to be of identical activity then $a = 1$ and

$$x = \frac{1}{P} \cdot \frac{A}{B}$$

Taking the aid of statistical probability into calculation, a similar formula was obtained by STOCKMAYER [2]. However, a proof of the inefficiency [3] of the

* This paper was prepared as a dissertation for the title of cand. chem. under the guidance of S. N. USHAKOV, corr. member of the Academy of Sciences SSSR, Leningrad, 1956.

above formulas could be given by determining the so-called gelling point — value x experimentally determined — which was applied to measure the appearance of the crosslinked structure.

SIMPSON [4] and others determined the gelling point of diallyl esters taking into account the properties of the allyl compounds and also the so-called intramolecular bridge formation (the so-called cyclization). However, they observed that in the case of various esters, gelling occurred at the same conversion although the residual unsaturation and the degree of polymerisation were found to be different.

LOSHAEK and FOX [5] stated that during the polymerisation of different methacrylic esters an identical molecular contraction takes place (in the case when polymerisation was followed in dilatometers); with different dimethacrylic esters a different molecular contraction could be observed. They attribute the residual unsaturation observed during the copolymerisation of mono- and dimethacrylic esters to the binding of a side-chain vinyl group of dimethacrylic esters, taking into consideration that the dimethacrylic ester was linked to the polymer chain with one of its vinyl groups.

On investigating the copolymers of vinylacetate and diallyl dithioglycolate, ALFREY [6] found that gelling takes place at certain concentration of the diallyl components, and measured the degree of polymerisation, also in partially or entirely crosslinked polymers. He obtained the latter compounds by reducing the -S—S- bond since, without damaging the main chain, the bridge bonds could be eliminated and linear polymer chains formed. This method — *i. e.* establishing and clearing bridge bonds — seems to be the most immediate way with regard to the crosslinking mechanisms as well as to a thorough investigation of the formed structure.

The principal properties of crosslinked copolymers primarily depend on the structure. As the work of STAUDINGER and RUTOVSKIJ [7, 8] and others proves, the greater the number of bridge bonds, the higher is the thermal stability of polymers.

In some cases the discrepancy of the linear and crosslinked structure causes an increase of 100 °C in the thermal stability temperature.

The work of LOSHAEK and FOX [9, 10] proved that a linear correlation exists between the "glass transition point" (Tg) and the number of bridge bonds. In a theoretical way, the authors attempted to prove that the position of the introduced divinyl monomer is not indicated by the transformation of Tg (inter- or intramolecular bonding). This follows from the linear correlation, which actually was measurable by experiments. Further they stated that, on the other hand, the mechanical properties depend on the number of divinyl monomers intermolecularly bound, *i. e.* of the bridges.

By investigating the mechanical properties of rubber [11, 12] it was found that during vulcanization, depending on the number of formed bridge

bonds, *i. e.* with their increase, the mechanical properties show a variation according to a maximum curve. The mechanical properties of the products (*e. g.* tensile strength, impact strength) formed at the copolymerisation of mono and divinyl compounds also vary according to a maximum curve. It is to note that this maximum can be obtained with a relatively small divinyl concentration [13]. At the same time the surface hardness (Brinell) increases linearly.

According to these data of literature, the mechanical properties in crosslinked polymers show a correlation according to a maximum curve, while thermal and surface stability show a linear correlation with the number of bridge bonds.

The aim of the present work may be summarized as follows:

a) To prepare copolymers of vinylalcohol and diallyl acetals by synthesis and subsequent saponification of vinylacetate-diallylacetal copolymers.

b) To characterize by mechanical, thermal and physicochemical parameters some properties of crosslinked polymers obtained in this way.

c) To determine the size of the principal chains and the number of bridges connecting these chains.

Only patent literature was at our disposal when this theme was elaborated [14].

Experimental

Diallyl acetals (DAC) were obtained by condensation of allyl alcohol and the corresponding aldehydes. The degree of purity of the applied aldehydes (CH_2O, CH_3CHO, $CH_3CH_2CH_2CHO$) was 35%, 99,0%, 98,0%, respectively.

With the data given in Table I, it is possible to characterize the obtained acetals.

Table I

Compound	Boiling point, °C	Refractive index n_D^{20}	Molecular refraction		Specific weight d_4^{20}
			Calcd.	Found	
DAF (Diallyl formal)	139—140	1,42020	36,878	36,924	0,8991
DAA (Diallyl acetal)	148—150	1,4265	41,496	41,151	0,8851
DAB (Diallyl butyrale)	61—64	1,4335	50,732	49,643	0,9116

Vinyl acetate (Vac) was purified by repeated distillation in a 1 m. high column. The main fractions were taken within 0,2° C. The refractive index of the distilled material was 1,3956.

Benzoyl peroxide [$(C_6H_5CO)_2O_2$, 99.5% purity] and potassium persulfate ($K_2S_2O_8$, 100% purity), resp. was used as initiator.

I. Methods of polymerisation

1. Block polymerisation

The activity of the monomers participating in the copolymerisation was investigated in ampouls by the block polymerisation method. $(C_6H_5CH)_2O_2$ was used as initiator in a quantity of 1% by weight.

The temperature of polymerisation was 100° C for 120 hours at a ratio $\frac{\text{Dac}}{\text{Vac}} = \frac{0}{1}$ whilst 80° C for 80 hours at a ratio $\frac{\text{Vac}}{\text{Dac}} = \frac{100}{1}$.

2. Emulsion polymerisation

Polymerisation was carried out in a round-bottom flask (500—600 ml) equipped with a ground-joint condenser, a stirrer (200—300 r. p. m.) and a thermometer. The flask was placed into a thermostate kept at 68,5—69,0°. The monomer mixture was added in a ratio of 1 : 1,5 to the aqueous solution of the initiator ($K_2S_2O_8$, 0.5% referred to the monomer weight) during stirring. After 3—4 minutes, the liquid turned white and after 4 hours the polymerisation was accomplished. The obtained emulsion was precipitated, the polymer washed and dried.

3. "Suspension" polymerisation

The apparatus used was the same as under 2. The stirrer moved with constant velocity (700 r. p. m.) in every experiment. 3% polyvinylalcohol was used as stabilizer and a ratio of 1 : 6 of monomer to stabilizer was applied. The monomer mixture was introduced into the solution of polyvinylalcohol in which 0,5% of benzoylperoxide (referred to the monomer weight) was dissolved. At the beginning of the polymerisation the temperature was 65°. After 2—6 hours (depending on the diallyl components) this was stepwise raised to 90°. The obtained polymers were then washed and dried.

II. Preparation of polyvinyl alcohol copolymers

For the preparation of polyvinyl alcohol copolymers — crosslinked polyvinylalcohols — the alcoholysis of polyvinylacetate copolymers (in methanol) was applied. The alcoholysis was carried out in the apparatus used for the polymerisations (stirring at 300 r. p. m.). The polymer was allowed to swell in anhydrous methanol, then 1—2% of KOH, referred to polymer weight, was added. The process took place at 64°, resulting in somewhat swelled powdery products which were washed with methanol and dried.

III. Analysis of polymers

1. Determination of the quantity of acetate groups in saponified products

A weighed amount of polymer was mixed with a methanolic solution of potassium hydroxide of known quantity and concentration in a flask equipped with a reflux condenser. The mixture was allowed to react for 5 hours at 75°. With this method, an acetate content of 96,0—96,8% was found in a non-saponified copolymer.

2. Determination of the quantity of acetal groups

The determination of the quantity of diallyl acetals in the structure of copolymers was carried out as follows: crosslinked polyvinyl alcohol was hydrolyzed with a diluted aqueous solution of hydrochloric acid. As it is known, the acetal bond is hydrolyzable by the acid and aldehyde is liberated; in this way the polymer becomes soluble and dissolves in water. From this solution aldehyde was distilled. The receiver was filled with Tollens' solution. The change of its concentration was potentiometrically determined by titration with KJ-solution. This aldehyde determination evolved by us is a modification of a method described in literature [15].

The Tollens solution was prepared from 0,01 *N* $AgNO_3$. As 1 ml 0,01 *N* $AgNO_3$ corresponds to 0,00015 g CH_2O, it is possible to determine minute quantities. By this method the concentration of a CH_2O solution was found to be 37,53%, obviously by applying the corresponding dilution, whilst the steam distillation method gave 37,52% as result.

IV. Determination of physical properties

1. *Determination of molecular weight*

The copolymers of polyvinylalcohols are slightly crosslinked polymers in which the quantity of acetate and acetal groups is not very considerable (2—3%). As a consequence, the polymers obtained after acid hydrolysis may essentially be considered as linear polyvinylalcohols. The molecular weight of these linear PVA was obtained by the determination of the viscosity of the aqueous solutions. An Ostwald viscometer was used at $20{,}0 \pm 0{,}05°$ C.

2. *Determination of mechanical properties*

In order to determine the mechanical properties, linear and crosslinked polyvinylalcohols were pressed to test pieces of $15 \times 120 \times 3$ mm at 150—170° C and P = 375 kg/sq. cm. The obtained test sheets were cut into pieces of 10—15 mm and in a "Dynstat" device the tensile strength (kg/sq.cm) and the impact strength (kgcm/sq.cm) established.

3. *Effect of temperature*

For technical purposes the softening of polymers on heating is measured by the Vicat method. By determining the glass transition point (Tg), the control of the technical method was made possible. A mercury dilatometer was used to determine the Tg.

4. *Determination of the soluble fraction*

To determine the soluble fraction the polymers were extracted in a Soxhlet apparatus. First the polyvinylalcohols were extracted with water. During the extraction, however, the bridge bonds (acetal bonds) were hydrolyzed by water and so it was impossible to obtain consistent values. Therefore, it was necessary to extract the non-saponified products, polyvinyl acetates, with benzene, since by alcoholysis the number of bridges remains unchanged and in this way the ratio of the soluble fraction and the gel remains the same as prior to alcoholysis.

Discussion of the results

Copolymerisation

a) By the block polymerisation of vinylacetate (Vac) and diallylacetals (DAC), copolymers only form at strictly determined monomer ratios. Crosslinked copolymers form within the limit values of the monomer ratio of 0,0—10,0 mol% for DAF and Vac, 0,0—1,0 mol% of DAA and Vac and 0,0—1,0 mol% of DAB and Vac. The resulting copolymers are glassy transparent materials, insoluble in common solvents (benzene, methanol, acetone) but swell depending on the degree of crosslink formation. This was found to be a real heterogeneous copolymerisation for, under given circumstances, DAC do not polymerise alone. Viscous products with low molecular weight are obtained by DAC concentrations above the given monomer ratios. This phenomenon may be explained by the degradative chain transfer of allyl radicals.

b) In order to obtain crosslinked polyvinylalcohol, the polymerisation was carried out in emulsion and the obtained products were afterwards saponified.

On investigating polymerisation in emulsion, it was found that the concentration of the diallyl components in the monomer mixture has to be lower than in the case of block polymerisation. So the maximum quantity of DAF was found to be 0,7—0,9 mol%. In case of a greater DAF quantity, the emulsion separates into two layers and no polymerisation will take place or polyvinylacetate of a low molecular weight may form. Products of high molecular weight are white powdery materials, insoluble in different solvents. The polymerisation of other diallyl acetals — DAA and DAB — (of low concentration) can be brought about, the obtained products, however, are soluble. The determination of aldehyde indicates a very low content of diallyl components of these polymers, which is in good agreement with the above experience. This phenomenon may be explained by the considerable hydrolysis of DAA and DAB in the presence of water. In this way, by the copolymerisation of Vac with DAC in emulsion, the crosslinked polymers are only obtained in case of Vac-DAF copolymers.

c) Contrary to the polymerisation in emulsion, the suspension or so-called pearl polymerisation takes place within the monomer droplets and is less favourable to hydrolysis of the DAC, but is more suitable to realize the copolymerisation of Vac and DAA, as well as Vac-DAB.

With this method it has indeed been possible to obtain crosslinked polymers with DAA and DAB, too. It is notable that also in these cases, with low DAC concentration crosslinked polymers are formed. The quantity of diallyl components applicable during the copolymerisation is for DAF maximum 0,7 mol%, for DAA and DAB, however, maximum 0,15—0,20 mol%.

d) In order to prepare crosslinked polyvinylalcohol, the copolymers obtained with the emulsion, and suspension method were subjected to alkaline alcoholysis in a medium of methylalcohol. The alcoholysis was found to be a heterogeneous process as it was accomplished in the suspension of the swelled crosslinked PVac. It could be shown that even under such circumstances a transformation of the crosslinked PVac particles into polyvinylalcohol particles will occur. In the products obtained, the polyvinylalcohol was found to contain a residue of 3—4% acetate groups.

On the structure of polyvinylalcoholdiallylacetate copolymers

In order to establish the number of diallylacetal molecules connecting the polymer chains, the quantitative determination of the diallyl components was carried out by the above described method for some polyvinylalcohols. The results are to be found in Table II.

Table II

Nr. of polymers	The DAC content of the initial monomer mixture in mol%	The content of DAC polymers in mol%		Mean value
1	0,1 DAF in emulsion	0,080	0,06	0,07
2	0,3 DAF ,, ,, ...	0,20		0,20
3	0,5 DAF ,, ,, ...	0,27	0,26	0,268
4	0,7 DAF ,, ,, ...	0,436	0,414	0,268
		0,430	0,420	
5	0,06 DAF in suspension			
6	0,08 DAF ,, ,, ...			
7	0,1 DAF ,, ,, ...	0,057	0,059	0,058
8	0,3 DAF ,, ,, ...	0,135	0,140	0,138
9	0,5 DAF ,, ,, ...	0,204	0,203	0,204
10	0,7 DAF ,, ,, ...	0,263	0,284	0,263
11	0,1 DAA ,, ,, ...	0,048		0,048
12	0,3 DAA ,, ,, ...	0,130		0,130
13	0,5 DAA ,, ,, ...	0,163		0,163
14	0,7 DAA ,, ,, ...	0,209		0,209
15	0,06 DAB ,, ,, ...			
16	0,08 DAB ,, ,, ...			
17	0,1 DAB ,, ,, ...			
18	0,15 DAB ,, ,, ...	0,059		
19	0,5 DAA in emulsion	0,03		0,03
A	0,00	0,00		0,00
B	0,00 in suspension	0,00		0,00

In the following considerations the above numerations of the polymers will be used.

From Table II the conclusion may be drawn, that the crosslinked forming agent present in the polymer is only 30—35% of the quantity introduced into the monomer mixture. It is surprising, however, that in polymers prepared with DAF by the emulsion method a higher content of the DAF appears than in those prepared by the suspension method. It may be stated that the Vac-DAA and Vac-DAB copolymers contain only 30% of the diallyl components introduced.

These phenomena may be explained by the partial hydrolysis taking place under the conditions of the suspension polymerisation (6—10 hours at 70—90° C). On changing the acetal bridge, by hydrolysis, the molecular weight of the main chains was determined by measuring the intrinsic viscosity [16], using the following formula:

$$\lg M = 4{,}865 + 1{,}32 \lg [\eta]$$

Results are given in Table III and Figs. 1 and 2.

From Figs. 1 and 2 as well as from Table III it may be seen that the molecular weight of the polymers decreases considerably with the increase of the DAF concentration. Besides, copolymers obtained by the suspension method

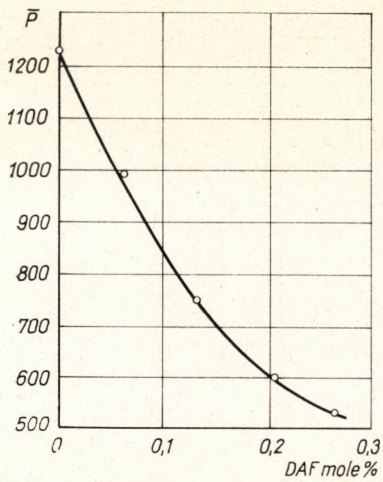


Fig. 1

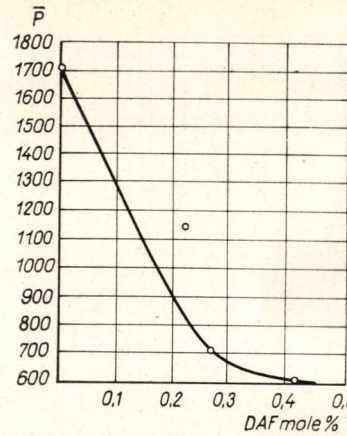


Fig. 2

Table III

Nr. of polymer	Characteristical viscosity $[\eta]$	Molecular weight M	Degree of polymerisation, P
A	1,0275	75 938	1726
2	0,757	50 747	1153
3	0,533	32 640	725
4	0,480	27 812	632
B	0,7838	53 670	1220
7	0,674	43 492	989
8	0,546	32 796	744
9	0,4665	26 175	595
10	0,4225	23 502	534

(Fig. 1) have a molecular weight lower than those obtained by the emulsion method (Fig. 2). From experimental data obtained from the average molecular weight and the determination of the DAF content of copolymers with

simple calculations, the number of the bridge bonds for each chain was determinable in some Vac-DAF copolymers. These results are presented in Table IV.

As it can be seen from the data of Table IV, the number of bridge bonds in the polymers Nr. 2, 3, 4 which were obtained by emulsion method, is 2, independent of the quantity of monomers introduced into the mixture. In the copolymers of "suspension" Nr. 7, 8, 9 and 10 a proportional increase of the

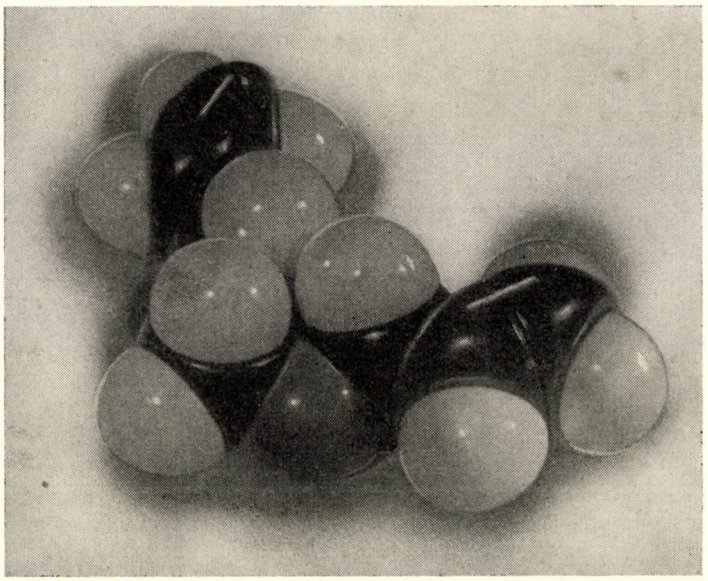


Fig. 3

Table IV

Nr. of polymers	Degree of polymerisation P	DAF content according to the analysis in mol%	Number of bridge bonds for each chain
2	1153	0,202	2,33
3	725	0,268	1,944
4	632	0,425	2,685
7	989	0,058	0,569
8	744	0,137	1,022
9	595	0,204	1,214
10	534	0,273	1,460

number of bridge bonds for each chain corresponding to the diallyl components, introduced into the monomer mixture, could be stated.

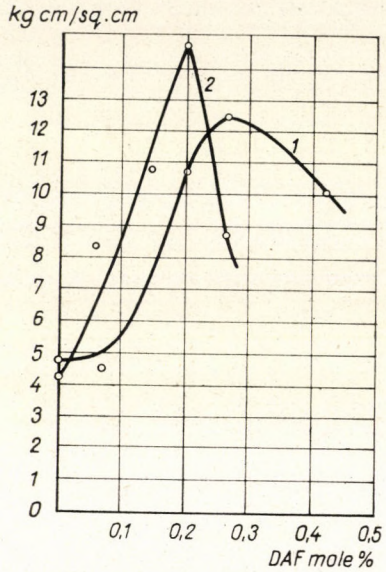


Fig. 4

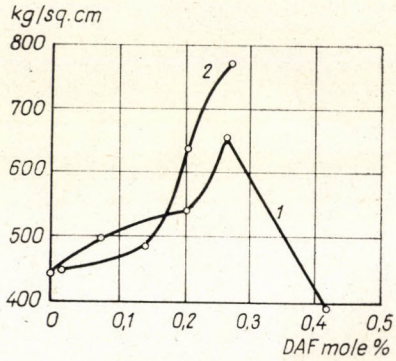


Fig. 5

In this way, the structure of the polymers could be determined from the results obtained. So, for example, polymer Nr. 8 was found to be a slightly crosslinked polymer with main chains consisting of 744 monomer units on the average and where these chains are bound on the average by 1 bridge.

It may be assumed, of course [17], that some of the DAF molecules are bound with both their allyl groups along the chains (intramolecular cycle) and that the double bonds of some DAF molecules, which did not react, remained in an uncombined state. The number of these "non-effective" DAF

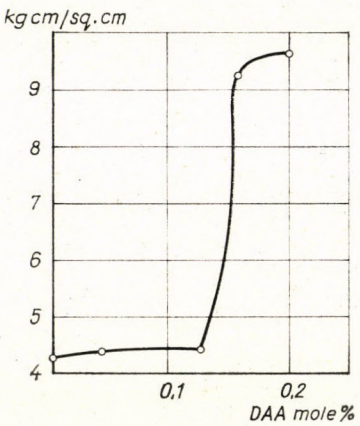


Fig. 6

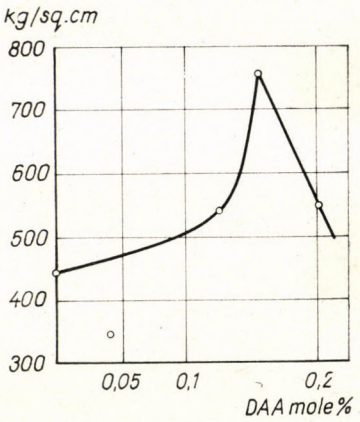


Fig. 7

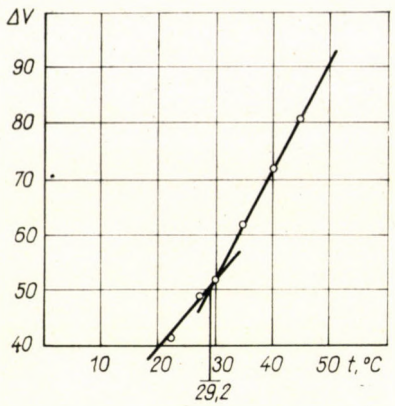


Fig. 8

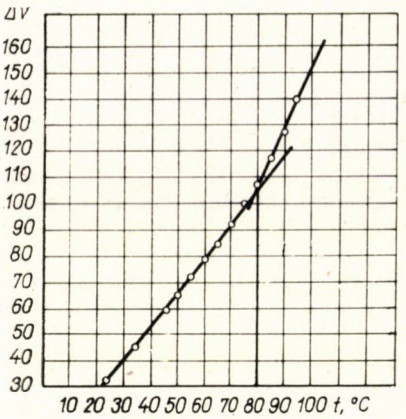


Fig. 9

molecules may be taken as being very small and negligible. The fact that a very small quantity of DAF (0,05—0,06 mol%) is able to induce the formation of the insoluble gel fraction, in agreement with the results of ALFREY for similar compounds, shows that side reactions do not play any role (formation of cycles and remaining unsaturation). In Fig. 3 the folded up variant of the DAF model (Stuart—Leybold) speaks against the cyclisation.

Investigations of mechanical and other properties

By increasing the number of bridge bonds the mechanical properties improve in crosslinked polymers. The reason for this is the linkage of the main chains to each other by chemical bonds.

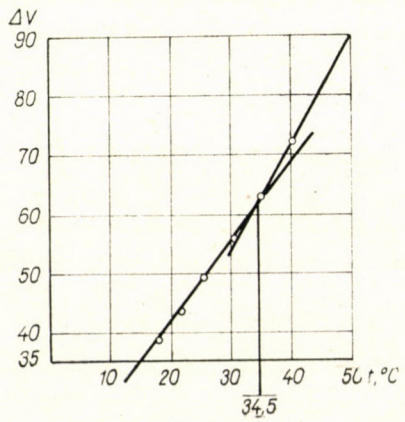


Fig. 10

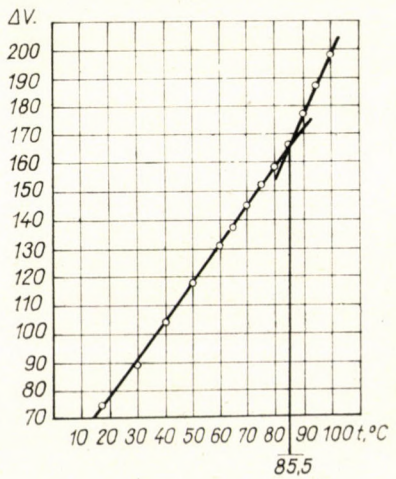


Fig. 11

Evidence for this consideration is truly given by experimental data. By increasing the DAF content of the polymers from 0,00 mol% to 0,27 mol% (in case of emulsion polymers) the impact strength kg/cm/cm^2 rose from 4,8 to 12,5 kg/cm/cm^2, the tensile strength from 443 to 627 kg/cm^2. The variation of the impact strength and tensile strength, as a function of the increase of the content of diallyl components in the PValc—DAFand PValc—DAA copolymers, is presented in Figs. 4, 5, 6 and 7. (Sign 1 on the curves IV and V indicates emulsion copolymerisation while sign 2 suspension copolymerisation).

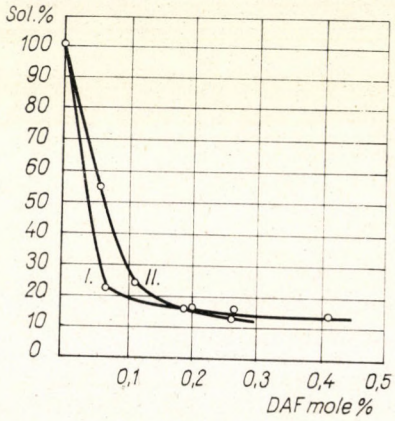


Fig. 12

The maximum curves indicate the negative role, which a greater amount of bridge bonds is already playing, with regard to mechanical properties, since the system becomes rigid in consequence of the stiffer state of the main chains.

The actual softening temperature measured in the Vicat device is the technical characteristic of the heat stability. From the results of measurements on heat stability with crosslinked PValc samples the conclusion had, however, to be drawn that heat stability decreases with an increase of crosslink formation. This is obviously contradictory to all conceptions known up till now. An explanation of this phenomenon may be the low softening point of the products of low molecular weight to be found in the soluble fraction. By molecular weight determinations it was really possible to state the strong decrease in the molecular weight caused by the increasing concentration of DAC. On the basis of all these considerations also the glass transition temperatures (Tg) of the same samples were determined in a mercury dilatometer, as no influence is exerted on the Tg by the fractions of lower molecular weight.

The Tg values of linear PVac and PValc as well as of PVac—DAF and PValc—DAF copolymers are represented in Figs. 8, 9 and 10, 11, respectively.

From the curves it becomes obvious that the Tg of PVac lies at 29,2 °C (at 28,0 °C according to literature), whilst for PVac—DAF copolymer with 0,425 mol% of DAF the Tg = 34,5 °C. According to literature the glass point of PValc was found at 80°C which could also be confirmed by our own measurements, whilst for PValc—DAF (0,425 mol%) Tg = 85,5°C was measured which may be considered as an adequate value.

As has been mentioned, the ratio of the fraction sol—gel could not be determined in case of crosslinked PValc. With the benzene extraction of the PVac—DAF copolymers prepared either with emulsion (curve I in Fig. 12) or with suspension method (curve II) correct results could be obtained for each case.

From the results it can be seen that with the increase of crosslinking, the soluble (sol) part decreases. It is observable further that the constant number of bridges (with emulsion polymers marked by I) involves the stabilization of the ratio of fraction sol—gel, whilst with the variation of the numbers of bridges (with suspension polymers marked by II) a corresponding variation of the fraction sol and gel, respectively, is brought about.

SUMMARY

Three diallylacetals, diallyl-formaldehyde-acetal, diallyl-acetate-aldehyde-acetal and diallyl-butyraldehyde-acetal were synthesized. The study of the copolymerisation of these compounds and vinylacetate was carried out first, as a consequence of which it was possible to prepare crosslinked polyvinylacetate and polyvinylalcohol.

The determination of the aldehydes in these copolymers by micro methods was evolved, and so, the structure of the polymers could be established.

It could be stated that the mechanical and thermal stability of the obtained polymers shows an increase proportional to the number of the bridge bonds, whereas the ratio of the soluble fraction decreases.

LITERATURE

1. Alfrey, T.: Copolymerisation, (New York) 1952.
2. Stockmayer, W. H.: J. chem. Phys. **12,** 125 (1944).
3. Walling, C.: J. Am. Chem. Soc. **64,** 441 (1945).
4. Simpson, W., Holt, T.: J. Polym. Sc. **18,** 335 (1955).
5. Loshaek, S., Fox, T. G.: J. Am. Chem. Soc. **75,** 3544 (1953).
6. Alfrey, T., Berdick, M.: J. Polym. Sc. **11,** 61 (1953).
7. Staudinger, A., Husemann, E.: Berichte B.**68,** 1618 (1935).
8. Rutovskij, B. N.: Ж. Прикл. Хим: (Z. angew. Chem.) **24,** 851 (1951).
9. Loshaek, S., Fox, T. G.: J. Polym. Sc. **15,** 371 (1955).
10. Loshaek, S.: J. Polym. Sc. **15,** 371 (1955).
11. Dogadkin, B. A., Karmin, B. K.: Колл. Ж. (Koll. Z.) **9,** 348 (1948).
12. Gee, G.: J. Polym. Sc. **2,** 451 (1947).
13. Boundy, R. H., Boyer, R. F.: Styrene, its polymers, copolymers and derivatives (New York), 1952.
14. Ushakov, S. N., Arbuzova, Plotkina: SSSR Pat. No. 77051.
15. Siggia, S., Segal, E.: Anal. Chem. **25,** 640 (1953).
16. Flory, P. J.: J. Polym. Sc. **3,** 880 (1948).
17. Simpson, W., Haward, R. N.: J. Polym. Sc. **18,** 440 (1955).

UNTERSUCHUNG VON VERNETZTEN POLYMEREN, I.

Herstellung von vernetztem Polyvinylacetat und Polyvinylalkohol und Kennzeichnung ihrer Eigenschaften

S. N. USCHAKOW und I. SZÁNTÓ

(Technologisches Institut L. T. I. Leningrad und Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 13. Januar 1960

Zusammenfassung

Drei verschiedene Diallylacetale u. zw. Diallylformaldehydacetal, Diallylacetaldehydacetal und Diallylbutyraldehydacetal wurden synthetisiert. Die Kopolymerisation dieser Diallylverbindungen mit Vinylacetat wurde von dem Verfasser als erster studiert, und auf Grund der Ergebnisse, vernetztes Polyvinylacetal und Polyvinylalkohol hergestellt.

Für diese Kopolymere wurde eine Mikromethode der Aldehyd-Bestimmung entwickelt, wodurch es möglich war, ihre Struktur aufzuklären.

Es wurde festgestellt, daß die mechanische Festigkeit und Wärmebeständigkeit der erhaltenen Kopolymere mit der Zahl der Brückenbindungen zunimmt, wobei jedoch das Verhältnis der löslichen Fraktion herabgesetzt wird.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ, I.

Получение пространственных поливинилацетата и поливинилового спирта, и характеристика их свойств.

С. Н. УШАКОВ и И. САНТО

(Технологический институт л. т. и., Ленинград, и Центральный химический исследовательский институт АН Венгрии, г. Будапешт)

Поступило 13. января 1960 г.

Резюме

1. Авторы синтетизировали 3 диаллилацетали: впервые диаллилформальдегидацеталь, диаллилацетальдегидацеталь и диаллилбутиральдегидацеталь. Первы ми изучали сополимеризацию этих диаллиловых соединений с винилацетатом. В результате этого получили пространственные поливинилацетат и поливиниловой спирт.

2. Применительно к этим сополимерам разработали микрометод для определения альдегидов, в результате чего смогли определить строение сополимеров.

3. Установили, что механическая прочность и теплоупорность полученных сополимеров возрастает пропорционально числу мостовых связей, в то-же самое время уменьшается доля растворимой фракции.

Prof. S. N. Ushakov; Birzhevoy proezd 6., Leningrad.
István Szántó; Budapest V. Haris köz 5.

FR. ASINGER: *Einführung in die Petrolchemie.*
Akademie Verlag, Berlin 1959. 428 Seiten, 187 Abb., 131 Tabellen, Halbleinen DM 33.—

Auf dem sich rasch entwickelndem Gebiet der Petrolchemie erschienen bis jetzt nur wenig zusammenfassende Arbeiten. Außer den bekannten Monographien von Prof. ASINGER: »Chemie und Technologie der Paraffinkohlenwasserstoffe«, und »Chemie und Technologie der Monoolefine«, ist das einzige erwähnungswerte Werk »The Petroleum Chemicals Industry« von R. F. GOLDSTEIN, das in zwei Auflagen erschien. Daher füllt das vorliegende Buch von Prof. ASINGER eine Lücke in der Literatur der petrolchemischen Industrie aus. Die Veröffentlichung einer ungarischen Übersetzung des Werkes ist bereits im Gange.

Abschnitt *A)* des Buches (148 Seiten) behandelt die Grundstoffe der Petrolchemie, die aliphatischen Kohlenwasserstoffe, besonders die Paraffine, Monoolefine, Diolefine, das Acetylen, ferner die alicyclischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe. Obwohl früher die letzteren fast ausschließlich von der Steinkohlenteerindustrie erzeugt wurden, steht heute in stets zunehmendem Maße das Erdöl als Rohstoff im Vordergrund. Im Zusammenhang mit der Herstellung von Kohlenwasserstoffen wird die Aufarbeitung bzw. Zerlegung des Rohöls und Erdgases, die Darstellung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch thermische und katalytische Crackprozesse, sowie auch die Trennung und Isolierung der einzelnen Kohlenwasserstoffe in einem, der großen Bedeutung entsprechendem Umfang beschrieben. Die Trennung der Kohlenwasserstoff-Individuen erwarb in Zusammenhang mit der Kunststoffindustrie bzw. der synthetischen Kautschukindustrie eine immer zunehmende Wichtigkeit.

Abschnitt *B)* des Buches (220 Seiten) ist der Umwandlung der erwähnten Kohlenwasserstoffe in organisch-chemische Grundstoffe, bzw. Halb- und Fertigprodukte durch Chlorieren, Fluorieren, Sulfonieren, Sulfochlorieren, Sulfoxydieren, Nitrieren, Oxydieren, Hydrieren, Dehydrieren, Alkylieren, Polymerisieren, Hydroformylieren usw. gewidmet. Anschließend werden auch die modernen petrolchemischen Herstellungsmethoden des Cyanwasserstoffes, des Russes und des Wasserstoffes, sowie die Reaktionen der Kohlenwasserstoffe mit Schwefel besprochen.

Dieser Abschnitt des Werkes von Prof. ASINGER weist die folgenden wichtigeren Kapiteln auf:

I. Verarbeitung der Paraffinkohlenwasserstoffe durch Chlorieren, Nitrieren, Sulfochlorieren, Sulfoxydieren, Phosphonylieren und ihre Reaktionen mit Phosgen, Schwefel usw., weiterhin die Herstellung von Cyanwasserstoff und von Ruß, schließlich die Oxydation der Paraffinkohlenwasserstoffe.

II. Verarbeitung der Monoolefine durch substituierende und addierende Chlorierung, Herstellung des Äthylenoxyds, Hydratisierung, Hydrochlorierung und Polymerisation der Olefine, Hydroformilierung bzw. Reaktionen des Äthylens mit Synthesegas, die Alkylierung aromatischer Verbindungen mittels Olefinen.

III. Die Reaktionen des Acetylens und die Verarbeitung zu Trichloräthylen, Vinylchlorid, Vinylacetat, Acrylnitril, Aceton, Acetonitril, die Vinylierung, Äthinylierung mit Acetylen, die Carbonylierung und Polymerisation des Acetylens.

IV. Die industriellen Reaktionen und die Verarbeitung des Butadiens.

V. Die petrolchemische Verarbeitung aromatischer Kohlenwasserstoffe durch verschiedene Oxydationsmethoden.

VI. Die Herstellung und Anwendung verschiedener Produkte der petrolchemischen Industrie: Ammoniak, Schwefel aus Erdöl und Erdgas, Lösungsmittel, Naphthensäuren, Phenole.

Eine Übersicht über die Grundreaktionen der Paraffine und Olefine (6 Seiten), sowie auch zahlreiche Skizzen, Tabellen und Diagramme bilden eine wertvolle Ergänzung. Ein ausführliches Autoren- und Sachregister (48 Seiten) erleichtert in bedeutendem Maße die Benützung des Werkes.

Es sollen jedoch einige Mängel nicht unerwähnt bleiben. Die Zahl der Literaturzitate ist z. B. auffallend gering und neben der ausführlichen und interessanten Beschreibung der industriellen Prozesse, fehlen im allgemeinen die thermodynamischen und reaktionskinetischen Erwägungen. In einem mit so großzügigen industriellen Zielsetzungen verfaßten Werk sollte man außerdem keinesfalls auf die Behandlung der wirtschaftlichen Probleme verzichten, die unter anderen auch bei der Auswertung der einzelnen Herstellungsverfahren gegebenenfalls ausschlaggebend sein können. Trotzdem sind solche Erörterungen im Text nicht vorzufinden.

Unbeachtet dieser geringen Mangelhaftigkeiten, bedeutet das Buch unseres Erachtens ein wertvolles und unentbehrliches Werk der petrolchemischen Literatur.

M. FREUND

A. L. MNDZHOIAN (Editor): *Syntheses of Heterocyclic Compounds.* Volumes 1 and 2. Translated from Russian by A. E. STUBBS. Consultants Bureau, Inc., New York; Chapman and Hall, Ltd. London. 1959. 71 + 84 pp. Price $ 6.—

The chemistry of heterocyclic compounds represents one of the branches of organic chemistry developing very rapidly and acquiring an ever increasing practical importance. This is also indicated by the fact that recently several monographs were published in this particular field. In the collections of tested, reliable prescriptions as the well-known series "Organic Syntheses" or the two volumes of Синтезы органических соединений (Sintezy organicheskikh soedinenii) issued by the Institute of Organic Chemistry of the Academy of Sciences of USSR, only a small number of methods are to be found for the preparation of heterocyclic compounds. To fill this gap, the Institute of Fine Organic Chemistry of the Academy of Sciences of the Armenian SSR has undertaken the publication of a series of volumes containing preparative methods for the synthesis of heterocyclic compounds partly developed in the mentioned Institute, partly previously published by other authors. For the sake of completeness, also the methods of preparation of such basic materials and key compounds have been included in this collection, which are to find in other works (*e.g.* in the volumes of "Organic Syntheses") as well. However, even these were tested and if necessary, improved.

In both of the first two volumes of the work, the synthesis of 30 furane derivatives is described, particularly that of compounds which already serve or may serve as parent substances in the synthesis of several other furane derivatives. The pattern of the prescriptions is precisely the same as in "Organic Syntheses" which proved to be adequate in practice and thus possess all the advantages pertaining to this.

In the English translation, each volume is complemented by an Index indicating, in addition to the name of the prepared compounds, also the reaction types and the names of compounds used as parent substances.

The present English edition offers the advantage of making available this valuable and useful collection also to chemists unfamiliar with the Russian language. D. BEKE

R. T. OVERMAN, H. M. CLARK: *Radioisotope Techniques.* McGraw-Hill Company, Inc., New York, Toronto, London. 1960. pp. 476. Price 77s. 6d.

The object of the book, as announced in the preface, is to be not only a text book for radiochemistry courses but also a general guide for those who wish to apply radioisotope techniques to particular research fields. The required fundamental theories are considered, as known, so more space is available for the discussion of the techniques of mainly chemical application of radioisotopes.

Although this work is intended for training courses, it is considerably more than a practice book for laboratories, and also gives important help to the work of scientists, conversant in radiochemistry. This holds for the experiments too, which are included in every chapter, presenting rules rather for the teacher of course than giving actual exercises for students.

The authors deal with the questions of handling radioactive materials in ten chapters, of rules for safety in the laboratory, of the preparation and measurement of radioactive sources, as well as with the interpretation of the obtained results.

The first, relatively short chapter is devoted to the origin and spectra of radiations, to the decay schemes, the interactions of radiations with the matter.

The subject of the second, the longest chapter is the detection and measurement of radiations. As an introduction to the methods of detection the importance of the scintillation and autoradiographic methods is emphasized, separately treating the procedures without and with energy differentiation. The discussed material is also demonstrated by six experiments.

Perhaps the most valuable part for chemists and radiochemists is the next chapter, where the errors of radioactivity measurements are discussed. The authors give a detailed description of the sources, and the classification of errors, of the applications of the distribution functions, finally of the calculation of probable error, separately for measurements of scaler type and rate meter type. Numerous graphs facilitate the understanding of this chapter, and is a practical aid to the reader. At the end of this chapter three experiments refer to application of the methods.

In the chapter dealing with the practical rules of safety in radiological operations after an introduction to the problems of permissible doses and of general safety rules, useful informations are given for particular cases, as well for wounds, fire, which may occur in contaminated areas and for spill of radioactive materials. The experiments belonging to this chapter are chosen from the subjects of decontamination of shielding and of the determination of isodose lines.

In the following chapter the methods of preparation of radioactive sources are discussed, furnishing the reader with detailed informations of the techniques of preparation of solid, liquid and gaseous sources.

The sixth chapter, actually a resumption of the second chapter, introduces us into the problems of the laboratory characterization of radiations. The characterization by absorption curves, the range determination of beta-rays, the problem to eliminate the errors due to backscattering and self-absorption, and last the scintillation method for energy determination of gamma radiation are also given. The five experiments belonging to this chapter are also selected from the same field.

In the seventh chapter, on the strength of the two preceding chapters, the questions of standardization of radioactive sources and calibration of detectors is treated. The experiments, connected with this chapter show the preparation of a primary RaE standard, of secondary standards, possibility of application of coincidence measurements to calibration, and last a method for the calibration of radiation-protection equipment and of a dosimeter.

The problems of the rates of radioactive processes, as disintegration and synthesis, are discussed in the eighth chapter. Here we find the determination technique of half-life, partial half-life and mean life for individual and also mixed radioisotopes. An answer is given in detail to the questions of the transient equilibriums for genetically-related radionuclides, in the case of long, short and almost equal mean lives of the substance elements. The essential mathematical relationships are also given. This chapter is complemented with the broad experimental part, in close correlation to the theoretical part.

Unfortunately no satisfactory space remained for the themes of the last two chapters, for separating processes and for application techniques.

The nineth chapter handles the question of the separation processes of radioactive isotopes, surveys the techniques of precipitation, of solvent extraction, of ion exchange, of adsorption and partition chromatography, finally of the gas and electrochromatographic methods. The treated problems are completed with the experiments related to this chapter. From these the experiment "Identification of an unknown radioactive material" is emphasized.

The last chapter quite briefly deals with the utilization techniques of radioisotopes. Instead of entering into detail, a selected bibliography of the applications is given.

It must be added, that the whole book is characterized by numerous references, on the whole above a thousand. Eleven tables in the appendix and index complete the work.

A. ALMÁSY

Proceedings of the International Symposium of Microchemistry. Pergamon Press, London. 1959 pp. 583. Price 100s.

The annual congresses of IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) are known to chemists as high level conventions of the best scientists of the world, where valuable lectures are presented in the various fields of chemistry. One of these, the International Symposium on Microchemistry was arranged from 20 to 27 August 1958 in Birmingham with nearly 400 participants, including some Hungarian analysts as well. Although in the meantime a number of the papers presented had been published in various periodicals, the 600 page volume of the complete symposium is, indeed, a valuable contribution to microchemistry. Beginning with the introductory address, by which M. STACEY conferred greetings to the participants on behalf of the Birmingham University where J. PRIESTLEY once worked, lectures and discussions followed, classified in groups.

The first group comprises papers on qualitative microanalysis, including the report of F. FEIGL, of Rio de Janeiro, on the application of pyrolytic and pyrohydrolytic reactions in drop analysis. This technique offers new ways in organic qualitative analysis, in that simpler and more sensitive reactions can be utilized for the detection of organic compounds, radical groups and elementary constituents. F. J. WELCHER, an eminent expert of organic reagents presented an interesting paper on the specific and selective organic reagents. Two further lecturers in this section: P. W. WEST and H. WEISZ, dealt with the instrumentation branch of organic qualitative analysis. The first lecture reported the practical applications of chemical microscopy, while the second described the excellent results obtained using a circular furnace *(Ringofen)*.

The lectures of the following section included the problem of the destruction of organic compounds. This technique, as a preparatory operation in the determination of the elementary components of organic compounds, particularly of nitrogen and of metals, is of a marked importance when constituents of minute quantities are to be detected or quantitatively determined. The use of perchloric acid as destructing agent was discussed by H. DIEHL and G. F. SMITH. The determination of the losses in trace elements by radiochemical methods of analysis, occurring during the operations of destruction was treated by J. PIJCK, J. HOSTE and J. GILLIS in turn.

Microbalances represent the most important instruments of microchemists and microanalysts, the precisity of their work depending on the reliability and sensitivity of the balance. The reliability of microweighing was discussed by G. F. HODSMAN, while the possibilities of error independent of the balance itself by M. CORNER. The vibration of the balance, the changes in the moisture content of air, in temperature and in pressure may all act as error sources. The latter lecture also dealt with the methods of eliminating these sources of error.

The broadest section of the Symposium was devoted to the methods for the determination of the elementary and radical group constituents of organic compounds. The plenary address by H. LIEB, entitled "Forty years of quantitative organic microanalysis" presented a vivid report of a contemporary witness of the rapid and interesting development of this branch of science. W. SCHÖNIGER, head of the laboratories of the Sandoz Works (Basle) gave two lectures, one of which dealt with improvements in the technique of the microdetermination of carbon and hydrogen, while the other was devoted to details of interest of the method of determining halogen elements and sulphur by ignition in a flask filled with oxygen. A new method was described by H. MALISSA for the determination of carbon and sulphur by the measurement of the conductance electrical of the absorbing solution. A. F. COLSON in his lecture discussed the determination of nitrogen according to Dumas—Pregl, with particular respect to the formation of methane which is responsible for most of the errors. R. LEWY presented a new method for the determination of halogens and sulphur in organic compounds, where the products of pyrolysis of the organic compound are completely combusted at the high temperature of oxyhydrogen flame. W. J. KIRSTEN, the renown Swedish microanalyst presented a new method for the determination of sulphur and of halogen elements, consisting essentially in hydrogenation of the products of pyrolysis, adsorption of hydrogen sulphide in an alkaline solution of potassium iodate, and titration of excess iodate. For the determination of minute amounts of hydrogen in gas mixture, with the use of a galvanic cell sensitive to oxygen, a method was suggested by P. HERSCH. The lectures of T. S. MA and of S. VEIBEL were devoted to problems of functional groups analysis. The last lecturer in this section, W. I. STEPHEN, discussed in his lecture on functional groups, mainly the problems for determining the alkoxy group which, although this method is known since nearly 70 years, are not completely solved.

One lecture by M. SOBOTKA was dealing with the determination of the physical constants of organic compounds, particularly the theoretical and practical problems for the determination of tension and surface tension on a micro-scale.

The following three lectures devoted to the biochemical methods of chemical analysis were of particular interest. D. C. M. ADAMSON and J. S. SIMPSON dealt with the microbiological determination of antibiotics, vitamins and aminoacids, while D. J. D. NICHOLAS presented a method for the biological determination of trace elements using two types of moulds, namely *Aspergillus niger* and *Penicillium glaucum*. By this method, it is possible to detect and to determine traces of copper, molybdenum, iron, zinc, cobalt and manganese.

The importance of methods based on chromatography and ion exchange is ever increasing in microanalysis. In their lectures E. A. C. CROUCH and I. G. SWAINBANK described an interesting new method where a micro-column of ion exchangers is utilized for the separation of fission products. A. GRAND-CLEMENT, Z. JAKOVAC, M. LEDERER and E. PLUCHET who carried out mainly researches into inorganic paper chromatography, presented experiments conducted with solvents containing hydrofluoric acid. The chromatography of high-molecular substances was discussed by T. S. G. JONES, while the renown Polish Professor W. KEMULA disclosed the results attained in his particular field of research, in chromatopolarography.

Polarography proper, as a special microanalytical method, was similarly represented in the Symposium by several lectures. G. SEMERANO treated the use of polarography in microanalysis, while W. KEMULA described a method suitable for the quantitative determination of minute amounts of inorganic ions using the "suspended" mercury drop electrode. R. KALVODA

presented a lecture on the microanalytical use of oscillographic polarography, P. ZUMAN, in turn, discussed in one of his lectures, the reaction kinetical problems of polarographic microanalysis, and in the other one the polarography of organic compounds, as a method extremely suited for structural researches.

The use of radiochemical methods in microchemistry shows a spreading tendency. In this domain, the following lectures were presented: F. P. W. WINTERINGHAM: Use of radioactive isotopes in microbiochemical research, J. A. JAMES: Determination of trace elements in semiconductors by radiochemical and mass spectrographic methods, F. J. BRYANT, R. G. OSMOND, G. S. SPICER: Determination of minute amounts of fission products in water and in biological substances, D. GIBBONS: Determination of submicrogram quantities of cadmium in extremely pure zinc by neutron activation analysis.

Spectrochemical methods were represented by the lecture of F. BURIEL-MARTI on the methods and possibilities of micro-flame photometry, that of F. W. J. GORTON on the spectrochemical analysis of solutions, further in the field of spectral analysis and flame photometry, that of R. A. MORTON on the biochemical uses of the visible and ultraviolet absorption spectra, that of L. J. BELLAMY and R. L. WILLIAMS on the trends of infrared structure research, of A. R. PHILPOTTS and W. F. MADDAMS on quantitative infrared analysis and of R. G. J. MILLER and H. A. WILLIS on the use of the far domain in infrared analysis.

In the field of volumetric microanalysis M. BOBTELSKY presented a review of microheterometric analysis, a study of chemical reactions by the micro-heterometric method. Three papers were devoted to the electrometric methods of volumetric microanalysis, namely that of J. T. STOCK on voltammetry with solid electrodes and amperometric microtitration, C. N. REILLEY on microcoulometric analytical methods and that of A. F. WILLIAMS and J. BROOKS on the determination of nitrates by "dead-stop" titrations. In a similar field, G. MATTOCK presented an interesting paper on glass electrodes sensitive to sodium ions and A. LACOURT another one on the technique of the volumetric determination of the substance of spots obtained by paper chromatography.

Complexometry, this branch of volumetric analysis of great importance, is often applied in microanalysis as well. The present state of this branch of science in Czechoslovakia was described by R. PŘIBIL. New complexometric reagents were presented by T. S. WEST, while K. L. CHENG introduced the use of a new chelating agent, Chel 242. Some observations in complexometric analysis were reported by C. N. REILLEY, and E. KŐRÖS presented the results attained with the use of methylthymolblue as a complexometric indicator.

In the section of the industrial uses of microchemistry, J. HASLAM described the observations made in an industrial laboratory in respect to the determination of certain organic elementary and radical groups. R. C. CHIRNSIDE, in turn, presented the analytical problems of the electrical industry and suggested the use of microanalytical techniques in solving these problems. A similar lecture was held by C. WALLEY, entitled "Some industrial problems of inorganic microanalysis".

Three papers were dealing with the education methods of microchemistry, A. A. BENEDETTI-PICHLER surveyed the recent trends of qualitative analysis in a plenary session, while M. K. ZACHERL discussed the educational methods of organic microanalysis, and C. J. VAN NIEUWENBURG the role of obligatory microanalytical studies in the education of analysis and organic chemistry.

The lecture of AL STEYERMARK presented the problem of standardization of microanalytical apparatuses and methods in the United States, while R. BELCHER surveyed the development of microchemical methods in England.

The volume is terminated by the address presidential of M. STACEY, evaluating the results of the Symposium and the achievements which served this important branch of chemistry.

L. MÁZOR

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor
A kézirat beérkezett 1960. VIII. 27. — Terjedelem: 10,25 (A/5) ív, 31 ábra

1960.51986 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 502, Postafiók 24.

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

The rate of subscription is 110 forints a volume. Orders may be placed with "*Kultura*" Foreign Trade Company for Books and Newspapers (Budapest I., Fő utca 32. Account No. 43-790-057-181) or representatives abroad.

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

Les Acta Chimica sont publiés sous forme de fascicules. 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 502, Postafiók 24.

Toute correspondance doit être envoyée à cette même adresse.

Le prix de l'abonnement est de 110 forints par volume.

Ou peut s'abonner à l'Entreprise pour le Commerce Extérieur de Livres et Journaux «*Kultura*» (Budapest I., Fő utca 32. Compte-courant No. 43-790-057-181) ou à l'étranger chez tous les représentants ou dépositaires.

«*Acta Chimica*» издают трактаты из области химической науки на русском, французском, английском и немецком языках.

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

Предназначенные для публикации рукописи следует направлять по адресу:

Acta Chimica
Budapest 502, Postafiók 24.

По этому же адресу направлять всякую корреспонденцию для редакции.

Подписная цена «*Acta Chimica*» — 110 форинтов за том. Заказы принимает предприятие по внешней торговле книг и газет «*Kultura*» (Budapest I., Fő utca 32. Текущий счет № 43-790-057-181) или его заграничные представительства и уполномоченные.

30,— Ft

INDEX

PHYSIKALISCHE CHEMIE — PHYSICAL CHEMISTRY — ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Császár, J. und Horváth, E.: Über die Absorptionsspektren von o-Phenanthrolin- und α,α′-Dipyridyl-Metallkomplexen. — *Й. Часар* и *Э. Хорват:* О спектре поглощения металлических комплексов о-фенантролина и α,α′-дипиридила 259

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY — ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Kisfaludy, L. und Dualszky, S.: p-Chlorcarbobenzoxyaminosäuren und -peptide, I. — *Л. Кишфалуди* и *Ш. Дуалски:* п-Хлор-карбобензокси-аминокислоты и пептиды, I..... 301

Kisfaludy, L.: p-Chlorcarbobenzoxyaminosäuren und -peptide, II. Über eine neue Synthese des Glutathions. — *Л. Кишфалуди:* п-Хлор-карбобензокси-аминокислоты и -пептиды, II. Новый синтез глютатиона 309

Ötvös, L., Márton, J. und Meisel-Ágoston, J.: Untersuchungen mit radioaktivem Essigsäureanhydrid, I. Über den Mechanismus der Dakin-West Reaktion. — *Л. Этвеш, Й. Мартон* и *Й. Мейсель-Агоштон:* Исследование с радиоактивным уксусным ангидридом, I. О механизме реакции Дэкин-Уэст 321

Ötvös, L., Márton, J. und Meisel-Ágoston, J.: Untersuchungen mit radioaktivem Essigsäureanhydrid, II. Über den Mechanismus der zwischen aromatischen Isocyanaten und Säureanhydriden stattfindenden Reaktion. — *Л. Этвеш, Й. Мартон* и *Й. Мейсель-Агоштон:* Исследования с радиоактивным ангидридом, II. Механизм реакции, происходящей между ароматическими изоцианатами и ангидридами кислот 327

Ushakov, S. N. and Szántó, I.: Investigations on Crosslinked Polymers, I. Preparation of Crosslinked Polyvinyl Acetate and Polyvinyl Alcohol and Characterization of their Properties. — *С. Н. Ушаков* и *И. Санто:* Исследование пространственных полимеров, I. Получение пространственных поливинилацетата и поливинилспирта, и характеристика их свойств 343

CHEMISCHE TECHNOLOGIE — CHEMICAL ENGINEERING — ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Вайта, Л.: Испытание смазочных масел для двухтактных двигателей, III. — **Vajta, L.:** Investigation of Lubricating Oils for Two-stroke Gasoline Engines, III. 245

Pallai, I.: Direkte Herstellung von Aceton aus dem Produktgas der partiellen Oxydation des Methans, I. Laboratoriumsversuche zur Bestimmung der scheinbaren kinetischen Konstanten. — *И. Паллаи:* Непосредственное получение ацетона из газа-продукта частичного окисления метана, I. Лабораторные опыты по определению кажущихся кинетических постоянных 271

Almásy, G. und Pallai, I.: Direkte Herstellung von Aceton aus dem Produktgas der partiellen Oxydation des Methans, II. Berechnung des adiabatischen Reaktors. Beweis der Berechnung durch Versuche im Großlaboratoriums- und Betriebsmaßstabe. — *Г. Альмаши* и *И. Паллаи:* Непосредственное получение ацетона из газа-продукта частичного окисления метана, II. Расчет диабатического реактора. Экспериментальное подтверждение расчета в крупнолабораторном и заводском масштабах 283

Korányi, Gy. and Ács, M.: Contact Boundary Angle of Water on Alkali Lime Silicate Glass Sheet. — *Дь. Корани* и *М. Ач:* Предельный контактный угол воды на известково-щелочносиликатной стеклянной пластинке 333

Buchbesprechungen — Book Reviews — Рецензии книг..... 357

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

L. ERDEY, S. MÜLLER, G. SCHAY

AC

R. BOGNÁR, GY. BRUCKNER, A. BUZÁGH, L. CHOLNOKY, 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 24. 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 I. Fő utca 32. Bankszámla: 43-790-057-181), vagy annak külföldi képviseleteinél és bizományosainál.

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

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

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

Acta Chimica
Budapest 502, Postafiók 24.

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

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

INVESTIGATION OF ADSORPTION WAVES, I.

INVESTIGATION OF THE REDUCTION OF ANTHRAQUINONE-1-SULPHONIC ACID AT THE DROPPING MERCURY ELECTRODE

F. PÉTER, I. RUSZNÁK, GY. PÁLYI and I. SZABADOS

(Department for Applied Chemistry, Technical University, Budapest)

Received July 28, 1959

Adsorption waves in I—V diagrams established with a dropping mercury electrode were first observed by BRDIČKA and KNOBLOCH [1] in the case of lactoflavin, followed by MÜLLER [2] in the case of α-oxy phenazine and by BRDIČKA [3] in the case of methylenblue. This type of wave was attributed by MÜLLER [2, 4] also to a tautomeric rearrangement of the depolarizer. BRDIČKA [3, 5], in turn, interpreted this phenomenon by the adsorption of the depolarizer or of a product of the electrode process on the surface of the mercury drop. These anomalous waves appear at potentials more positive than the diffusion wave itself and are, in general, known as adsorption pre-waves. Adsorption post-waves, which appear at potentials more negative than the diffusion wave, could so far be only observed by VORISKOVA [6] in the case of phenosafranine.

According to BRDIČKA [5], the adsorption pre-wave is due to the adsorption of the reaction product, while the post-wave to the adsorption of the depolarizer. While in the case of a pre-wave, the energy of the diffusion wave decreases parallel with the adsorption energy, *i. e.* the process progresses at a more positive potential, in the case of a post-wave the adsorption energy combines with the energy required for the electrode process.

On the basis of experimental data, a general theory of adsorption waves was evolved by BRDIČKA [5]. The following conclusions can be drawn from the considerations published by him.

1. An inverse correlation is known to exist between the height of mercury level (H) and the dropping period (t_1), whilst the height of mercury level (H) is in a direct correlation to the rate of outflow of mercury (m), according to the formula

$$m = f \cdot H = \frac{m_1}{t_1} \tag{1}$$

where m_1 is the mass of one drop (mg) and f is a constant.

According to BRDIČKA [5], the limiting current of adsorption (I_a) is expressed by the formula

$$I_a = 0{,}85 \cdot z\, F\, r\, m^{2/3} \cdot t_1^{-1/3} \tag{2}$$

where z is the electron number, $F = 96500$ coulomb, r the maximum number of molecules adsorbed by unit surface, m the outflow rate of mercury in mg/sec. and t_1 the dropping period (sec.).

On combining equations (1) and (2), we obtain equ. (3):

$$I_a = 0{,}85 \cdot z\, F\, r\, m_1^{-1/3}\, fH = k_1 H \tag{3}$$

where k_1 is a proportionality factor. According to equ. (3), the height of the adsorption wave is directly in proportion to the mercury level.

2. As the value of adsorption energy decreases with the rise of temperature, also the difference of the half-wave potentials of the diffusion wave and the adsorption wave diminish. No well-defined role is known for the temperature coefficient of the adsorption wave. However, the temperature coefficient of the total height of the diffusion wave and the related adsorption wave corresponds to the value characteristic of diffusion currents (1,6—2,2%). This directly follows from the theory of adsorption waves, on considering the fact that the molecules which participate either in the pure diffusion electrode process or in that combined with adsorption, arrive to the surface of the mercury drop by the same flux of the depolarizer molecules.

3. On increasing the concentration, first the adsorption pre-wave appears, followed later by the diffusion wave. The diagram I_a—c is of the type of adsorption isotherms.

Experimental

Experimental technique

Measurements were carried out with a polarograph type Radiometer PO3 g. A 0,1 N solution of sodium hydroxide served as a supporting solution. Anthraquinone-1-sulphonic acid of analytical grade was twice recrystallized from hot water. The potential values refer to a saturated calomel electrode.

Experimental results

At the polarographic reduction of anthraquinone-1-sulphonic acid in a supporting solution of 0,1 N sodium hydroxide at a temperature of +2°C, two waves appeared at —0,700 and —0,850 v. (±0,0025 v.). In order to establish the nature of the waves, the effect of the variation *a)* of mercury level, *b)* of temperature and *c)* of concentration on the values of the limiting current and half-wave potentials was investigated.

a) By varying the mercury level, the height of wave appearing at a more negative potential, proved to change in a rather sensitive way. Accordingly the

second wave was presumed to be of the nature of an adsorption wave and the proportionality factor k_1 calculated on this basis from equ. (4), with the use of equ. (3):

$$I_a = k_1 H \tag{4}$$

On applying the correlation valid for diffusion limit currents:

$$I_d = k_2 \sqrt{H} \tag{5}$$

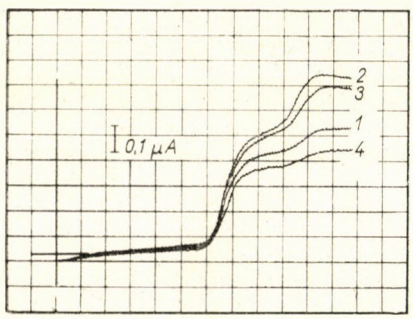


Fig. 1. Effect of mercury level on the waves of anthraquinone-1-sulphonic acid.

Concentration 10^{-3} mole/l; temperature: +3°C; initial potential: —0,1 v.; sensitivity: 300.75; mercury levels: 1 : 35 cm, 2 : 55 cm, 3 : 45 cm, 4 : 25 cm

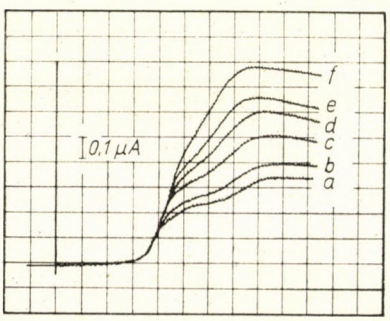


Fig. 2. Effect of temperature changes on the waves of anthraquinone-1-sulphonic acid.

Concentration: 10^{-3} mole/l. The polarograms *a* to *f* were established at a temperature of 2, 10, 24, 35, 42 and 55°, respectively

Table I

Proportionality constants k_1 *and* k_2 *plotted against mercury levels on the basis of equations* (4) *and* (5)

H cm	$k_1 \cdot 10^8$ (second wave)	$k_2 \cdot 10^6$ (complete wave)
55	4,13	0,96
45	4,36	0,93
35	3,98	0,91
25	3,70	0,90

* (k_2) = amp. cm $Hg^{-1/2}$; (k_1) = amp. cm Hg^{-1}

also the constants k_2 were calculated. For the total height of both waves the value of k_2 and for the height of the more negative wave, in turn, that of k_1 proved to be constant at all mercury levels examined, in a satisfactory accordance. A diagram showing the effect of mercury level is disclosed by Fig. 1, while the values of the constants k_1 and k_2 are presented in Table I.

b) By raising the temperature, the second wave is gradually shifted to more positive potentials and stepwise merges with the first wave (Fig. 2).

The differences of half-wave potentials are presented in Table II.

Table II

Effect of temperature on the place of wave. $E'_{1/2}$ is the half-wave potential of the first, $E''_{1/2}$ that of the second wave and $E_{1/2}$, in turn, the difference of both half-wave potentials

Temperature °K	$E'_{1/2}$ v.	$E''_{1/2}$ v.	$E_{1/2}$ v.
275	—0,700	—0,850	0,150
285	—0,700	—0,835	0,135
297	—0,700	—0,820	0,120
308	—0,700	—0,795	0,095
315	—0,700	—0,780	0,080
328	—0,700	—0,745*	0,045

* The potential value denotes the place of the halving point of the elongation on the potential scale.

While the total changes in the height of waves with temperature $\left(\frac{1}{\tau} \cdot \frac{d\tau}{dT}\right)$ correspond according to the data of Table III to the temperature coefficient established for the diffusion current (1,6—2,2%), the second wave discloses temperature coefficients greatly exceeding this value (7%).

At higher temperatures the second wave only appears as an elongation over the first wave.

c) The effect of changes in concentration on the height and proportion of waves is shown in Fig. 3, while the diagrams of concentration *vs.* wave height

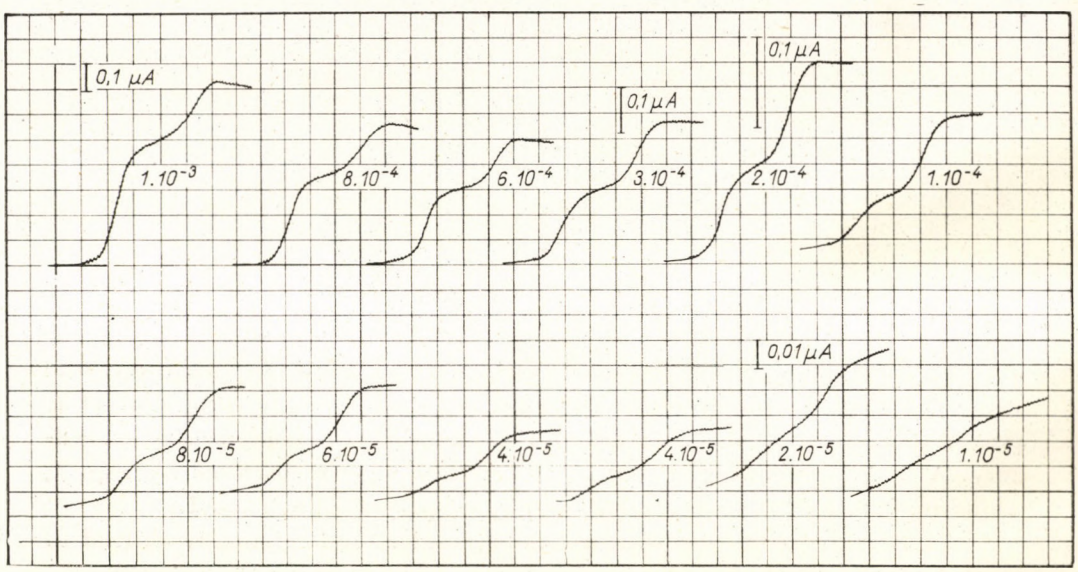


Fig. 3. Effect of changes in concentration on the waves of anthraquinone-1-sulphonic acid at 20°C

Table III

Temperature coefficient of total wave height

$\left(\frac{T}{°K}\right)$	$\frac{1}{\tau} \cdot \frac{d\tau}{dT} = \tau\,(\%)$
275	
	1,82
285	
	2,12
297	
	1,46
308	
	1,44
315	
	1,22
328	
	$\frac{\Sigma\tau}{5} = 1{,}62$

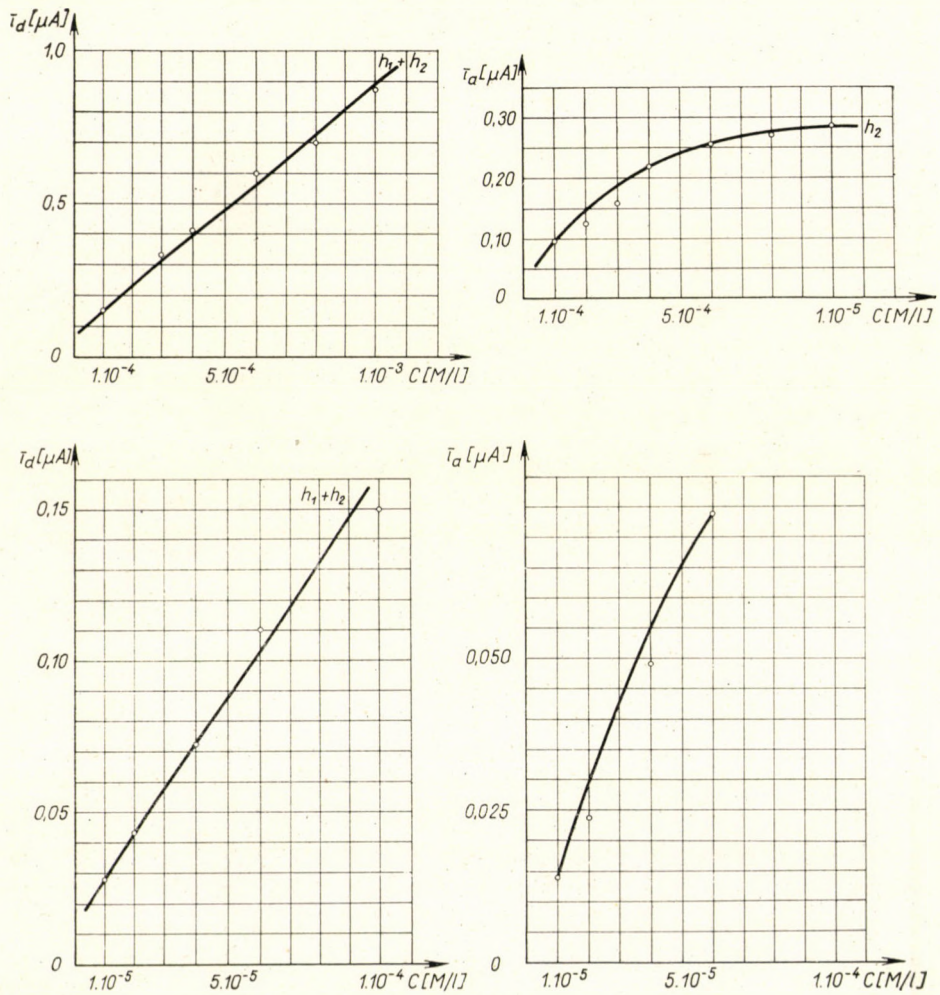


Fig. 4. Concentrations plotted against wave heights.
h_1: height of first wave; h_2: height of second wave

in Fig. 4, the proportions of waves in Table IV and the diagrams of proportions *vs.* concentration in Fig. 5.

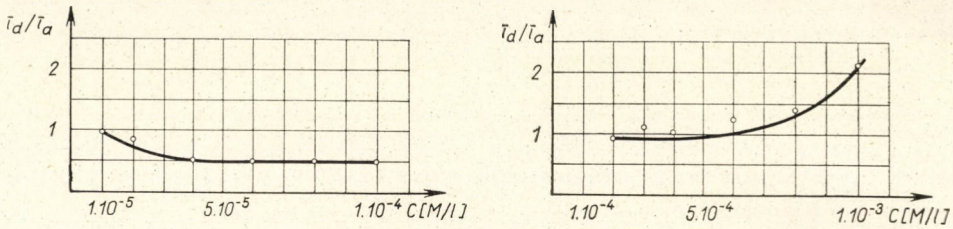


Fig. 5. Diagrams of h_1/h_2 vs. c

Table IV

Proportions of waves plotted against concentrations

c mole/l	h_1/h_2
$1 \cdot 10^{-3}$	2,22
$8 \cdot 10^{-4}$	1,72
$6 \cdot 10^{-4}$	1,41
$4 \cdot 10^{-4}$	1,05
$3 \cdot 10^{-4}$	1,04
$2 \cdot 10^{-4}$	0,80
$1 \cdot 10^{-4}$	0,55
$8 \cdot 10^{-5}$	0,59
$6 \cdot 10^{-5}$	0,52
$4 \cdot 10^{-5}$	0,50
$2 \cdot 10^{-5}$	0,68
$1 \cdot 10^{-5}$	0,89

Evaluation of results

The second wave of the polarogram obtained on the reduction of anthraquinone-1-sulphonic acid meets the requirements of an adsorption wave, according to the results of the present experiments. The height of the complete wave shows with the changes in mercury level a square root correlation, whilst the height of the second wave discloses a linear correlation. By raising the temperature, the second wave shifts to more positive values and merges with the first wave. The temperature coefficient of the complete wave ranges 1,62%, a value in tolerable accordance with the data 1,6—2,2% characteristic of the diffusion current.

It must be noted that some difference is observable between BRDIČKA's theory of adsorption waves and the results obtained in such a manner that the least concentration of depolarizer serving well defined waves, it was impossible to eliminate neither of them in a way that the other should remain. Adsorption waves of this type were observed at the cathodic reduction of desoxycorticosterone [7], vanadium ion [8], nitroprusside ion [9] as well as at the anodic oxydation of cysteine [10], thiobarbiturates [11] and dimercaptopropanol [12]. ZUMAN [13] supposed that this phenomenon may be attributed to the slow formation of the adsorption layer.

SUMMARY

The reduction of anthraquinone-1-sulphonic acid at the dropping mercury electrode was subjected to investigation. In general, polarograms with two waves were obtained. On examining the effect of variations of mercury level, of temperature and of concentration of depolarizer, the wave appearing at more positive potential proved to be a diffusion wave, whilst that at more negative potential was identified as an adsorption post-wave.

LITERATURE

1. BRDIČKA, R., KNOBLOCH, E.: Z. Elektrochem. **47,** 721 (1941).
2. MÜLLER, O. H.: J. Biol. Chem. **145,** 425 (1942).
3. BRDIČKA, R.: Z. Elektrochem. **48,** 278 (1942).
4. MÜLLER, O. H.: Trans. Am. Electrochem. Soc. **87,** 441 (1945).
5. BRDIČKA, R.: Collection Czechoslov. Chem. Communs. **12,** 522 (1947).
6. Unpublished work, *cf.* cit. 5.
7. ZUMAN, P., TENYGL, J., BREZINA, M.: Chem. listy **47,** 1152 (1953).
8. BREZINA, M., ZUMAN, P.: Die Polarographie in der Medizin, Biochemie und Pharmazie. (Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig) 1956, S. 111.
9. ZUMAN, P., KABÁT, M.: Chem. listy **48,** 345 (1954).
10. GRUBNER, O.: Chem. listy **47,** 1133 (1953).
11. ZUMAN, P.: Chem. listy **48,** 1003 (1954).
12. ZUMAN, P., ZUMANOVA, R., TEISINGER, J.: Chem. listy **48,** 1499 (1954).
13. ZUMAN, P.: Chem. zvesti **10,** 789 (1954).

UNTERSUCHUNGEN ÜBER ADSORPTIONSSTUFEN, I.

Untersuchung der Reduktion von Anthrachinon-1-sulfonsäure an der Quecksilbertropfelektrode

F. PÉTER, I. RUSZNÁK, GY. PÁLYI und I. SZABADOS

(Lehrstuhl für Angewandte Chemie, Technische Universität, Budapest)

Eingegangen am 28. Juli 1959

Zusammenfassung

Es wurde die Reduktion der Anthrachinon-1-sulfonsäure an der Quecksilbertropfelektrode untersucht. Im allgemeinen wurden zweistufige Polarogramme erhalten. Auf Grund der Wirkung des Variierens des Quecksilberniveaus, der Temperatur und der Depolarisatorkonzentration erwies sich die bei positiverem Potential erscheinende Stufe als eine Diffusionsstufe, während die bei negativerem Potential erscheinende als eine Adsorptionsnachstufe zu betrachten ist.

Ф. ПЕТЕР, И. РУСНАК, ДЬ. ПАЛИ и И. САБАДОШ

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРПЦИОННЫХ ВОЛН, I.

Исследование восстановления антрахинон-1-сульфокислоты на капающем ртутном электроде

(Кафедра практической химии Технического Университета, г. Будапешт)

Поступило 28. июля 1959 г.

Резюме

Авторы изучали восстановление антрахинон-1-сульфокислоты на капающем ртутном электроде. Вообще получали двухступенчатые полярограммы. На основании влияния изменения уровня ртути, температуры и концентрации деполяризатора, волна располагающаяся на более положительном потенциале оказалась более диффузионной, а располагающаяся на более отрицательном потенциале — являлась адсорпционной послеволной.

Dr. Ferenc PÉTER, Budapest VIII. Rákóczi út 27/b.
Dr. István RUSZNÁK, Budapest III. Korvin O. u. 44.
Gyula PÁLYI, Budapest XII. Meredek u. 43.
Ida SZABADOS, Budapest XI. Móricz Zsigmond körtér 14.

ИСПЫТАНИЕ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ ДЛЯ ДВУХТАКТНЫХ БЕНЗИНОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ, IV—V.*

Л. ВАЙТА

(Трест Нефтяной Промышленности Венгерской Народной Республики, Будапешт)

Поступило 30 мая 1959 г.

4. Длительные испытания

4,1 *Методика длительных испытаний*

После сгорания смазочных масел в двухтактных двигателях образуются отложения. По этим отложениям можно сделать выводы относительно протекания процесса сгорания. В рамках стандартизированных моторных испытаний, у четырехтактных двигателей отложения пригодны для численной оценки моторных масел (13).

Для испытаний, проводимых на двухтактных бензиновых двигателях, первой задачей является разработка метода моторного испытания. В случае четырехтактных двигателей длительные испытания проводятся при полной нагрузке, однако у двухтактных двигателей более правильной оказалась прерывистая эксплуатация при изменяющейся нагрузке, так как на основании конденсационных испытаний, а также испытаний, проведенных методом индицирования можем установить, что при частичных нагрузках, в холодном двигателе сгорание смазочного масла менее совершенное по сравнению со сгоранием, происходящим при полной нагрузке в нагретом двигателе.

Таким образом длительные испытания проводятся не путем непрерывной эксплуатации, а складываются из отдельных циклов. Одно испытание содержит в себе 80 шт четырехчасовых циклов; один цикл состоит из трехчасовой эксплуатации и 1 часового простоя. Это значит, что одно длительное испытание содержит 240 эффективных рабочих часов.

Нагрузка двигателя не была равномерной также и внутри цикла; цикл состоит из элементов с изменяющимися нагрузкой и числом оборотов.

Оба опытные двигатели были типа AW E—311 серийного выпуска. У этого типа двигателя нет гильзы цилиндра, поэтому приходилось для каждого испытания применять новый двигатель. В случае систематичных

* III. часть см. Acta Chim. Hung. **24,** 245 (1960).

стендовых испытаний, к проведению выше характеризованных длительных испытаний необходимо разработать тип двигателя, при котором систематично проводится контроль отдельных деталей и до, и после испытания, и для целей испытаний могут быть применены только двигатели с одинаковыми деталями.

Прежде чем приступить к испытаниям, оба двигателя пришлось обкатывать. Процесс обкатки характеризуется данными, указанными в таблице XIII. Как видно по этим данным, время обкатки составляло 7,5 часов, при нагрузках, изменяющихся в пределах от 4 до 7 кг. Имея в виду характерные свойства двухтактных двигателей, обкатка производилась при изменяющихся в пределах от 2000 до 4000 числах оборотов. Как это видно по данным таблицы, при обкатке было соблюдено, чтобы двигатель эксплуатировался при не сильно закрытой дроссельной заслонке, так как при закрытом положении последней, в цилиндр двигателя поступает мало топлива в результате чего и смазка двигателя не обеспечена в должной степени.

Таблица XIII

Обкатка двигателей для длительных испытаний. Данные по циклу длительного испытания

а) Обкатка со смесью 1:20, и охлаждающей водой температуры 90 °C

Время мин.	Число оборотов в мин.	Нагрузка кг
60	2000	4
60	2500	4
40	3000	4
40	3500	4
30	4000	4
40	3000	5
40	3000	6
40	3000	7
40	3500	7
60	2000	6
450		

б) Данные по циклу длительного испытания

60	1500	3
30	3000	7
60	2000	6
30	3500	7
60	простой	

Данные таблицы XIII характерны и для отдельных циклов испытания. Один четырехчасовой цикл складывается из трехчасовой эксплуатации и 1 часового простоя. Эксплуатация проводилась при нагрузках от 3 до 7 кг. и числах оборотов 150—3500, с последовательным повышением и понижением нагрузок и чисел оборотов.

Длительные испытания проводились с опытными маслами I и II. Длительные испытания с маслом I осуществлялись на двигателе №31100.2.557, а с маслом II на двигателе № 31100.13.8.

В ходе длительных испытаний с маслом I, после 120 и 240 часов эффективной эксплуатации была снята кривая характеристики двигателя. Та-же самая кривая в случае испытаний с маслом II была снята после обкатки двигателя, а также после 120 и 240 часов эффективной эксплуатации. Данные по характеристике двигателей указаны в таблицах XIV и XV.

Таблица XIV

I. *Длительное испытание. Характеристика двигателя после* 120 *и* 240 *часов эксплуатации*

После 120 часов

Входящий воздух	Отходящ. охлажд. вода °C	Число оборотов в мин.	Макс. нагрузка, тормозной груз, кг.	Макс. мощность л. с. час	Удельный расход г/л. с. час.
19	96	1985	11,40	22,6	380
19	96	2010	11,40	22,9	406
20	95	2840	10,5	29,8	344
20	95	2840	10,5	29,8	351
21	94	3535	8,55	30,1	326
21	94	3525	8,55	30,1	322
21	94	3955	8,30	28,9	314
21	94	3960	8,30	29,0	313

После 240 часов

22	94	2040	10,8	22,0	372
22	94	2000	10,9	21,8	377
23	95	2830	10,15	28,7	340
23	95	2830	10,15	28,7	340
29	95	3530	8,1	28,7	348
29	95	3500	8,1	28,4	351
29	95	3990	4,05	32,2	300
29	95	3990	8,05	32,2	300

Таблица XV

II. *Длительное испытание. Характеристика двигателя после обкатки, 120 и 240 часов эксплуатации*

После обкатки

Входящий воздух	Отходящая охлажд. вода °C	Число оборотов в мин.	Макс. нагрузка, тормозной груз, кг	Макс. мощность, л. с. час	Удельный расход, г/л. с. час
25	95	1990	10,30	20,5	389
25	95	1990	10,30	20,5	382
26	97	2810	9,10	25,6	366
26	97	2780	9,10	25,4	356
27	96	3420	7,30	25,0	370
27	96	3470	7,30	25,3	371
27	95	3930	6,00	23,6	371
27	95	3980	6,00	23,9	361
После 120 часов					
29	96	1897	10,60	20,8	368
29	96	1897	10,6	20,8	376
28	96	2750	9,35	25,7	354
28	96	2780	9,40	26,2	362
28	95	3470	7,60	26,4	338
28	95	3470	7,60	26,4	342
31	95	3945	6,6	26,0	347
31	95	3960	6,6	26,1	343
После 240 часов					
27	96	2020	10,75	21,70	342
27	96	2000	10,65	21,30	342
24	94	2820	9,25	26,08	341
24	94	2820	9,25	26,08	341
24	94	3500	7,35	25,72	343
24	94	3520	7,35	25,87	337
24	94	4000	6,35	25,40	338
24	94	4005	6,35	25,44	338

По данным этих таблиц можно установить, что опытные двигатели отличаются друг от друга в отношении мощности и расхода топлива, что указывает на разницы, существующие между отдельными двигателями серийного производства. Необходимо однако отметить, что даже в случае

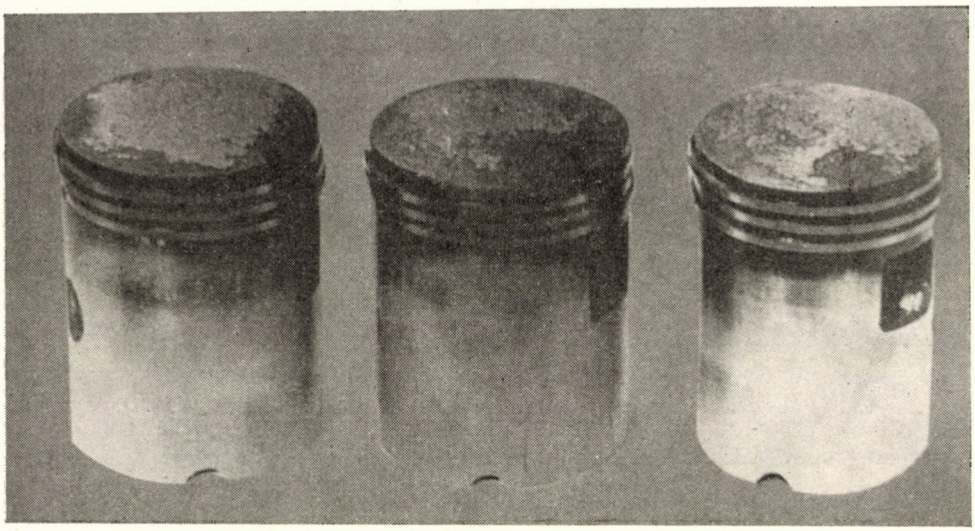


Рис. 18

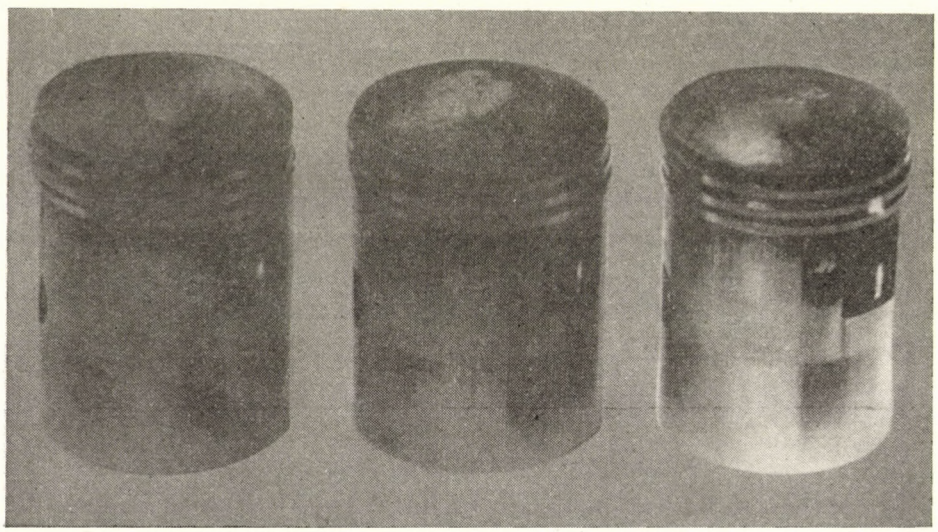


Рис. 19

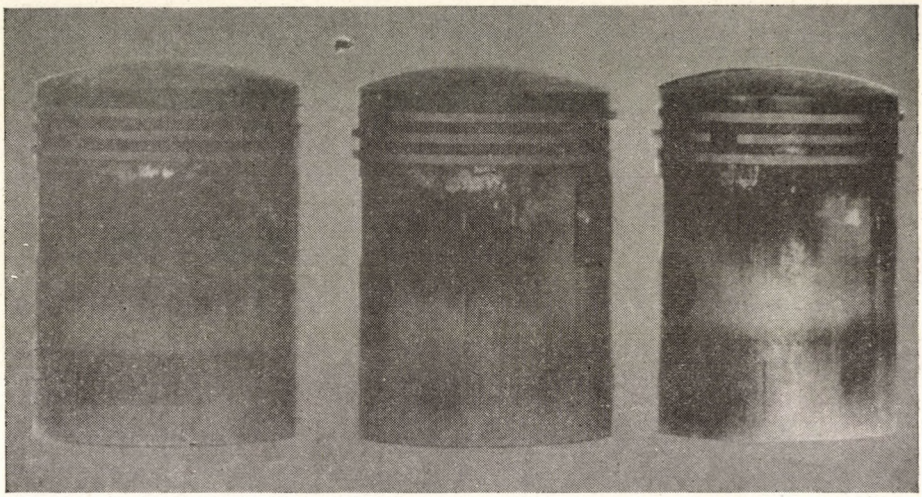


Рис. 20

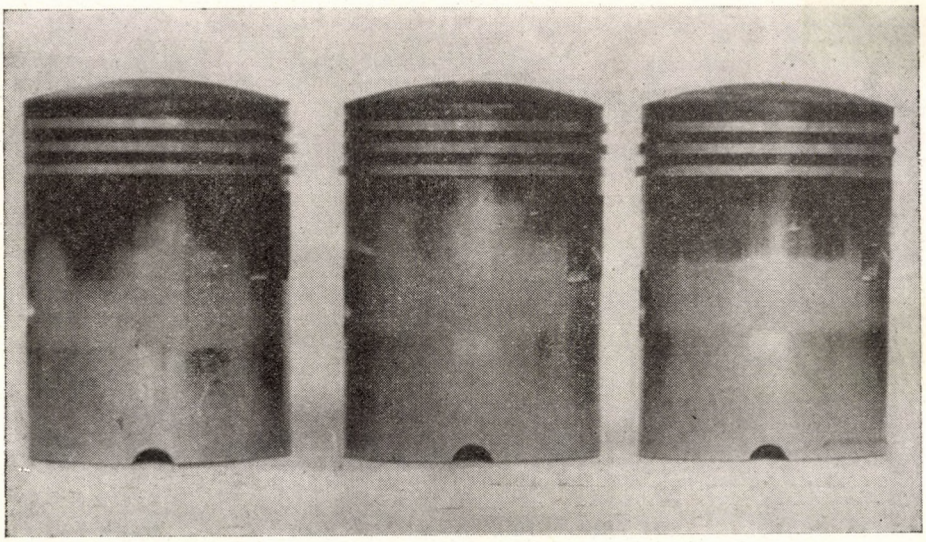


Рис. 21

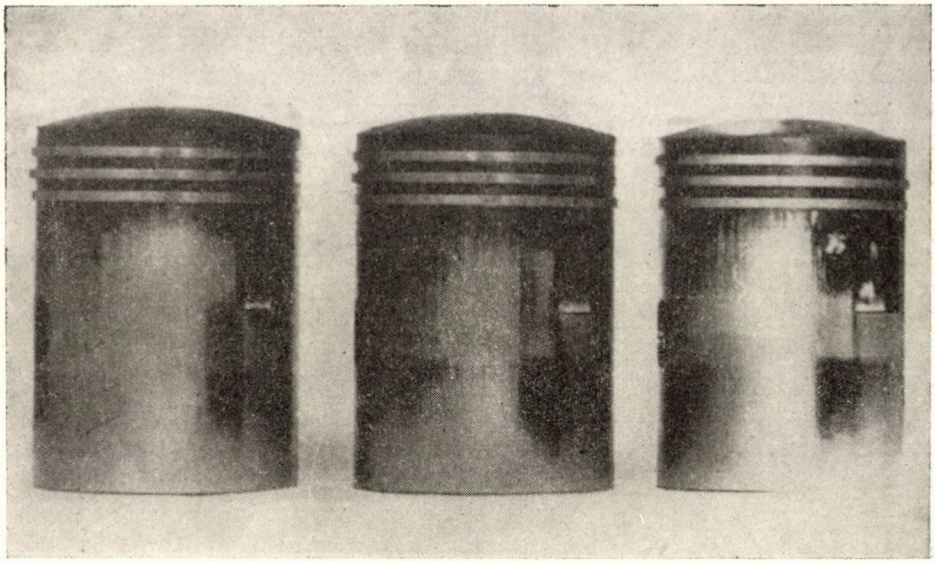


Рис. 22

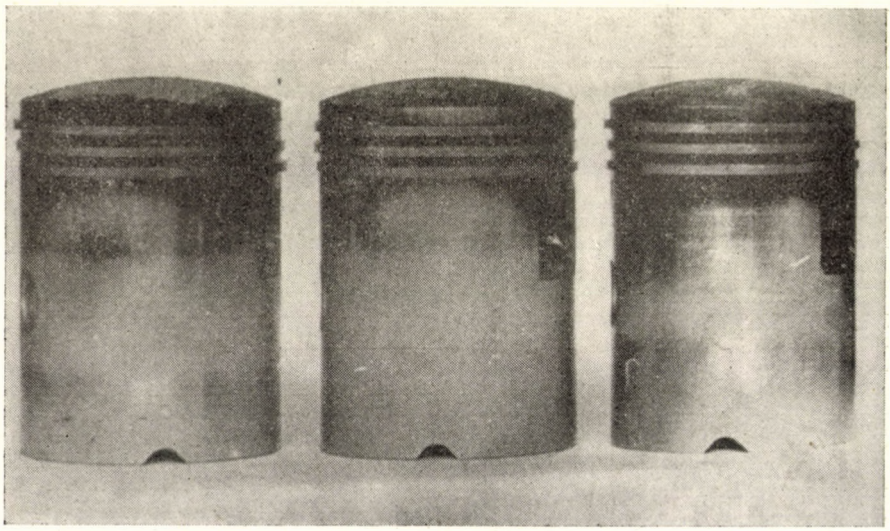


Рис. 23

одного и того-же двигателя можно наблюдать значительные отклонения между значениями мощности и расхода, измеренными в разное время. Так например, после 120 часовой эксплуатации максимальная мощность двигателя № 31100.2.557 при числах оборотов 3960 составляла 29.0 л. с/ч; мощность этого-же самого двигателя после 240 часовой эксплуатации, при числах оборотов 3990 составляла 32,2 л. с./час. Еще более значительные отклонения могут быть обнаружены у двигателя № 31100.13.8.

Перед длительными испытаниями двигатели не были разобраны, были сняты лишь головки цилиндров с целью определения размеров последних.

4,2 *Результаты длительных испытаний*

После окончания длительных испытаний, двигатели были разобраны, и детали были подвергнуты подробному изучению. Результаты показаны в таблице XVI. Поршни двигателей показаны на рисунках 18—23.

Таблица XVI

Результаты осмотра деталей разобранных после длительных испытаний двигателей

Место замера	Масло I. в смеси с пропорцией разбавл. 1:25
Опора главного вала	Ненормальный износ или изменение не могут быть установлены
Головка цилиндров	Нагар с содержанием свинца, серо-желто-черного цвета, толщиной около 0,2 мм
Стенка цилиндра	Окраска поверхности в пределах хода поршневых колец; на поверхности выше хода поршневых колец нагар около 0,3 мм.
Износ цилиндров	I-ый цилиндр: 0,025 мм II-ой цилиндр: 0,026 мм III-й цилиндр: 0,025 мм
Отверстия каналов цилиндра	Отверстия всасывающего и продувочного каналов чистые. Стенка выхлопного канала покрыта нагаром толщиной 0,4 мм. Уменьшение проходного сечения незначительное
Днище поршня	70% поверхности покрыт слоем отложений, богатых свинцом, толщиной около 0,4 мм.
Износ поршней	Средний износ 3-х поршней: 0,020 мм
Поршневые кольца	Кольца всех трех поршней свободны
Юбка поршней	50% поверхности покрыты слоем лака буроватого или черного цвета. 100% поверхности между кольцами покрыты лаком

Продолжение таблицы XVI

Место замера	Масло II в смеси с пропорцией разбавл. 1:25
Опора главного вала	Ненормальный износ или изменение не могут быть установлены
Головка цилиндров	Нагар буро-черного цвета, с толщиной около 0,2 мм.
Стенка цилиндров	Поверхность в пределах хода поршневых колец чистая, поверхность выше хода колец покрыта нагаром толщиной около 0,2 мм.
Износ цилиндров	I-ый цилиндр: 0,019 мм II-й цилиндр: 0,017 мм III-й цилиндр: 0,022 мм
Отверстия каналов цилиндра	Отверстия всасывающего и продувочного каналов чистые. Стенка выхлопного канала покрыта нагаром толщиной 0,2—0,4 мм. Уменьшения проходного сечения не наблюдено
Днище поршня	75% поверхности покрыта слоем отложений бурого цвета, толщиной 0,1—0,3 мм.
Износ поршней	Средний износ 3-х поршней: 0,016 мм
Поршневые кольца	Верхние кольца всех трех поршней сжаты со стороны выхлопного канала
Юбка поршней	25—30% поверхности юбки поршня покрыты слоем лака, большей частью бурого, меньшей частью черного цвета. 100% поверхности между кольцами покрыты лаком

4,3 *Оценка результатов испытаний*

По результатам можем установить, что в условиях длительного испытания, масло II с точки зрения сгорания является более благоприятным, чем масло I. Численная оценка — конечно — не может быть произведена.

Это установление соответствует результатам, полученным при конденсационных испытаниях, а также испытаниях, проведенных методом индицирования.

Оценка результатов длительных испытаний однако в значительной мере затруднена большими отклонениями в характеристике двигателей серийного производства. Однако отклонение указывается не только в характеристиках двигателей. В таблицах XVII и XVIII указаны расположение отверстий каналов цилиндра двух опытных двигателей, а также величины площади проходных сечений упомянутых отверстий. По данным этих таблиц видно, что в расположении и в величине площади отверстий цилиндров могут быть установлены значительные отличия, которыми сами по себе обуслов-

Таблица XVII

Расстояние отверстий цилиндра от верхнего края блока

Двигатель: № 31100.2.557 Масло I	Двигатель: № 31100.13.8 Масло II	Разница мм
1. цилиндр: верхний край отверстия 93,1 мм	1. цилиндр: верхний 93,5 мм	+ 0,4
нижний край 112,8 мм	нижний 113,2 мм	+ 0,4
2. цилиндр: верхний 93,2 мм	2. цилиндр: верхний 93,4 мм	+ 0,2
нижний 112,7 мм	нижний 113,1 мм	+ 0,4
3. цилиндр: верхний 93,2 мм	3. цилиндр: верхний 93,4 мм	+ 0,2
нижний 112,9 мм	нижний 113,3 мм	+ 0,5
Выхлопное отверстие:		
1. цилиндр: верхний 55,3 мм	1. цилиндр: верхний 55,5 мм	+ 0,2
нижний 78,6 мм	нижний 78,8 мм	+ 0,2
2. цилиндр: верхний 55,3 мм	2. цилиндр: верхний 55,4 мм	+ 0,1
нижний 78,5 мм	нижний 78,8 мм	+ 0,3
3. цилиндр: верхний 55,2 мм	3. цилиндр: верхний 55,5 мм	+ 0,3
нижний 78,5 мм	нижний 79,0 мм	+ 0,5

Таблица XVIII

Проходное сечение всасывающего и выхлопного отверстий, определенное путем планиметрирования

Двигатель № 31100.2.557 Масло I	Двигатель № 31100.13.8 Масло II	Разница в $см^2$
Сечение всасывающего отверстия:	*Сечение всасывающего отверстия:*	
1. цилиндр: 9,70 $см^2$	1. цилиндр: 9,15 $см^2$	— 0,55
2. цилиндр: 9,60 $см^2$	2. цилиндр: 9,40 $см^2$	— 0,20
3. цилиндр: 9,50 $см^2$	3. цилиндр: 8,80 $см^2$	— 0,70
Сечение выхлопного отверстия:	*Сечение выхлопного отверстия:*	
1. цилиндр: 11,35 $см^2$	1. цилиндр: 11,00 $см^2$	— 0,35
2. цилиндр: 11,40 $см^2$	2. цилиндр: 11,05 $см^2$	— 0,35
3. цилиндр: 11,40 $см^2$	3. цилиндр: 11,10 $см^2$	— 0,30

лены значительные отклонения, установленные между двумя опытными двигателями, что касается мощности, расхода топлива и т. д.

Достаточно указать на то, что разница между величинами площади проходных сечений всасывающего отверстия у первого цилиндра составляет почти 6%, а у третьего цилиндра больше чем 8%.

В величине площади проходных сечений выхлопного отверстия у каждого цилиндра можно наблюдать разницу 2,5—3%.

Большие величины площади проходных сечений всасывающего и выхлопного отверстий в обоих случаях имелись у двигателя № 31100.2.557.

Сводная оценка длительных испытаний безусловно приводит к установлению, *что выбранный метод прерывистой эксплуатации двигателей с изменяющими по циклам числом оборотов и нагрузкой, оказался правильным.*

Испытание, проведенное на двух двигателях серийного производства — наряду с другими испытаниями — может быть применено для качественного испытания масел. Численная оценка может быть проведена только в том случае, если — подобно испытаниям с четырехтактными двигателями — имеется возможность для обеспечения полностью одинаковых двигателей.

5. Результаты, полученные при испытаниях смазочных масел для двухтактных бензиновых двигателей

5,1 *Закономерности относительно предела сжатия смесей бензин—смазочное масло*

В рамках испытаний смазочных масел для двухтактных двигателей целью было поставлено установление следующего:

Имеется-ли взаимосвязь между пределом сжатия растворов смазочного масла в бензине и концентрацией раствора, а также свойствами растворенного моторного масла.

Согласно результатам испытаний, такая взаимосвязь существует. Было установлено, что:

а) в результате прибавления смазочного масла к бензину, октановое число последнего понижается;

б) степень понижения октанового числа выше у смесей с более высокой концентрацией;

в) степень понижения октанового числа — главным образом в случае прибавления масла в более высокой пропорции — предположительно меньше в случае масел нафтеноароматического характера, и больше в случае масел парафинистого характера;

г) из масел одинакового структурного характера, прибавление масла с более низкой средней температурой кипения и с более низкой вязкостью приводит к более значительному понижению октанового числа —главным образом в случае прибавления масла в более высокой пропорции.

5,2 *Закономерности относительно отработанного масла, выделяемого из отходящих газов*

Имеется-ли несгоревшее смазочное масло в отходящих газах двухтактных двигателей; если имеется такое отработанное масло, какая степень отработанности в случае моторных масел различной химической структуры, и в случае смесей с различной степенью разжижения.

Согласно результатам испытаний, в отходящих газах двухтактных двигателей, в определенной области эксплуатации, имеется несгоревшее смазочное масло. Было установлено, что:

а) в случае эксплуатации при малых и средних нагрузках двигателя, часть смазочного масла, используемого для смазки двухтактных двигателей в смеси с бензином, удаляется вместе с отходящими газами;

б) это масло в отношении старения показывает некоторые разницы, зависящие в небольшой степени от химической структуры;

в) старение масел повышается с повышением степени разбавления смеси;

г) выделение масла, т. е. выделение, отнесенное (редуцированное) к одинаковой концентрации масла в смеси, также понижается с повышением степени разбавления. С точки зрения редуцированного (относительного) выделения самым благоприятным оказалось масло II, со средним содержанием нафтеноароматических веществ.

5,3 *Понятие «характеристики сгорания», и ее связь с октановым числом*

Можно ли установить разницу в процессах сгорания моторных масел различной структуры?

Согласно результатам испытаний можем установить разницу между моторными маслами с различной химической структурой.

Согласно оценки «характеристики сгорания»:

а) в случае одного и того-же смазочного масла, понижение концентрации смеси масло-бензин приводит к повышению характеристики сгорания;

б) в случае одинаковой концентрации смесей масло-бензин, характеристика сгорания будет выше у масла с более высоким содержанием нафтено-ароматов;

в) имеется взаимосвязь между октановым числом и характеристикой сгорания смесей бензин-масло. Смеси с более высоким пределом сжатия показывают более высокую характеристику сгорания.

5,4 *Длительные испытания. Методика и результаты*

Для исследования сгорания смазочных масел в двухтактных двигателях необходимо учитывать также результаты длительных испытаний.

Для целей этих испытаний был разработан новый метод длительных испытаний, отличающийся от принятого у нас до настоящего времени метода длительных испытаний четырехтактных двигателей в том, что оно состоит из прерывистых циклов с изменяющимися нагрузками и числом оборотов. Однако длительное испытание само по себе не достаточно для оценки моторных масел, однако при применении изложенного метода:

а) можно установить зависимость между количеством и качеством отложений и химической структурой моторного масла, используемого при испытании:

б) можно получить данные относительно оценки моторных масел с точки зрения износа двигателей.

Поставленные выше задачи были решены. Однако решением этих задач не решились все вопросы. Имея в виду недостающие во всем мире сведения по вопросам смазочных масел для двухтактных двигателей, более широкое рассмотрение вопросов явилось бы не реальным. С целью дальнейшего выяснения вопроса естественно необходимо было продолжать испытания, что и включено в тематику исследовательских работ Исследовательского Института по нефти и природному газу (МАФКИ).

В осуществлении изложенной выше работы все заинтересованные органы оказали мне поддержку.

Выражаю благодарность в первую очередь академику Михай Фрайнд, который не только обеспечил возможность проведения экспериментальных работ на станции для испытания двигателей Исследовательского Института по нефти и природному газу, но постоянно интересовался моей работой и своими ценными советами поддержал ее. Первые отечественные испытания с двухтактными двигателями были проведены в связи с настоящей диссертацией. Эти испытания нельзя было бы провести, если академик Фрайнд созданием отечественного исследования технологии масел, а также организацией станции для испытания двигателей не создал бы умственные и материальные возможности, безусловно неодходимые к исследованию выдвинутых проблем.

Выражаю благодарность генеральному директору Треста Нефтяной Промышленности ВНР, Вилшом Беше, который дал разрешение на цроведение испытаний, а также обеспечил возможности для приобретения необходимых вспомогательных средств.

Выражаю благодарность Деже Хаг и Иштван Паллаи руководителю и заместителю руководителя станции для испытания двигателей Исследовательского Института по нефти и природному газу, а также всем работникам, кто принимали участие в работах по монтажу и торможению двигателей.

Выражаю благодарность директру Научно-Исследовательского Института по автомобильному движению, Няри Шандор, который работы по индицированию двигателя типа AWE—311 по моей просьбе включил в тематику исследовательских работ Института, а также остальным сотрудникам Института, инженерам Тибор Гал и Тибор Берец, которые проводили исцытания методом индицирования.

Выражаю благодарность руководителю и сотрудникам Института по контролю качества нефти и нефтепродуктов, а также Исследовательской Лаборатории в с. Сён, которые содействовали накоплению материалов как подготовительными работами, так и проведением анализов и определениями октановых чисел.

РЕЗЮМЕ

Разработка метода длительных испытаний; прерывистые длительные испытания по циклам для двухтактных двигателей.

Характеристика двигателей, применяемых для целей длительных испытаний. Оценка результатов, полученных при разборке двигателей после длительных испытаний.

На основании испытаний было установлено, что:

1) прибавлением смазочного масла к бензину, понижается октановое число бензина;
2) при меньших нагрузках двигателя, из отходящих газов может быть конденсировано отработанное масло, количество и изменение качества которого в небольшой мере зависит от химической структуры основного масла;
3) Для процесса сгорания характерен интеграл выбранной площади индикаторной диаграммы;
4) прерывистое длительное испытание подходит для целей оценки смазочных масел.

ЛИТЕРАТУРА

13. *Фрейнд, М., Паллаи, И.:* Моторное испытание смазочных масел с присадкой и без присадки для дизелей. Мафки, изд. № 79.

UNTERSUCHUNG VON SCHMIERÖLEN FÜR ZWEITAKTBENZINMOTOREN, IV—V

L. VAJTA

(Ungarischer Erdölindustrietrust, Budapest)

Eingegangen am 30. Mai 1959

Zusammenfassung

Entwicklung von Dauerprüfversuchen; Dauerprüfungen intermittierender cyclischer. Natur für Zweitaktmotoren. Angaben der zu diesen Dauerprüfungen herangezogenen Motoren. Auswertung der Ergebnisse der Dauerprüfungen an den demontierten Motoren.

Auf Grund vorliegender Versuche wurde festgestellt, daß

1. die Octanzahl von Benzinen durch Schmierölzumischung vermindert wird;
2. es bei kleineren Belastungen des Motors möglich ist, aus den Auspuffgasen Altöl zu kondensieren und daß die Menge und die qualitativen Veränderungen des Öls von der chemischen Struktur des Ausgangsöls abhängig sind;
3. der Verbrennungsvorgang durch das Integral des elektierten Gebiets des Indikatordiagramms gekennzeichnet wird;
4. für die Bewertung der Öle eine cyclische Dauerprüfung vorgeschlagen wird.

INVESTIGATION OF LUBRICATING OILS FOR TWO-STROKE GASOLINE ENGINES, IV—V.

L. VAJTA

(Hungarian Petroleum Industry Trust, Budapest)

Received May 30, 1959

Summary

Development of duration test experiments; intermittent cyclic duration tests for two-stroke engines. Evaluation of the results of engine dismantling carried out after the duration tests.

On the basis of the experimental results, it was found that

1. the octane value of gasolines decreases by adding lubricating oils;
2. at smaller loads of the engine, it is possible to condensate some spent oil from the exhaust gases. The quantity and the qualitative alterations of this spent oil depend to a small extent on the chemical structure of the basic oil;
3. the combustion process is characterized by the integral of the elected area of the indicator diagram;
4. a cyclic duration test lends itself to the evaluation of oils.

Dr. László VAJTA; Budapest V. Szt. István körút 11.

DIREKTE HERSTELLUNG VON ACETON AUS DEM PRODUKTGAS DER PARTIELLEN OXYDATION DES METHANS, III.*

ARBEITSWEISE DES DREIBÖDIGEN ADIABATISCHEN BETRIEBSREAKTORS UNTER STATIONÄREN BEDINGUNGEN

G. ALMÁSY und I. PALLAI

(Ungarisches Erdöl- und Erdgasforschungsinstitut, Veszprém)

Eingegangen am 22. September 1959

In unseren vorangehenden Mitteilungen [1, 2] beschrieben wir eine Methode zur Berechnung adiabatischer Reaktoren mit Hilfe reaktionskinetischer Konstanten, und zeigten die Anwendbarkeit im Falle einer Katalysatorenschicht. Die Richtigkeit der Methode wurde durch Messungen im Großlaboratorium und Betrieb bewiesen. Nun diskutieren wir die Anwendung unserer Methode auf einen mehrbödigen adiabatischen Acetonreaktor.

Wir legten schon dar [2], daß die acetonerzeugende Reaktion am zweckmäßigsten in einem mehrbödigen adiabatischen Reaktor durchzuführen ist. Zur Abkühlung des, von den Böden abgeführten, durch die exotherme Reaktion erwärmten Gases auf die vorgeschriebenen Eintrittstemperatur gibt es zahlreiche Methoden. Der Einbau von Rohrbündelkühlern zwischen die Böden ist eine ziemlich komplizierte Reaktorausführung. Die erwärmten Gase können auch durch direkte Wassereinspritzung zwischen den Böden abgekühlt werden. Dieses Verfahren hat jedoch einerseits den Nachteil, daß sich Verunreinigungen des eingespritzten Kühlwassers — sogar bei Anwendung von destilliertem Wasser — an der Oberfläche des Katalysators anreichern und dessen Tätigkeit beeinflussen können, andererseits kann die Menge des eingespritzten Wassers — auch bei guter Arbeit der Zerstäuber — nur in engem Bereiche verändert werden, womit die Kühlwirkung nicht in dem erwünschten Maße zu regeln ist.

Am zweckmäßigsten fanden wir das Einmischen kalten Gases zwischen den Böden. Als Kühlgas wurde vorteilhaft das Ausgangsgas selbst verwendet, und zwar bei einer Temperatur etwas über dem Taupunkt, bei etwa 100° C. Erlauben wir an den einzelnen Böden höchstens 100° C Temperaturzunahme, so sind drei Katalysatorschichten nötig. Die Ausbildung des zweiten und dritten Bodens ist — abgesehen von der Schichthöhe — jener des schon beschriebenen ersten vollkommen gleich. Eine ähnliche Ausführung war auch im deutschen Betrieb in Oppau angewendet [3, 4, 5, 6].

* Mitteilung II: Acta Chim. Hung. 24, 283 (1960).

Die wesentlichen Apparate und das Regelungsprinzip der Dreibödeneinrichtung sind auf Abb. 1 zu sehen.

Das Produktgas der partiellen Oxydation des Methans wird — nach Entfernung des Rußes — durch Gebläse in den Betrieb befördert. Die Druckleitung des Gebläses ist über einen Druckregler mit der Saugleitung verbunden. Das Gas mit geregeltem Druck wird mit Wasserdampf auf die vorgeschriebene Feuchtigkeit eingestellt. Das konditionierte Gas verteilt sich — den drei Katalysatorschichten entsprechend — in drei Richtungen.

Die auf die erste Schicht zugeführte Gasmenge wird mittels eines Reglers konstant gehalten. Ein Wärmetauscher sichert die Anwärmung des Gases

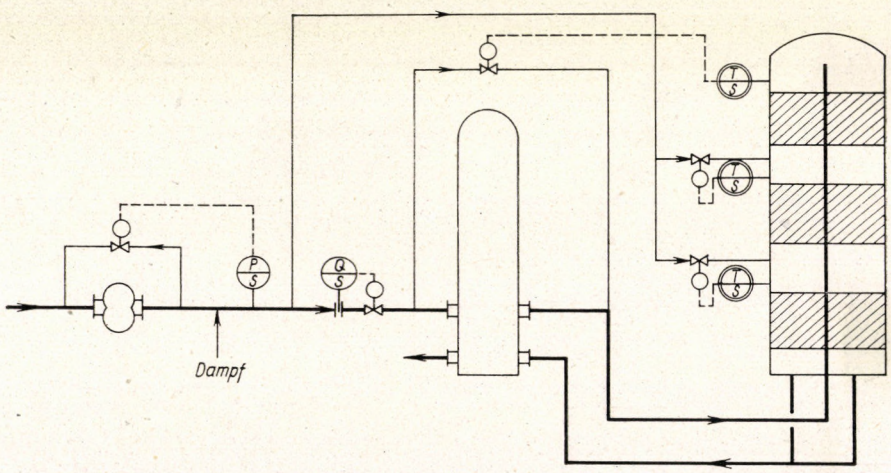


Abb. 1. Arbeits- und Regelungsprinzip des Acetonreaktors

auf die Eintrittstemperatur. Die genaue Temperaturregelung erfolgt durch eine in den Beipaß des Wärmetauschers eingebaute Temperaturreglerklappe. In der ersten Katalysatorschicht reagiert das Gas den Umständen entsprechend und seine Temperatur nimmt zu.

Bevor das Gas die zweite Schicht erreicht, wird es durch das Gas des Seitenzweiges auf die Eintrittstemperatur des zweiten Bodens abgekühlt. Die Menge des Kühlgases wird durch einen Temperaturregler eingestellt.

In der zweiten Katalysatorschicht reagiert das Gas ähnlicherweise weiter. Dementsprechend wird die Temperatur des in die dritte Schicht tretenden Gases mittels der Temperaturreglerklappe der zweiten Kaltgasleitung eingestellt.

Das vom Reaktor abgeführte Produktgas erwärmt laut vorhergehendem das auf den ersten Boden eintretende Ausgangsgas. Nach dem Wärmetauscher gelangt das Produktgas in den Betriebsteil, wo die Acetongewinnung erfolgt.

Berechnungsmethode

Die Berechnung des dreibödigen adiabatischen Reaktors wurde nach der bei der Berechnung eines Bodens beschriebenen Weise ausgeführt, wobei wir die Änderungen der Temperatur und der Zusammensetzung infolge der Kaltgaszumischung berücksichtigten.

Der Gang der tabellarischen Berechnung ist auf Abb. 2 dargestellt. Spalte 1 gibt das Schema des Reaktors an. Die drei Katalysatorschichten sind mit gestrichelten Flächen bezeichnet, die senkrechten Pfeile geben die Richtung des Hauptgasstromes, die wagerechten die der Kühlgaszuführung an. Die Nummern in der zweiten Spalte sind die entsprechenden Indizes der Werte in den Spalten 3—8. Mit Δ wird die Differenz der benachbarten Reihen bezeichnet. Neben diesen allgemein angewendeten Bezeichnungen sollen noch die Folgenden erklärt werden:

ΔF_{32} und ΔF_{54} sind die zugeführten Mengen der beiden Kühlgase;

ΔF_{A21}, ΔF_{43} und ΔF_{A65} sind die Mengen des in den Katalysatorschichten reagierten Acetylens;

ΔF_{A32} und ΔF_{A54} sind die mit den Kühlgasströmen eingeführten Acetylenmengen;

ΔN_{A21}, ΔN_{A43} und ΔN_{A65} sind die Änderungen des Acetylenmolbruches in den Katalysatorschichten;

ΔT_{21}, ΔT_{43} und ΔT_{65} ist die Temperaturzunahme der adiabatischen Reaktion.

In der Spalte 9 wird in den, den Katalysatorschichten entsprechenden Zeilen, die Endtemperatur der adiabatischen Reaktion angegeben, bei der an den gegebenen Böden gültige volle Konversion besteht.

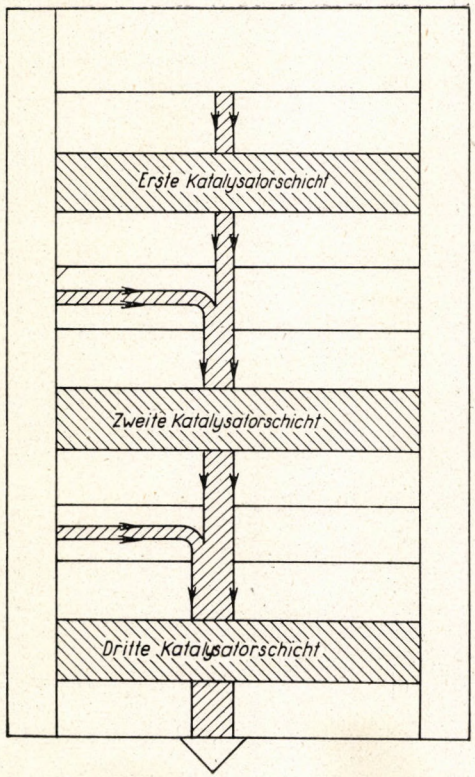
Die Zusammensetzung der beiden seitlichen Kühlgase ist immer N_{A1} gleich, ihre Temperatur beträgt 100° C. Der Zahlenwert von b_w ist $3{,}45 \cdot 10^6$ $Nm^3\ kg^{-1}\ St^{-1}$.

Die Tabelle der Abb. 2 kann auf verschiedene Weise ausgefüllt werden, je danach, welche Angaben im voraus erwählt und welche zu berechnen sind.

Abb. 2 ist z. B. mit Berücksichtigung gegebener Katalysatormengen, Katalysatorbelastungen (d. h. die durchschnittliche Menge des in den einzelnen Schichten an Masseneinheit Katalysator in der Zeitenheit umgesetzten Acetylens), Aktionskonstante, sowie Menge und Acetylengehalt des dem ersten Boden zugeführten Eintrittsgases berechnet. Der Zahlenwert von τ wurde — den Untersuchungen gemäß — mit 0,09 Nm^3Acetylen/kg Katalysator·Stunde vorgeschrieben.

Die Tabelle wurde also auf Grund folgender Angaben ausgefüllt:

$$W_{21},\ W_{43},\ W_{65},\ \tau_{21},\ \tau_{43},\ \tau_{65},\ b_{w21},\ b_{w43},\ b_{w65},\ F_1,\ N_{A1}$$



	W kg	F $Nm^3 \cdot Stunde^{-1}$	F_A $Nm^3 \cdot Stunde^{-1}$	$b_w \frac{W}{F} \cdot 10^{-6}$	N_A	T C°	T^* C°
1	—	2600	83,3	—	0,0320	354	
Δ_{21}	2100	—	—18,9	2,78	—0,0073	37	517
2	—	2600	64,4	—	0,0247	391	
Δ_{32}	—	300	9,6	—	—	—	—
3	—	2900	74,0	—	0,0255	362	
Δ_{43}	3490	—	—31,4	4,15	—0,0108	55	492
4	—	2900	42,6	—	0,0147	417	
Δ_{54}	—	300	9,6	—	—	—	—
Δ_5	—	3200	52,2	—	0,0163	389	
Δ_{65}	4480	—	—40,4	4,84	—0,0126	64	472
6	—	3200	11,8	—	0,0037	453	

Abb. 2. Tabellare Berechnung des dreibödigen adiabatischen Reaktors

Sind die Katalysatormengen und die Aktionskonstanten gegeben, die Temperaturen der die Schichten verlassenden Gase, die gesamte Zuführung und der Molbruch des Eintrittsgases fixiert, so erfolgt die Ausfüllung der Tabelle mit folgenden Angaben:

$$W_{21},\ W_{43},\ W_{65},\ b_{w21},\ b_{w43},\ b_{w65},\ T_2,\ T_4,\ T_6,\ F_6,\ N_{A1}$$

Diese Art der Berechnung wurde z. B. angewendet, als bei gegebener Katalysatoreinfüllung, Austrittstemperaturen und Gaszuführung die Eintrittstemperatur und die Änderungen der Austrittskonzentration und der Kühlgasmengen zu untersuchen waren.

Die Berechnung der Katalysatormengen der einzelnen Böden des Reaktors erfolgte bei im voraus bestimmter Katalysatorbelastung, Aktionskonstante, Eintrittstemperatur zum ersten Boden, Austrittstemperatur vom dritten Boden, gesamte zugeführte Menge, und Ein- bzw. Austritts-Acetylenmolbruch.

Von den sechs Temperaturen wurden die erwähnten gewählt, da die Temperaturen der in den und aus dem Reaktor tretenden Gase in Hinsicht der angeschlossenen Einrichtungen wichtig sind. Die Ausgangsdaten waren also die Folgenden:

$$\tau_{21},\ \tau_{43},\ \tau_{65},\ b_{w21},\ b_{w43},\ b_{w65},\ T_1,\ T_6,\ F_6,\ N_{A1},\ N_{A2}$$

In den vorangegangenen Fällen waren sowohl die Katalysatorbelastung, als auch die Aktionskonstante bei den drei Schichten als gleich angenommen.

Aus obigen Beispielen ist ersichtlich, daß zur Bestimmung der Arbeit des Reaktors 11 unabhängige Angaben nötig sind. Zahlreiche andere Kombinationen von unabhängigen Grunddaten können ebenso als Ausgang für ähnliche Berechnungen dienen. Der Gang der Berechnung ist nicht in jedem Falle einfach, da sich auch solche Kombinationen ergeben können, bei welchen die trial-error Methode nicht zu vermeiden ist.

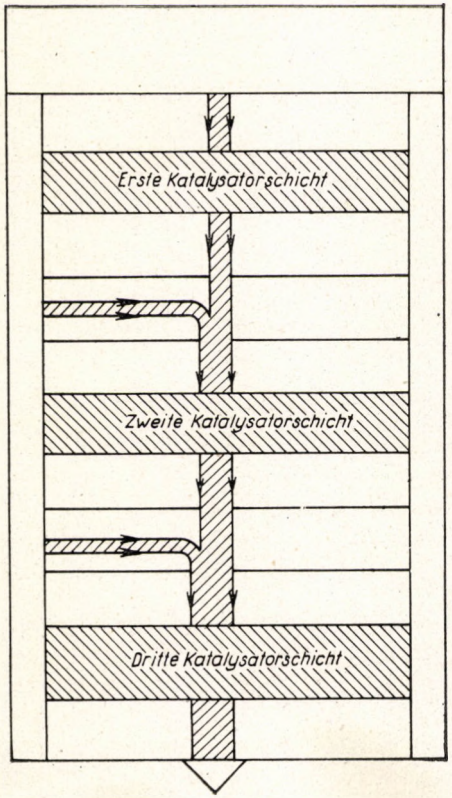
Zur Auswertung der Betriebsangaben wurde ebenfalls die obige Berechnungsmethode angewendet. In diesem Falle wurde der Wert der Aktionskonstante als unbekannt betrachtet und vorerst dessen Bestimmung zum Ziel gesetzt. Die Berechnung erfolgte mit Hilfe folgender Angaben:

$$W_{21},\ W_{43},\ W_{65},\ T_1,\ T_2,\ T_4,\ T_6,\ F_1,\ \Delta F_{32},\ \Delta F_{54},\ N_{A1}$$

Analyse der Arbeit des Betriebsreaktors

Bei der Auswertung der Betriebsangaben benützten wir außer den oben beschriebenen 11 Angaben auch die Werte von T_3 und T_5. An den Stellen der Kühlgaszuführung wird nämlich Kühlung nicht nur durch das Gas verur-

Acta Chim. Hung. Tomus 24. 1960



	W Kg	F $Nm^3 \cdot St^{-1}$	F_A $Nm^3 \cdot St^{-1}$	$b_w \frac{W}{F} \cdot 10^{-6}$	N_A	T C°	T^* C°
1	—	2700	81,0	—	0,0300	350	
Δ_{21}	2100	—	—14,4	2,60	—0,0053	27	503
2	—	2700	66,6	—	0,0247	377	
Δ_{32}	—	130	3,9	—	—	—	—
3	—	2830	70,5	—	0,0249	362	
Δ_{43}	3490	—	—34,0	4,32	—0,0120	61	489
4	—	2830	36,5	—	0,0129	423	
Δ_{54}	—	100	3,0	—	—	—	—
5	—	2930	39,5	—	0,0135	392	
Δ_{65}	4480	—	—39,5	—	—	80	461
6	—	2930	—	—	—	472	

Abb. 3. Tabellare Analyse der Betriebsverhältnisse des dreibödigen adiabatischen Reaktors

sacht, es treten Wärmeverluste auch durch apparative Gegebenheiten auf, die nicht zu berechnen sind. T_3 und T_5 wurden nicht aus den Mischungsverhältnissen berechnet, sondern es wurden die gemessenen Werte benützt. N_{A3} und N_{A5} waren dagegen aus der Mischung des Hauptstromes und des Kühlgases berechnet.

Die Analyse der Betriebsverhältnisse in einem gegebenen Falle ist auf Abb. 3 angegeben. Auf Grund des Wertes $b_w \frac{W}{F}$ der ersten und zweiten Katalysatorschicht sind die Aktionskonstanten folgende:

erste Katalysatorschicht: $b_{w21} = 3{,}34 \cdot 10^6\ \mathrm{Nm^3\ kg^{-1}\ St^{-1}}$

zweite Katalysatorschicht: $b_{w43} = 3{,}49 \cdot 10^6\ \mathrm{Nm^3\ kg^{-1}\ St^{-1}}$

Auf die dritte Katalysatorschicht läßt sich die Berechnungsmethode nicht anwenden. Nach der Berechnung der Abb. 3 ist der Acetylengehalt des zur dritten Katalysatorschicht gelangenden Gases nicht genügend, um die beobachtete Temperaturzunahme zu verursachen. Infolge des geringen Acetylengehaltes am dritten Boden dürfte die Austrittstemperatur höchstens bis 461° C steigen. Hingegen wurde eine Austrittstemperatur von 472° C beobachtet. Ursache dieser unerwarteten Temperaturzunahme sind exotherme Nebenreaktionen (vor allem die Wassergasreaktion), die sich in gewissem Maße neben der Acetylen-Acetonreaktion abspielen. Die während der Nebenreaktionen freigesetzte Wärme ist in der ersten und zweiten Schicht, wo sich die acetonerzeugende Reaktion mit größerer Geschwindigkeit abspielt, zu vernachlässigen. In der dritten Schicht ist die Reaktionsgeschwindigkeit verhältnismäßig gering, und die erwähnte Wärme schon bedeutend. Im Falle paralleler Reaktionen sind aber die angewendeten Zusammenhänge nicht mehr gültig.

Bezeichnungen :

b_w = Scheinbare Aktionskonstante auf die Katalysatormasse bezogen, $\mathrm{Nm^3\ kg^{-1}\ St^{-1}}$
F = Geschwindigkeit der Zuführung, $\mathrm{Nm^3\ St^{-1}}$
F_A = Geschwindigkeit der Acetylenzuführung, $\mathrm{Nm^3\ St^{-1}}$
N_A = Molbruch des Acetylens
T = Temperatur °K
T^* = Endtemperatur der adiabatischen Reaktion bei voller Konversion, °K
W = Katalysatormasse, kg
τ = Katalysatorbelastung, $\mathrm{Nm^3\ kg^{-1}\ St^{-1}}$

Die Indizes 1—6 bezeichnen gemäß der Spalte 2 der Abbildungen 2 und 3 die entsprechenden Punkte des dreibödigen Reaktors. Die Bezeichnungen mit doppelten Indizes stellen die Quantitäten zwischen zwei Punkten dar.

Stoffbilanz des Reaktors

Im folgenden wird die Stoffbilanz einer 4stündigen Arbeitsdauer des Reaktors angegeben. Während der Aufnahme der Stoffbilanz wurden alle Betriebsparameter womöglich konstant gehalten. Es wurden die den einzelnen

Schichten zugeführten Gasmengen, die Zusammensetzung des ein- und austretenden Gases, die Feuchtigkeit des eintretenden und der Aceton- und Acetaldehydgehalt des austretenden Gases gemessen.

Die Menge des zugeführten Gases auf 0° C und 1 at reduziert:

1. Schicht	9360 m³
2. Schicht	4880 m³
3. Schicht	2370 m³
Insgesamt	16610 m³

Die nach der gaschromatographischen Methode bestimmte Zusammensetzung des Eintritts- und Austrittsgases ist in Tabelle I angegeben.

Tabelle I

Zusammensetzung des Eintritts- und Austrittsgases

Zusammensetzung des Eintrittsgases

	H_2	N_2	CO	CH_4	CO_2	C_2H_2	C_2H_4	Gesamtes Trockengas	H_2O	Gesamtes Gas
kgmol/100 kgmol trockenes Gas	57,6	1,2	26,6	3,6	4,0	6,7	0,3	100,0	—	100,0
kgmol/100 kgmol trockenes Gas	28,8	0,6	13,3	1,8	2,0	3,35	0,15	50,0	50,0	100,0

Zusammensetzung des Austrittsgases

	H_2	N_2	CO	CH_4	CO_2	C_2H_2	C_2H_4	Gesamtes Trockengas	A_2O	Aceton	Acetaldehyd	Gesamtes Gas
kgmol/100 kgmol trockenes Gas	65,0	1,4	15,4	3,1	14,4	0,4	0,3	100,0	—	2,10	0,37	102

Da die Messung der Menge des aus dem Reaktor austretenden Gases nicht möglich war, wurden die Austrittsmengen mit Hilfe der angenommenen Reaktionsgleichungen und den Angaben der Tabelle I berechnet.

Die Grundlage der Berechnungen bilden folgende fünf Reaktionsgleichungen:

$$2\,C_2H_2 + 3\,H_2O \rightarrow CH_3COCH_3 + CO_2 + 2\,H_2 \quad (1)$$

$$C_2H_2 + H_2O \rightarrow CH_3CHO \quad (2)$$

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \quad (3)$$

$$C_2H_2 \rightarrow 2\,C + H_2 \quad (4)$$

$$2\,C_2H_2 + H_2O \rightarrow C_4H_6O \quad (5)$$

Diese Reaktionsgleichungen beschreiben nicht den tatsächlichen Mechanismus, aber sie genügen, um in stöchiometrischer Hinsicht die Bildung aller wichtigen Endprodukte zu erklären. Während der Berechnung haben wir alle übrigen hochmolekularen Aldehyde und Ketone vernachlässigt und das flüssige Nebenprodukt (Ketonöl) als Krotonaldehyd betrachtet. Die an der Katalysatoroberfläche abgesetzte kohlenstoffreiche feste Masse wurde als Kohlenstoff angenommen. Zur Berechnung der Molzahlen der einzelnen Komponenten des Austrittsgases stellten wir mit Hilfe der stöchiometrischen Gleichungen Tabelle II zusammen. A, B, C, D, E und F bedeuten die Eintrittsmolzahlen

Tabelle II

Tabellare Zusammensetzung zur Berechnung der aus dem Reaktor austretenden Komponenten

	C_2H_2	H_2O	CO	CO_2	H_2	N_2+CH_4 $+C_2H_4$	CH_3 CH_3 >CO	CH_2 | CHO	2 C	C_4H_6O
Es treten ein	A	B	C	D	E	F	—	—	—	—
Während der Reaktion (1) werden gebildet	$-2g$	$-3g$	—	g	$2g$	—	g	—	—	—
In (2)	$-h$	$-h$	—	—	—	—	—	h	—	—
In (3)	—	$-x$	$-x$	x	x	—	—	—	—	—
In (4)	$-i$	—	—	—	i	—	—	—	i	—
In (5)	$-2m$	$-m$	—	—	—	—	—	—	—	m
Es treten aus	a	b	c	d	e	f	g	h	i	m

des C_2H_2, H_2O, CO, CO_2, H_2 und des inerten Gases, a, b, c, d, e und f in analoger Weise die Austrittsmolzahlen, g, h und m sind die vom Reaktor abgeführten Verbindungen: Aceton, Acetaldehyd und Krotonaldehyd, i der entstandene elementare Kohlenstoff, schließlich x die Molzahlen des in Wassergasreaktion (3) umgesetzten CO.

Die Gleichungen (6)—(11) werden mit Hilfe der Angaben der Tabelle so gewonnen, daß die austretenden Molzahlen spaltenweise mit der Summe der eintretenden und gebildeten Molzahlen gleichgesetzt werden. Die Molzahlabnahme wird natürlich mit negativem Vorzeichen berücksichtigt.

$$A = a + 2g + h + i + 2m \tag{6}$$

$$B = b + 3g + h + x + m \tag{7}$$

$$C = c + x \tag{8}$$

$$D = d - g - x \tag{9}$$

$$E = e - 2g - x - i \tag{10}$$

$$F = f \tag{11}$$

Da die Analyse die Zusammensetzung des austretenden Gases auf trockenes Gas bezogen angibt (Tabelle I), können nur diese Angaben zur Lösung des Gleichungssystems benützt werden. Wird die Molzahl des trockenen Gases mit p bezeichnet, so sind für die Molzahlen der einzelnen Komponenten folgende Gleichungen aufzuschreiben:

$$a = R \cdot p \tag{12}$$

$$c = S \cdot p \tag{13}$$

$$d = T \cdot p \tag{14}$$

$$g = V \cdot p \tag{15}$$

$$h = Z \cdot p \tag{16}$$

wo R, S, T, V und Z die Molbrüche des C_2H_2, CO, CO_2, CH_3COCH_3 und CH_3CHO auf trockenes Gas bezogen angeben. Die Gleichungen (6)—(11) und (12)—(16) werden durch Gleichung (17) verbunden, welche die Menge des austretenden trockenen Gases angibt.

$$p = a + c + d + e + f \tag{17}$$

Die Lösung des Gleichungssystems (6)—(7) ist folgende:

$$a = \frac{R(C+D)}{T+S-V} \tag{18}$$

$$b = B - \frac{1}{2}\left[\frac{(6V - 25 + T + Z - 1)(C+D)}{T+S-V} + A + 3C + E + F\right] \tag{19}$$

$$c = \frac{S(c+D)}{T+S-V} \tag{20}$$

$$d = \frac{T(C+D)}{T+S-V} \tag{21}$$

$$e = \frac{(1-R-S-T)(C+D)}{T+S-V} \tag{22}$$

$$f = F \tag{23}$$

$$g = \frac{V(C+D)}{T+S-V} \tag{24}$$

$$h = \frac{Z(C+D)}{T+S-V} \tag{25}$$

$$i = \frac{(1-R-T-2V)(C+D)}{T+S-V} - (C+E+F) \tag{26}$$

$$m = \frac{1}{2}\left[\frac{(T-Z-1)(C+D)}{T+S-V} + (A+C+E+F)\right] \tag{27}$$

$$x = C - \frac{S(C+D)}{T+S-V} \tag{28}$$

$$p = \frac{C+D}{T+S-V} \tag{29}$$

Die Stoffbilanz auf der Basis von 100 kgmol Ausgangsgas ist in Tabelle III gegeben. Die erste Spalte der linken Tabellenseite enthält die Zahl der in den Reaktor eintretenden Mole. Diese stimmen zahlenmäßig mit den entsprechenden Angaben der Tabelle I überein. Die erste Spalte der rechten Tabellenseite enthält die Austrittsmolzahlen, die mittels der Zusammenhänge (18)—(29) berechnet wurden. Die übrigen Spalten geben in kg die C, H, O und N Mengen im Eintritts- bzw. Austrittsgas, den Molzahlen und der Summenformel entsprechend. Der Gehalt der ein- und austretenden Stoffe an C, H, O und N ist gemäß des Gleichungssystems nach Tabelle II gleich. Die Richtigkeit der Grundannahme (nämlich die Annahme der Reaktionen (1)—(5)), und der zur Aufstellung der Stoffbilanz benützten Angaben ist dadurch bewiesen, daß wir als Menge des Krotonaldehyds und des elementaren

Tabelle III

Totale elementare Stoffbilanz des Reaktors

Eintretende					kgatom / 100 kgmol Ausgangsgas	Austretende				
kgmol	C	H	O	N		kgmol	C	H	O	N
28,80	—	57,60	—	—	H_2	36,1	—	72,02	—	—
0,60	—	—	—	1,20	N_2	0,60	—	—	—	1,20
13,30	13,20	—	13,30	—	CO	8,50	8,50	—	8,50	—
1,80	1,80	7,20	—	—	CH_4	1,80	11,80	7,20	—	—
2,00	2,00	—	4,00	—	CO_2	7,96	7,96	—	15,92	—
3,35	6,70	6,70	—	—	C_2H_2	0,22	0,44	0,44	—	—
0,15	0,30	0,60	—	—	C_2H_4	0,15	0,30	0,60	—	—
50,00	—	100,00	50,00	—	H_2O	41,26	—	82,52	41,26	—
0,00	0,00	0,00	0,00	—	CH_3COCH_3	1,16	3,45	6,96	1,18	—
0,00	0,00	0,00	0,00	—	CH_3CHO	0,20	0,40	0,80	0,20	—
0,00	0,00	0,00	0,00	—	C_4H_6O	0,26	1,04	1,56	0,26	—
100,00	24,10	172,10	67,30	1,20	Gesamte Gasphase	98,12	3,92	172,10	67,30	1,20
—	—	—	—	—	C	0,18	0,18	—	—	—
					Insgesamt	98,30	24,1	172,10	67,30	1,20

Kohlenstoffes ganz befriedigende, mit der Erfahrung übereinstimmende Werte erhielten. Über die Menge des elementaren Kohlenstoffes und der flüssigen Nebenprodukte hatten wir nur geschätzte Angaben.

Mit Hilfe der Tabelle III werden die Werte der *Konversion* und der *Ausbeuten* berechnet.

$$\text{Acetylenkonversion} = \frac{A - a}{A} = \frac{3{,}35 - 0{,}22}{3{,}35} = 0{,}935$$

$$\text{CO-Konversion} = \frac{X}{C} = \frac{4{,}80}{13{,}30} = 0{,}361$$

$$\text{Acetonausbeute} = \frac{2 \cdot \text{entstandenes Aceton}}{\text{zugeführtes Acetylen}} = \frac{2 \cdot g}{A} = \frac{2{,}1 \cdot 1{,}16}{3{,}35} = 0{,}694$$

$$\text{Acetaldehydausbeute} = \frac{\text{entstandener Acetaldehyd}}{\text{zugeführtes Acetylen}} = \frac{h}{A} = \frac{0{,}20}{3{,}35} = 0{,}060$$

$$\frac{\text{Entstandene flüssige Nebenprodukte}}{\text{zugeführtes Acetylen}} = \frac{2 \cdot m}{A} = \frac{2 \cdot 0{,}26}{3{,}35} = 0{,}154$$

$$\frac{\text{Entstandener elementarer Kohlenstoff}}{\text{zugeführtes Acetylen}} = \frac{i}{2A} = 0{,}027$$

Die letzten vier Werte geben natürlich den Wert der Acetylenkonversion an.

Ebenso werden aus den Angaben der Tabelle III die spezifischen Angaben des Reaktors berechnet. Die Tabelle gibt die Stoffmengen auf 100 kgmol Ausgangsgas bezogen an. Der Stoffumsatz wird aus dieser proportionell berechnet.

Die Menge des zugeführten Produktgases der partiellen Oxydation:

$$\frac{16{,}610}{4 \cdot 22{,}41} = 185{,}3 \text{ kgmol/Stunde}$$

Danach ist der Wert von

$$\text{zugeführtem Acetylen} = \frac{185{,}3 \cdot 3{,}35}{100} = 6{,}21 \text{ kgmol/St} \quad 161 \text{ kg/St}$$

$$\text{entstandenem Aceton} = \frac{185{,}3 \cdot 1{,}16}{100} = 2{,}15 \text{ kgmol/St} \quad 125 \text{ kg/St}$$

$$\text{entstandenem Acetaldehyd} = \frac{185{,}3 \cdot 0{,}20}{100} = 0{,}37 \text{ kgmol/St} \quad 16{,}3 \text{ kg/St}$$

$$\text{entstandenem Krotonaldehyd} = \frac{185{,}3 \cdot 0{,}26}{100} = 0{,}48 \text{ kgmol/St} \quad 33{,}7 \text{ kg/St}$$

$$\text{entstandenem Kohlenstoff} = \frac{185{,}3 \cdot 0{,}18}{100} = 0{,}33 \text{ kgmol/St} \quad 4{,}0 \text{ kg/St}$$

Die spezifischen Angaben des Reaktors sind folgende:

Kapazität :

Acetonproduktion ..... 125 kg/Stunde

Spezifischer Bedarf:

Trockenes P. O. Produktgas mit 6,7% Acetylengehalt	16,610 Nm^3/t Aceton	2076 Nm^3/St
Acetylen	1,29 t/t Aceton	161 kg/St

Nebenprodukte:

Trockenes, rohes Synthesegas	18,350 Nm^3/t Aceton	2294 Nm^3/St
Acetaldehyd	0,13 t/t Aceton	16,3 kg/St
Krotonaldehyd.....	0,27 t/t Aceton	33,7 kg/St
Kohlenstoff.....	0,03 t/t Aceton	4,0 kg/St

Es muß bemerkt werden, daß die obigen Daten nicht durchschnittliche Angaben einer längeren Betriebsperiode, sondern augenblickliche Werte sind. Vergleichen wir die Betriebsangaben mit den Ergebnissen der Laboratoriumsversuche, so können wir feststellen, daß die Reaktion im Großbetriebsreaktor weniger selektiv ist. Im Produkt sind gleichzeitig auch Acetaldehyd und Ketonöl zu finden, während bei den Laboratoriumsversuchen im Produkt bei solcher Konversion und solchem Ketonölgehalt Acetaldehyd nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Diese Erscheinung kann durch die unregelmäßige, radiale Temperaturverteilung infolge der unvollkommenen Isolation des Reaktors erklärt werden.

Auf Grund der Angabe über die fest ausgeschiedene Kohlenstoffmenge lagert sich bei der Arbeit des Reaktors während 200 Stunden 0,5—1,0 t Kohlenstoff auf dem Katalysator ab. Zur Entfernung dieser beträchtlichen Kohlenstoffmenge sind zeitweise Regenerierungen nötig. Die damit verbundenen Probleme sollen in einer späteren Mitteilung erörtert werden.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Wir beschrieben den prinzipiellen Gedankengang über die Arbeit des adiabatischen Acetonreaktors.

2. Wir teilten unsere Methode zur Berechnung des dreibödigen adiabatischen Reaktors mit.

3. Wir beschrieben die Gesichtspunkte hinsichtlich der Grundgedanken der Reaktorberechnung.

4. Durch Vergleich mit den Betriebsangaben bewiesen wir die Richtigkeit der Berechnungen.

5. Wir teilten die Stoffbilanz einer 4stündigen Betriebsperiode des Reaktors mit.

6. Mit Hilfe der Stoffbilanz bestimmten wir die Kapazität des Reaktors, den spezifischen Bedarf und die Menge der Nebenprodukte.

LITERATUR

1. I. Mitteilung: Acta Chim. Hung. **24**, 271 (1960).
2. II. Mitteilung: Acta Chim. Hung. **24**, 283 (1960).
3. B. I. O. S. 877.
4. C. I. O. S. XXX-103.
5. B. I. O. S. 1053.
6. C. I. O. S. XXX-22.

DIRECT PRODUCTION OF ACETONE FROM THE GAS PRODUCT OF THE PARTIAL OXIDATION OF METHANE, III.

Operation of the Three-plate Adiabatic Plant Reactor under Stationary Conditions

G. ALMÁSY and I. PALLAI
(Hungarian Oil and Gas Research Institute, Veszprém)

Received September 22, 1959

Summary

1. The principle of the sequence of ideas of the operation of the adiabatic plant reactor is presented.
2. A method is described for the calculation of the three-plate adiabatic reactor.
3. The points of view in respect to the fundamentals of the calculation of reactor are presented.
4. The correctness of calculations was demonstrated by comparison of the calculated values with data observed in the plant.
5. The material balance of a four-hour period of operation of the reactor is given.
6. With the use of the material balance, the capacity of the reactor, the specific requirement and the amount of by-products were determined.

НЕПОСРЕДСТВЕННОЕ ПОЛУЧЕНИЕ АЦЕТОНА ИЗ ГАЗА-ПРОДУКТА ЧАСТИЧНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА, III.

Действие трехтарельчатого заводского адиабатического реактора в стационарном состоянии

Г. АЛЬМАШИ и И. ПАЛЛАИ
(Венгерский опытный институт нефти и земельного газа, г. Веспрем)

Поступило 22. сентября 1959 г.

Резюме

1. Авторы приводят рассуждения на счет действия адиабатического ацетонного реактора.
2. Сообщают применяемый ими метод расчета трехтарельчатого диабатического реактора.
3. Приводят аспекты относительно основных данных расчета реактора.
4. Сравнением с заводскими данными подтверждают правильность расчетов.
5. Сообщают полный материальный баланс реактора для четырехчасового промежутка времени.
6. На основании материального баланса определяют емкость реактора, удельное потребление и количество побочных продуктов.

Gedeon ALMÁSY
Dr. Iván PALLAI
Veszprém, Wartha Vince u. 2—6.

DIREKTE HERSTELLUNG VON ACETON AUS DEM PRODUKTGAS DER PARTIELLEN OXYDATION DES METHANS, IV.*

ARBEITSWEISE DES DREIBÖDIGEN ADIABATISCHEN BETRIEBS-REAKTORS UNTER NICHT STATIONÄREN BEDINGUNGEN

G. ALMÁSY und I. PALLAI

(Ungarisches Erdöl- und Erdgasforschungsinstitut, Veszprém)

Eingegangen am 22. September 1959

In unserer vorhergehenden Mitteilung beschrieben wir die Berechnungen des dreibödigen adiabatischen Reaktors unter stationären Bedingungen [2]. Diese Berechnungen geben uns jedoch nur ein Bild des unveränderten Systems. Offensichtlich muß damit gerechnet werden, daß während des Betriebes die vollkommen stationäre Arbeitsweise nicht immer aufrechtzuerhalten ist. Bei der Acetonsynthese muß berücksichtigt werden, daß sich die Acetylenkonzentration des Eintrittsgases, die Temperaturverteilung der einzelnen Katalysatorschichten ändert, daß die einzelnen Schichten des Reaktors aufeinander wirken und daß der Sauerstoffgehalt des Eintrittsgases plötzlich zunimmt.

Wirkung der Veränderung der Betriebsverhältnisse auf die Austrittstemperatur

Zur Erleichterung der Regelung des Reaktors führten wir Berechnungen bezüglich der Frage durch, welche Änderungen der Austrittstemperatur bei veränderlichen Betriebsverhältnissen zu erwarten sind. Dies war schon wegen der einfachen Behauptung wichtig, nach welcher im Falle der exothermen Acetonsynthese in einem adiabatischen System die Austrittstemperatur sowohl auf kleine Veränderungen der Eintrittstemperatur, als auch auf kleine Veränderungen der Eintrittskonzentration stark reagiert. Nimmt nämlich die Reaktionsgeschwindigkeit an der Eintrittsstelle aus irgendwelchen Gründen zu, so erfolgt eine gesteigerte Wärmeentwicklung. Die auftretende Temperaturerhöhung beschleunigt beim Fortschreiten der Reaktion die Zunahme der Geschwindigkeit, die schon ursprünglich durch irgendwelchen Faktor (höhere Temperatur, größere Konzentration) gesteigert war. Die allmählich zunehmende Reaktionsgeschwindigkeit steigert wieder die Temperatur, usw.

Formel (1) unserer Mitteilung II [1] beschreibt den Zusammenhang zwischen Austritts- und Eintrittstemperatur, Kontaktzeit und Eintritts-

* Mitteilung III: Acta Chim. Hung. **24**, 385 (1960).

konzentration auf eine adiabatische Katalysatorschicht bezogen:

$$\left(b_w' \frac{W}{F}\right) = e^{\frac{E}{RT^*}} \cdot \left[Ei\left(\frac{E}{RT_1} - \frac{E}{RT^*}\right) - Ei\left(\frac{E}{RT} - \frac{E}{RT^*}\right)\right] - \left[Ei\frac{E}{RT_1} - Ei\frac{E}{RT}\right] \tag{1}$$

Im Zusammenhang (1) bedeutet T^* die Endtemperatur der adiabatischen Reaktion bei totaler Konversion. T^* kann aus dem Zusammenhang (2) berechnet werden:

$$T^* = T_1 + \frac{N_{A1} \cdot \Delta H}{C_p} \tag{2}$$

Es ist ersichtlich, daß die adiabatische Endtemperatur nur von der Eintrittstemperatur und vom Acetylengehalt des Eintrittsgases abhängt. ΔH ist im betreffenden $T_1 - T$ Temperaturbereich als konstant zu betrachten.

Folgende partielle Ableitungen der Gleichung (1) wurden berechnet:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial T_1}\right)_{N_{A1}} \text{ und } \left(\frac{\partial T}{\partial T^*}\right)_{T_1}$$

$\left(\frac{\partial T}{\partial T_1}\right)_{N_{A1}}$ gibt uns die Änderung der Austrittstemperatur infolge der Änderung der Eintrittstemperatur, bei übrigens konstanten Parametern an. In Kenntnis der Änderung der Austrittstemperatur kann die Änderung der Konversion leicht berechnet werden.

$\left(\frac{\partial T}{\partial T^*}\right)_{T_1}$ gibt uns die Änderung der Austrittstemperatur infolge der Änderung von T^*, bei übrigens konstanten Parametern an. Da T_1 bestimmt ist, ergibt sich die Änderung von T^* ausschließlich aus der Änderung von N_{A1}, d. h. von der der Konzentration des eintretenden Acetylens, ist dieser sogar proportional. $(\partial T/\partial T^*)_{T1}$ ist also eigentlich für die Änderung der Austrittstemperatur als Funktion der Eintrittskonzentration kennzeichnend.

Der Zahlenwert dieser partiellen Ableitungen ergibt annähernd, wieviele °C Änderung in T auf Wirkung von 1°C in T_1 oder T^* erfolgt.

Auf den Abb. 1 und 2 geben wir als charakteristisches Beispiel für die Empfindlichkeit der Arbeit des Reaktors $(\partial T/\partial T_1)_{N_{A_1}}$ für $T^* = 540$°C und $(\partial T/\partial T^*)_{T_1}$ für Konstante T_1 als Funktion von T.

Nach Abb. 1 ist z. B. bei $T^* = 540$°C, Eintrittstemperatur 340°C, Austrittstemperatur 440°C $(\partial T/\partial T_1)_{N_{A_1}} = 7$, d. h. die Änderung der Eintrittstemperatur verursacht eine siebenfache Änderung der Austrittstemperatur. Steigt die Eintrittstemperatur von 340°C auf 341°C, so erhöht sich die Aus-

trittstemperatur von 440°C auf 447°C. Die Änderung der Austrittstemperatur kann bei höherem T^* sogar das Neunfache erreichen.

Abb. 3 ist ein Betriebsbeispiel für die Änderung der Acetylenkonzentration. Die Abbildung zeigt einen Streifen der Registrierinstrumente für die

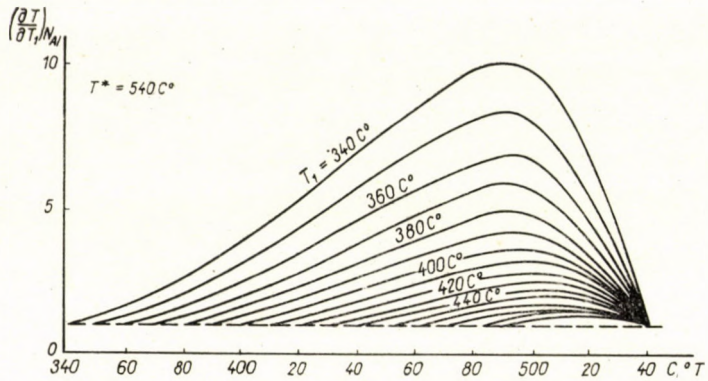


Abb. 1

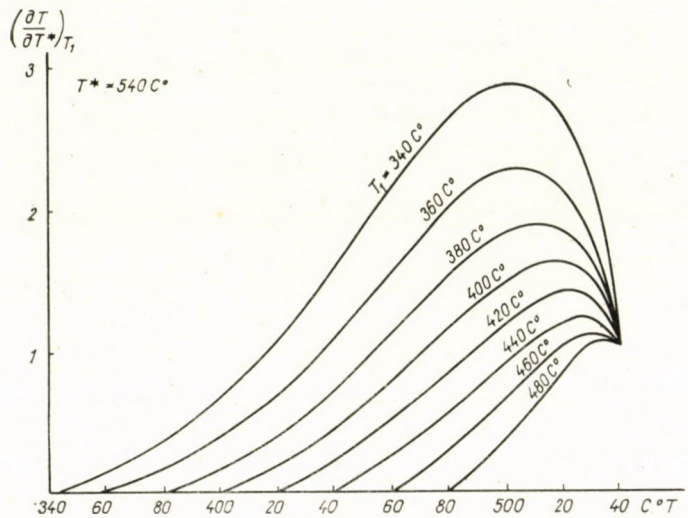


Abb. 2

Acetylenkonzentration des eintretenden Gases und für die Temperatur. Der Streifen umfaßt eine Zeitdauer von 4 Stunden. Zu Beginn beträgt die Acetylenkonzentration 3,05%, welche dann nach einer Stunde auf 3,3% steigt. Die Kurve Nr. 1 stellt die Eintrittstemperatur der ersten Schicht dar. Diese beträgt ständig 370°C. Die Austrittstemperatur ist durch die Kurve 2 angegeben, sie

beträgt anfänglich 450°C, steigt infolge der Konzentrationszunahme binnen $^3/_4$ Stunden bis auf 475°C und ist nach kleineren Schwankungen bei 470°C konstant. Die Zunahme der Austrittstemperatur infolge eines Anwachsens der Acetylenkonzentration von 0,25% beträgt also 20°C. T^* ist der Anfangs- bzw. Endkonzentration entsprechend 522°C bzw. 538°C. Die Änderung von T^* beträgt also 16°C.

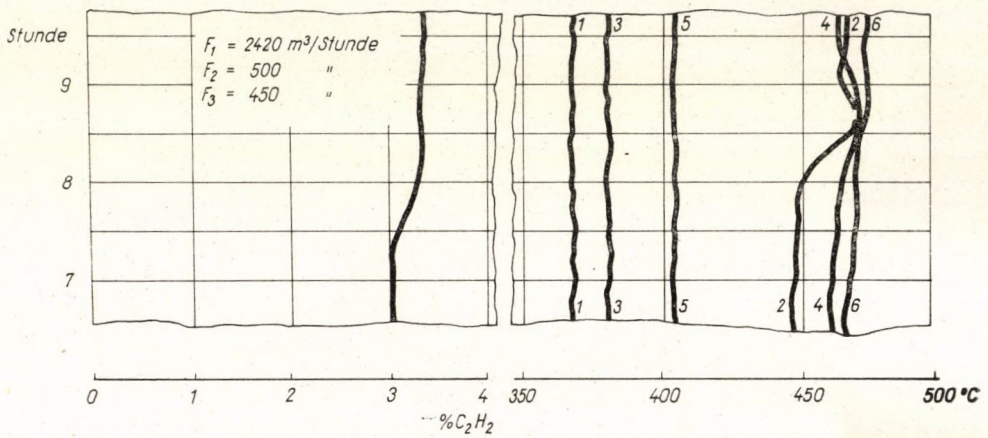


Abb. 3. Einfluß der Zunahme der Acetylenkonzentration auf die Temperaturverteilung des Reaktors

Überprüfen wir nun die Übereinstimmung der berechneten Angaben mit den beobachteten. Nach Abb. 2, im Falle $T_1 = 370$°C, $T = 450$°C und $T^* = 540$°C, ist

$$\left(\frac{\partial T}{\partial T^*}\right)_{T_1} = 1{,}08$$

Bei verändertem Zustand, bei $T = 470$°C

$$\left(\frac{\partial T}{\partial T^*}\right)_{T_1} = 1{,}54$$

Der Mittelwert der beiden:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial T^*}\right)_{T_1} = 1{,}31$$

Nach der, hier nicht angegebenen, bei $T^* = 500$°C gültigen Kurvenschar ist innerhalb dieser Temperaturgrenzen

$$\left(\frac{\partial T}{\partial T^*}\right)_{T} = 1{,}28$$

bzw.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial T^*}\right)_{T_1} = 1{,}47$$

Interpolieren wir linear die bei $T^* = 540\,^\circ C$ und $T^* = 500\,^\circ C$ abgelesenen Werte zu dem Durchschnitt von 522 °C und 538 °C, namentlich zu 530 °C, so erhalten wir

$$\left(\frac{\partial T}{\partial T^*}\right)_{T_1} = 1{,}34$$

Für endliche Änderungen gilt annähernd:

$$\Delta T = 1{,}34 \cdot \Delta T^*$$

Nach der Berechnung ist

$$\Delta T = 21\,^\circ C$$

was mit dem beobachteten Wert von 20 °C recht gut übereinstimmt.

Stabilität der Arbeitsweise des Reaktors

Da in die zweite und dritte Katalysatorschicht das Gas von den über ihnen liegenden Schichten gelangt, beeinflußt der Zustand der vorigen Schichten, trotz der unabhängigen Regelung der Eintrittstemperatur der einzelnen Schichten, notwendigerweise die folgenden Schichten. Die Zusammensetzung des Gases, das zu der zweiten und dritten Schicht gelangt, ist, außer der Zusammensetzung des Ausgangsproduktgases der partiellen Oxydation, auch eine Funktion der augenblicklichen Temperatur der entsprechenden Schichten. Da sich die Temperaturverteilung der Katalysatorschichten nur nach längerer Zeit (etwa 0,5—1 Stunde) einstellt, kann — unserer Erfahrung gemäß — bei Veränderungen auch der neuere stationäre Zustand umgeschwungen werden.

Beim Anwachsen der Acetylenkonzentration wird anfänglich, wenn die Temperatur der ersten und zweiten Schicht noch mit der niedrigeren Konzentration im Gleichgewicht steht, durch die erhöhte Acetylenkonzentration die Temperatur aller drei Schichten gesteigert.

Nachdem sich die Temperaturverteilung der ersten Schicht dem Gleichgewichtszustande nähert und die Konversion der neuen Konzentration entsprechend steigt, vermindert sich die Menge des weitergelangenden Acetylens. Dadurch wird die Austrittstemperatur der zweiten Schicht allmählich zur Gleichgewichtstemperatur zurückgeführt. Die Temperatur der zweiten Schicht

stabilisiert sich also nur nach einer Umschwingung. Eine eindeutige Folgerung hinsichtlich der dritten Schicht ist schon ziemlich schwierig, da bei dieser die Zustände beider Schichten, ihre Veränderungen und Umschwingungen zur Geltung kommen. Die Veränderungen sind jedoch immer geringer, als in der zweiten Schicht. Dieser Gedankengang ist im Falle einer Konzentrationsabnahme umgekehrt gültig.

In obiger Gedankenfolge wurde nicht damit gerechnet, daß während der Veränderung der Austrittstemperatur auch die Menge des Kühlgases und damit auch die Menge und Zusammensetzung des zur nächsten Schicht gelangenden

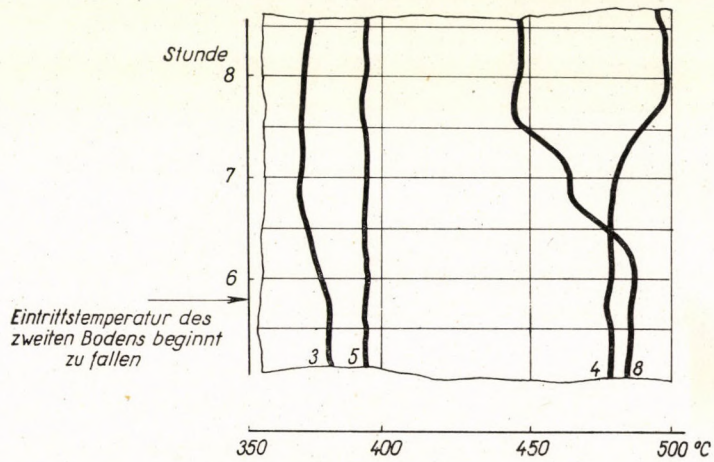


Abb. 4. Einfluß der Abnahme der Eintrittstemperatur auf die Temperaturverteilung des Reaktors

Gases verändert wird. Dies ist jedoch den Erfahrungen nach vernachlässigbar und wirkt sich höchstens puffernd aus.

Ein Beispiel für die Konzentrationszunahme ist die vorher schon untersuchte Abb. 3. Die endgültige Ausbildung der Gleichgewichtszustände konnte gewöhnlich wegen der übrigen Störwirkungen nicht untersucht werden.

Eine Eintrittstemperaturabnahme in der vorhergehenden Schicht ergibt eine starke Konversionszunahme in der betreffenden Schicht, da der Boden, der ursprünglich für verhältnismäßig kleinere Gaskonzentration eingestellt war, höher konzentriertes Gas erhält. Die Konzentrationszunahme kann ein sprunghaftes, gefährliches Anwachsen der Austrittstemperatur hervorrufen. Die Änderung der Eintrittstemperatur des ersten Bodens wirkt auf die Austrittstemperatur des dritten Bodens unwesentlich ein. Die Zunahme der Eintrittstemperatur im vorangehenden Boden verursacht eine mit der Abnahme entgegengesetzte Wirkung, der beobachtete Effekt ist jedoch schwächer.

Ein Beispiel hiefür ist Abb. 4, durch welche dargestellt wird, wie die Abnahme der Konversion in der zweiten Schicht die Austrittstemperatur der dritten Schicht steigert.

In technologischer Hinsicht sind von den obigen folgende Folgerungen wichtig:

a) Wollen wir zwecks Konversionssteigerung die Temperatur der Böden erhöhen, so ist es zweckmäßig, die Steigerung vom ersten Boden aus zu beginnen und die Eintrittstemperatur des folgenden Bodens nur nach Stabilisierung der Austrittstemperatur des vorangehenden Bodens zu steigern. Bei einer umgekehrten Reihenfolge, oder wenn die Stabilisierung der Austrittstemperatur nicht abgewartet wird, ergibt sich möglicherweise eine ungünstige Temperaturverteilung, wobei dann später eingegriffen werden muß.

b) Wollen wir die Temperatur der Böden vermindern, so soll der Eingriff mit der Senkung der Eintrittstemperatur des dritten Bodens begonnen werden. Ist diese schon sicher bei einer niedrigeren Temperatur stabilisiert, so kann die Verminderung der Eintrittstemperatur des zweiten Bodens erfolgen. Die darauf erfolgende Abnahme der Konversion am zweiten Boden verursacht die Zunahme der Austrittstemperatur des dritten Bodens. Die Eintrittstemperatur des ersten Bodens darf in analoger Weise nur bei genügend sicherem niedrigeren Wert der Austrittstemperatur des zweiten Bodens vermindert werden. Die stärkere und unvorschriftsmäßige Verminderung der Austrittstemperatur des ersten oder zweiten Bodens ist für den Katalysator gefährlich, verursacht einen großen Temperatursprung beim Austritt des folgenden Bodens.

Bei der Wechselwirkung der einzelnen Böden soll die Wirkung der nachfolgenden Böden auf die vorangehenden, besonders auf den ersten, erwähnt werden. In solchen Fällen, in denen die angewendete Gasmenge groß ist und sich der totalen förderbaren Menge des Zufuhrgebläses nähert, kann die Zunahme der Austrittstemperatur des ersten oder zweiten Bodens ein Anwachsen der Kühlgasmenge in solchem Maße hervorrufen, daß der Druck nach dem Gebläse trotz der Druckregelung fällt und der Druck nach dem Boden so zunimmt, daß die Menge des durch die erste Abzweigung strömenden Gases verringert wird. Die Verminderung der Zufuhr verursacht wegen der Verlängerung der Kontaktzeit eine Zunahme der Austrittstemperatur, der Vorgang verstärkt sich also selbst.

Obwohl in der Praxis der beschriebene Vorgang auch während einer 1—2 stündigen Verminderung der Zufuhr durch den Hauptzweig nicht beobachtet wurde, hielten wir es nicht für ratsam den Betrieb so zu betätigen, daß keine genügende Gasreserve im Falle eventueller Zunahme des Kühlgasbedarfes zur Verfügung stehe. Die Menge der Gasreserve ist natürlich vom wirtschaftlichen Standpunkte begrenzt.

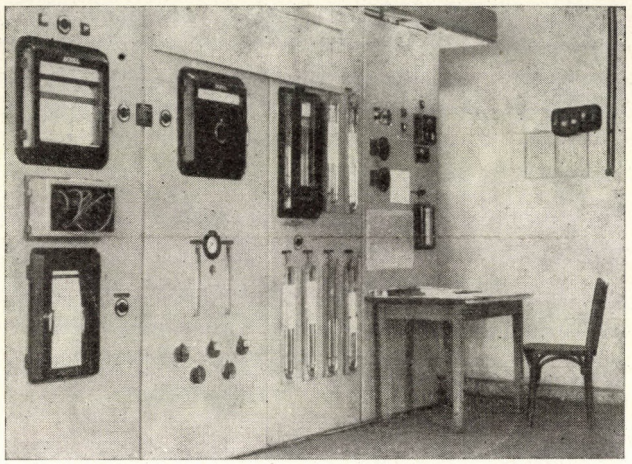


Abb. 5. Instrumententafel des Acetonbetriebes

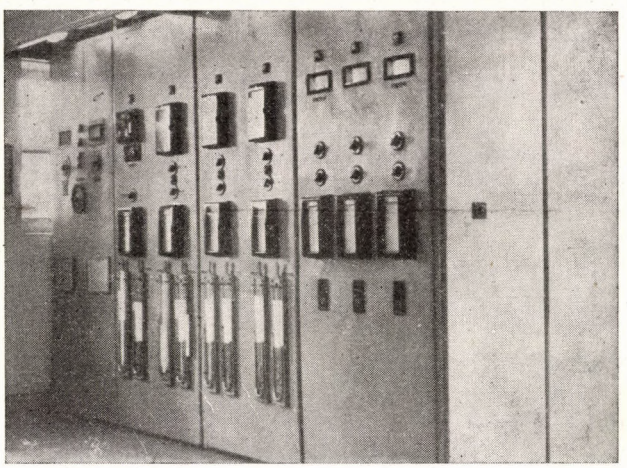


Abb. 6. Instrumententafel des Acetonbetriebes

Trotz der oben beschriebenen Tatsachen wurde durch die Praxis bewiesen, daß die Arbeit des Reaktors, falls keine äußere Störwirkungen eintreten, vollkommen stabil ist. Die Regelung und die Messung der Betriebsparameter des Reaktors und der Hilfseinrichtungen wurde durch die auf Abb. 5 und 6 dargestellten Instrumente gesichert.

O_2-Gehalt des Ausgangsgases

Der Acetonbetrieb schließt sich unmittelbar — ohne Gasometer — dem Betrieb der partiellen Oxydation an. Es kann deshalb vorkommen, daß bei Betriebsstörungen des letzteren, statt des normalen Sauerstoffgehalts des Produktgases von etwa 0,10—0,15%, ein P.O.-Gas mit höherem Sauerstoffgehalt in das Acetonsystem gelangt. Der Sauerstoffgehalt des Gases erreichte in einzelnen Fällen sogar 2,0%. Während unserer Versuche wurde beobachtet, daß unser Reaktor gegen »Sauerstoffstöße« sehr empfindlich ist, die Austrittstemperatur nimmt bei steigender Sauerstoffkonzentration

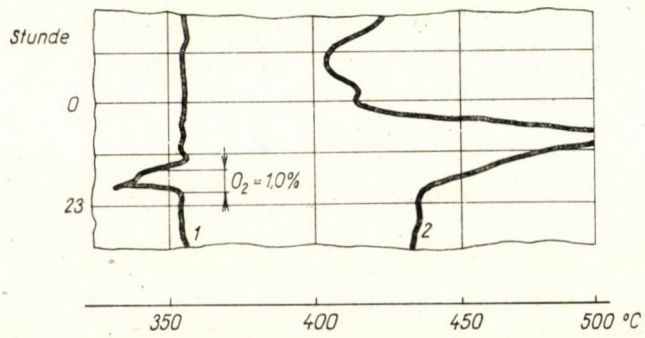


Abb. 7. Wirkung eines Sauerstoffstoßes

infolge der oxydativen Reaktionen stürmisch zu. Während der Vorversuche versuchten wir dies durch mehrere oder mindere Verringerung der Eintrittstemperatur auszugleichen. Ein Beispiel für diese Methode ist auf Abb. 7 gegeben. Danach wurde im Zeitpunkt des Sauerstoffstoßes die Eintrittstemperatur von 353°C auf 338°C gesenkt. Nach Aufhören der Sauerstoffunregelmäßigkeit wurde der ursprüngliche Temperaturwert wieder hergestellt. Die Austrittstemperatur stieg beim Erscheinen des Sauerstoffes sofort, und die Zunahme setzte sich nach Wiederherstellung der normalen Betriebszustände fort. Als Folge der Verminderung der Eintrittstemperatur nahm dagegen die Austrittstemperatur — nach dem Temperatursprung infolge des Sauerstoffstoßes — übermäßig ab. Die Methode war also deshalb nicht befriedigend, da — während sich die Wirkung der Veränderung der Sauerstoffkonzentration in der Austrittstemperatur innerhalb einiger Minuten zeigte — die Austrittstemperatur infolge der Wärmekapazität des Katalysatorbettes auf die Verminderung der Eintrittstemperatur nur nach 30—60 Minuten reagierte.

Es schien vernünftig die Temperaturzunahme, die durch eine Konzentrationszunahme von verhältnismäßig geringer Trägheit hervorgerufen wurde, durch Konzentrationsverminderung zu kompensieren. Es wurde in diesem

Sinne zur Vorbeugung der Temperatursprünge infolge Sauerstoffstöße die Steigerung der Dampfkonzentration angewendet. Abb. 8 ist ein charakteristisches Beispiel für die Anwendung dieser Methode. Es ist ersichtlich, daß, gegenüber der vorigen Methode, durch Steigerung der Dampfkonzentration

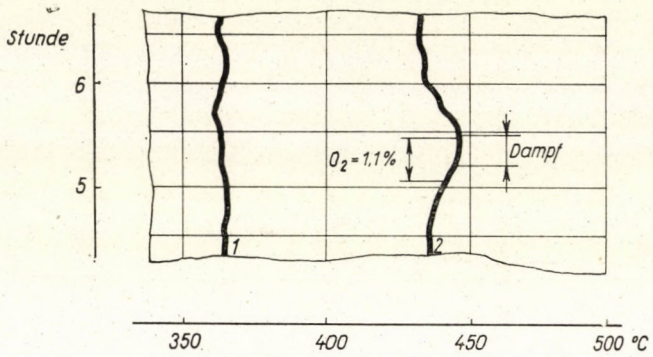


Abb. 8. Beseitigung der Wirkung des Sauerstoffstoßes

die Austrittstemperatur noch bei verhältnismäßig hoher, 1,1%iger Sauerstoffkonzentration ziemlich konstant gehalten werden konnte. Die höhere Dampfkonzentration vermindert während dieser Zeit natürlich die Kapazität des Reaktors.

Bezeichnungen:

b_w = Aktionskonstante, bezogen auf die Katalysatormasse, $Nm^3\ kg^{-1}$ Stunde^{-1}
C_p = Molwärme bei konstantem Druck, Cal · $gmol^{-1}$ $°K^{-1}$
E = Scheinbare Aktivierungsenergie, Cal · $gmol^{-1}$
F = Geschwindigkeit der Zuführung, Nm^3 Stunde^{-1}
ΔH = Molare Enthalpieänderung der Reaktion, Cal · $gmol^{-1}$
N_A = Molbruch des Acetylens
R = Gaskonstante 1,99 Cal · $gmol^{-1}$ $°K^{-1}$
T = Temperatur, °K
T^* = Endtemperatur der adiabatischen Reaktion bei totaler Konversion, °K
W = Masse des Katalysators, kg

$Ei\,(x)$ = Exponentielles Integral. $Ei\,(x) = \int_{-\infty}^{x} \frac{e^q}{q}\,dq$

Indizes:

1 = Wert auf die Eintrittstelle bezogen
2 = Wert auf die Austrittsstelle bezogen.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Auf Grund unserer schon beschriebenen Zusammenhänge bestimmten wir die Austrittstemperatur des adiabatischen Reaktors als eine Funktion der Änderung der Eintrittstemperatur und der Gaskonzentration.

2. Wir erörterten die Wechselwirkung der Katalysatorschichten des dreibödigen Reaktors und dessen Stabilität.

3. Wir beschrieben die Frage der sprunghaften Zunahme der Sauerstoffkonzentration und die Methode zur Vermeidung der hervorgerufenen Wirkungen.

LITERATUR

1. Mitteilung II. Acta Chim. Hung. **24**, 283 (1960).
2. Mitteilung III. Acta Chim. Hung. **24**, 385 (1960).

DIRECT PRODUCTION OF ACETONE FROM THE GAS PRODUCT OF THE PARTIAL OXIDATION OF METHANE, IV.

Operation of the Three-plate Adiabatic Plant Reactor under Non-stationary Conditions

G. ALMÁSI and I. PALLAI
(Hungarian Oil and Gas Research Institute, Veszprém)

Received September 22, 1959

Summary

1. On the basis of the correlations evolved in the previous papers, the leaving temperature of the adiabatic reactor are determined as a function of the changes of entering temperature and gas concentration.

2. The interrelations of the catalyst layers in the three-plate reactor and of their stability are evolved.

3. The problem of the abrupt increase of oxygen concentration and a method for eliminating the effects taking place under the action of this increase are described.

НЕПОСРЕДСТВЕННОЕ ПОЛУЧЕНИЕ АЦЕТОНА ИЗ ГАЗА-ПРОДУКТА ЧАСТИЧНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА, IV.

Работа трехтарельчатого заводского адиабатического реактора в нестационарных условиях

Г. АЛЬМАШИ и И. ПАЛЛАИ
(Венгерский опытный институт нефти и земельного газа, г. Веспрем)

Поступило 22. сентября 1959 г.

Резюме

1. На основании сообщенных уже зависимостей авторы определяют изменение выходной температуры адиабатической реакции в зависимости от изменения исходной температуры и концентрации газа.

2. Трактуют взаимодействие катализаторных слоев трехтарельчатого реактора и его стабильность.

3. Обсуждают вопрос мгновенно наступающего повышения концентрации кислорода и метод его устранения.

Gedeon ALMÁSY
Dr. Iván PALLAI
Veszprém, Wartha Vince u. 2—6.

UNTERSUCHUNGEN AUF DEM GEBIETE DES CHLORAMPHENICOLS, X.*

HERSTELLUNG DES CHLORAMPHENICOLS AUS $L_S(+)$-THREO-β-p-NITROPHENYLSERIN-n-BUTYLESTER**

A. HAJÓS und O. FUCHS

(Forschungsinstitut für Pharmazeutische Industrie, Budapest)

Eingegangen am 7. März 1960

Die hauptsächliche Zielsetzung unserer bisherigen Arbeit war die Herstellung optisch aktiver threo-β-p-Nitrophenylserin-Abkömmlinge. Das threo-β-p-Nitrophenylserin kann entweder in Form seiner N-Acyl-Abkömmlinge als Säure, oder in Form seiner Ester als Base in die optischen Antipoden gespaltet werden. So ließ sich das N-Acetyl-threo-β-p-nitrophenylserin mit Brucin resolvieren [1]; die erhaltenen Daten über die Resolvierbarkeit der entsprechenden Ester sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I

Spaltung der threo-β-p-Nitrophenylserinester in die optischen Antipoden

	d-Weinsäure	Dibenzoyl-d-weinsäure	d-Kampfersulfonsäure	Literaturhinweis
threo-β-p-Nitrophenylserin-methylester	*Spaltbar*	Kristalle	Kristalle	[2]
threo-β-p-Nitrophenylserin-äthylester	Öl	Kristalle	Kristalle	[4]
threo-β-p-Nitrophenylserin-n-propylester	Kristalle	Kristalle	Öl	[3]
threo-β-p-Nitrophenylserin-isopropylester	Öl	*Spaltbar*	Kristalle	Siehe exp. Teil
threo-β-p-Nitrophenylserin-n-butylester	Kristalle	Kristalle	*Spaltbar*	[3]
threo-β-p-Nitrophenylserin-cyclohexylester	Kristalle	Öl	Kristalle	Siehe exp. Teil

Aus obigem geht hervor, daß obgleich die threo-β-p-Nitrophenylserinester in den meisten Fällen mit den bekanntesten Spaltsäuren kristalline Salze

* IX. Mitteilung: Acta Chim. Hung. **21**, 255 (1959).

** Diese Arbeit bildet gleichzeitig die II. Mitteilung in der Reihe: Verwendung von komplexen Metallhydriden in der pharmazeutischen Chemie. I. Mitteilung: Acta Chim. Hung. **21**, 137 (1959).

geben, diese nur relativ selten in die diastereoisomeren Salzpaare zerlegt werden können.

Von den N-Acylabkömmlingen und den Estern ist es natürlich zweckmäßiger die Ester zu resolvieren, da diese unmittelbar zu der gewünschten Base des Chloramphenicols: zum D$_g$(−)-threo-1-p-Nitrophenyl-2-amino-1-3-propandiol reduziert werden können [1].

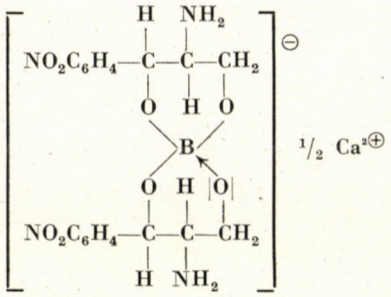
Die von uns bisher publizierten Spaltungsmethoden haben die gemeinsame charakteristische Eigenschaft, daß in jedem Falle der dem Chloramphenicol entsprechende L$_s$(+)-threo-β-p-Nitrophenylserin-Abkömmling das schwerer lösliche Salzpaar liefert, und so das gewünschte Produkt unmittelbar leicht gewonnen werden kann.

Von den hergestellten Estern wurde die Reduktion des mit guten Ausbeuten und leicht gewinnbaren L$_s$(+)-threo-β-p-Nitrophenylserin-n-butylesters [3] näher untersucht. Ester mit ähnlichem Charakter können nur mit komplexen Metallhydriden reduziert werden. Das Lithiumaluminiumhydrid liefert aber kein definiertes Endprodukt [5, 6] und das schwer zugängliche Lithiumborhydrid gibt nur mittlere Ausbeuten [1].

EHRHART und Mitarbeiter bemühten sich diese Schwierigkeiten so zu umgehen, daß sie den Ester durch das Hydrazid in das Azid überführten und letzteres mit Natriumborhydrid reduzierten [7]. Dieses Verfahren ist aber ziemlich umständlich.

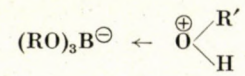
In unserem Falle erwies sich die Verwendung des Calciumborhydrids als am geeignetsten [8, 9]. Die Reduktion vollzog sich bei −20° in Alkohol innerhalb ungefähr 10 Stunden vollständig. Da die Lösung des Calciumborhydrids neutral ist, wird der Ester nicht einmal in wäßrigem Alkohol verseift, und so können sehr gute Ausbeuten erreicht werden. Ein Mol des Calciumborhydrids reduziert vier Estergruppen, aber in der Praxis ist es zweckmäßiger mehr zu nehmen, da sich ein Teil des Reduktionsmittels während der Reaktion zersetzt. Das Calciumborhydrid wurde dem Zweck entsprechend *in situ* aus Calciumchlorid und Natriumborhydrid hergestellt [8]. Das erhaltene Endprodukt ist der Calcium-Borkomplex des D$_g$ (−)-threo-1-p-Nitrophenyl-2-amino-1-3-propandiols (**I**); auf Grund der Reaktionen und Analyse besteht die Möglichkeit der Struktur **I** auf Seite 413.*

* Es ist aber noch möglich, daß das Boratom auch zum Stickstoff gebunden ist. Siehe: H. WEIDMANN, H. K. ZIMMERMANN, Liebigs Ann. Chem. **619**, 28 (1959).



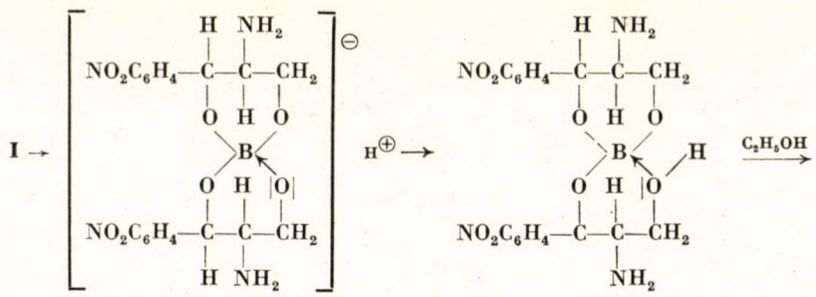
I

Das Bor ergänzt nämlich sein Oktett mit dem einsamen Elektronenpaar des Sauerstoffes:

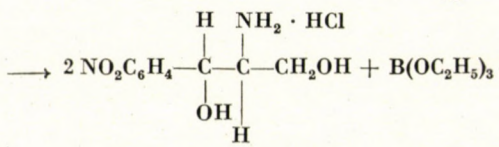


Dieser Komplex ist eine sehr stabile Verbindung und kann nur mit konzentrierten Säuren zerlegt werden. Als z. B. von der Substanz konzentrierte alkoholische Salzsäure abdestilliert wurde, bildete sich Äthylborat, Chlorcalcium und D$_g$(−)-threo-1-p-Nitrophenyl-2-amino-1-3-propandiol(III)-hydrochlorid. Von der Beendigung der Reaktion kann man sich mit Hilfe der grünen Flammenfarbreaktion des Äthylborats leicht überzeugen.

Dieser Vorgang kann so gedacht werden, daß **I** zuerst in die entsprechende komplexe Säure (**II**) übergeht und diese in Folge von Umesterung die gewünschte Verbindung ergibt:



II



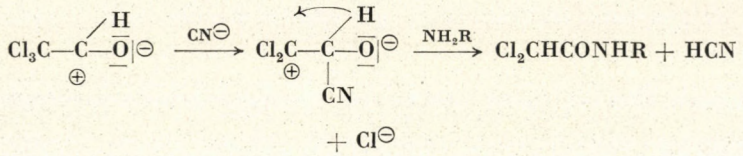
III-Chlorhydrat

Die erhaltene komplexe Verbindung (**I**) kann unmittelbar dichloracetyliert werden, so daß es sich erübrigt **III** zu isolieren. **I** kann aus der

alkoholischen Lösung durch Eindampfen gewonnen werden. Danach wird es in Wasser gelöst (es löst sich nämlich im Gegensatz zu **III** in Wasser gut) und in Gegenwart von Cyanidionen in alkalischem Medium mit Chloral oder Chloralhydrat versetzt.

Diese Methode der Dichloracetylierung ist schon seit langem bekannt [10, 11], doch erschien der Reaktionsmechanismus rätselhaft.

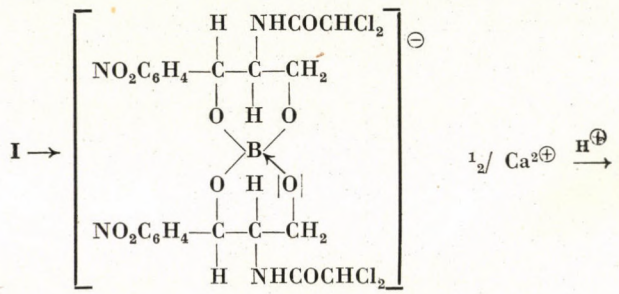
Die Reaktion kann als der Fall einer anionotropen Umlagerung aufgefaßt werden [12]:



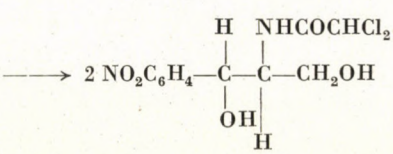
Zuerst addiert sich das Cyanidion an die durch die Halogenatome noch stärker polarisierte Carbonyldoppelbindung und hernach wird das Chloridion anionisch abgespalten. Die intermediär entstehende Substanz stabilisiert sich unter anionischer Wanderung des Wasserstoffes [13, 14], wodurch die nucleophile Addition des Amins und die durch Protonenwanderung bedingte Abspaltung des Cyanwasserstoffs ermöglicht wird.

Diese Erklärung gibt aber keine Antwort auf die Frage, warum nur Cyanidionen die Reaktion katalysieren. (Trichlormilchsäure geht z. B. schon in schwach alkalischer Lösung in Dichloracetaldehyd über [15].)

Die Reaktion konnte auch in unserem Falle angewendet werden. Der erhaltene Chloramphenicol-Komplex (**IV**) wurde unter schonenden Bedingungen der Hydrolyse unterworfen und so bei einer Ausbeute von etwa 90% Chloramphenicol (**V**) gewonnen. Die Isolierung des Komplexes (**IV**) erübrigt sich.



IV



V

Die beschriebene Synthese hat den Vorteil, sehr kurz zu sein, so daß aus dem leicht herstellbaren threo-β-p-Nitrophenylserin [16] in drei Schritten Chloramphenicol erhalten wird.

Beschreibung der Versuche*

DL-threo-β-p-Nitrophenylserin-cyclohexylester-hydrochlorid

100 ml Cyclohexanol wurden mit Salzsäuregas gesättigt, in das erhaltene 23,7%ige salzsaure Cyclohexanol 10 g threo-β-p-Nitrophenylserin gestreut und 4 Stunden unter Salzsäuregaseinleitung bei 100° gerührt. Zur Lösung wurden 100 ml Äther gegeben und über Nacht im Eisschrank stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt und mit Äther gewaschen: Ausbeute 9,01 g (66%), Schmp.: 152—162° (Zersetzung). In 50 ml abs. Alkohol gelöst und mit 200 ml Äther ausgefällt: 6,75 g, Schmp.: 177—179° (Zersetzung).

$C_{15}H_{21}O_5N_2Cl$ (344,5). Ber. C 52,25; H 6,10; N 8,13; Cl 10,30. Gef.: C 52,08; H 6,06; N 7,69; Cl 10,12%.

DL-threo-β-p-Nitrophenylserin-cyclohexylester

2 g DL-threo-β-p-Nitrophenylserin-cyclohexylester-hydrochlorid wurden in 10 ml Wasser gelöst und danach mit 6 ml 10%iger Natriumhydrogencarbonatlösung auf pH 7,5 eingestellt. Es schied ein Öl aus, welches nach längerem Stehen kristallin wurde. Ausbeute: 1,58 g (89%), Schmp.: 123—124,5° (Zersetzung).

$C_{15}H_{20}O_5N_2$ (308). Ber. C 58,44; H 6,49; N 9,09. Gef.: C 58,73; H 6,61; N 8,91%.

DL-threo-β-p-Nitrophenylserin-isopropylester-hydrochlorid

100 ml abs. Isopropylalkohol wurden mit Salzsäuregas gesättigt, danach 10 g threo-β-p-Nitrophenylserin zugegeben und 2 Stunden unter Salzsäuregaseinleitung gekocht. Die Substanz ging in Lösung, und es schieden nadelförmige Kristalle aus. Sie wurden abfiltriert, mit Isopropylalkohol und Äther gewaschen. Ausbeute: 8,22 g (61%), Schmp.: 183—184° (Zersetzung). Aus Isopropylalkohol umkristallisiert blieb der Schmelzpunkt unverändert

$C_{12}H_{17}O_5N_2Cl$ (304,5). Ber. C 47,29; H 5,58; N 9,20; Cl 11,66. Gef: C 47,51; H 5,66; N 9,25; Cl 11,81%.

DL-threo-β-p-Nitrophenylserin-isopropylester

4 g DL-threo-β-p-Nitrophenylserin-isopropylester-hydrochlorid wurden in 40 ml Wasser gelöst, die Lösung geklärt und unter Rühren mit 10 ml 10%iger Natriumcarbonatlösung versetzt. Es schieden 2,64 g Kristalle aus (75%), Schmp.: 134—135° (Zersetzung).

$C_{12}H_{16}O_5N_2$ (268). Ber. C 53,73; H 5,97; N 10,45. Gef: C 53,82; H 5,96; N 10,38%.

Dibenzoyl-d-weinsäure

Da das Verfahren von BUTLER und CRETCHER [17] keine befriedigenden Resultate gab, wurde es auf folgende Weise abgeändert:

300 g fein verriebene d-Weinsäure wurden in 500 ml Benzol suspendiert und bei Zimmertemperatur mit 690 ml (840 g) Benzoylchlorid und 10 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Die Mischung wurde unter lebhaftem Rühren im Sieden erhalten, bis die heftige Salzsäuregasentwicklung nachließ (ungefähr 4 Stunden). Es schieden weiße Kristalle aus der Lösung aus, die nach dem Abkühlen abfiltriert und mit Benzol gewaschen wurden. Ausbeute an Anhydrid: 589 g, Schmp.: 190—191° (Zersetzung). (Der von BUTLER und CRETCHER [17] angegebene Schmp. von 173° ist offenbar unrichtig.)

* Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Die erhaltene Substanz wurde mit 500 ml Wasser gekocht, bis die Kristalle ein Öl ergaben. Nach dem Abkühlen wurde dieses mit Dibenzoyl-d-weinsäure eingeimpft, nach dem Auskristallisieren abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Ausbeute: 530 g (70%), Schmp.: 88—90°. (Kristallisiert aus Wasser als Monohydrat.) $[\alpha]_D$: —110° (c = 5, in Alkohol).

Dibenzoyl-d-weinsaures Salz des DL-threo-β-p-Nitrophenylserin-isopropylesters

2,64 g DL-threo-β-p-Nitrophenylserin-isopropylester und 3,80 g Dibensoyl-d-weinsäure wurden in 25 ml Isopropylalkohol, unter Erwärmen auf dem Wasserbade, gelöst und über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es fielen 6,23 g Kristalle aus (97% der Theorie). Schmp.: 134—135° (Zersetzung). $[\alpha]_D$: —56° (c = 2, in Alkohol).

$C_{30}H_{30}O_{13}N_2$ (626). Ber: C 57,51; H 4,79; N 4,47. Gef.: C 57,45; H 4,67; N 4,36%.

Dibenzoyl-d-weinsaures Salz des L_s(+)-threo-β-p-Nitrophenylserin-isopropylesters

5,87 g Dibenzoyl-d-weinsaures Salz des DL-threo-β-p-Nitrophenylserin-isopropylesters wurden in 80 ml Isopropylalkohol unter Erwärmen gelöst und die erhaltene Lösung 2—3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es schieden nadelförmige Kristalle aus, welche aus 50 ml Isopropylalkohol umkristallisiert wurden. Ausbeute: 1,25 g (43%), Schmp.: 109—111° (Zersetzung). $[\alpha]_D$: —38° (c = 3, in Alkohol).

$C_{30}H_{30}O_{13}N_2$ (626). Ber.: C 57,51; H 4,79; N 4,47. Gef.: C 57,36; H 4,82; N 4,39%.

Dibenzoyl-d-weinsaures Salz des D_s(—)-threo-β-p-Nitrophenylserin-isopropylesters

Die im vorangehenden Versuch erhaltenen Mutterlaugen wurden vereinigt und im Vakuum, bei 50° auf ungefähr 10 ml eingeengt, danach über Nacht im Eisschrank stehen gelassen, das ausgeschiedene racemische Produkt abfiltriert und das durch Eindampfen der Mutterlauge gewonnene Öl (1,05 g) aus 5 ml Äther kristallisiert: 0,76 g, Schmp.: 144—146° (Zersetzung). $[\alpha]_D$: —71° (c = 2, in Alkohol).

$C_{30}H_{30}O_{13}N_2$ (626). Ber.: C 57,51; H 4,79; N 4,47. Gef.: C 57,18; H 4,75; N 4,22%.

L_s(+)-threo-β-p-Nitrophenylserin-isopropylester

0,77 g des dibenzoyl-d-weinsauren Salzes des L_s(+)-threo-β-p-Nitrophenylserin-isopropylesters wurden mit der Mischung von 5 ml n Salzsäure und 10 ml Äther geschüttelt; die wäßrige Phase filtriert und mit 3 ml 10%iger Natriumcarbonatlösung alkalisch gemacht. Es fielen 0,31 Kristalle aus (94% der Theorie), Schmp.: 133,5—135° (Zersetzung). $[\alpha]_D$: +24,8° (c = 2,5, in Dioxan).

$C_{12}H_{16}O_5N_2$ (268). Ber. C 53,73; H 5,97; N 10,45. Gef.: C 53,29; H 5,84; N 10,37%.

Nach Eindampfen der ätherigen Phase konnten 0,4 g Dibenzoyl-d-weinsäure (Schmp.: 86—88°) regeneriert werden.

D_s(—)-threo-β-p-Nitrophenylserin-isopropylester

Ähnlich dem vorangehenden Versuch aus dem entsprechenden dibenzoyl-d-weinsauren Salz des D_s(—)-threo-β-p-Nitrophenylserin-isopropylesters gewonnen. Schmp.: 134—135° (Zersetzung). $[\alpha]_D$: —25° (c = 2, in Dioxan).

$C_{12}H_{16}O_5N_2$ (268). Ber. C 53,73; H 5,97; N 10,45. Gef.: C 53,35; H 5,88; N 10,51%.

D_g(—)-threo-1-p-Nitrophenyl-2-amino-1-3-propandiol (III)

3,4 g Calciumchloriddihydrat wurden unter Rühren in 120 ml abs. Alkohol gelöst, die Lösung mit einem Trockeneis-Alkohol Gemisch auf —20° abgekühlt. Danach wurden in 200 ml abs. Alkohol 1,58 g 97%iges Natriumborhydrid bei 0° gelöst und in die Calciumchloridlösung in solchem Maße eingetropft, daß die Temperatur der Mischung unter —20° blieb. (In alkoholischer Lösung zersetzt sich nämlich über —20° das Calciumborhydrid.) Sie wurde weitere 20 Minuten gerührt. Unterdessen tritt eine Trübung infolge der Ausscheidung von Kochsalz ein. Sodann wurden 12 g D_s(+)-threo-β-p-Nitrophenylserin-n-butylester [3] dazugegeben, und die Mischung weitere 10 Stunden bei —20° gerührt. Inzwischen spielte sich die Reduktion

ab. (Die Bestimmung des Endpunktes siehe unter [18].) Danach wurde die Mischung mit 10 ml 25%iger alkoholischer Salzsäure angesäuert und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Die letzte Fraktion des Ablaufes darf angezündet keine grüne Flammenfarbreaktion mehr zeigen; widrigenfalls muß vom Rückstand noch weitere alkoholische Salzsäure verjagt werden. Der kristalline Rückstand wurde in 50 ml Wasser gelöst und bei 70° mit konz. Ammoniak (Phenolphthalein) alkalisch gemacht. Es schieden 7,82 g Kristalle aus, Schmp.: 163—164°. $[\alpha]_D$: —28° (c = 2, in n Salzsäure). Ausbeute. 87%.

$C_{19}H_{12}O_4N_2$ (212). Ber. C 50,94; H 5,68; N 13,21. Gef. C 50,99; H 5,66; N 13,45%.

D_g(+)-threo-1-p-Nitrophenyl-2-dichloracetylamino-1-3-propandiol (V)

Aus 8,80 g Calciumchloriddihydrat und 4 g Natriumborhydrid wurde in 750 ml abs. Alkohol bei —20° die Calciumborhydridlösung hergestellt, in welche man 28,2 g L_s(+)-threo-β-p-Nitrophenylserin-n-butylester einstreute. Die Mischung wurde 10—12 Stunden bei —20° gerührt, danach über Nacht im Eisschrank stehen gelassen und daß ausgeschiedene Kochsalz abfiltriert. Die erhaltene klare Lösung wurde im Vakuum zur Trockene eingedampft. Es ergab sich ein weißer, kristalliner Rückstand mit schwachem Butylalkoholgeruch. (Der Rückstand gab abfiltriert, mit wenig Alkohol gewaschen, aus wäßrigem Alkohol umkristallisiert, danach im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet, ein 2,4% Bor und 4,4% Calcium enthaltendes mikrokristallines, weißes Pulver (**I**).)

Der Rückstand wurde in 500 ml Wasser unter gelindem Erwärmen gelöst, die erhaltene Lösung geklärt, danach mit der Lösung von 7,5 g Natriumcyanid in 30 ml Wasser versetzt und innerhalb 30 Minuten bei 35° unter Rühren eine Lösung von 19,5 g Chloralhydrat in 50 ml Wasser zugetropft. Die erhaltene Lösung wurde 2 Stunden bei 35° gerührt, sodann auf 10° abgekühlt und mit 60 ml 2n Salzsäure angesäuert. Die Mischung wurde 15 Minuten bei 20° gerührt, darauf über Nacht im Eisschrank stehen gelassen. Es schieden 27,15 g nadelförmige Kristalle aus, Schmp.: 150—151°. $[\alpha]_D$: +20° (c = 4, in Alkohol). Aus der Mutterlauge konnten durch Ausschütteln mit Essigester weitere 1,35 g Chloramphenicol gewonnen werden. Gesamtausbeute 88%.

$C_{11}H_{12}O_5N_2Cl_2$ (323). Ber. N 8,67; Cl 21,98. Gef. N 8,65; Cl 21,87%.

DL-threo-1-p-Nitrophenyl-2-dichloracetylamino-1-3-propandiol

1,7 g Calciumchloriddihydrat wurden in 60 ml abs. Alkohol gelöst, dann mit der Lösung von 0,80 g Natriumborhydrid bei —20° unter Rühren versetzt. Zur erhaltenen Calciumborhydridlösung wurden 5,25 g DL-threo-β-p-Nitrophenylserinäthylester [4] gegeben, und die Mischung 10 Stunden bei —20° gerührt. Der Ester ging in Lösung, nur das ausgeschiedene Kochsalz blieb ungelöst. Letzteres wurde nach längerem Stehen des Gemisches im Eisschrank abfiltriert, die Mutterlauge im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde in 100 ml Wasser gelöst mit der Lösung von 1,5 g Natriumcyanid in 6 ml Wasser versetzt und innerhalb 30 Minuten bei 25° unter Rühren die Lösung von 3,9 g Chloralhydrat in 10 ml Wasser zugegeben. Es wurde zwei Stunden nachgerührt, auf 10° abgekühlt und mit 12 ml 2n Salzsäure angesäuert. Die Mischung wurde 30 Minuten bei Zimmertemperatur, danach im Eisschrank stehen gelassen. Es fielen 5,9 g Kristalle aus (Ausbeute 78%). Schmp.: 150—151°. Aus der Mutterlauge kann noch eine weitere Menge gewonnen werden.

$C_{11}H_{12}O_5N_2Cl_2$ (323). Ber. N 8,67; Cl 21,98. Gef. N 8,69; Cl 21,55 %.

DL-erythro-1-p-Nitrophenyl-2-amino-1-3-propandiol

Aus 4,40 g Calciumchloriddihydrat und 2 g 97%igem Natriumborhydrid wurde in 360 ml abs. Alkohol bei —20° eine Calciumborhydridlösung bereitet, in welche 12 g DL-erythro-β-p-Nitrophenylserin-methylester [2] eingestreut wurde. Die Mischung wurde 10 Stunden bei —20° gerührt, mit 12 ml 27%iger alkoholischer Salzsäure angesäuert und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde in 50 ml Wasser gelöst, mit konz. Ammoniak (Phenolphthalein) alkalisch gemacht und mit 3 × 50 ml Essigester ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte wurden in Vakuum eingedampft: Rückstand 9,55 g eines Öls. In 50 ml Essigester gelöst und im Eisschrank stehen gelassen fielen 6,85 g Kristalle aus (Ausbeute 64,5%), Schmp.: 107—108°.

$C_9H_{12}O_4N_2$ (212). Ber. C 50,94; H 5,68; N 13,21. Gef. C 50,98; H 5,70; N 13,26 %

Frl. M. TÓTH und Frau I. REICHART danken wir für die wertvolle technische Hilfe, Frl. Dr. L. SZABÓ für die Mikroanalysen.

ZUSAMMENFASSUNG

L$_s$(+)-threo-β-p-Nitrophenylserin-n-butylester konnte mit Calciumborhydrid bei einer Ausbeute von 90% zu D$_g$(—)-threo-1-p-Nitrophenyl-2-amino-1-3-propandiol **(III)** reduziert werden. Bei der Reduktion bildete sich zuerst der Calcium-Borkomplex **(I)** von **III**, welcher mit Chloralhydrat in Gegenwart von Natriumcyanid unmittelbar in den D$_g$(+)-threo-1-p-Nitrophenyl-2-dichloracetylamino-1-3-propandiol (Chloramphenicol)-Komplex **(IV)** übergeführt werden konnte. **IV** gab nach saurer Hydrolyse Chloramphenicol.

DL-threo-β-p-Nitrophenylserin-isopropylester konnte mit Dibenzoyl-d-weinsäure in die optischen Antipoden gespaltet werden.

LITERATUR

1. HAJÓS, A., KOLLONITSCH, J.: Acta Chim. Hung. **15,** 175 (1958).
2. HAJÓS, A., KOLLONITSCH, J.: Acta Chim. Hung. **17,** 449 (1958).
3. HAJÓS, A.: Acta Chim. Hung. **21,** 255 (1959); Ung. Patent 146.680.
4. HOLLAND, D. O., JENKINS, P. A., NAYLER, J. H. C.: J. Chem. Soc. **1953,** 273.
5. HUEBNER, C. F., SCHOLZ, C. R.: J. Amer. Chem. Soc. **73,** 2089 (1951).
6. BERGMANN, E. D., BENDAS, H., TAUB, W.: J. Chem. Soc. **1951,** 2673.
7. EHRHART, G., SIEDEL, W., NAHM, H.: Chem. Ber. **90,** 2088 (1957).
8. KOLLONITS, J. FUCHS, O., GÁBOR, V.: Nature **173,** 125 (1954).
9. KOLLONITS, J., FUCHS, O., GÁBOR, V.: Nature **175,** 346 (1955).
10. CECH, C. O.: Ber. **10,** 878 (1877).
11. CHATTAWAY, F. D., IRVING, H.: J. Chem. Soc. **1929,** 1038.
12. MÜLLER, E.: Neuere Anschauungen der organischen Chemie. (Springer Verlag, Berlin) **1957,** 279.
13. FRANZEN, V., TIKENTSCHER, L.: Liebigs Ann. Chem. **623,** 71 (1959).
14. ROSENBLUM, C., TAVERNA, C., WENDLER, N. L.: Chem. & Ind. **1960,** 718.
15. REISSE, E.: Liebigs Ann. Chem. **257,** 331 (1890).
16. KŐNIG, R., FÖLDI, Z.: Ung. Patent 147. 603.
17. BUTLER, C. L., CRETCHER, L. H.: J. Amer. Chem. Soc. **55,** 2605 (1933).
18. HAJÓS, A., FUCHS, O.: Acta Chim. Hung. **21,** 137 (1959).

STUDIES IN THE FIELD OF CHLORAMPHENICOL, X.

Preparation of Chloramphenicol from L$_s$(+)-threo-β-p-Nitrophenylserin-n-butylester

A. HAJÓS and O. FUCHS

(Research Institute of the Pharmaceutical Industry, Budapest)

Received March 7, 1960

Summary

n-Butyl-L$_s$(+)-threo-β-p-nitrophenylserinate can be reduced by calcium borohydride to D$_g$(—)-threo-1-p-nitrophenyl-2-amino-1,3-propanediol **(III)** in a yield of 90%. The resulting calcium-borocomplex of **III (I)** was dichloracetylated directly in aqueous solution with chloralhydrate in the presence of sodium cyanide to the L$_g$(+)-threo-1-p-nitrophenyl--2-dichloracetylamino-1,3-propanediol-complex **(IV)**. From that, by weak acid hydrolysis, chloramphenicol **(V)** was obtained.

Isopropyl-DL-threo-β-p-nitrophenylserinate can be resolved with dibenzoyl-d-tartaric acid.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В СВЯЗИ С ХЛОРАМФЕНИКОЛОМ, X.

Получение хлорамфеникола из сложных эфиров трео-ß-п-нитрофенилсерина

А. ХАЙОШ и О. ФУКС

(Исследовательский институт фармацевтической промышленности, г. Будапешт.)

Поступило 7. марта 1960 г.

Р е з ю м е

п-Бутиловый сложный эфир L$_s$(+)-трео-β-п-нитрофенилсерина при помощи кальций-боргидрида восстанавливается в D$_g$(−)-трео-1-п-нитрофенил-2-амино-1,3-пропандиол (**III**) с выходом около 90%. При восстановлении сначала образуется кальциево-борный комплекс (**I**) соединения (**III**), который при помощи хлорала в присутствии цианида натрия дихлорацетилируется непосредственно в D$_g$(+)-трео-1-п-нитрофенил-2-дихлорацетиламино-1,3-пропандиол (хлорамфеникол) (**V**).

Изопропиловый эфир DL-трео-β-п-нитрофенилсерина при помощи дибензоил-*d*-винокаменной кислоты разлагается на оптические изомеры.

Andor HAJÓS, Oszkár FUCHS } Budapest VII. Rottenbiller u. 26.

РАСПАДЕНИЕ ВИТАМИНА-С И ТОРМОЖЕНИЕ ЕГО РАСПАДА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ, II.*

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛА НА ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВИТАМИНА-С В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ, КОНСЕРВИРОВАНИИ И ХРАНЕНИИ, А ТАКЖЕ ИСПЫТАНИЕ ПРИЕМОВ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ЭТИХ ВЛИЯНИЙ

Ф. БАЛЛА

(Исследовательский Институт Консервной и Прянноперечной Промышленности, Будапешт.)

Поступило 8. марта 1960. г.

В предыдущем сообщении [1] был обсужден, один из основных факторов изменения содержания витамина-С в пищевых продуктах, которым является роль свободного кислорода в производственной системе за время обработки, консервирования и хранения. В настоящем исследуется влияние тепла на количество витамина-С в нескольких типичных продуктах пищевой промышленности.

Зависимость изменения содержания витамина-С от температуры обработки пищевого продукта

Из характера сложных химических реакций распада витамина-С изложенных раньше [1], следует, что в зависимости от условий (количество свободной аскорбиновой кислоты, растворенного кислорода, защитных веществ и пр) влияние температуры может быть совершенно разное.

Основательно изучена связь между влиянием температуры и значением pH, т. е. соотношением свободной и связанной аскорбиновой кислоты. Исследованиями [2] доказано также, что с уменьшением pH т. е. с увеличением количества свободной аскорбиновой кислоты, влияние тепла на распад витамина-С значительно увеличивается.

На основании подробных опытов с модельными растворами [3] установлено, что поглощение кислорода аскорбиновой кислотой увеличивается при повышении температуры во всем (исходном) диапазоне pH, при чем это увеличение в отдельных диапазонах pH различное. Самое большое относительное поглощение O_2 наблюдается в кислой среде (исходное pH = = 0,5—3,0).

* I. часть см. Acta Chim. Hung. **21**, 363 (1960).

Окисление до 50° С происходит почти обратимо в исходном диапазоне pH, равным 3,5—5,0; отходя от этой области либо в щелочную, либо в кислую сторону, наблюдается необратимость в разной степени. При 60° С и выше процесс является обратимым только в небольшом диапазоне (pH = 4—5).

Константа скорости разложения аскорбиновой кислоты увеличивается по мере повышения температуры, но это увеличение зависит от pH. В щелочной среде увеличение «к» значительно больше, чем в кислой; влияние повышения температуры самое малое в исходном диапазоне pH = 0,5 — 5,3.

В случае пищевых продуктов положение более сложное. Подытоживая известные опыты, можно считать доказываемым, что окислительная способность кислорода воздуха оказывается самой сильной в пищевых продуктах с реакцией выше 5 pH, а при нагревании максимальное распадение аскорбиновой кислоты происходит в диапазоне 4—5 pH. Более или менее кислые пищевые продукты страдают меньше в отношении потери содержания витамина-С [4]. Эти наблюдения из практики объясняются тем, что защитное действие органических кислот и пропорция свободной и связанной аскорбиновой кислоты являются при указанных условиях в данном отношении оптимальным.

Ввиду того, что при производстве пищевых продуктов нет возможности существенно изменять значение pH, целесообразно исследовать, только условия, изменение которых являются практически исполнимыми. Так например соотношение температуры и времени нагревания, значения которых можно широко варьировать при производственных технологиях.

Современной точкой зрения является целесообразным вместо продолжительной теплообработки при низких температурах применять более скорый процесс при возможно высокой температуре, так при стерилизации консервов, при сгущении и сушении пищевых продуктов [5, 6].

На основании вышеизложенного представляет интерес провести исследования изменяемости содержания витамина-С в пищевых продуктах при разных температурах обработки и разной продолжительности нагревания.

Экспериментальная часть

Соки малины, томата и красного перца нагревали при разных температурах в течении разного времени в атмосфере воздуха, и наблюдали изменение содержания в них витамина-С. С целью устранения каталитического влияния окислительных энзимов, пробы предварительно подогревали до 98° С и после быстро охлаждали, а затем подвергали обработке. Полученные результаты анализов собраны в таблице I., а распад витамина-С в соке перца, являющимся самым богатым витамином-С из использованных образцов, при разных температурах и разных продолжительностей нагревания, изображены на рис. I.

Из результатов опытов видно, что при увеличении температуры нагревания в пределах 50—90° С содержание витамина-С постепенно, но немного, уменьшается. Установлено также, что большая часть распада происходит во всех случаях в первом периоде теплового воздействия. Этот факт можно отнести лишь частично за счет изменения количества активного кислорода т. е. растворенный кислород в течение нагревания уменьшается вследствие снижения его растворимости и расходования. Вероятно кроме этого играют роль и еще не выясненные взаимодействия.

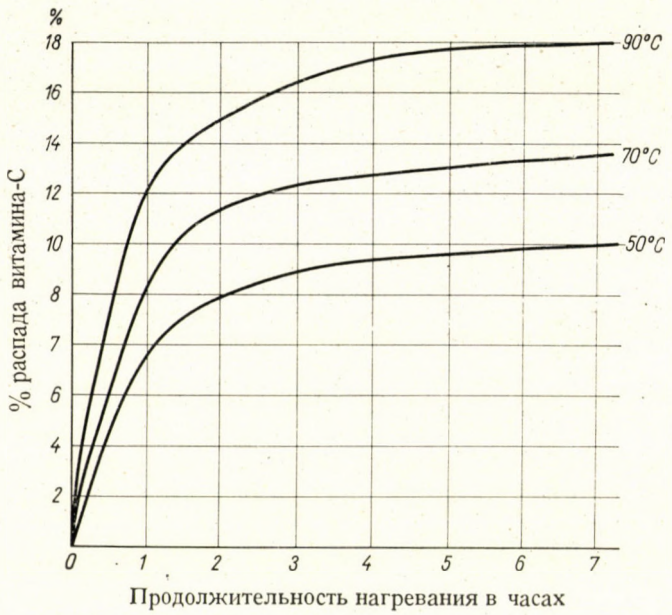


Рис. 1. % распада витамина-С в соке красного перца при разных температурах и продолжительностях нагревания

Установление, что распад витамина-С в начале теплового действия является большим, чем позже, имеет важное практическое значение. Так например в консервном, в молочном производстве при мгновенной стерилизации не достигаются в такой мере выгодные результаты сохранения витаминов, какие можно было бы ожидать соответственно с укороченным временем.

Во второй серии опытов, после инактивизации энзимов при 98 °С с пропусканием воздуха, обеспечивающим постоянный избыток кислорода, нагревали сок красного перца и наблюдали изменение содержания аскорбиновой кислоты в пределах 10—90° С в десятиградусных интервалах в течении 3 часов.

Результаты измерения указали, что скорость распада витамина-С увеличивается с 10—50° С в два, до 80° С в три и до 90° С в 3,66 раз. Соответ-

Acta Chim. Hung. Tomus 24, 1960

Таблица I

Изменение содержания витамина-С в натуральных соках при разных температурах и продолжительностях нагревания, в пересчете на 100% сухого вещества

Соки		Температура нагревания, °С																			
		50						70						90							
		Продолжительность нагревания, в часах																			
		1		4		7		1		4		7		1		4		7			
Наименование	pH	Содержание аскорбиновой кислоты (А) и дегидроаскорбиновой кислоты (Д), мг/100 г. рефракции																			
		А	Д	А	Д	А	Д	А	Д	А	Д	А	Д	А	Д	А	Д	А	Д	А	Д
Малиновый ...	4,1	217	33	167	10	150	16	158	0	158	24	125	24	125	8	134	33	134	16	125	32
Томатный ...	4,5	483	33	367	99	317	66	283	33	333	11	300	83	283	66	350	66	283	17	300	0
Перечный ...	4,8	1938	87	1788	75	1750	50	1700	75	1750	50	1650	87	1663	0	1650	75	1620	75	1600	0

ственно с этими данными коэффициент van t'Hoff-а по распаду аскорбиновой кислоты в 10° С интервале нагревания будет:

В пределах 10—50° $Q_{10} = 1{,}25$

В пределах 50—80° $Q_{10} = 1{,}17$

Таким образом значения Q_{10} являются относительно не большими. Значения константы скорости реакции распада аскорбиновой кислоты в соке красного перца при определенных температурах и продолжительностях теплового действия собраны в таблице II.

(Вычисление производилось по формуле реакции первой степени, ввиду постоянного избытка кислорода.)

Таблица II

Значения коэффициентов скорости реакции распада аскорбиновой кислоты в соке красного перца при данных температурах и продолжительностях обработки

Температура °C	Продолжительность обработки, в часах	$K = \frac{2{,}303}{t} \log \frac{A}{A-x}$
50	1	0,0825
	4	0,0295
	7	0,0188
70	1	0,0948
	4	0,0384
	7	0,0282
90	1	0,1604
	4	0,0446
	7	0,0337

Естественно, что влияние теплового действия на распад аскорбиновой кислоты существенно изменяется при недостатке кислорода (деаэрация, инактивная атмосфера).

Это предполагалось также на основе предыдущих определений [1], по которым нагревание при недостатке кислорода вызывает реакции распада аскорбиновой кислоты, сильно отличающиеся от реакций возникающих при избытке кислорода.

С целью получения числовых данных, для этой цели использовали пасту красного перца, которую для одной серии опытов расфасовывали и закупоривали с эвакуацией в жестянные банки емкостью 65 мл., а в других сериях вместо эвакуации применяли атмо-

сферу углекислого газа. Тары с содержанием нагревали при 90, 100, 107, 114 и 121°С. Процессы нагревания, выдержка и охлаждение во всех случаях были одинаковы. (20 + +15 + 15 минут.) Результаты анализов проб собраны в таблице III, а распад витамина-С в зависимости от температуры указан на рис. 2.

Таблица III

Роль температуры при термообработке концентрата красного перца в случае исключения воздуха

Температура °С	Пробы закупоренные без воздуха			Пробы закупоренные в атмосфере углекислоты		
	Аскорбиновая к-та	Дегидроаскорб. к-та	Вит. С	Аскорб. к-та	Дегидроаскорб. к-та	Вит. С
	мг/100 г. продукта					
*	379	24	403	379	24	403
90	359	0	359	359	0	359
100	354	0	354	349	0	349
107	340	12	352	336	8	344
114	330	12	342	318	8	326
121	271	8	279	271	12	283

* Исходная проба.

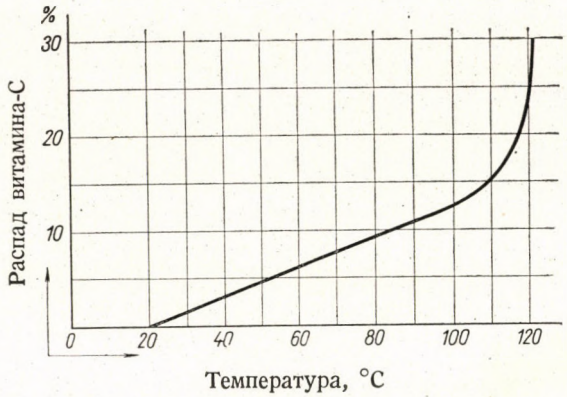


Рис. 2. % распада витамина С в пасте томатообразного перца в зависимости от температуры нагревания при недостатке воздуха

Из полученных данных видно, что при условиях малого количества воздуха и нагревания до 107° С, при обычной продолжительности стерилизации красноперечной пасты, понижение содержания аскорбиновой кислоты не превышает 11—13%. Значительно больше распад происходит при 114° и на много больше при 121° С.

С целью выяснения целесообразности стерилизации при высоких температурах и соответственно при меньшей продолжительности, проведены следующие опыты.

Известным путем [7] вычислено время тепловой обработки в термическом центре для нагревания вышеуказанных банок с пастой красного перца до необходимой температуры. Для нагревания, до 107° С, требуется в сравнении к 100° С на 6%, до 114° С — на 10%. до 121° С на 21% меньше времени. Исследовали, как в связи с этой вариацией режима стерилизации изменяется содержание витамина -С продукта. Термически обрабатывали указанные консервы 15′ при 107° и параллельно 13,3′ при 114° и 10,5′ при 121° С, при одинаковых прочих условиях. (Все эти варианты являются равноценными в отношении стерилизационного эффекта.) Определенное содержание витамина-С в пробах оказалось следующие (см. таблицу IV) :

Таблица IV

Изменение содержания витамина-С при разных режимах стерилизации

Режим стерилизации		Содержание витам.-С после стерилизации, мг/100 г.		
Темп. °С	Продолжит. мин.	Аскорб. к-та	Дегидро-аск. к-та	Витамин-С
107	15,0	340	12	352
114	13,1	326	4	330
121	10,5	300	16	316

Из опыта видно, что даже при более короткой продолжительности нагревания не целесообразно вести стерилизацию красно-перечной пасты выше 107° С с точки зрения сохранения витамина-С.

Зависимость скорости распада витамина-С от температуры хранения пищевого продукта

Кроме изменения содержания витамина-С при производстве, имеет также интерес и изменение его при хранении пищевого продукта в зависимости от температурного режима и времени. Известно в этом отношении много литературных данных, часть из которых противоречивы. Опубликованы обширные данные об изменении содержания витаминов в томатном соке при разных температурах хранения [8]. По этим данным, например, в томатном соке с содержанием 21 мг аскорбиновой кислоты в 100 г при 20° С в течении 34 недель сохраняется витамин-С до 52%, а при 37° в течении такого же времени хранения только 22%.

По этим же источникам в томатной пасте при 20° С в течении 15 недель сохраняется витамин-С 77%, а при 37° С 27%-ов.

Значительные, но не очень большие потери аскорбиновой кислоты установлены *Немец* [9] в томатной пасте. При температурах 0° и 5° С в течение 8 месяцев не замечено значительного изменения, а при 15—20° С хранения, в диффузном свете и темноте, в консервах томатной пасты, закупоренных под разрежением, найден 21—22%-ый распад аскорбиновой кислоты.

По другим сведениям [10] температура хранения имеет меньшее значение. На основании наблюдения в складах больших предприятий в США в томатном соке, хранившимся 12 месяцев при 10—44° С, практически значительного изменения в содержании витаминов не установили. Также американский автор сообщает [11], что апельсиновые продукты при средней температуре 4,4° С, не зависимо от сухого вещества (13,3—49%), в течении 12 месячного хранения сохраняют витамин-С до 97%. Но эти же изделия при температуре 27° С реагируют совершенно другим образом: в 13%-ом апельсиновом соке сохраняется витамин-С до 70%, в 30%-ом продукте до 51% и в 49-ом концентрате до 16%.

Распад витамина-С при хранении в значительной мере обуславливает изменение пропорции связанной и свободной аскорбиновой кислоты. Это подтверждается например хранением консервов цветной капусты 3 и 8 месяцев при низкой (0—5° С) и при нормальной (20° С) температуре в которых наблюдается во всех случаях увеличение содержания витамина-С. Это обстоятельство объясняется значительным содержанием аскорбигена, из которого в период хранения освобождается вследствие гидролиза аскорбиновая кислота [12].

Обширную информацию представляют наблюдения советских ученных касающиеся уменьшения содержания витамина-С в многочисленных пробах при разных температурах. По этим данным потери витамина-С в консервах при одногодовом хранении представляют

при	0—10° С	ниже 5%
при	19—20° С	10—25%
а при	40° С	35—80% [12]

Нами были проведены опыты, для установления распада витамина-С в специальных отечественных изделиях при хранении и для выяснения противоречий между некоторыми авторами в этом вопросе.

Экспериментальная часть

Хранение консервов из концентрата томатообразного перца «Притамин», являющегося одним из самых богатых продуктов витамином «С», производили в жестянных тарах при 22° С и при 6° С средней температуры в течении 100 и 240 дней, а затем определили содержание витамина-С.

Результаты измерения составлены в таблице V.

Таблица V

Изменение содержания витамина-С в концентрате красного перца при разных режимах хранения

Средн. темп. хранения °С	Содержание витамина-С, мг/100 г.								
	Первоначальное			После 100 дней			После 240 дней		
	Аскор. к-та	Дегид. аск. к-та	Вит.-С	Аск. к-та	Дег. аск. к-та	Вит.-С	Дег. к-та	Дег. аск. к-та	Вит.-С
6	354	0	354	318	30	348	296	30	326
22	354	0	354	290	16	306	192	76	268

Опыт подтверждает большое значение температуры хранения на содержание витамина-С. Константы скорости распада выразились в следующих значениях:

$$K_6 = 0{,}000142$$
$$K_{22} = 0{,}000483$$

Результаты сравнительных опытов по хранению томатного сока и томатных концентратов существенно отличались от установлений указанных авторов [8].

В томатном соке (рефр = 9,0%) в течении 6 месячного хранения при 18° С разрушилось 27% первоначального количества (34 мг %) а при таких же условиях в томатной пасте (рефр = 30%) разрушилось только 15% исходного количества (39 мг%) витамина-С, т. е. в более концентрированном томатном продукте лучше сохраняется витамин-С.

Сравнительные опыты показали что хранение при 6 и 18° С сиропов из малины и из смеси плодов, а также сиропов ароматизированных с апельсиновым маслом и витаминизированных с синтетической аскорбиновой кислотой [50 мг/100 г] в данных пределах температур мало влияет на содержание витамина-С, т. е. в пробах в течении пятимесячного хранения при 6° С сохранилось 76—79%, а при 18° С 69—78% исходного количества витамина-С.

И так кажется доказанным, что при сиропах, плодовых и овощных концентратах температура хранения между 6—18° С влияет меньше на изменение содержания витамина-С, чем при продуктах меньшей плотности (например в соках).

Влияние термической обработки током высокой частоты на содержание витамина-С в пищевых продуктах

В последнее время внедряется диэлектрический способ термической обработки пищевых продуктов. Как известно, при этом методе нагрева, тепло образуется вследствии переобразования электрического тока высокой частоты в самом нагреваемом продукте, одновременно во всем объеме, и если диэлектрические свойства всех частей массы являются одинаковыми, то нагревание происходит равномерно.

Ввиду большой перспективы этого способа, интересно было выяснить, как влияет обработка током высокой частоты на биологическую ценность отечественных пищевых продуктов, и какой эффект дает сокращенная термообработка такого способа в области сохранения витамина-С.

По литературным данным [13] при технологических процессах, проведенных С помощью тока в. ч., аскорбиновая кислота в большой мере сохраняется. Компоты например герметически укупоренные под вакуумом при диэлектрической пастеризации теряют всего 5—10% первоначального содержания витамина-С, т. е. в 2—3 раза меньше, чем при обычном тепловом методе. Установлено также [14], что при диэлектрическом бланшировании зеленого горошка потери витамина-С составляют 10—25%, по сравнению с 19—41%-ами при варке в воде.

У нас были также проведены исследования диэлектрической обработки пищевых продуктов, и установлено, на ряду с другими данными, также изменение содержания витамина-С [15].

Модельные растворы с содержанием 200 мг. аскорбиновой кислоты, при pH = 3, pH = 4 и pH = 5 подвергали действию тока в. ч. 27 МГц при напряжении 3 кв. в течении 2 минут. В указанных растворах нашли потери витамина-С соответственно 4,1, 8,1 и 9,5% от исходного количества. При увеличении продолжительности обработки, потери увеличиваются в меньшей степени.

В сравнительных опытах пастеризации концентрата красного перца установили, что при тепловой обработке на 12,9%, а при стерилизации токами высокой частоты на 4,3% снизилось содержание витамина-С в продукте, в то время когда пропорции продолжительности обработки составили 5:1.

На опытном заводе Центрального Научно-Исследовательского Института консервной и овощесушильной промышленности СССР [ЦНИИКОП] проводили консервирование венгерской красноперечной пасты с участием советских специалистов и рабочих, на высокочастотном автоматическом пастеризаторе. Пробы с температурой 40° С расфасовали в 0,5 кг-вые стеклянные банки, укупорили под вакуумом и подвергали действию токов в. ч. в течении разного времени.

Нужный режим достигли при обороте ротора аппарата = 3,75 минут, причем концентрат нагревался в банке на 90—94° С. После автопастеризации охлаждали. Контрольные пробы пастеризовали на кипящей водяной бане в течении 30 минут и после этого охладили в течении 25 минут.

Определения витамина-С дали следующий результат. При высокочастотной пастеризации распалась 4,6—5,8%-ов, а при обычном тепловом методе 9,8—12,4% первоначального количества (1,480 г/100 г. сух. вещ.) аскорбиновой кислоты, т. е. в первом случае меньше половины.

Наряду с этим также видно, что количество распада витамина-С при этих двух способах не пропорционально продолжительностям нагревания. При высокочастотной пастеризации средняя 5,2%-ая потеря витамина-С происходила в течении 8 минут выдержки выше 90° С, при контрольной пробе 11,1% потери получили в течении 40 минут выдержки при этой же температуре. И так и в этом случае подтверждается факт, что потери витамина-С в начале нагревания больше, чем при последующем нагревании.

Изменение содержания витамина-С под действием инфракрасных лучей

Как известно, при инфракрасном облучении тепло распространяется электромагнитным путем, и теплопередача радиацией является сильней, чем конвекцией, а ввиду того необходимое время теплообработки уменьшается. Вследствие этого применение инфракрасных лучей имеет особенное значение при термообработке пищевых продуктов, в которых сохранение ценных ароматических веществ (кофе, какао) и биологическая ценность (молоко, овощи, картофель, фрукты) является важным обстоятельством.

В литературе имеем ряд данных, подтверждающих улучшение качества обработанных пищевых продуктов инфракрасным облучением в сравнении с теплообработкой конвекцией. Так например при сушке листьев и цветов некоторых крестоцветных как снадобья [первоначальное содержание 80 мг/100 г] измерили потери витамина-С:

при сушке на солнце	81,3%
при сушке в шкафу	62,9%
при сушке инфракрасными облучениями	13,7—39,1% [16].

Ввиду того, что у нас предусматривается сушка пищевых продуктов с большой биологической ценностью, проводили сравнительные опыты дегидрации инфракрасными лучами и конвекцией.

Экспериментная часть

Проводили опытную дегидратацию ломтикам (3 мм. шириной) томатообразного красного перца. Радиацию производили инфракрасной лампой 250ватт—220вольт, марки Тунгсрам-инфрасек и вентиляцией регулируя температуру, поддерживали 60° С.

Контрольную дегидратацию проводили в шкафу при той же температуре.

Содержание витамина-С и сухих веществ определяли непосредственно перед и после дегидратации. Витамин-С пересчитывали на 100% сухих веществ. Данные анализов и продолжительностей процесса дегидратации собраны в таблице VI.

Таблица VI

Сравнение содержания витамина-С в красном томатообразном перце при разных способах дегидратации (инфракрасными лучами и конвекцией)

Способ. дегидратации	Продолжительность дегидратации (часов)	Содержание сух. вещ. %		В исходном	Витамин-С В дегидрированном	Сохранился %
		до	после			
		дегидратации		продукте, мг %		
Инфракрасный	3,00	10,0	89,0	250	1878	84,4
Конвекционный	5,39	10,0	89,4	250	1602	72,2

В результате опытов подтвердилось, что дегидратация инфракрасными лучами имеет преимущество с точки зрения сохранения витамина-С, что составляет в среднем на 12% больше, чем при дегидратации конвекцией.

Промышленное использование результатов опытов относящихся к роли свободного кислорода, температуры и продолжительности обработки

Из обсужденных характерных случаев видно, что совместное влияние свободного кислорода, температуры и времени обработки вызывают очень значительные потери витамина-С в пищевых продуктах, но при соответствующим выборе условий их можно на много снизить. При производственных технологиях продуктов служащих важными естественными источниками витамина-С (изделия из красного перца, шиповника, плодоовощные соки, компоты, консервы детского питания и пр), необходимо принять во внимание эти условия.

Из новых способов производства бóльшее сохранение содержания витамина-С можно обеспечить асептическими и высокочастотными стерилизациями и сушением инфракрасными лучами.

Из ассептических способов консервирования с данной точки зрения самым удовлетворяющим является способ с теплопередачей в трубчатом и пластичном теплообменнике при 114—120° С в атмосфере пара или инактивного газа.

Необходимо особое внимание уделить на то, что не достаточно держать без кислорода только пространство оборудования, а необходимо максимально удалить первоначально растворенного в массе воздуха и препятствовать тому что бы в таре кислород не попал в массу обработанного продукта.

Самым целесообразным способом диэлектрической пастеризации жидких и пюреобразных продуктов является обработка в стеклянном аппарате труба в трубе. Один электрод покрывает внешнюю трубу, а другой помещается во внутренней трубе. Обработанная масса принудительно проходит между двумя трубами и поступает в ассептическую расфасовку.

При инфракрасном сушении максимальный эффект сохранение витаминов получается способом Лыкова.

В аналитической работе участвовали сотрудники Научного Института Консервной и Холодильной Промышленности, а также Научного Института Консервной и Красноперечной Промышленности, ввиду чего выражаю им благодарность.

РЕЗЮМЕ

Существенным фактором распада витамина-С является кроме свободного кислорода тепловое воздействие. Установили, что при термической обработке плодоовощных продуктов значение Q_{10} van t'Hoff-a в отношении окисления аскорбиновой кислоты, относительно небольшое.

Основная часть распада происходит в начальное время нагревания. (См. рис. I, и таблицу I.) Характерными являются значения коэффициентов скорости реакции при избытке воздуха в зависимости от температуры и продолжительности обработки. (См. табл. II.) В случае недостатка кислорода, распад аскорбиновой кислоты зависит немного от изменений температуры до 107° С, выше этой температуры распад значительно увеличивается. (См. табл. III, рис. 2.) Даже с значительным сокращением времени, с точки зрения содержания витамина-С, нецелесообразно поднятие температуры стерилизации выше 114° С. (См. табл. IV.)

При хранении многих консервированных изделий доказана отрицательная сторона высоких температур по сравнению с низкими (См. табл. V.) В случаях более концентрированных продуктов изменение витамина -С в меньшей степени зависит от температур хранения, чем это наблюдается при соках.

При высокочастотном нагревании в сравнении с традиционной термической обработкой потеря витамина С уменьшается на $^1/_2$—$^1/_3$-ую часть. Все же это уменьшение не пропорционально сокращенному времени теплового действия, что при высокочастотном нагревании составляет $^1/_5$—$^1/_6$-ую часть старого способа. Это явление соответствует данным графика на рис. 1.

Дегидратация томатообразного перца с инфракрасными лучами дала на 12% больше содержание витамина-С в готовом продукте, чем сушение с конвекцией.

Из новых промышленных способов создают самые лучшие условия сохранения витамина С ассептическое и высокочастотное консервирование и дегидратация инфракрасными лучами по принципу Лыкова.

ЛИТЕРАТУРА

1. Balla, F.: Acta Chimica Hung. **21**, 363 (1960).
2. *Шнайдман, Л. О.:* Труды Всесоюзного Научно-Исследовательского Витаминного Института, IV. 47. (Пищепромиздат, Москва) 1953.
3. Csűrös, Z., Petró, J.: Acta Chim. Hung. **14**, 381 (1958).
4. *Шпаняр, П.:* Доклады международного научного конгресса сельскохозяйственной и пищевой промышленности. (MITE. Budapest.) 1955.

5. Доклад болгарской делегации на международном совещании по обмену опытом в области консервного производства, Одесса, 1957. (Рукопись.)
6. Рекомендация совещания по научн. сотрудничеству консервщиков стран СЭВ, Будапешт. 1958. (Рукопись.)
7. *Денеш, К.:* Теория и практика термического консервирования. (Budapest. ÉBKL.) 1954.
8. HUMMEL, M., OKEY, R.: Food Research, **15**, 405 (1950).
9. *Немец, С. М.:* Сохранение витаминов при производстве и хранении овощных консервоь и консервов для детского питания. Автореферат кандидатской диссертации. Москва. 1955. (Рукопись.)
10. TRESSLER, D. K.: Fruit and Vegetable Juice Production (New York, The Avi Publ. Co. Inc.) 219 (1954.)
11. CURL, A. L.: Canner, **105**, 38 (1950.)
12. *Грживо, В. С.:* Konzerv- és Paprikaipar. 1960. 1—2. 13.
13. *Рогачев, В. И.:* Влияние нагревания токами высокой частоты на качество пищевых продуктов. Материалы V. симпозиума CIJA Будапешт, 1959.
14. Материалы ГДР совещания по науч. сотрудничеству консервщиков стран СЭВ. Будапешт, 1958. (Рукопись.)
15. *Отт, Й.:* Опыты по диэлектрическим нагреваниям. (Доклад на совещании КОХИКИ.) 1958. (Рукопись.)
16. DIAZ, M. L., CHARRE, A.: Annales Bromatos, Madrid. **7**, 47 (1955)

ZERSETZUNG DES VITAMINS-C UND VERHINDERUNG DERSELBEN IN DER LEBENSMITTELINDUSTRIE, II.

Einfluß der Wärme auf die Änderung des Gehaltes der Lebensmittel an Vitamin-C während der Verarbeitung, Konservierung und Lagerung. Untersuchung der Verfahren zum Herabsetzen dieses Einflusses

F. BALLA

(Forschungsinstitut für die Konserven- und Paprikaindustrie, Budapest)

Eingegangen am 8. März 1960

Z u s a m m e n f a s s u n g

Außer der Menge des freien Sauerstoffes ist die Wärmewirkung ein wichtiger Faktor bei der Zersetzung des Vitamins-C. Es wurde festgestellt, daß der van't Hoffsche Q_{10}-Wert der Zersetzungsgeschwindigkeit der Askorbinsäure beim Erwärmen der Frucht- und Gemüseprodukte verhältnismäßig niedrig ist.

Die Zersetzung findet größtenteils zu Beginn des Erwärmens statt (Tabelle I, Abb. 1). Bei den im Sauerstoffüberschuß durchgeführten Operationen weisen die Geschwindigkeitskonstanten der Zersetzung als Funktion der Temperatur und Zeit charakteristische Werte auf (Tabelle II). Unter Ausschluß des freien Sauerstoffes hängt die Zersetzung der Askorbinsäure bis 107° nur in kleinerem Maße von der Temperaturänderung ab, über diesen Grenzwert nimmt sie jedoch zu (Tabelle III, Abb. 2). Obwohl bei höherer Temperatur die Behandlungsdauer verkürzt wird, ist es jedoch unratsam — mit Rücksicht auf den Vitamin-C-Gehalt — eine Wärmebehandlung über 114° vorzunehmen (Tabelle IV).

Während der Lagerung mehrerer Produkte bei verschiedenen Temperaturen wurde ein nachteiliger Einfluß der Lagerung bei höherer Temperatur festgestellt (Tabelle V). Bei der Lagerung von Produkten mit höherem Gehalt an Trockensubstanz weist die Änderung des Vitamin-C-Gehaltes eine Temperaturabhängigkeit von abnehmender Tendenz auf.

Beim dielektrischen Erwärmen erreicht der Verlust an Vitamin C nur die Hälfte bzw. ein Drittel des bei der klassischen Erwärmung auftretenden Wertes. Diese Verminderung steht aber nicht in gerader Proportion mit der kürzeren Erwärmungsdauer, die nur $^1/_5$ bis $^1/_6$ der klassischen Erwärmungsdauer beträgt. Diese Beobachtung stimmt mit der auf Abb. 1 dargestellten Erscheinung überein.

Vergleicht man die Wärmebehandlung durch infrarote Bestrahlung mit der Trocknung durch Wärmeströmung, so zeigt sich beim Tomatenpaprika eine höhere Vitamin-C-Konservierung von 12%.

Unter den neueren Methoden der Lebensmittelindustrie werden die besten Verhältnisse für die Konservierung des Vitamin-C-Gehaltes durch die Konservierung mit Hochfrequenzstrom bzw. durch die aseptische Konservierung, und durch die Trocknung mittels infraroter Bestrahlung in unterbrochenem Betrieb nach LIKOW gesichert.

DECOMPOSITION OF VITAMIN C AND INHIBITION OF THIS DECOMPOSITION IN FOOD INDUSTRY, II.

Effect of Heating during Processing, Preservation and Storage, and Investigation of the Methods for Suppressing this Effect

F. BALLA

(Research Institute of Preserving and Paprika Industry, Budapest)

Received March 8, 1960

Summary

In addition to the amount of free oxygen, heat effect is an important factor in the decomposition of vitamin C. It was found that on heating fruit and vegetable products, the value of the van't Hoff Q_{10} of the decomposition of ascorbic acid is relatively small.

Most part of the decomposition takes place at the beginning of heating (Table I, Fig. 1). Operations carried out in the presence of excess oxygen are characterized by the values of the rate constante of the decomposition reaction, plotted against temperature and time (Table II). On excluding free oxygen, the decomposition of ascorbic acid depended on temperature changes to a smaller extent, up to a temperature of 107°. However, over this limit the decomposition was stronger (Table III, Fig. 2). Although shorter operation periods are required at higher temperatures, it is not advisable to apply heat treatments over 114°, with respect to the content of vitamin C (Table IV).

On storing several products at various temperatures, the unfavourable effect of higher temperatures against lower ones was definitely proved (Table V). At the storage of products of higher dry substance content, changes in the content of vitamin C were inversely proportional to temperature.

On comparing the dielectric heating with the conventional heat treatment, losses of vitamin C decreased to half and to one third of the usual values. This decrease is, however, not directly proportional to the shorter heating period which amounts only to $^1/_5$ to $^1/_6$ of the conventional periods of heat treatment. This is in accordance with the phenomenon disclosed in Fig. 1.

The comparison of the heat treatment by infrared irradiation with the drying by heat stream proved that in the case of tomato-shaped paprika fruits, the amount of preserved vitamin C is higher by 12%.

Of all the new methods applied in food industry, the best conditions for preserving the content of vitamin C are maintained by the aseptic method, the preservation by high frequency currents and by the interrupted dehydration by infrared irradiation according to LIKOV.

Dr. Ferenc BALLA; Praha-Krč, Jeremenkova 1052

РАСПАДЕНИЕ ВИТАМИНА-С И ТОРМОЖЕНИЕ ЕГО РАСПАДА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ*

III. ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ НА СОДЕРЖАНИЕ ВИТАМИНА-С В ПИЩЕВЫХ ИЗДЕЛИЯХ

Ф. БАЛЛА и М. КИСЕЛ

(Исследовательский Институт Консервной и Прянноперечной Промышленности. Будапешт.)

Поступило 8. марта 1960. г.

В предыдущих сообщениях [1, 2] были обсуждены из основных факторов, влияющих на содержание витамина-С при производстве и хранении: роль активного кислорода и температуры, а также технологические способы и приемы, тормозящие их воздействие.

В последние годы были достигнуты значительные успехи в опытах консервирования ионизирующими облучениями пищевых продуктов, которые дают право предполагать, что это десятилетие принесет широкое внедрение этого способа. Таким образом вопрос о пищевой ценности и качестве облученных продуктов, является весьма актуальным.

Как известно при ионизирующем облучении уничтожение микроорганизмов, вызывающих порчу пищи, происходит без подачи тепла и охлаждения. Следовательно органолептические свойства консервированных продуктов растительного или животного происхождения значительно отличаются от качества продуктов консервированных традиционным образом. Хотя соотношение радиологии в пищевой промышленности являются довольно новыми, все же мы располагаем многочисленными литературными данными с точки зрения физиологического влияния, органолептических свойств, химического состава пищевой и биологической ценности облученных продуктов.

Многие литературные сведения указывают на изменение содержания витаминов в зависимости от рода продукта, витамина и доз облучения. Существует распространенное мнение, что в отношении сохранения витамина-С нет существенной разницы между термической и ионозационной стерилизацией [3, 4].

Между тем имеются и другие сообщения. По одним сведениям [5] например, доза облучения 50 кр, которая по автору оказалась достаточной препятствию плеснеобразования, не вызывала уменьшение содержания витамина-С в мармеладе. В то же время известно, что термообработка, необхо-

* II. часть см. Acta Chim. Hung. **24,** 421 (1960).

димая для уничтожения микроорганизмов, сопровождается значительным разрушением витамина-С в продукте. По другим опытам [6] при облучении фруктового сока дозой 500 кр достигалось только кратковременное консервирование, причем продукт потерял 23% витамина-С, в то же время при термической пастеризации фруктовых соков наблюдается значительно меньшая (4—15%) потеря витамина-С. По другим сообщениям [7] пастеризовали яблочный пульп облучением без потери витаминов.

Соотношение дозы облучения, исходного количества аскорбиновой кислоты и степень распада последней установили в одном новом советском опыте [8]. По этим данным кристаллическая аскорбиновая кислота в пределах 1—49 крад гамма облучении не вызывает распада.

Проведенное облучение водных растворов аскорбиновой кислоты с концентрациями 500, 100 и 10 мг/100 г., и дозами гамма лучей в 12, 25, 24,5, 36,75 и 49 крад установило, что распад аскорбиновой кислоты с увеличением дозы облучения и уменьшением начального количества аскорбиновой кислоты непропорционально больше, именно с увеличением дозы с 12,25 крад до 49 крад потеря витамина-С увеличивается:

в растворе	500	мг аск. к./100 г.	от	2,8	на 4,8%
«	100	«	от	3,4	на 22,3%
«	10	«	от	11,2	на 56,6%.

По указанным сообщениям лимонный сок до 28 крад дозы не терял заметного количества витамина-С, но при дальнейшем увеличении дозы облучения, начался сильный распад последнего.

Заслуживают также внимания данные [6] относительно изменения содержания витамина-С, находящегося в яблочном соке; в случае содержания аскорбиновой кислоты под влиянием ионизирующего облучения: при дозе 138, 344 и 621 кр первоначальное количество 75 мг/100 мл. аскорбиновой кислоты уменьшилось, измеряемое непосредственно после облучения на 68,8, 65,9 и 67,2 мг/100 мл.

Существует много данных в литературе относящихся к изменению содержания витамина-С в облученном картофеле. Некоторые авторы установили, что гамма лучами обработанный картофель после хранения содержал больше витамина-С, чем контрольная проба [9].

Салькова [10] облучала картофель посредством Co^{60} источника, дозами 5, 10, 15 и 20 крад и наблюдала непосредственно после облучения большие (например при 10 крад 75%) потери витамина-С. Все же после 4 месячного хранения обнаружила в облученной и в контрольной пробе одинаковое количество витамина-С. Другие авторы [11] нашли, что содержание при облучении увеличилось, а после короткого хранения уравнялось с контрольной пробой. В то же время *Серено* и сотрудники [12] сообщают о том, что содержание в картофеле 68 мг. витамина-С в 100 г-ах сухого вещества

при облучении уменьшалось всего на 61 мг, но после одногоднего хранения на 25 мг (100 г. сух. вещ., в то же время контрольная проба показала больше т. е. 37 мг/100 г. сух. вещ. витамина-С.

Из изложенных примеров из литературных данных видно, что степень распада витамина-С очень различна в зависимости от рода пищевого продукта, дозы облучения и исходного содержания аскорбиновой кислоты. Причиной этого, является количественные и качественные разные условия свободных радикалов, образующихся при радиолизе, и род, физическое состояние, а так же количество защитных веществ. В случае живого организма, например облученного картофеля в изменении содержания витамина-С играют роль и жизненные функции клеток. Так как вместе с тем, что под влиянием ионизационного облучения происходит распад аскорбиновой кислоты, в клетках могут синтезироваться новые количества витамина-С.

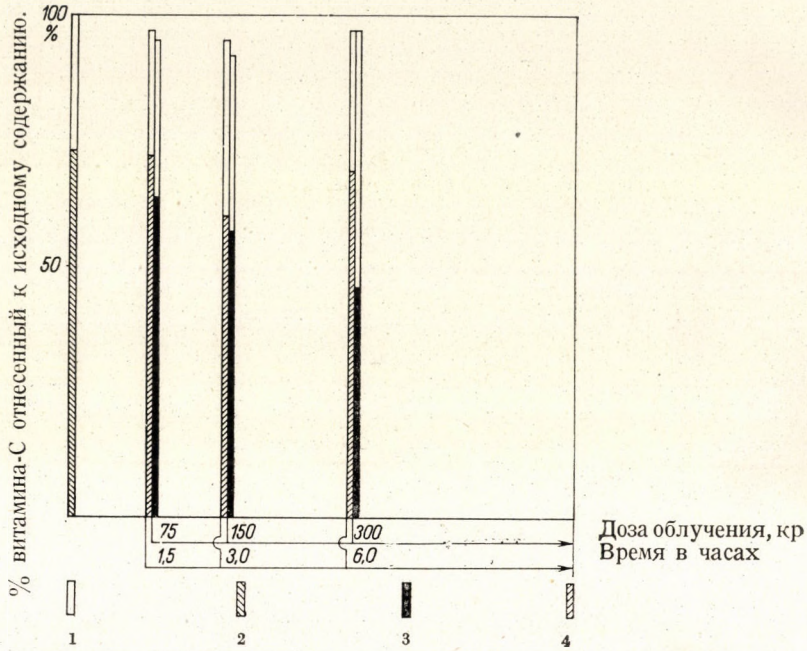
Ввиду того, что в отношении облучения самых ценных отечественных источников витамина-С отсутствуют данные, то настоящие исследования относятся к изменениям под действием облучения гамма лучами разными дозами, содержания витамина-С в пюре красного перца и соке малины, в концентрате томатообразного перца (Притамин), в плоде шиповника и в плодовых сиропах витаминизированных синтетической аскорбиновой кислотой.

Экспериментальная часть

Облучение проводили аппаратом Рентгена производительностью 46920 рентген/час при 10 мА, 161 вольт. Пробы облучали дозами 75, 150, 300 и 600 кр, соответствующими продолжительностями облучения 1,5, 3,0, 6,0 и 12,0 часов. Облучили пробы в чашках Петри с диаметром 80 мм, причем пустые чашки были предварительно облучены. Для сравнения, при равных прочих условиях хранили и пробы без облучения. Содержание аскорбиновой кислоты и дегидроаскорбиновой кислоты определили до и после облучения, а так же и в контрольных пробах. При определении применяли метод Шпаняра [13]: аскорбиновой кислоты с $\alpha - \alpha'$ дипиридиловым, дегидроаскорбиновую кислоту 2—4 дифенилгидразинным способом. Томатообразный перец после чистки измельчали в аппарате Турмикс. Часть полученной пульпы непосредственно, а часть после нагревании на 95° С с последующим охлаждением подвергали опытной обработке. В результате предварительного нагревания достигли с одной стороны парализирование энзимов, с другой стороны дезаэрацию пробы. Роль парализирования энзимов наблюдали в сравнении облучения проб с предварительным и без предварительного нагревания. Результаты всех анализов относили на первоначальное содержание сухих веществ.

В подобных условиях проводили опыты с плодами шиповника, дальше облучали концентраты томатообразного перца, витаминизированного аскорбиновой кислотой персикового повидло, малиновый сок и модельный раствор аскорбиновой кислоты с концентрацией 100 мг/100 мл. и с фосфорным буферным раствором установленным на 5 pH.

Данные исследования графически изобразили на 1—7 рисунках, в которых указано изменение содержания витамина-С в сравнении к первоначальному, раздельно по составным компонентам т. е. аскорбиновой и дегидроаскорбиновой кислоте на открытом воздухе находящихся под влиянием облучения и без него.



1. Дегидроаскорбиновая к-та
2. Аскорбиновая к-та в исходной пробе
3. Аскорбиновая к-та в необлученной пробе после стояния
4. Аскорбиновая к-та в облученной пробе

Рис. 1. Изменение витамина С при стоянии под влиянием облучения в пюре томатообразного перца с рефр. 10% и содержащий 145 мг% аскорбиновой + 55 мг% дегидроаскорбиновой кислоты, при предварительной инактивизации ферментов

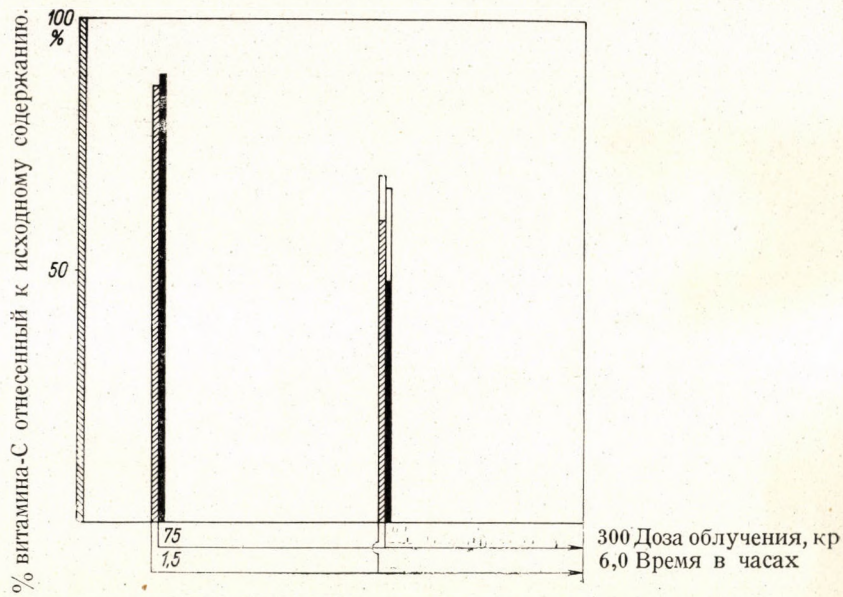


Рис. 2. Изменение витамина -С (200 мг%) при стоянии и под влиянием облучения в сыром (предварительно не нагретом) пюре томатообразного перца

Обозначения для рисунка 2—7 аналогичные как и на рисунке 1

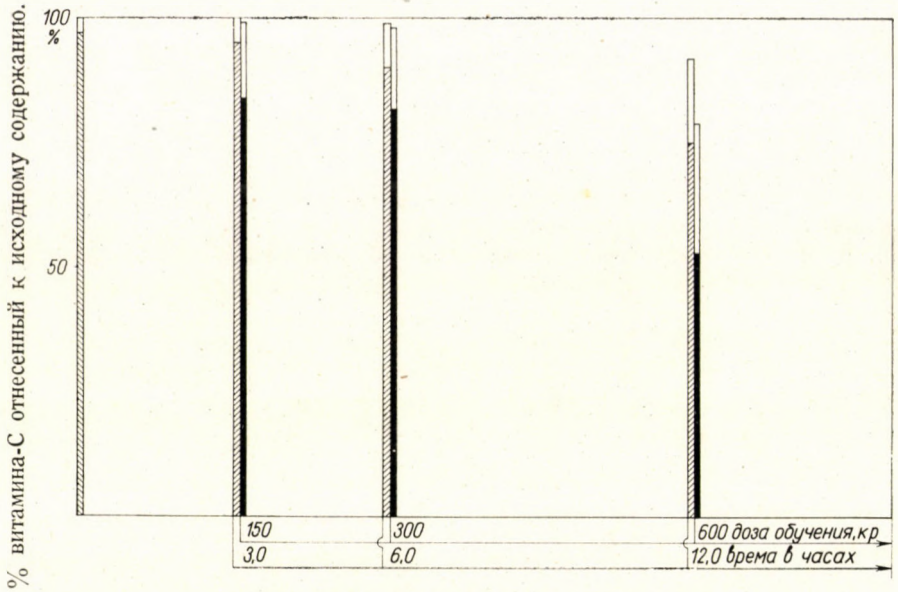


Рис. 3. Изменение витамина -С (320 мг% аскорбиновой + мг% дегидроаскорбиновой кислоты) в пасте томатообразного перца с рефр. 23,5%, при стоянии и под влиянием облучения

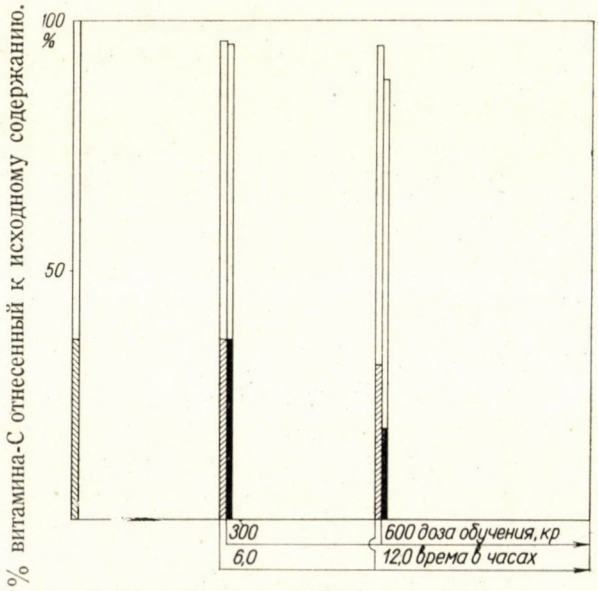


Рис. 4. Изменение витамина -С (110 мг% аскорбиновой кислоты + 205 мг% дегидроаскорбиновой кислоты) в пюре шиповника с рефр. 32%, с предварительной инактивизацией ферментов, при стоянии и под влиянием облучения

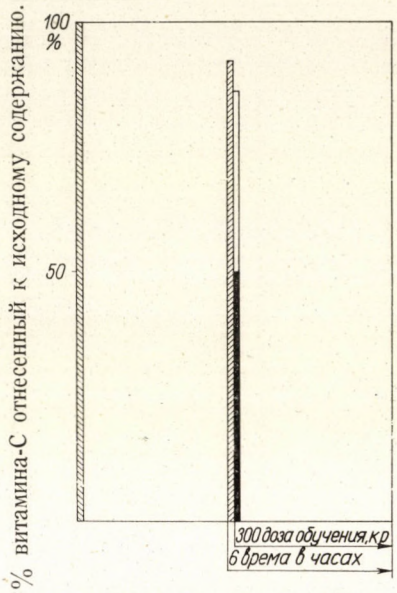


Рис. 5. Изменение витамина-С в повидле персиков с рефр. 63,5%, витаминизированный с 100 мг% синтетической аскорбиновой кислотой, при стоянии и под влиянием облучения

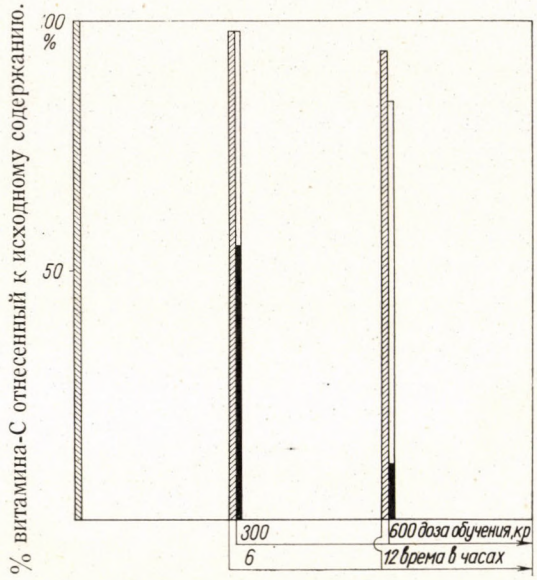


Рис. 6. Изменение витамина-С (55 мг%) в малиновом соке с рефр. 13,2%, витаминизированном синтетической аскорбиновой кислоты, с предварительной инактивизацией Ферментов, при стоянии и под влиянием облучения

Распад витамина-С от облученного действия получается учетом контрольных проб, находившихся в одних и тех же условиях (температура и время стояния), но не получивших облучения.

Изменения содержания аскорбиновой и дегидроаскорбиновой кислоты в сравнении к первоначальному содержанию изображены на рис. 8.

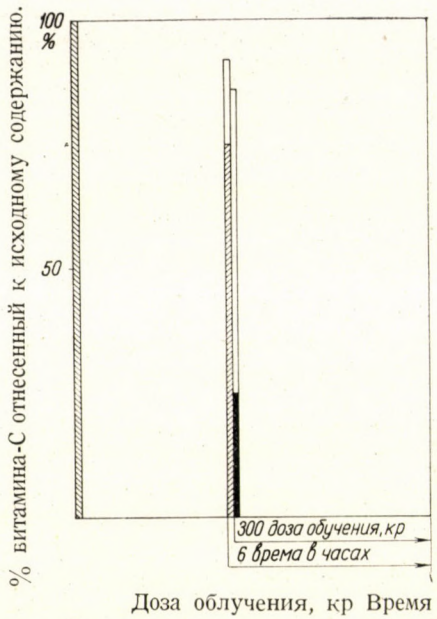
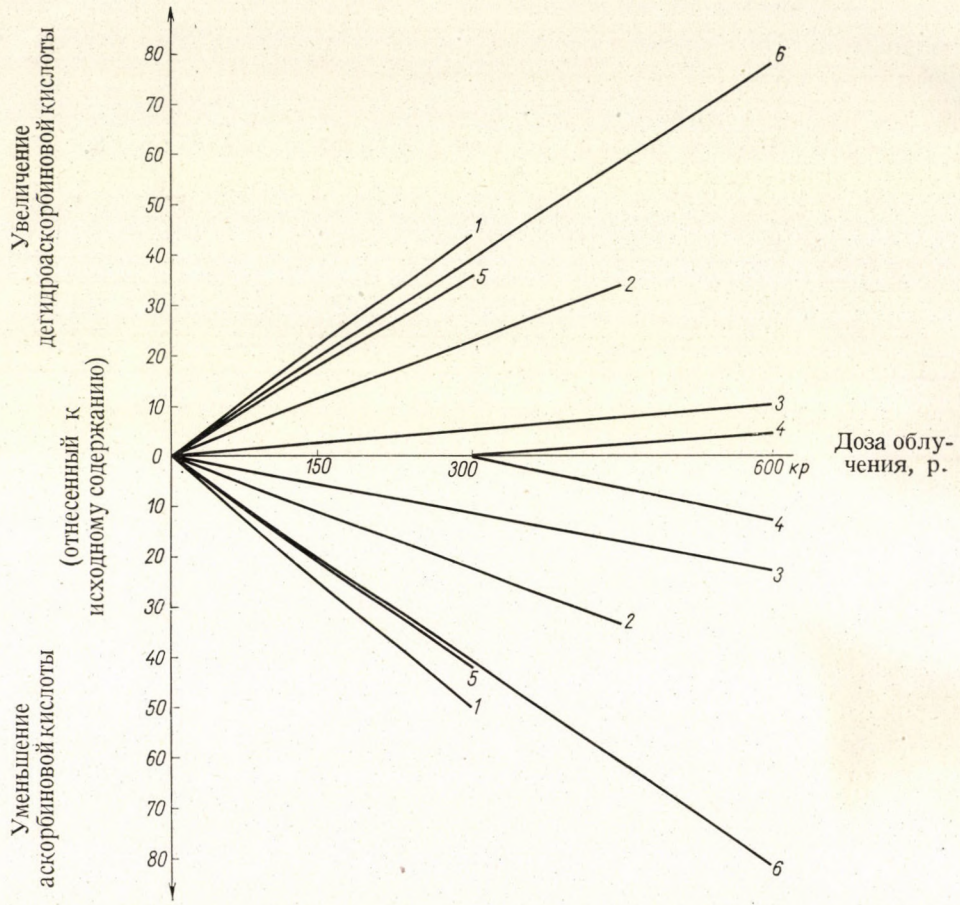


Рис. 7. Изменение витамина -С водного раствора синтетической аскорбиновой кислотой (100 мг%, pH = 5) при стоянии и под влиянием облучения

В этом случае на оси абсцисс нанесены дозы облучения, на ординате изменения содержания аскорбиновой и дегидроаскорбиновой кислоты. Кривые результатов полученных в пределах опытов немного отличались от прямых, поэтому нарисовали соответствующие ассимптоты. Быть может, что вне границ наших опытов эти кривые значительно отрываются от асимптот, но эта зона не представляет интерес в пищевом производстве, ввиду значительных изменений вкуса, запаха и цвета продукта уже в тех пределах. Имея в виду что во всех наших опытах облучения произошло уменьшение количества аскорбиновой кислоты с одновременным увеличением дегидроаскорбиновой кислоты таким образом линия аскорбиновой кислоты разместилась под осью абсцисс а линия дегидроаскорбиновой кислоты над абсциссой. Величина угла между этими двумя линиями показывает меру окисления аскорбиновой кислоты с образованием дегидроаскорбиновой кислоты.

Из наших опытов по ионизационному облучению сделаем следующие выводы:



1. Модельный раствор
2. Пюре красного перца
3. Паста красного перца (Притамин)
4. Пюре шиповника
5. Сок малины
6. Повидло персиков

Рис. 8. Изменение аскорбиновой и дегидроаскорбиновой кислоты в разных продуктах под влиянием разной дозы облучения.

1. В пределах практически целесообразных доз облучений [до 600 кр] значительное изменение *общего количества* витамина-С (суммы аскорбиновой и дегидроаскорбиновой кислоты) не замечается, ни в модельном растворе, ни в витаминизированных фруктовых изделиях, ни в пищевых продуктах с высоким естественным содержанием витамина-С, в том случае, если предварительно энзимы инактивированы.

При некоторых витаминизированных продуктах наблюдали заслуживающие упоминания потери (14—16%), но и в этих случаях распад витамина-С вследствии облучения наблюдался лишь 6,6—10,0%-ов от первоначального количества.

Заметно меньше потери получается при облучении продуктов с большим естественным содержанием витамина-С [пульпа шиповника, пюре красного перца, концентрата перца] именно при 300 кр 2—5%, при 600 кр 10%, из которых вследствии облучения всего на 1% и в случае 600 кр на 8% падает. Так в продуктах с высоким естественным содержанием витамина-С действие защитных веществ особенно выявлено.

2. Облучение без предварительной инактивизации энзимов сопровождается более сильным распадом витамина-С, но большая часть этого происходит не вследствие облучения, а вследствие каталитического действия окислительной энзимной системы.

3. Хотя ионизационное облучение значительно не влияет на общее количество витамина-С, измеряя его непосредственно после обработки, за то существенно изменяется соотношение аскорбиновой и дегидроаскорбиновой кислоты во всех случаях в ущерб первого и в пользу последнего. Вероятно здесь приводятся в действие свободные окислительные радикалы образовавшиеся вследствие радиолиза.

Окисление аскорбиновой кислоты в дегидроаскорбиновую кислоту значительно меньше при продуктах с большим естественным содержанием витамина-С, чем при остальных изделиях, подвергающихся обработке в проведенных нами опытах. И так эти продукты содержат не только защитные вещества в достаточном количестве и качестве для всего комплекса витамина-С, но и большое количество таких акцепторов, которые тормозят окисление аскорбиновой кислоты в дегидро форму.

Известно, что дегидроаскорбиновая кислота менее стойкая, чем аскорбиновая кислота, а при большем содержании первого, при хранении продуктов, влечет за собой более быстрое уменьшение содержания витамина-С.

Таким образом *ионизационное облучение оказывает значительное влияние на распад витамина-С не непосредственно после обработки, а в течении последующего хранения пищевого продукта.*

4. Значительное изменение соотношения количества аскорбиновой и дегидроаскорбиновой кислоты, а в это же время незначительное изменение их суммы, предоставляют причину тому, что в литературе степень влияния облучения на содержания витамина-С пищевых продуктов оценивают весьма различно. Ибо те авторы, которые применяемым методом анализа измеряя при этом только одну форму витамина-С, получают другие результаты, чем те, которые измеряют обе формы.

5. Нами облученные пищевые продукты до 300 кр. не показали ни по органолептическим признакам, ни в содержании витамина-С заметных изменений. За то уже при 600 кр. были замечены изменения цвета, запаха и вкуса продуктов, в особенности малинового сока и персикового повидла.

IV. ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫХ ОБЛУЧЕНИЙ НА СОДЕРЖАНИЕ ВИТАМИНА-С В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

В пищевой промышленности все больше применяются ультрафиолетовые лучи для стерилизации в тонком слое вина, пива, молока и других жидкостей, поглащающих ультрафиолетовые лучи, а также для обработки сиропов, фруктов, дезинфекции поверхности мармеладов. Так например в США используются ультрафиолетовые лучи при пастеризации апельсинового сока, в ГДР и в Болгарской НР-е для предупреждения плесневения мармеладов и джемов.

В отношении влияния ультрафиолетовых облучений на изменение биологической ценности пищевых продуктов в промышленных условиях, имеются данные, относящиеся преимущественно к молоку.

По болгарскому опыту ультрафиолетовые лучи значительно не влияют на химический состав, краску и желирующее свойство [14].

По сообщению из Франции [15] ультрафиолетовыми лучами возможно поднять содержание каротина фруктов, и этот эффект применяется для увеличения окраски бледных яблок.

Считаясь с возможностями применения ультрафиолетовых облучений и в отечественной плодо-овощной консервной промышленности, поставили опыты на исследования изменения количества витамина-С в следующих продуктах под влиянием ультрафиолетовой обработки в разной степени:

Томатный сок; витаминизированный яблочный сок с 25 мг/100 мл. аскорбиновой кислоты; витаминизированный с 50 мг/100 мл. аскорбиновой кислоты малиновый сок; мармелад из персиков с 100 мг/100 г аскорбиновой кислоты; а для сравнения 100 мг %-ый водный раствор аскорбиновой кислоты (pH = 5).

Экспериментальная часть

Применимый к облучению аппарат марки Ханау, 3,8 А., 200 вольт, среднего давления ртутного пара, с параллельными лучами. Опыты проводили при большой интенсивности облучения [ок. 3 ватт/см²] и при разных продолжительностях [1', 3', 5' и в некоторых случаях 10']. Соответствующие дозы: 180, 540, 900 и 1800.10^3 эрг/см² были практически чрезмерно большими. Все же при этом необходимо иметь ввиду, что поглащенное количество лучей, в зависимости от рода облученного продукта, разное и намного меньше чем излученное количество.

Облучение проб проводили помещая их в чашки Петри в количестве 5—10 г. Расстояние от лампы составляло 70 мм. Чашку с размазанной по внутренней поверхности пробой, при облучении помещали в ледяную ванну, с целью избежания нагревания. Облученные пробы в полном количестве использовали для анализа с целью максимального уменьшения источника ошибок.

Перед облучением энзимы инактивировали нагреванием проб до 95° С, а одновременно с этим достигли деаэрацию. В случаях витаминизацни аскорбиновую кислоту про. анал. растворяли в охлажденных пробах.

Изменение содержания аскорбиновой и дегидроаскорбиновой кислот в пробах в сравнении с первоначальным количеством, под действием облучения ультрафиолетовыми лучами разных доз указны на 9 и 10 рис.

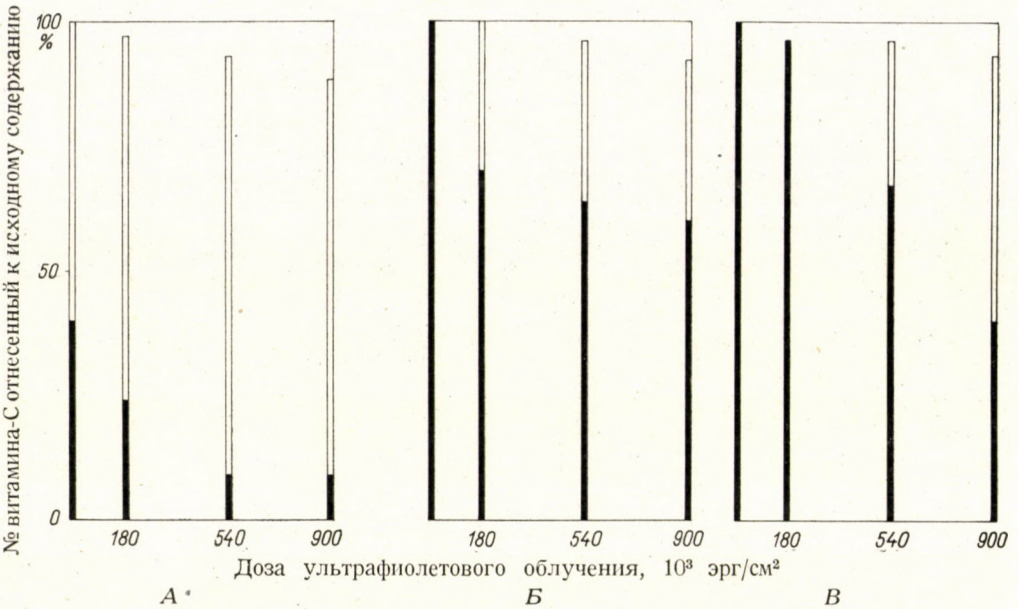
Изменения абсолютного количества витамина-С в связи с дозой инфракрасных лучей показаны на рис. 11 и 12.

Результаты опытов по облучению с ультрафиолетовыми лучами резюмируем следующим образом:

При облучении с практически максимальной дозой (в течении 1—3 мин. 180.10^3— — 540.10^3 эрг/см², в растительных пищевых продуктах значительного количества распада витамина-С не наблюдалось. [При опытах измерили сохранение в 94—96%]. При очень большой дозе [900.10^3 эрг/см²] потери витамина-С не превышают данные обычной термической стерилизации [8—16%], а даже при практически невероятной дозе [1900.10^3 эрг/см²] ультрафиолетового облучения потери витамина-С не превышает 25—30%-ов.

Указанные данные относятся на полное содержание витамина-С (аскорбиновая + дегидроаскорбиновая кислоты), но в пределах этого, соотношение компонентов существенно изменяется так, что значительная часть аскорбиновой кислоты окисляется в дегидроаскорбиновую кислоту, в особенности в тех случаях, когда первоначальное содержание витамина-С было очень низким.

При ультрафиолетовом облучении также наблюдается влияние акцепторов и коллоидов, но в меньшей мере, чем при облучении гамма лучами.



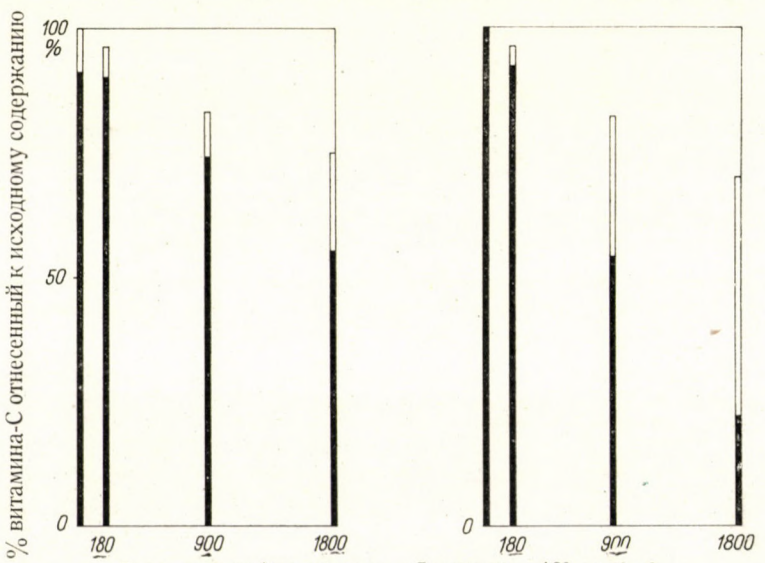
▯ дегидроаскорбиновая кислота. ▌ аскорбиновая кислота

Рис. 9. Изменение содержания аскорбиновой кислоты и дегидроаскорбиновой кислоты под влиянием ультрафиолетового облучения

А) Томатный сок (рефр. = 6,0%) содержанием 13 мг% аскорбиновой кислоты и 20 мг% дегидроаскорбиновой кислоты

Б) Яблочный сок (рефр. 9,5%), витаминизированный 25 мг% аскорбиновой кислоты

В) Малиновый сок (рефр. 13,2%), витаминизированный 54 мг% аскорбиновой кислоты



▯ дегидроаскорбиновая кислота ▌ аскорбиновая кислота

Рис. 10. А) Витаминизированное повидло из персиков (рефр. 63,5%) с содержанием 91 мг% аскорбиновой и 9 мг% дегидроаскорбиновой кислоты

Б) Модельный раствор аскорбиновой кислоты (pH = 5) (100 мг% аскорбиновой кислоты)

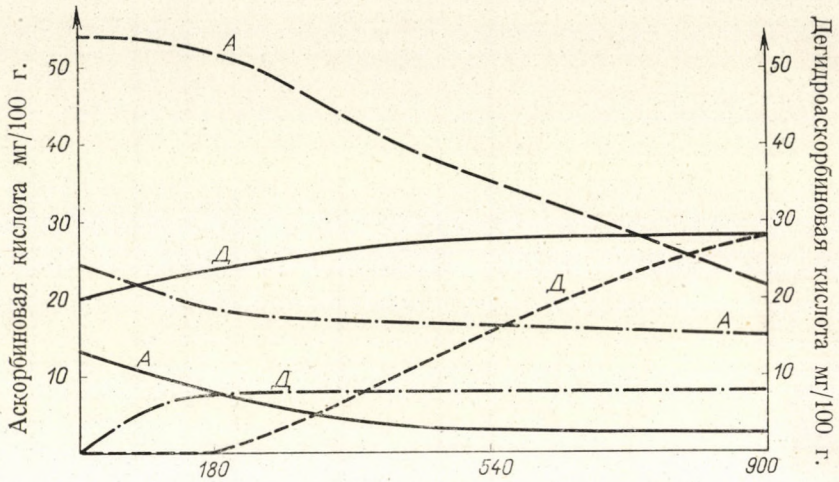


Рис. 11. Изменение количества аскорбиновой и дегидроаскорбиновой кислоты под влиянием разной дозы ультрафиолетового облучения в плодоовощных продуктах
А = аскорбиновая кислота
Д = дегидроаскорбиновая кислота
———— Томатный сок
·—·—·—· Яблочный сок
---------- Малиновый сок

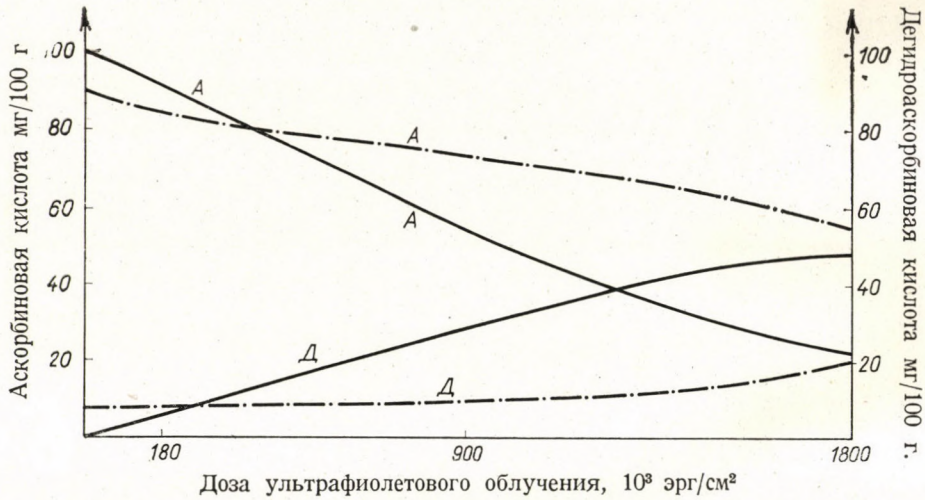


Рис. 12. Изменение количества аскорбиновой и дегидроаскорбиновой кислоты под влиянием разной дозы ультрафиолетового облучения
———— Модельный раствор
·—·—·—· Персиковое повидло
А = аскорбиновая кислота
Д = дегидроаскорбиновая кислота

В анализах участвовали К. Геллерт техник. Рентгеновые облучения проводил инж. *И. Киш* (Центральный Институт пищевой промышленности) за что им выражаем благодарность.

РЕЗЮМЕ

Были исследованы изменения содержания витамина С в самых ценных венгерских источниках витамина С нод действием ионизационного и ультрафиолетового обдучения.

Установлено, что значительный распад витамина С не происходит при дозах гамма-дрчей, имющих возможностъ применения на практике, в том случае, если предварительно инактивированы энзимы. Заметно меньше потери установлены в продуктах, содершащих боль шое количество естественного витамина С. В таких продрктах заметно сильное влияние защитных веществ. Несмотря на незначительные потери всего содержимого витамина С под действием ионизационных лучей, но отношение аскорбиновой и дегидроаскорбиновой крислоты намного передвинется в пользу последнего. При облуяении ультрахиолетовыми лучами даже при максимальной дозе, имеющей практическое значение, значительиого разрушения витамина С не замечается. При этом способе можно такж заметить защитное действие акцепторов и коллондов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Балла, Ф.:* Acta Chimica Hung. **21**, 363 (1960).
2. *Балла, Ф.:* Acta Chimica Hung. **24**, 000 (1960).
3. Доклад СССР об ионизационном облучении на совещании по научн.-технич. сотрудничеству консервщиков стран СЭВ в Будапеште 1958. (Рукопись.)
4. Ryer, N.: Food Technol. **10**, 11 (1956).
5. Schweismeimer, W.: Ind. Obst-u. Gemüseverwer. **42**, 289 (1957).
6. Asselbirgs, E. A. и сотрудн.: Food Techn. **12**, 156 (1958).
7. Dupaigne, P.: Fruits d'outre Mer **13**, 259 (1958).
8. *Либерман, А. Н.:* Вопросы питания. 18, 3. 94. (1959).
9. Mikaelson, K., Roer, L.: Acta Agric. Scand. **6**, 145 (1956).
10. *Салькова, Е. Г.:* Доклады Акад. Наук. СССР, 114 Т, 757. (1957).
11. Schwimmer, S. и сотрудн.: Arch. Bioch. Biophys. **75**, 425 (1958).
12. Sereno, M. N. и сотрудн.: Maine agr. Expt. Sta. Bull. **47**, 563 (1957).
13. Spanyár, P., Kiszel, M., Demel, I.: Magyar Kémiai Folyóirat **59**, 143 (1953).
14. Доклад Болгарской Н. Р. на совещании по научн.-техн. сотрудничеству консервщиков стран СЭВ в Будапеште 1958. (Рукопись.)
15. Chaudhary, M. Z.: J. Sci. Food and Agr. **1**, 173 (1950).

ZERSETZUNG DES VITAMINS-C UND VERHINDERUNG DERSELBEN IN DER LEBENSMITTELINDUSTRIE

II. Einfluß der ionisierenden Bestrahlung auf den Gehalt der Lebensmittel an Vitamin-C

IV. Einfluß der UV-Bestrahlung auf den Gehalt der Lebensmittel an Vitamin-C

F. BALLA und Frau M. KISZEL

(Forschungsinstitut für die Konserven- und Paprikaindustrie, Budapest)

Eingegangen am 8. März 1960

Zusammenfassung

Es wurden Untersuchungen bezüglich der auf Einwirkung von Gamma- und UV-Strahlen eintretenden Änderungen des Vitamin-C-Gehaltes der wertvollsten ungarischen Vitamin-C-Quellen, nämlich von Tomatenpaprikakonzentraten, Tomaten, Hagebutten usw., durchgeführt.

Es wurde festgestelt, daß die Gamma-Strahlung bei der praktischen Sterilisierung eine geringe Änderung des Vitamin-C-Gehaltes hervorruft, falls die Fermentwirkung durch eine vorangehenden Wärmebehandlung ausgeschaltet wird. In jenen Substanzen, die natürliches Vitamin-C enthalten, ist die Zersetzung des Vitamins-C wesentlich geringer, als in den mit Askorbinsäure angereicherten Erzeugnissen. Bei den letzterwähnten Stoffen kommt

die Strahlenwirkung durch den Verschub des Verhältnisses Askorbinsäure : Dehydroaskorbinsäure zum Vorschein.

Auf Einwirkung der UV-Bestrahlung war sogar bei der in Betracht kommenden höchsten Strahlendose keine bedeutende Zersetzung von Vitamin-C in den konservierten Erzeugnissen feststellbar. Die Schutzwirkung der Akzeptoren und Kolloide ist bei der UV-Einstrahlung gleichfalls wahrnehmbar.

DECOMPOSITION OF VITAMIN-C AND INHIBITION OF THIS DECOMPOSITION IN FOOD INDUSTRY,

Effect of Ionizing Radiation on the Content of Vitamin-C in Foods

IV. Effect of Ultraviolet Radiation on the Content of Vitamin-C in Foods

F. BALLA and Mrs. M. KISZEL

(Research Institute of Preserving and Paprika Industry, Budapest)

Received March 8, 1960

Summary

The effect of gamma and ultraviolet radiation on the vitamin C content of paprika puree(Pritamin), tomatos and rose hips — the most valuable sources of vitamin C in Hungary — was examined.

Gamma radiation was found to cause only small changes in the content of vitamin C, provided the enzymes were previously inactivated by heat treatment. In foodstuffs containing natural ascorbic acid, the rate of decomposition was, owing to the presence of protective substances, markedly lower than in products enriched by ascorbic acid. In the latter case, the effect of gamma rays manifests itself in a change of ratio of ascorbic acid to dehydroascorbic acid. No significant decomposition of vitamin C took place in preserved products, even under the effect of a maximum tolerable dose of ultraviolet radiation.

The protecting effect of acceptors and colloids can also be observed at ultraviolet radiation, although to a smaller extent than in the case of irradiations by gamma rays.

Ferenc Balla; Praha-Krč, Jeremenkova 1052.
Mrs. M. Kiszel; Budapest II. Herman Ottó út 15.

EINIGE PROBLEME DER HERSTELLUNG UND PRÜFUNG DES REINSTGALLIUMS

E. PAPP und K. SOLYMÁR

(Forschungsinstitut für Nichteisenmetalle, Budapest)

Eingegangen am 24. März 1960

Das Gallium wird — infolge seiner spezifischen Eigenschaften (niedriger Schmelzpunkt, hoher Siedepunkt, usw.) — auf den verschiedensten Gebieten in stets zunehmendem Maße verwendet. Den Anwendungsgebieten entsprechend werden verschiedene Reinheitsanforderungen an das Metall gestellt. Zur Herstellung der Legierungen mit speziellen Eigenschaften eignet sich Gallium von 99,9% Reinheit einwandfrei, die Elektronentechnik benötigt aber — zur Herstellung von Halbleitern — im allgemeinen ein Metall von 99,999% oder größerer Reinheit.

Herstellung des metallischen Galliums

Größere Mengen des Metalls wurden bisher aus drei Grundstoffen hergestellt, und zwar aus dem Aluminiumphosphat enthaltenden Rückstand der Verarbeitung des Mansfelder Kupferschiefers, aus den Rückständen der Zinkdestillation und aus den Aluminatlaugen der Tonerdefabrikation nach Bayer [2]. Auch die Kohlenarten enthalten — in Form organischer Verbindungen — bedeutende Mengen Gallium, deren größter Teil in die Asche gerät [3]. Eine relativ kleinere Galliummenge kann auch bei der Verarbeitung des Steinkohlenteers, bzw. aus dem Gaswasser gewonnen werden [4].

Die größten Rohstoffquellen der Galliumerzeugung bilden jene Aluminiumerze, die 0,0025—0,01% Gallium enthalten. Die unmittelbare Gewinnung dieser Galliummenge ist nur auf Grund des jüngst veröffentlichten Patentes von *Dow Chemical Comp.* [5] möglich, wonach die galliumhaltigen Erze halogenisiert und nachher das Galliumhalogenid mittels Kondensation isoliert wird. Die zu diesem Verfahren nötige Apparatur ist jedoch ziemlich umständlich und kostspielig.

Während des Bayer-Verfahrens — im Laufe des Aufschlusses mit Natronlauge — geht das Gallium samt dem Aluminium in Lösung. Beim Ausrühren scheidet nur der kleinere Teil des Galliums aus, da seine Natur etwas saurer ist als die des Aluminiums. Daher wird der Galliumgehalt der im Kreislauf

befindlichen Lauge bis zum Wert von 0,15—0,27 g Ga_2O_3/l. angereichert. Bei dieser Galliumkonzentration tritt ein Gleichgewicht ein. Zur Gewinnung des Galliums der Aluminatlauge wurden zahlreiche Verfahren ausgearbeitet. So z. B. Anreicherung durch Ausfällen mit Kohlensäure [6] bzw. mit Calciumaluminat [7]; Extraktion des $GaCl_3$ aus den zu Chloriden umgestalteten Verbindungen mit Propyl- oder Butyläther [8], weiterhin Anreicherung durch partielles Lösen und Ausfällen des Gallium- und Aluminiumhydroxids [9]. Weitere Methoden sind z. B. das Auslösen des Oxychinolinniederschlages mit Chloroform in saurem Medium [10]. All diese Verfahren haben einen gemeinsamen Nachteil, nämlich, daß die verarbeitete Aluminatlauge in jedem Fall zerstört wird und deshalb in der Tonerdeerzeugung überhaupt nicht, oder nur mit modifizierter Technologie verwendet werden kann. Die Untersuchungen waren daher auf die Gewinnung des Galliums mittels unmittelbarer Elektrolyse gerichtet. Im Jahre 1955 wendete BRETEQUE die Elektrolyse mit Quecksilberkathode erfolgreich zur Gewinnung des Galliums aus den Aluminatlaugen an [11]. Bei diesem Verfahren wird das Galliumkonzentrat in Natriumhydroxid gelöst und die so gewonnene $NaGaO_2$-Lösung elektrolysiert.

In unserem Institut wurde die elektrolytische Abscheidung des Galliums seit 1952 studiert und das entwickelte Verfahren veröffentlicht [12, 13, 14]. Nach jeder Patentvorschrift wird das Gallium durch ein zweistufiges Verfahren gewonnen [14, 15]. Im Laufe der ersten Elektrolyse wird aus der Dicklauge, die etwa 200 mg/l Gallium enthält, ein $NaGaO_2$-Konzentrat von 50—100 g/l Galliumgehalt gewonnen, woraus dieses durch gleichzeitige Verwendung einer Nickelanode auf eine Edelstahlkathode abgeschieden wird. Nach den obigen Patenten wurde ein Entwicklungsbetrieb neben der Ajkaer Tonerdefabrik gegründet, in welchem das Gallium betriebsmäßig erzeugt wird.

Die Reinheit des in der zweiten Stufe der zweistufigen Elektrolyse auf der Kathode abgeschiedenen Galliums beträgt im allgemeinen 96—99%. Die annähernden Mengen der wichtigeren Verunreinigungen des Rohproduktes sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I

Verunreinigungen des Rohgalliums

Zn	1—3%
Pb	0,1—0,2%
Al, Fe, Cu	0,01—0,1%
Sn, Si, Mg, Ca, Hg, Ti, Ni	0,01—0,001%

Wird das Gallium zusammen mit dem Germanium gewonnen, so sind auch Cd, Mo, Ge und As — in einer Größenordnung von 0,1—0,001% — als Verunreinigungen im Metall vorhanden.

Im Laufe der elektrolytischen Galliumerzeugung geraten die Verunreinigungen teilweise aus der Aluminatlauge (Dicklauge), teilweise aber aus den

Elektroden, bzw. aus dem Apparat in das Metall (s. Tabelle II). In der ersten Elektrolysenstufe (Anreicherung) scheidet sich nämlich ein Teil jener Verunreinigungen, die sich in der Aluminatlauge befinden, auf der Kathode ab und gerät beim Lösen mit Alkali in das $NaGaO_2$-Konzentrat. Im Laufe der zweiten Stufe (Feinelektrolyse) gehen diese Verunreinigungen größtenteils in das Rohmetall über. Bei einer Elektrolyse mit Quecksilber- oder Amalgamkathode lösen sich aber auch die Verunreinigungen des Quecksilbers im Natriumhydroxid und geraten in das Rohgallium. Eine solche Verunreinigung ist vor allem das Blei. Arbeitet man mit festen Elektroden (z. B. Kupfer oder Blei), so muß man mit einem gewissen Lösen dieser Verunreinigungen rechnen. In Tabelle III sind jene Mengen der Verunreinigungen zusammengestellt, die von dem oben erwähnten Entwicklungswerk in der verarbeiteten Aluminatlauge — in Funktion der Dauer der Betriebselektrolyse — ermittelt wurden [15].

Tabelle II

Durchschnittliche Zusammensetzung der Dicklauge aus obigem Betrieb (pro Liter):

250 g Na_2O
100 g Al_2O_3
60 g Na_2CO_3
0,5 g P_2O_5
0,3 g SiO_2

Der V_2O_5-Gehalt ist verhältnismäßig gering (0,2—0,4 g/l), da die Dicklauge vor der Elektrolyse stehen gelassen und abgekühlt wird. Der Gehalt an organischen Substanzen (C-Wert) beträgt etwa 0,1%.

Aus Tabelle III ist ersichtlich, daß auch eine bedeutende Menge Zink mit dem Gallium ausscheidet, die sich im $NaGaO_2$-Konzentrat löst und dadurch das Rohmetall in einer Größenordnung von etwa 1—3% verunreinigt. Aus der

Tabelle III

Änderung der Spurenverunreinigungen in einer Dicklauge von Ajka im Laufe der Elektrolyse

Verunreinigung	Menge der Verunreinigung mg/l Lauge		
	in 0 Stunde	nach 24 St.	nach 72 St.
V_2O_5	263	120	24
Zn	34	15	5
Cr_2O_3	3	3	3
Pb	3	3	3
Fe_2O_3	6,4	5,4	4,7
Ga	190	110	60

Dicklauge geraten Fe, V, Ti, Ni, Mo, Si, Al, Cu, Mg, Ca, Cr, in kleiner Menge sogar auch Pb ins Metall. Der größte Teil des Bleis aber — und teilweise auch andere Verunreinigungen (Hg, Pb, Cu) — stammen aus dem Kathodenmetall.

Es wurde festgestellt, daß das Ausscheiden des Zinks vor jenem des Galliums, bzw. parallel mit letzterem verläuft, wodurch die Stromausbeute bezüglich der Galliumausscheidung vermindert wird.

Aus der bei der ersten Elektrolysestufe gewonnenen $NaGaO_2$-Lösung wird das Gallium auf einer Edelstahlkathode ausgeschieden. Als Anode dient Nickel.

In der Elektrolytzelle wird ein Schiffchen aus Kunststoff oder Glas unter die Kathode gestellt. Die an der Kathode ausgeschiedenen Galliumtröpfchen sammeln sich in diesem Schiffchen, das weniger reine Metall bleibt an der Kathode haften. Zuerst scheidet die zinkreiche Fraktion aus, durch Elektrolyse kann aber die vollkommene Trennung des Zinks vom Gallium — der naheliegenden Elektrodpotentiale wegen — nicht gesichert werden. Das an der Kathode haftende Metall wird von Zeit zu Zeit entfernt und in einem Gefäß gesammelt, da die größte Menge der Verunreinigungen — vor allem jene des Zinks — in dieser Fraktion zu finden ist. Derart kann eine Vorreinigung erreicht werden, indem die Reinheit des im Schiffchen gesammelten Metalls 98—99% erreicht, während die Reinheit des an der Kathode haftenden Metalls nur selten 90% beträgt. Dieses stark verunreinigte Metall kann — nach vorangehender Reinigung mit Salzsäure — zu der Hauptmenge des reineren Metalls gegeben werden.

Die 98—99%ige Reinheit des Rohgalliums, das mit der Feinelektrolyse gewonnen wird, ist für die Anwendungsgebiete noch unbefriedigend, deshalb muß das Rohmetall raffiniert werden. In den Handel gerät zur Zeit ein Produkt mit 99,99%, 99,999% und 99,9999% Galliumgehalt.

Die an das Gallium gestellte sehr strenge Reinheitsanforderung gilt hauptsächlich im Falle der Herstellung von Halbleitern. Hier darf die maximale Menge der einzelnen Verunreinigungen den Wert von $1 \cdot 10^{-5}$% nicht erreichen.

Prüfung des Reinstgalliums

Bei der Herstellung des Reinstgalliums muß man sich auf verläßlichen Prüfmethoden stützen. Auf Grund der Literatur und eigenen Untersuchungserfahrungen können folgende Verfahrensgruppen in betracht kommen:

1. Kolorimetrie, 2. Spektralanalyse, 3. Polarographie, 4. Messung des spez. Widerstandes, 5. Aktivierungsanalyse.

Die *kolorimetrische Methode* wurde im Laboratorium des Instituts für Allgemeine und Anorganische Chemie der Ukrainischen SSR in Odessa aus-

gearbeitet [16]. Die Streuung der Methode beträgt $\pm 10-15\%$. Die wichtigsten Angaben sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV

Bestimmung der Spurenverunreinigungen des Galliums mittels kolorimetrischer Methoden laut der Vorschrift des Laboratoriums der USSR in Odessa

Verunreinigung	Abtrennungsverfahren	Reagens	Empfindlichkeit %
Fe	Extraktion des Kupferronats mit Chloroform aus stark salzsaurer Lösung	KSCN	$2 \cdot 10^{-5}$
Sn	Extraktion des Diäthyl-Dithiocarbaminats mit Chloroform aus stark schwefelsaurer Lösung	Paranitrophenylfluoron	$5 \cdot 10^{-5}$
As	Extraktion des Diäthyl-Dithiocarbaminats mit Chloroform aus stark schwefelsaurer Lösung	Ammoniummolybdänat	$1 \cdot 10^{-5}$
Si	Entfernung der Hauptbestandteile in Form von flüchtigen Verbindungen, hienach Schmelzen des Rückstandes mit Alkalihydroxid	Ammoniummolybdänat	$1 \cdot 10^{-4}$

Der Nachteil der Methode besteht in der sehr genauen Vorbereitung und zu langen Dauer. Außerdem ist es sehr schwer für alle Spurelemente entsprechende Reagenzien zu finden.

Die *Spektralanalyse* eignet sich zur Bestimmung der Verunreinigungen des metallischen Galliums sehr gut. Bei unseren Versuchen wurden sowohl die Methode des totalen Abbrennens, wie auch die Zerstäubungsmethode angewandt. Erstere eignet sich zu empfindlicheren halbquantitativen Bestimmungen, das letztere Verfahren gibt genauere Resultate.

Nach der in unserem Institut von Frau I. KOTSIS ausgearbeiteten Zerstäubungsmethode [17] kann die Analyse in folgender Weise ausgeführt werden: 2 g Substanz löst man — nach Zugabe von 1 Tropfen Salpetersäure — in 25 ml zweimal destillierter Salzsäure. Die Lösung wird mittels eines Zerstäubers in die Funkenstrecke geblasen. Das totale Abbrennen wurde mit einer Stromstärke von 10 Amp (kurzgeschl.) durch Verdampfen von 20—30 mg Metallprobe ausgeführt. Weiteres s. Tabelle V.

Die angegebenen Empfindlichkeitswerte bedeuten keinen Höchstwert. Mittels der Methode der Vorverdampfung kann die Empfindlichkeit mit etwa zwei Größenordnungen erhöht werden, wodurch die Bestimmung der Verunreinigungen voraussichtlich auch in einem Gallium von 99,9999% ausgeführt werden kann.

Hier soll ein ernstes Analysenproblem erwähnt werden. Wird nämlich der Galliumgehalt mit der Methode des totalen Abbrennens bestimmt, so muß die Probenahme mit gesteigerter Sorgfalt durchgeführt werden. Bei der Erstarrung des geschmolzenen Metalls reichern sich nämlich die Verunreinigungen in der oberflächlichen Oxidschicht dem Verteilungsquotienten ent-

Tabelle V

Aufnahmebedingungen:

	Zerstäubung	Tot. Abbrennen
Spektrograph:	Type I. Sz. P 22.	Type I. Sz. P. 22
Kapazität:	9000 cm	—
Selbstinduktion:	0,08 mHy	—
Exposition:	3 Min.	—
Platte:	Agfa Blau Extrahart	Agfa Blau Extrahart
Stufenfilter:	4/100/20%.	4/100/20%
Abbildung:	Virtuell	Zwischenabg.
Spaltbreite:	20 mμ	15 mμ

Linienpaare:

Fe	3020,6/Ga	2874,2 Å
		2627,8
Ag	3382,8/Ga	2874,2 Å
		2627,8
Pb	2833,2/Ga	2874,2 Å
Cu	3247,1/Ga	2874,2 Å
Al	3082,2/Ga	2874,2 Å
Mg	2795,5/Ga	2627,8 Å

Empfindlichkeit der Methode des totalen Abbrennens:

Fe $1 \cdot 10^{-3}$%, Mg $1 \cdot 10^{-5}$%, Ag $1 \cdot 10^{-5}$%, Pb $1 \cdot 10^{-4}$%, Cu $1 \cdot 10^{-5}$%, Al $5 \cdot 10^{-4}$%.

Rel. Fehler der Zerstäubungsmethode: $\pm$ 3%.

sprechend an. Wenn nämlich Vergleichsproben aus dem Etalon durch mehrmaliges Umschmelzen zur Analyse entnommen werden, so tritt bei jeder Probenahme eine Umkristallisation ein. Wird die Probe immer aus dem Inneren des geschmolzenen Metalls entnommen, so werden sich die Verunreinigungen im zurückgebliebenen Teil immer mehr anreichern, wodurch die Bestimmung ihren realen Wert einbüßt und es vermindert sich z. B. die Reinheit eines Metalls dadurch von 99,999% auf 99,995%. Vor allem reichern sich Pb, Cu, Sn und Hg an. Deshalb ist es zweckmäßig immer eine entsprechend große Probe (5—10 g) zu analysieren, bzw. eher die Zerstäubungsmethode anzuwenden, wodurch diese Störung vermieden werden kann.

Auch *polarographisch* können die einzelnen Verunreinigungen des gelösten Metalls bestimmt werden. In diesem Falle ist eine genaue chemische Vorbereitung notwendig, außerdem muß man zur Bestimmung der zahlreichen wichtigeren Verunreinigungen viele Polarogramme aufnehmen. Die polarographische Methode ist genau, aber langdauernd.

Durch die Messung der *Änderung des spezifischen Widerstandes* kann die Gesamtmenge der Verunreinigungen der Reinstmetalle gut bestimmt werden. Diese Methode ist aber selbstverständlich zur Bestimmung der Mengen der einzelnen Verunreinigungen nicht geeignet. Gut verwendbar ist sie aber zur Klassifikation der Metalle ihrer Reinheit gemäß [18, 19], wie dies schon für Aluminium ausgearbeitet wurde.

Die *Aktivierungsanalyse* wird in letzter Zeit immer mehr zur Bestimmung der Verunreinigungen der Reinstmetalle verwendet [20, 21]. Diese

Methode besitzt eher wissenschaftliche Bedeutung, zur Betriebskontrolle und Serienanalyse kommt sie zur Zeit nicht in Frage.

Bezüglich der Bestimmungsmöglichkeiten halten wir die *Spektralanalyse* und die Bestimmung der *Änderung des spezifischen Widerstandes* für die zweckmäßigsten Methoden. Die einer Anreicherung folgende spektralanalytische Bestimmung ermöglicht die einzelnen Verunreinigungen auch in einem Metall von 99,9999% Reinheit festzustellen. Die Messung des spezifischen Widerstandes kann aber zur Klassifikation der Metalle ihrer Reinheit gemäß verwendet werden, deshalb ist sie im Betrieb vorteilhaft. Bei letzterer Methode ist nur die Erreichung der sehr niedrigen Temperatur umständlich.

Herstellung des Reinstgalliums

Das bei der Feinelektrolyse gewonnene, 96—99%ige Gallium wird noch weiter gereinigt. Das von dem oben erwähnten Entwicklungsbetrieb angewandte Reinigungsverfahren besteht im wesentlichen aus einer sauren-alkalischen Reinigung, die nach einer Vorreinigung durchgeführt wird, und aus einer darauf folgenden elektrolytischen Raffination. In solcher Weise kann ein Metall von 99,99%, bzw. 99,999%iger Reinheit hergestellt werden.

Vor dem Beginn der Feinelektrolyse ist es zweckmäßig, die $NaGaO_2$-Lösung durch quantitatives Filterpapier, zwecks Entfernung der schwebenden und pulverartigen Verunreinigungen (z. B. Eisenpulver), zu filtrieren. Das mittels Feinelektrolyse erhaltene Metall wird durch Zn in prozentiger Menge, durch Pb und Fe in zehntelprozentiger Menge und durch Al, Si, Ti, Sn, Mo, Ga, Mg, Cu, Hg, usw. in bedeutend kleinerer Konzentration verunreinigt. An der Oberfläche des Rohmetalls bildet sich eine oxidhaltige, butterartige Schicht, welche die Hauptmenge der Verunreinigungen enthält. Es ist zweckdienlich letztere von der reineren Galliumphase durch Dekantation oder Filtrierung abzutrennen. Zu diesem Zweck bewährte sich die Saugfiltration mittels eines G_2- oder G_3-Glasfilters sehr gut. Dadurch kann vor allem die Menge des feinkörnigen Eisens vermindert werden, das sich bei der weiteren Verarbeitung nur sehr schwer entfernen läßt.

Das so gewonnene, etwa 99%ige Metall wird einem kombinierten Reinigungsprozeß unterworfen, der aus folgenden Stufen besteht:

1. kombiniertes saures-alkalisches Verfahren,
2. elektrolytische Raffination,
3. Raffination durch Zonenschmelzen.

Statt der früher mit Erfolg verwendeten Destillationsmethode [22, 23], der Extraktion mit Äther, weiterhin der Entfernung der einzelnen Verunreinigungen mit Hilfe spezifischer Reagenzien [24], wodurch gleichfalls eine hohe Reinheit (99,999%) zu erreichen ist, werden die weiterentwickelten physikalischen Methoden angewendet, wie z. B. die Raffination mit Zonenschmelzen,

und die Disproportionierung des $GaCl_2$. Auch die fraktionierte Kristallisation wird durch das Zonenschmelzen verdrängt, da gleiche günstige Ergebnisse auch durch letztere, jedoch mit viel kleinerem Stoff- und Zeitverbrauch erreicht werden können.

1. Kombiniertes saures-alkalisches Verfahren

Der Zweck dieses Verfahrens ist, mindestens eine 99,99%ige Metallreinheit zu erreichen. Die Hauptverunreinigung des Galliums ist das Zink. Das Gallium bildet mit etwa 5% Zn ein Eutektikum, dessen Schmelzpunkt bei 25° liegt. Durch Verminderung des Zn-Gehaltes wird der Schmelzpunkt der Legierung erhöht und erreicht fast linear den Schmelzpunkt des Galliums (29,78°). Ist der Zn-Gehalt höher als 5%, so erhöht sich auch der Schmelzpunkt der Legierung rascher.

Zur Entfernung der Zink-Verunreinigung eignet sich die mit 1 : 1 Salzsäure, bei 60—70° unter Rühren durchgeführte Auslösung am besten. Dabei werden nämlich die weniger edlen Verunreinigungen als das Gallium ausgelöst. Das Entfernen des Zinks wird — auf 1 kg Metallmenge berechnet — auf einem Wasserbad mit einer Rührgeschwindigkeit von 60 Drehungen per Min. innerhalb 5 —6 Stunden erreicht. Das Rühren ist unbedingt notwendig, ohne dieses verläuft nämlich das Auslösen des Zinks außerordentlich langsam, außerdem geht auch das Gallium in Lösung. Wird die Behandlung mit Salzsäure auch nach dem Auslösen des Zinks fortgesetzt, so kann ein langsames Auslösen des Galliums beobachtet werden. Das Reinstgallium löst sich in nicht oxidierenden Säuren und Laugen nur in geringstem Maße. Im Laufe der Analyse kann das Gallium so gelöst werden, daß man einige Tropfen Salpetersäure der heißen Salzsäure zufügt, wie dies schon oben erwähnt wurde. In einer Lauge kann das Gallium — mit genügender Geschwindigkeit — nur in jenem Falle gelöst werden, wenn es als Anode geschaltet ist.

Wird die Behandlung des Rohmetalls bei etwa 100° und mit konzentrierter Salzsäure durchgeführt, so erhöht sich der Reinigungsverlust des Galliums bedeutend. Enthält das Rohmetall 0,1% oder noch mehr Eisenverunreinigung, und wird letztere z. B. durch Oxydieren und Filtrieren nicht vermindert, dann wird sich während der sauren Behandlung zuerst das Gallium lösen — das Eisen wirkt in diesem Falle wie ein Katalysator. In der zurückbleibenden, umfangreichen, schwammartigen Legierung kann der Eisengehalt mit 1—2 Größenordnungen angereichert werden, und kann auch die prozentuale Menge überschreiten. Durch die Behandlung mit Salzsäure lassen sich auch die Mengen von Al, Fe, Ca und Mg neben der Entfernung des Zn-Gehaltes in geringem Maße vermindern. Die Verunreinigungen, die edler sind als das Gallium, werden mit 1 : 1 Salpetersäure — ebenso unter Rühren und bei etwa 60°, aber innerhalb bedeutend kürzerer (¼—1 St.) Behandlung — entfernt.

Bei der Zugabe von Salpetersäure bilden sich unter lebhaftem Brausen winzige Kügelchen. Die Behandlung mit Salpetersäure eignet sich zur bedeutenden Verminderung der Pb-, Cu-, Hg- und Sn-Verunreinigungen, sie verursacht aber auch einen zu berücksichtigenden Verlust an Gallium.

Die Behandlung des Metalls bei 60° mit 20%iger Natronlauge wurde vor allem für die Verminderung des Titan- und Bleigehaltes eingeführt. Dieser Versuch war erfolgreich.

Am Ende des Reinigungsprozesses wird immer eine kurze Behandlung mit Säure oder Lauge vorgenommen, wobei sich die Galliumkügelchen zusammenballen und die Oberfläche des Metalls wieder glänzend und spiegelnd erscheint. Nach je einer Behandlung folgt eine sorgfältige Abspülung mit destilliertem Wasser. Zur Reinigung bewährte sich auch 1 : 1 Schwefelsäure. Eine wichtige Vorbedingung ist aber die tatsächlich analysenreine Qualität aller Reagenzien.

Ist die erwünschte Reinheit des Metalls noch nicht erreicht, so muß die ganze kombinierte saure-alkalische Reinigung wiederholt werden.

Die Spektralanalyse der Betriebsmetallproben, die man nach der oben beschriebenen sauren-alkalischen Reinigung gewann, zeigte im allgemeinen die in der Tabelle VI angeführten Werte:

Tabelle VI

Verunreinigung:		%
Fe		0,0007
Pb		0,0030
Mg		0,0001
Ti		0,0001
Al		0,0007
Cu		0,0002
Bi + Sn + Si + Zn	etwa	0,0005
	etwa	0,0053

Die Reinheit des Metalls beträgt demnach etwa 99,995%, es eignet sich also gut als Ausgangsmaterial für die Herstellung eines Metalls von 99,999%iger Reinheit.

Der im Laufe des Reinigungsprozesses entstandene Verlust betrug — auf das Gewicht des Rohgalliums berechnet — während einer einjährigen Betriebsperiode 7,89%. Je mehr Verunreinigung das Rohmetall enthält, umso größer ist auch der Reinigungsverlust an Gallium.

Sebba und Pugh [25] stellten durch eine kombinierte schnelle Reinigung mit Säure spektralreines Gallium her, wobei eine Behandlung mit Salzsäure bzw. Salpetersäure innerhalb je 5 Minuten durchgeführt wurde. Mittels des oben beschriebenen Verfahrens konnte eine Metallreinheit von höchstens 99,997% erreicht werden.

Die Menge des Galliums, das sich während des Reinigungsprozesses in Säuren löst, kann teilweise durch Ausfällen als Galliumhydroxid sowie durch nachfolgendes Filtrieren und Auflösen in Natriumhydroxid elektrolytisch zurückgewonnen werden.

2. Elektrolytische Raffination

Das elektrolytische Abscheiden des Galliums wurde zuerst von BOISBAUDRAN zur Herstellung des Metalls angewendet [26]. Das Galliumhydroxid wurde in Kaliumhydroxid gelöst und die Lösung mittels Platinelektroden elektrolysiert. Bei niedriger Temperatur und großer Stromdichte scheidet sich unregelmäßig reichverzweigtes, kalium- oder natriumhaltiges Galliummetall ab [27]. Ein solches Produkt wird an der Luft mit einer weißen Schicht überzogen und es entwickelt Gase bei Berührung mit Wasser. Um dies zu vermeiden, ist es notwendig einen entsprechenden Überschuß an Alkalihydroxid und eine höhere Temperatur anzuwenden um das Galliumhydroxid in Lösung zu halten. Meist wurden Platinelektroden verwendet. Eine mit einem Platinkontakt versehene Gallium-Schmelzkathode, die unserer Meinung nach neben dem Edelstahl die beste Lösung bedeutet, wurde zuerst von RICHARDS und BOYER verwendet [28].

Die ersten Versuche zur elektrolytischen Raffination des Galliums wurden in schwefelsaurem Elektrolyt ausgeführt. Von DENNIS und BRIDGMAN [29] und etwas später von RICHARDS und BOYER [30] wurde die Elektrolyse der Gallium und Indium, bzw. Gallium, Indium und Zink enthaltenden schwefelsauren Lösungen untersucht. Diese Autoren stellten fest, daß die in saurer Lösung ausgeführte Elektrolyse zur letzten Raffination des Galliums keine befriedigende Methode darstellt, obwohl die fraktionierte Elektrolyse zur Trennung des Galliums von Indium gut verwendet werden kann.

Zur quantitativen Bestimmung des Galliums, die im wesentlichen auch ein Raffinationsprozeß ist, wurde das Galliumhydroxid von REICHEL [31] in überschüßigem Ammoniak gelöst und aus der Lösung das Metall in Anwesenheit einer bedeutenden Ammonsulfatmenge bei 60—80° auf eine Platinnetzelektrode ausgefällt. Schwierigkeiten verursachte dagegen das Auflösen der Platinanode. Das Trocknen des Metalls geschah mittels Äthanols.

Nach einem anderen Reinigungsprozeß wurde die Raffination von HOFFMAN [24] so ausgeführt, daß die einzelnen Verunreinigungen vor der elektrolytischen Trennung des Galliums in alkalischer Lösung durch chemische Methoden sorgfältig entfernt wurden. Hienach wurde das durch Elektrolyse gewonnene Kathodenmetall mittels fraktionierter Kristallisation weiter gereinigt. In solcher Weise konnte ein Reinheitsgrad von 99,999% erreicht werden.

Infolge der Mangelhaftigkeit und der Widersprüche der Literaturangaben schien es zweckmäßig, die elektrolytische Raffination eingehend zu

untersuchen. Unser Ziel war, aus dem 99,99%igen Gallium — mit minimalstem Verlust und geringem Kostenaufwand — ein Metall von 99,999%iger Reinheit herzustellen.

Die elektrolytische Raffination kann sowohl in saurer (H_2SO_4, HCl) wie auch in alkalischer (NaOH, KOH) Lösung durchgeführt werden. Auf Grund der Vorversuche wurde auf der sauren Raffination wegen ihrer schlechten Stromausbeute und der Bildung von Galliumoxychlorid verzichtet und ein in natronalkalischer Lösung durchgeführtes Raffinationsverfahren von uns entwickelt.*

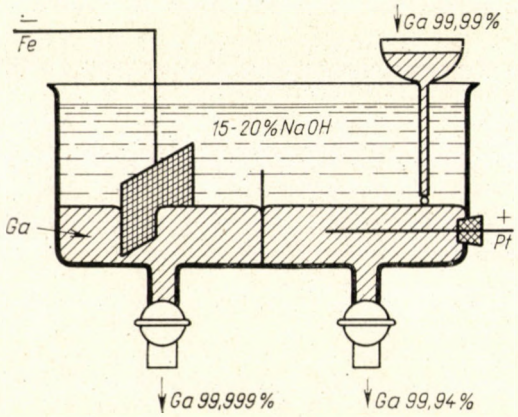


Abb. 1. Skizze der Zelle für kontinuierliche elektrolytische Raffination

Zu unseren Versuchen wurde ein Gefäß aus PVC verwendet, um das Auslösen des Siliciums aus dem Glasgefäß zu vermeiden. Als lösliche Anode eignete sich das mit Platinkontakt versehene, geschmolzene 99,99%ige Gallium. Als Kathode wurde Edelstahl mit großer Oberfläche oder Gallium von 99,999%iger Reinheit, ebenfalls mit Platinkontakt verwendet.

Auf Abb. 1 ist die Skizze einer kontinuierlich arbeitenden Galliumraffinationszelle dargestellt. Der Kathodenraum ist vom Anodenraum durch eine Scheidewand aus PVC getrennt. Ein Teil des 99,999%igen Metalls wird von Zeit zu Zeit entfernt, das Anodenmetall aber zeitweise ergänzt. Durch eine solche Anordnung der Elektroden wird die entsprechende Mischung des Elektrolyts gesichert, es kann aber — zur Vermeidung lokaler Anreicherungen — auch ein mit Kunststoff (PVC) überzogener Rührer verwendet werden. Die Herstellung des 99,999%igen Metalls verlangt außerordentliche Sauberkeit

* Durch ein auf ähnlichen Grundprinzipien beruhendes Verfahren wird das Reinstgallium (99,999%) auch am Lehrstuhl für Anorganische Chemische Technologie der Universität Veszprém hergestellt.

und Sorgfalt und sie stellt an die Reinheit der Reagenzien sehr hohe Anforderungen.

Zu unseren erten Versuchen benützten wir ein analysenreines Natriumhydroxid-Präparat von »Lachrema« (Brno), das in wiederholt destilliertem Wasser gelöst wurde. Der Alkaligehalt des Elektrolyts betrug im Laufe der Versuche 15—20%.

Die durch Spektralanalyse erhaltenen Werte der einzelnen Verunreinigungen sind in Tabelle VII zusammengefaßt.

Tabelle VII

Änderung der Verunreinigungen des Galliummetalls im Laufe der elektrolytischen Raffination in analysenreiner Lauge

Geprüftes Metall	Pb %	Fe %	Al %	Cu %	Hg	Sn	Ti	Ca+Mg	Si
Ausgangsmetall (120 g) ..	0,005	0,001	0,0003	0,001	+	+	+	+	+
Kathodenmetall (90 g)	0,0008	0,0007	0,0003	0,0004	—	—	+	+	+
Anodenmetall (10 g)	0,05	0,0015	0,0003	0,004	++	++	+	+	+

Durch weitere Elektrolyse des Endelektrolyts (Anode: Nickel; Kathode: Edelstahl) gewannen wir noch 16 g Metall, dessen Reinheit jener der 90 g Kathodenmetall ähnlich war. Der Verlust betrug also 4 g (3,5%). Pt, Zn und Ni waren in keiner Probe nachweisbar, aber die Linien der mit + bezeichneten Metalle erschienen schon.

Die Reinheit der einzelnen Metallproben war laut der Analysenergebnisse folgenden:

Ausgangsmetall	99,992%
Kathodenmetall	99,997%
Anodenmetall	99,94%

Das Anodenmetall kann durch saure-alkalische Reinigung zu einem Produkt von 99,99%iger Reinheit raffiniert werden. Der auf das Ausgangsmaterial berechnete Gesamtverlust beträgt also 5—6%.

Das so gewonnene 99,997%ige Gallium wurde wieder einem Reinigungsprozeß unterworfen, der so erreichte höchste Reinheitsgrad konnte aber den Wert von 99,998% nicht überschreiten. Es kann also festgestellt werden, daß ein Reinheitsgrad von 99,999% des Metalls aus einem durch Lösung mit Natriumhydroxid hergestellten Elektrolyten mittels elektrolytischer Raffination nicht zu sichern ist.

Die Analysenangaben des verwendeten Natriumhydroxids beweisen sofort das oben Gesagte. Das Natriumhydroxid enthält nämlich im allgemeinen die für unser Problem wichtigen metallischen Verunreinigungen in einer Menge von etwa $1-5 \cdot 10^{-3}$ %. Durch diese wird die Kathode unbedingt verunreinigt. Die Mengen der wichtigeren Spurenelemente sind im analysenreinem Natriumhydroxid laut Garantieschein:

SiO_3	0,003%
Fe	0,001%
Schwermetall (in Ag)	0,003%
Ca	0,024%
R_2O_3	0,0015%

Es wurde auch die Zugabe von Komplexbildnern versucht. In diesem Falle besteht aber die Schwierigkeit darin, daß diese Reagenzien meist nur

Abb. 2. Galliumkristall (1 : 1)

in saurer Lösung mit Erfolg brauchbar sind und auch mit dem in einem sehr großem Überschuß anwesenden Gallium sehr stabile Komplexe bilden. In dieser Richtung werden die Untersuchungen fortgesetzt.

Aus den Angaben kann auch festgestellt werden, daß sich die Metalle, die edler sind als das Gallium (z. B. Pb, Hg und Sn), praktisch vollkommen in der Anode anreichern. Genügend bedeutend ist auch die Anreicherung des Kupfers, dagegen bleiben die Mengen des Aluminiums und Eisens fast unverändert. Das Eisen kann infolge seines Elektrodenpotentials, das jenem des Galliums naheliegt, nur sehr schwer entfernt werden.

Zu den weiteren Versuchen benötigten wir einen entsprechend höchstreinen Elektrolyt. Dieser konnte durch Reinigung des analysenreinen Natriumhydroxids gewonnen werden. Aus einer 20%igen Natronlauge wurde das Natrium auf doppelt destilliertes Quecksilber abgeschieden, hienach das Amalgam — einer Nickelkathode gegenüber geschaltet — in solcher Weise zerlegt, daß noch ein wenig Natrium zurückblieb. Dadurch wurde die Menge je einer Verunreinigung des Natriumhydroxids mindestens um eine Größenordnung verringert und die daraus hergestellte Lauge eignete sich einwandfrei

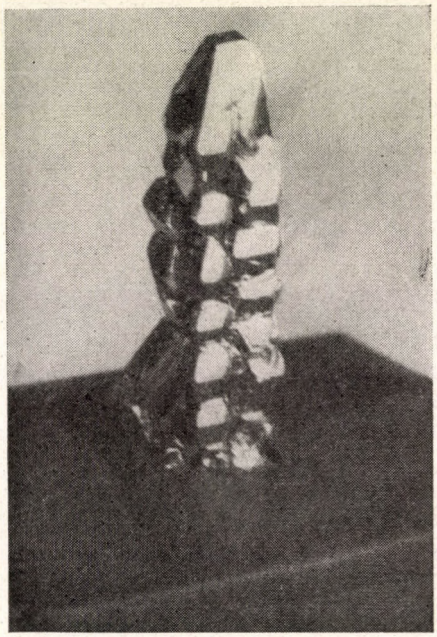


Abb. 3. Galliumkristall (1 : 1)

zur Herstellung von 99,999%igem Gallium. Im Laufe eines anderen Verfahrens wird der höchstreine Natriumhydroxid-Elektrolyt aus analysenreinem Natriummetall hergestellt.

In Tabelle VIII sind die Ergebnisse einer mit Verwendung solcher höchstreiner Lauge ausgeführten Raffination angegeben.

Ni, Zn und Pt waren in keiner Probe nachweisbar. Interessant ist aber das Erscheinen von Hg und Sn im »ermüdeten« Anodenmetall. Da die Löslichkeit dieser Verunreinigungen zu vernachlässigen ist, ermöglicht ihre Anreicherung in der sich lösenden Anode eine Anreicherungsanalyse; ihre im Ausgangsmaterial anwesende ursprüngliche Menge kann durch einfache Division berechnet werden.

Tabelle VIII

Änderung der Verunreinigungen des Galliummetalls im Laufe der elektrolytischen Raffination in gereinigter analysenreiner Lauge

Geprüftes Metall	Pb %	Fe %	Al %	Cu %	Ti+Mg+Si %	Hg	Sn
Ausgangsmetall (120 g)...	0,003	0,0005	0,0003	0,001	0,0002	—	—
Kathodenmetall (90 g) ..	0,0001	0,0003	0,0002	0,0001	0,0002	—	—
Anodenmetall (10 g)	0,03	0,0001	0,0005	0,007	0,0002	+	+

Die Reinheit der einzelnen Metallproben zeigt laut der Analysenergebnisse folgende Werte:

Ausgangsmetall	99,995%
Kathodenmetall	99,9991%
Anodenmetall	99,96%

Die Reinheit der 15 g wiegenden Metallmenge, die aus den 200 ml Endelektrolyt zurückgewonnen wurde, betrug 99,998%.

Es wurde geprüft, wie sich die Reinheit der verschiedenen Fraktionen des raffinierten Kathodenmetalls als Funktion der Elektrolysendauer ändert. Die Reinheit der ersten Fraktion von 20 g Gewicht betrug 99,9995%, diese nahm stufenweise ein wenig ab.

Aus den Analysenwerten geht hervor, daß auch das Kupfer praktisch quantitativ im Anodenmetall blieb, das Eisen aber reicherte sich teilweise im Anodenmetall, teilweise in der Lösung an. Die Mengen von Al, Mg und Ti blieben im wesentlichen unverändert.

Die Parameter der elektrolytischen Raffinationsversuche waren folgende:

Stromstärke	5	A
Klemmenspannung	6	V
Kathodische Stromdichte	0,3	A/cm^2
Anodische Stromdichte	0,3	A/cm^2
Volumen des Elektrolyts	100	ml
Temperatur des Elektrolyts ...	60°	

Durch die Erhöhung der Temperatur wird die Klemmenspannung vermindert, trotzdem ist es nicht zweckmäßig, über 60° zu elektrolysieren, teilweise wegen der Erweichung der PVC-Apparatur, teilweise wegen der starken Verdampfung. Im Notfall kann eine Wasserkühlung angewendet werden.

Es wurde auch die Wirkung der Stromdichteänderung bei gleicher anodischer und kathodischer Stromdichte untersucht. Man konnte feststellen,

daß eine kleine Stromdichte die Reinheit des Kathodenmetalls sehr begünstigt. Bei einer Stromdichte von 0,1 A/cm² war z. B. kein Al im Kathodenmetall nachzuweisen. Die Erhöhung der Stromdichte erwies sich dagegen als nachteilig. Über einer Stromdichte von 0,6 A/cm² wird das Kathodenmetall z. B. durch Pb und Cu in immer steigendem Maße verunreinigt; in solchen Fällen kann die Reinheit von 99,999% entweder überhaupt nicht oder nur sehr schwer erreicht werden.

Die Stromausbeute der Raffination überschreitet den 90%-Wert; der Energieverbrauch beträgt etwa 7 kWh/ kg Ga. Der auf das Ausgangsmaterial berechnete Verlust an Gallium betrug — auch die wiederholte, kombinierte saure-alkalische Behandlung des Anodenmetalls berücksichtigend — etwa 5%. Die in natronalkalischem Medium ausgeführte elektrolytische Raffination erwies sich also als ein sehr gutes Verfahren zur Herstellung eines 99,999%igen Reinstmetalls.

Im Galliumbetrieb der Ajkaer Tonerdefabrik (Ungarn) wird die alkalische Elektrolysenmethode zur Herstellung des 99,999%igen Galliums mit Erfolg angewendet.

3. Raffination durch Zonenschmelzen

a) Fraktionierte Kristallisation.

Eine ältere und mit Vorliebe angewandte Methode zur Reinigung des Galliums ist die fraktionierte Kristallisation. Die Methode eignet sich zur Herstellung von 99,999%igem Gallium, da der niedrige Schmelzpunkt und die gute Kristallisationsfähigkeit des Galliums die einfache und erfolgreiche Anwendung der Methode ermöglichen [32—36].

Trotz der guten Anwendungsmöglichkeit wird die fraktionierte Kristallisation in letzter Zeit durch ein auf ähnlichen Grundprinzipien beruhendes, aber viel wirksameres Verfahren, durch das Zonenschmelzen verdrängt.

b) Raffination durch Zonenschmelzen

Zur Herstellung von Reinstmetallen wird die Raffination durch Zonenschmelzen immer mehr angewandt. Das erste wichtige Anwendungsgebiet des Verfahrens war die Raffination des Germaniums zur Herstellung von Transistoren [37]. Auch in Frankreich wurde das 99,998%ige Aluminium mittels dieses Verfahrens hergestellt [18] (siehe Abb. 4a, b).

Infolge der auf dem Gebiete der Galliumreinigung durch fraktionierte Kristallisation erworbenen ausgezeichneten Ergebnisse schien es selbstverständlich, das Zonenschmelzen zur Herstellung des Reinstgalliums zu verwenden. Es gab für die Raffination des Galliums durch Zonenschmelzen zwei Möglichkeiten, und zwar:

1. Raffination des Metalls durch Zonenschmelzen.

2. Zonenraffination der Ga-Salze (z. B. $GaCl_3$). Wird letztere Möglichkeit gewählt, dann soll das Salz nach seiner Reinigung wieder auf Metall verarbeitet werden.

Diesbezüglich sind die Literaturangaben widersprechend. Laut einiger Mitteilungen kann das Gallium in metallischem Zustand durch Zonenschmelzen nur sehr schwer gereinigt werden, deshalb wird die Raffination des $GaCl_3$ durch Zonenschmelzen vorgeschlagen [37—39]. Anderen Forschern gelang es dagegen, Superreinstgallium (99,9999%) durch Zonenschmelzen des Metalls herzustellen [40, 41].

Das Zonenschmelzen des Metalls scheint einfacher und vorteilhafter, vorausgesetzt, daß eine entsprechende Reinheit des Metalls gesichert werden kann. In diesem Falle kann nämlich der größte Teil der heiklen Arbeitsgänge, z. B. die Herstellung des Galliumsalzes, weiterhin die Reduktion des reinen Salzes zu Metall, unterbleiben. Diese Manipulationsreihe ist nämlich mit der Möglichkeit größerer Verluste und Verunreinigungen verbunden, außerdem fordert sie außerordentlich sorgfältige Arbeit. Auf Grund des oben Beschriebenen steckten wir uns die Rationalisierung der Reinigung des Metalls durch Zonenschmelzen als Ziel.

Die Raffination des Galliummetalls mittels Zonenschmelzens wurde zuerst von DETWILER und FOX [40] ausgeführt. Die geschmolzenen Zonen wurden mit Hilfe von Widerstandheizung, die erstarrten Zonen mittels Zirkulation von Eiswasser hergestellt; die Galliummetallstange wurde in einem geschlossenen Pyrexrohr innerhalb der Heiz- und Kühlspirale eingesetzt. Nach 37mal wiederholtem Passieren geschmolzener Zonen konnten im reinen Metallende nur mehr Bleispuren nachgewiesen werden. Die oben erwähnten Autoren konnten — im Gegensatz zu ZIMMERMANN [33] — keine Aufnahme von Al, Mg oder Si aus dem Pyrexrohr beobachten. Infolge des niedrigen Schmelzpunktes und der guten Wärmeleitfähigkeit des Galliums kann das Erhalten der erstarrten Zone nur mittels einer Kühlflüssigkeit mit einer Temperatur von 0° gesichert werden. DETWILER und FOX wendeten die Methode der sog. »Hin- und Herbewegung« (reciprocating method) an, wobei die Substanz mit einer Geschwindigkeit von etwa 5 cm/Stunde bewegt wurde.

Beim Zonenschmelzen des Galliums bereitet die Eigenschaft des Metalls sich beim Erstarren um 3,1% auszudehnen, ernste Schwierigkeiten. Deshalb muß die Raffination des Metalls entweder in einem speziell ausgebildeten Glasrohr oder — was am meisten zu empfehlen ist — in einem Rohr aus plastischem Kunststoff ausgeführt werden. Es ist sehr zweckdienlich, das geschmolzene Metall z. B. in ein aus PVC oder aus Polyäthylen hergestelltes Rohr einfließen zu lassen. Eine sehr geistreiche Lösung stellt die vom chinesischen Forscher LIU MIN-CHIH vorgeschlagene Vorrichtung dar [41], bei der sich das Gallium in einem — auf einer Drehtrommel aufgerollten — Kunststoffspiralrohr befindet. Dadurch wurde auch das »multiple« Zonensystem

in der Praxis sehr einfach gelöst. Eine ähnliche Konstruktion besitzt auch unser mit einem zylindrischen Mantel versehener Apparat, der auf Abb. 6 dargestellt ist.

Unsere Zonenschmelzversuche wurden in Zusammenarbeit mit der Ajkaer Tonerdefabrik ausgeführt.

Der erste Versuchsapparat zur Zonenschmelze wurde aus Glas hergestellt und konnte 100 g Galliummetall fassen [15]. Das in ein Glasrohr eingegossene Gallium befand sich in Inneren eines doppelwandigen Glaszylinders. Um die beim Erstarren auftretende Ausdehnung zu ermöglichen wurde nur etwa $^1/_3$ des Rohres mit Gallium gefüllt. Zur Ausbildung der geschmolzenen bzw. erstarrten Zonen diente einerseits Wasser, dessen Temperatur durch einen elektrischen Ultrathermostaten reguliert wurde, anderseits mit einem Kühlapparat abgekühlter Alkohol; diese Flüssigkeiten wurden in einem mit Gummidichtringen in Zellen eingeteilten Glaszylinder im Kreislauf erhalten. Die Bewegung des mit Gallium gefüllten Glasrohrs wurde mit einer Geschwindigkeit von 6 cm/St. durch ein Uhrwerk bewerkstelligt. Die Anwendung des Glases als Konstruktionswerkstoff ermöglichte die genaue Beobachtung des Zonenschmelzverlaufes und der Grenzen der einzelnen Zonen. Die Längen der Zonen wurden durch die Änderung der Stellen der Gummidichtringe, und im Laufe des Schmelzens die Änderung der Temperaturen der zirkulierenden Heiz- bzw. Kühlflüssigkeiten reguliert. Es ist nämlich zweckdienlich im Anfang des Zonenschmelzens längere, später aber kürzere Zonen herzustellen. Eine längere Zone enthält größere Substanzmenge, mittels einer kürzeren Zone kann erhöhte Reinheit des Metalls erreicht werden. Die Wirksamkeit des Vorganges kann auch dadurch gesteigert werden, daß das verunreinigte Ende der Metallstange (etwa $^1/_3$ Teil) nach einer gewissen Zahl (15—20) von Durchziehungen z. B. durch Ausschmelzen entfernt und hienach mit Ausgangsmetall ersetzt wird.

Das Zonenschmelzen wurde auch bei unseren Untersuchungen mit der Methode der sog. Hin- und Herbewegung ausgeführt, wobei das das Gallium enthaltende Glasrohr nach einer 2 Zonenlängen entsprechenden Fortbewegung (Hublänge = 21 mm) in die ursprüngliche Stellung zurückgebracht wurde. Bei der Raffination des Galliums reichert sich der größte Teil der Verunreinigungen in der geschmolzenen Phase an.

In Tabelle IX sind die Mengen der Verunreinigungen des ursprünglichen Metalls zusammengefaßt, weiterhin jene solcher Proben, die nach der Raffination in verschiedenen Entfernungen aus dem reinen Ende der Metallstange entnommen wurden. Die Ti-, Al- und Fe-Mengen veränderten sich kaum, ihre Gesamtmenge betrug in je einer Probe 0,0004%. Auch diese Verunreinigungen können durch eine Zonenschmelze entfernt werden, wie dies aus der Literatur ersichtlich ist [40, 41]. Die Hälfte der 100 g Metallmenge konnte nach 30 Zonenpassagen mit 99,999%iger Reinheit gewonnen werden.

Tabelle IX

Verteilung der Verunreinigung des Galliummetalls nach dem Zonenschmelzversuch

Entfernung vom reinen Ende der Metallstange mm	Pb %	Zn %	Cu %
15	∅	0,0002	0,0001
60	∅	0,0002	0,0001
110	∅	0,0002	0,0002
165	0,001	0,0002	0,0006
215	0,01	0,006	0,001
Ausgangsmetall	0,003	0,003	0,0003

Auf Grund dieser günstigen Ergebnisse wurde ein größerer, 1 kg Galliummetall fassender Schmelzapparat konstruiert, der auf Abb. 5a dargestellt ist.

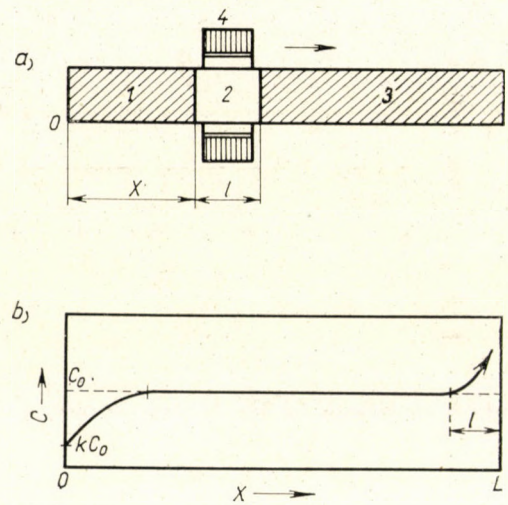


Abb. 4. Skizze des Zonenschmelzens; a) Vorrichtung mit besvegter Tasse, 1; feste Zone, 2: geschmolzene Zone, 3: ungeschmolzene Zone, 4: Heizvorrichtung; b) Konzentration der gelösten Substanz nach dem Zonenschmelzen

Bei dieser Konstruktion wurde das Metall in eine Plexitasse gestellt, die mit einer Geschwindigkeit von 6 cm/St bewegt wurde. Auch in diesem Falle wurde die Methode der Hin- und Herbewegung angewendet. Die Ausbildung der Zonen wurde durch warmes Wasser, das den unter der Tasse befindlichen, in Zellen geteilten Kupferblock durchströmte, sowie durch gekühlten Alkohol gesichert. In diesem Falle benötigte die Herstellung von 500 g 99,999%igem Metall 50 Zonenpassagen, da die Ausbildung der ent-

sprechenden Grenzoberflächen der Zonen und die Verhinderung der eventuellen Vermischung ziemlich große Schwierigkeiten bedeuteten.

Auf Abb. 5/b ist ein mit einer fixierten Tasse montierter Apparat dargestellt, bei dem die Heizelemente (Widerstanddrähte) bewegt werden und die ganze Oberfläche des in der Kunststofftasse befindlichen Galliums von unten gekühlt wird. Der größte Nachteil dieser Konstruktion besteht darin,

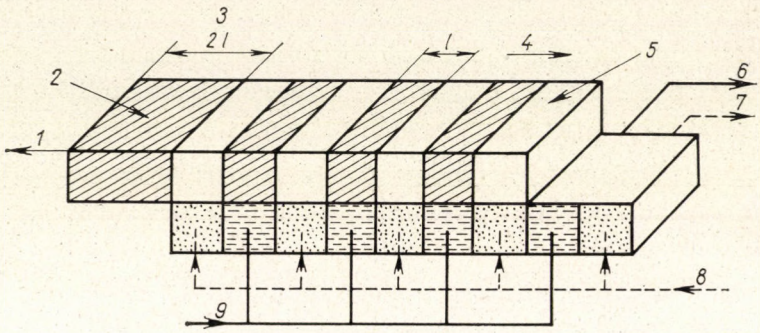
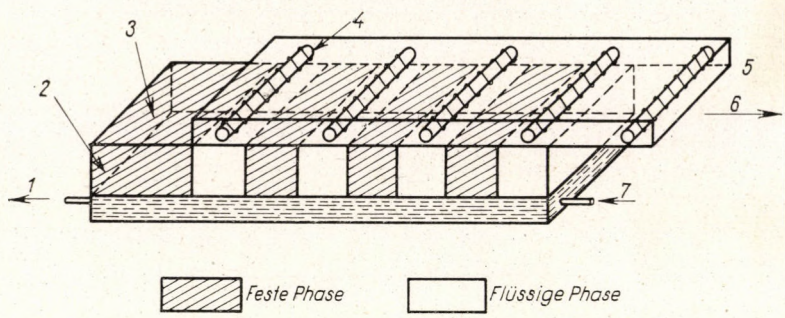


Abb. 5. Skizze der Tassen—Zonenschmelzvorrichtung

a) Vorrichtung mit bewegter Tasse; 1: Bewegungsrichtung der Tasse, 2: reines Endprodukt, 99,999%iges Gallium, 3: Hublänge, 4: Bewegungsrichtung der geschmolzenen Zonen, 5: verunreinigtes Endprodukt, 6: Alkoholabfluß, 7: Wasserabfluß, 8: Eintrittspunkte des Wassers von 50° C, 9: Alkoholeintritt von 0°



b) Vorrichtung mit fixierter Tasse; 1: Alkoholabfluß, 2: feste Tasse, 3: reines Endprodukt, 99,999%iges Gallium, 4: Heizstäbe, 5: geschmolzene Zonen, 6: Bewegungsrichtung der Heizkörper, 7: Eintritt des Alkohols von 0°

daß sie nur zum Schmelzen ganz dünner Galliumschichten geeignet ist. Zonenschmelzapparate von ähnlicher Konstruktion sind zur Reinigung der Metalle von höherem Schmelzpunkt, wobei die Luftkühlung genügt, mit Erfolg anzuwenden.

Obwohl die Erreichung der 99,999%igen Reinheit mittels beider, mit Tasse montierten Zonenschmelzvorrichtungen bei der Raffination von 99,99%-igem Ausgangsmetall gesichert ist, erwies sich doch der schon oben erwähnte,

mit einem Zylindermantel versehene Trommelschmelzapparat als die modernste Vorrichtung (Siehe Abb. 6).

Bei dieser Lösung wird ein mit Gallium gefülltes Spiralrohr aus PVC auf die Trommel aufgerollt. Die geschmolzenen Zonen werden durch Widerstandsheizung oder mittels Infrarotlampen hergestellt, die Kühlung wird mittels einer im geschlossenen System durch die Kühlvorrichtung zirkulierenden Kühlflüssigkeit bewerkstelligt. Die überflüssige Wärme wird von der Kühlflüssigkeit, die mit der auf die Drehtrommel gerollten PVC-Spirale unmittelbar in Berührung steht, aufgenommen. Das Innere der Trommel ist zur Sicherung der besseren Kühlungsmöglichkeiten offen und $^2/_3$ Teil dersel-

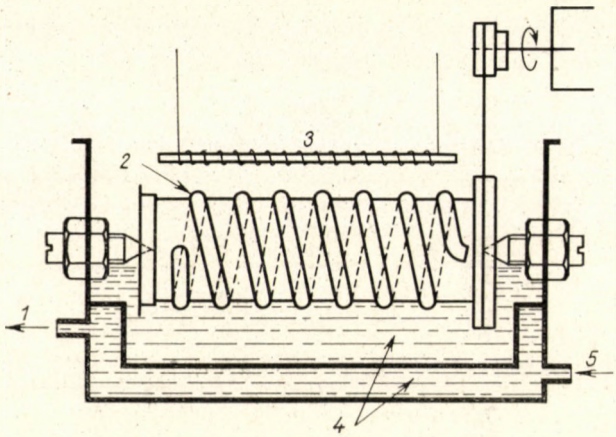


Abb. 6. Skizze der mit einer PVC-Röhrenspirale versehenen Drehtrommel-Zonenschmelz-Vorrichtung; 1: nach der Kühlvorrichtung, 2: PVC-Rohr mit Gallium gefüllt, 3: Heizkörper, 4: Kühlflüssigkeit, 5: von der Kühlvorrichtung

ben taucht in die Kühflüssigkeit. Die Bewegungsgeschwindigkeit der Zonen, d. h. die Drehzahl der Trommel kann mittels einer Keilriemenscheibenreihe reguliert werden; die Drehzahl soll zweckmäßig auf 3—8 cm/St. eingestellt werden.

Mit dieser Vorrichtung sind die Versuche im Gange. Auf Grund der bisherigen Ergebnisse, ist es aber wahrscheinlich, daß wie bei den Versuchen von Liu Min-Chih [41], eine 99,9999%ige Reinheit erreicht werden kann. Nach den Analysenergebnissen können Pb und Zn vollkommen entfernt werden; Cu, Fe und Ni kommen im raffinierten Metall nur in einer Größenordnung von $1 \cdot 10^{-5}$ % vor, obwohl die Reinheit des Ausgangsmetalls kaum 99,99% betrug.

Es kann festgestellt werden, daß die Raffination des Galliums durch die Zonenschmelze zur Herstellung des 99,999 bzw. 99,9999%igen Metalls geeignet ist. Unserer Meinung nach ist es ratsam das Zonenschmelzen als letzten Reinigungsprozeß auszuführen, wodurch es möglich ist, ein super-

reines (99,9999%iges und eventuell noch reineres) Metall aus dem mit elektrolytischer Raffination gewonnenen, 99, 999%igen Metall herzustellen.

Auf Grund unserer Ergebnisse wird ein in 3 Stufen durchführbares Raffinationsverfahren vorgeschlagen, wodurch Reinstgallium aus dem Rohmetall hergestellt werden kann. Die Reinigungsstufen sind folgende:

1. Kombinierte saure-alkalische Raffination, wodurch eine Reinheit von 99,99—99,997% erreicht werden kann.

2. Eine hierauf folgende elektrolytische Raffination, wobei eine Reinheit von 99,999—99,9995% erreicht wird.

3. Schließlich läßt sich ein Gallium von 99,9999%iger Reinheit durch das Zonenschmelzen gewinnen.

Die Angaben des Reinigungsprozesses — bezogen auf 1000 g Rohmetall — sind in Tabellen X und XI zusammengestellt.

Tabelle X

Orientierende Stoffbilanz der Galliumraffination

Reinigungsverfahren	Menge (g) Reinheit (%) des Ausgangsmetalls		Gewonnenes Reinstmetall (g)			Verlust g
			99,9999%	99,999%	99,99%	
1. Sauer-alkalisch	1000	96—99	—	—	(940)	60
2. Elektr. Raffination	940	99,99	—	(800)	90	50
3. Zonenschmelze	800	99,999	400	200	190	10
Summe:.....	1000	96—99	400	200	280	120

Tabelle XI

Aus 1000 g Rohmetall werden demnach

400 g..... 99,9999%iges Ga
200 g ..... 99,999%iges Ga
280 g..... 99,99%iges Ga erhalten.

Der Gesamtverlust beträgt 120 g = 12%, dessen großer Teil aus den Ansäurelösungen bzw. aus dem Elektrolyt zurückgewonnen werden kann. Der endgültige Verlust beträgt etwa 6—8%.

Bei den vorliegenden Untersuchungen wirkten tätig mit: I. Somosi, Betriebsleiter und B. Tóth, Laboratoriumsleiter, beide aus der Ajkaer Tonerdefabrik.

Auf dem Gebiete der Herstellung und Raffination des Galliums arbeiteten auch Prof. Dr. K. Polinszky und seine Mitarbeiter [42] an der Veszprémer Universität seit 1957 mit großem Erfolg.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird das zeitgemäße Verfahren der Herstellung von metallischem Gallium mit besonderer Rücksicht auf die zweistufige Elektrolyse von Aluminatlauge als Ausgangsmaterial, beschrieben. Auch Menge und Art der Verunreinigungen werden behandelt.

Neben der Beschreibung des im Institut ausgearbeiteten spektralanalytischen Untersuchungsverfahrens werden auch andere Analysenmethoden, wie Anreicherungs-, Aktivierungs- und auf Messung des elektrischen Widerstandes beruhende Analysenmethoden erörtert.

Die verschiedenen Raffinationsverfahren (z. B. auf chemischem Wege, durch Elektrolyse, durch fraktionisierte Kristallisation, weiterhin durch Zonenschmelzverfahren) werden eingehend besprochen.

Nach Ergebnissen von Laboratoriums- und Betriebsuntersuchungen wird folgendes, in 3 Stufen durchführbares Raffinationsverfahren vorgeschlagen:

1. Kombinierte saure-alkalische Raffination, wodurch eine Reinheit von 99,99—99,997% erreicht werden kann.
2. Eine hierauf folgende elektrolytische Raffination, wobei eine Reinheit von 99,999—99,9995% erreicht wird.
3. Schließlich wird ein Gallium von 99,9999%iger Reinheit durch das Zonenschmelzen gewonnen.

LITERATUR

1. HAKEN, W.: Chem. Ind. **10,** 537 (1958).
2. BIEFELDT, K., LASPEYRES, M.: Erzmetall **12,** 172 (1959).
3. Chem. Ind. **7,** 11 (1955).
4. Berichte des Forschungsinstituts für Chemische Schwerindustrie Veszprém (ungarisch).
5. Dow. Chemical Co. U. S. Pat. 2823096.
6. Brit. Pat. 674036.
7. U. S. Pat. 2582376.
8. D. B. R. Pat. 801986.
9. Brit. Pat. 622560.
10. MIROPOVA, Z. V., REZNIK, P. A.: Cvet. met. No. XII. 60 (1940).
11. Austr. Pat. 214392;
    U. S. Pat. 2793179;
    BRETEQUE, P.: Études sur le gallium en vue de son extraction en cours de la fabrication de l'alumine (Impr. Vandoise, Lausanne) 1955.
12. PAPP, E., HÉJJA, A., ÜVEGES, J.: Extraction du Gallium Métallique des Bauxites Hongroises. Acta Techn. Hung. **14,** 155 (1956).
13. Ung. Pat. 145729; 145929; 146992; 147787.
14. PAPP, E.: Schlußbericht des Forschungsinstituts für Nichteisenmetalle, Budapest (1958) (ungarisch).
15. PAPP, E., SOLYMÁR, K.: Schlußbericht des Forschungsinstituts für Nichteisenmetalle, Budapest (1959) (ungarisch).
16. Annotation des Rates für Gegenseitige Wirtschaftliche Hilfe (1958).
17. Unveröffentlichtes Manuskript.
18. MONTARIOL, F., REICH, R., ALBERT, P., CHAUDRON, G.: Compt. Rend. **238,** 815 (1954).
19. CARON, N., ALBERT, P., CHAUDRON, G.: Compt. Rend. **238,** 686 (1954).
20. BONEBRAKE, H. P.: Met. Progr. **70,** 105 (1956).
21. GOLDMAN, M., NIEF, G., ROTH, E.: Compt. Rend. **243,** 1414 (1956).
22. RICHARDS, T. W., CRAIG, W. M., SAMESHIMA: J. Amer. Chem. Soc. **41,** 131 (1919).
23. RICHARDS, T. W., CRAIG, W. M.: J. Amer. Chem. Soc. **45,** 1155 (1923).
24. HOFFMAN, J. I.: J. Research Nat. Bureau Standards, Research Paper RP 734, 13, 665 (1934).
25. SEBBA, F., PUGH, W.: J. Chem. Soc. **1937,** 1373.
26. BOISBAUDRAN, L.: Ann. Chim. **5,** 10, 100 (1877).
27. FOGG, H. C.: Trans. Chem. Soc. **66,** 107 (1934).
28. RICHARDS, T. W., BOYER, S.: J. Amer. Chem. Soc. **43,** 274 (1921).
29. DENNIS, L. M., BRIDGMAN, J. A.: J. Am. Chem. Soc. **40,** 1531 (1918).
30. RICHARDS, T. W., BOYER, S.: J. Am. Chem. Soc. **41,** 131 (1919).
31. REICHEL, E.: Z. Anal. Chem. **154,** 308 (1926).
32. KYROPOULUS, S.: Z. Anal. Chem. **154,** 308 (1926).
33. ZIMMERMANN, W.: Science **119,** 411 (1954).
34. HOFFMANN, J. I., SCRIBNER, B. F.: J. Research Nat. Bureau of Standards. **15,** 205 (1935).
35. HOFMAN, J. I., SCRIBNER, B. F.: The Metal Ind. **47,** 537 (1935).
36. THOMPSON, A. P.: Gallium Rare Metals Handbook. Edited by C. Hampel (Reinhold Publishing Co. N. Y.) 1954.
37. Metal Progress **72,** 97 (1958).
38. WERNICK, J. H., DORSI, D., BYRNES, J. J.: J. Electrochem. Soc. **106,** 245 (1959).

39. Tannenbaum, M., Goss, A. J., Pfann, W. G.: Trans. AIME. **200**, 762 (1954).
40. Detwiler, D. P., Fox, W. M.: Trans. AIME. **203**, 205 (1955).
41. Liu Min-Chih: Acta Physica Sinica **15**, 389 (1959).
42. Huszák, P., Borlai, O., Henszelmann, F.: Herstellung und Reinigung des Galliums. Akademische Preisschrift. 1959.

ON SOME PROBLEMS OF THE PREPARATION AND INVESTIGATION OF HIGH-PURITY METALLIC GALLIUM

E. PAPP and K. SOLYMÁR

(Research Institute for Non-Ferrous Metals, Budapest)

Received March 24, 1960

Summary

The modern methods of preparing metallic gallium are discussed with particular respect to the two-step electrolysis starting from aluminate liquor as crude material. Also a qualitative and quantitative description of the impurities is presented.

On describing the method of investigation evolved in the Institute for the detection of trace impurities by spectral analysis, various other analytical methods (enrichment, measurement of resistance, activation) are discussed.

The various methods of refining as refining by chemical and electrolytical processes, fractionated cryztallization and zone melting are treated in detail.

On the basis of laboratory and plant experiments, the following three-step refining method is suggested:

1. Combined refining by acid and alkali, yielding a product of 99,99 to 99,997% purity.
2. Electrolytic refining in alkaline medium, leading to a product of 99,999 to 99,9995% purity.
3. Zone refining, by which a final product of 99,9999% purity can be obtained.

О НЕКОТОРЫХ ВОПРОСАХ ПОЛУЧЕНИЯ И ИСПЫТАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ГАЛЛИЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

Е. ПАПП и К. ШОЛЬМАР

(Исследовательский институт цветных металлов, г. Будапешт)

Поступило 24 марта 1960 г.

Резюме

Автор приводит современную технологию производства металлического галлия, с особым вниманием на способ исходяший из двухступенчатого электролиза и сырья алюминатной шелочи. Обсуждает качественные и количественные характеристики примесей.

После описания разработанного в Институте метода испытания следов загрязнений спектральным анализом, занимается иными аналитическими методами (обогащение, методы, основывающиеся на измерении сопротивления, активационные методы).

Детально обсуждает различные методы очистки: химическую очистку, электролитическое рафинирование, фракционную кристаллизацию, зонная плавка.

На основании лабораторных и заводских опытов предлагает нижеследующий трехступенчатый метод очистки:

1. Комбинированная шелочно-кислотная очистка, при помощи которой достигается чистота 99,99—99,997%.
2. За этим следует электролитическое рафинирование в щелочной среде, где достижимая чистота равна 99,999—99,9995%.
3. Наконец следует зонная плавка, при помощи которого получается галлий 99,9999%-ой чистоты.

Dr. Elemér Papp
Károly Solymár } Budapest XI. Fehérvári út 144.

MANNICHREAKTIONEN MIT THYMYLKETONEN

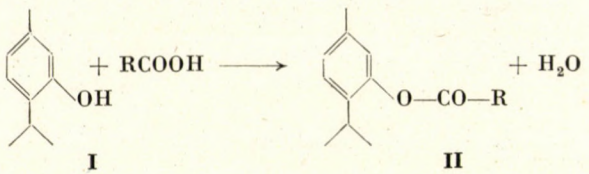
26. MITTEILUNG ÜBER P-CYMOL UND SEINE DERIVATE*

W. STRUBELL

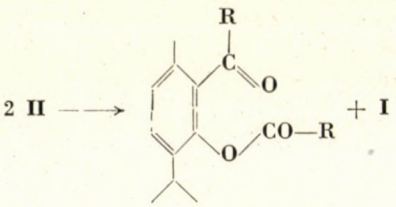
(Forschungslabor des VEB Dentalchemie, Leipzig)

Eingegangen am 2. Juni 1960.

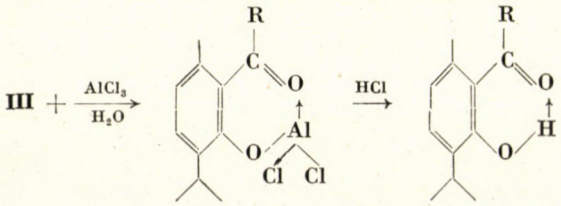
In einer früheren Arbeit [1] wurde eine Synthese von Thymylketonen beschrieben. Der Chemismus der Reaktion verläuft dabei über den entsprechenden Phenolester zum fettaromatischen Keton. Diese Umlagerung vom Ester zum Keton ist als Fries'sche Verschiebung bekannt [2]. Diese Substitutionsreaktion läuft bevorzugt in ortho-Stellung ab, was durch die intermediäre Bildung sehr stabiler Aluminiumkomplexe bedingt ist [3].



I II



III



Da diese Reaktion bei höheren Temperaturen in Gegenwart von Aluminiumchlorid stattfindet, ist eine para-Substitution unmöglich. Die Bevorzugung der

* 25. Mitteilung: Z. f. Chemie (im Druck)

ortho-Stellung, kann nicht allein durch die dirigierende Wirkung der Methylgruppe, sondern muß vor allem durch die Bildung der sehr stabilen Aluminiumkomplexverbindungen erklärt werden. Diese Deutung gründet sich auf die Beobachtung, daß schon die freien o-Hydroxyketone in chelierter Form vorliegen und bei einem Metallderivat die Chelierung gewöhnlich noch stärker ist als bei der freien Hydroxyverbindung [3]. Einige auf diese Weise synthetisierten Thymoketone (Tabelle I) wurden nach Mannich mit Dimethylaminhydrochlorid und Formalin zu den entsprechenden substituierten β-Aminoketonen umgesetzt (Tabelle II).

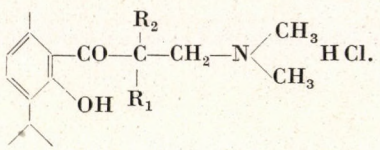
Tabelle I

Physikalische Daten der zur Umsetzung verwendeten Thymylketone

Thymon	Schmp.	Kp.
Acetothymon	—	119° C bei 12 mm
Propiothymon	—	117—18° C bei 11 mm
Butyrothymon.....	—	120—21° C bei 12 mm
Isobutyrothymon	49° C	118—20° C bei 13 mm
Stearinothymon	46° C	128—30° C bei 13 mm

Tabelle II

Verzeichnis der dargestellten β-Aminoketone

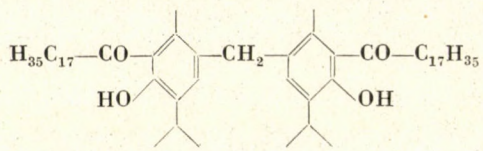


	R_1	R_2	Schmp.	Ausbeute
1	H—	H—	65° C	65%
2	CH_3—	H—	97° C	59%
3	C_2H_5—	H—	118° C	50%
4	CH_3—	CH_3—	105° C	48%
5	$C_{12}H_{25}$—	H—	—	Verharzung!

Mit Stearinothymon konnte keine Umsetzung erreicht werden. Es entstand vielmehr ein hellgelbes Harz, was darauf zurückzuführen ist, daß die Acidität des Wasserstoffatoms am α-Kohlenstoffatom durch den langen $C_{17}H_{35}$-Rest abgeschwächt ist, so daß eine Kondensation des Formalins und Dime-

thylamins nicht mehr möglich ist. Es findet dann unter intermediärer Bildung des entsprechenden Dimethylmethans in 6-Stellung (p-Stellung zur Hydroxylgruppe des Thymols) eine Verharzung statt.

Durch Auswaschen des Harzes mit Petroläther wurden geringe Mengen von Kristallen erhalten, die einen Schmelzpunkt zwischen 175—187° C zeigten. Es wurde vermutet, daß es sich um das entsprechende Dithymylmethan **IV** aus Starinothymon handelte:



IV

Zur Klärung des Reaktionsablaufes wurde deshalb Stearinothymon mit Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure bei 48° C (Schmelzpunkt des Stearinothymons [4],) im Brutschrank 3 Tage stehen gelassen, danach die sich gebildeten Kristalle in der Wärme vom nicht umgesetzten Stearinthymon und Verharzungsprodukten abgetrennt.

Beschreibung der Versuche

Je 1 Mol Thymon, Formaldehyd und Dimethylaminhydrochlorid wurden 3 bis 6 Stunden am Rückflußkühler erhitzt und das Reaktionsprodukt mit Petroläther gewaschen (siehe Tabelle II).

1. Thymyl-β-dimethylamino-äthylketon-HCl
   Ber. N 4,90. Gef. N 4,89%.

2. Thymyl-β-dimethylamino-isopropylketon-HCl
   Ber. N 4,67. Gef. N 4,66%.

3. Thymyl-β-dimethylamino-α-äthyl-äthylketon-HCl
   Ber. N 4,90. Gef. N 4,87%.

4. Thymyl-β-dimethylamino-isobutylketon-HCl
   Ber. N 4,49. Gef. N 4,48%.

Dithymylmethan **IV.** Schmelzpunkt: 184—85° C.
$C_{57}H_{96}O_4$ (....) Ber. C 80,98; H 11,45. Gef. C 80,95; H 11,41%.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde erkannt, daß die Synthese von Thymylketonen über die Fries'sche Verschiebung verläuft und dieser Reaktionsmechanismus gedeutet. Die dargestellten Thymylketone wurden der Mannichreaktion unterworfen und dabei in guten Ausbeuten die Hydrochloride der β-Aminoketone erhalten. Eine Ausnahme bildet die Umsetzung von Stearinothymon nach Mannich. Hier wurde nur ein Harz erhalten, was sicherlich darauf zurückzuführen ist, daß die Acidität des α-Wasserstoffes durch den langen Stearinorest so abgeschwächt ist, daß eine Anlagerung von Formaldehyd und Dimethylamin nicht mehr möglich ist. Das Thymylketon wird dabei mit dem Formaldehyd zu einem Harz umgesetzt unter intermediärer Bildung eines Dithymylmethans, das isoliert werden konnte.

LITERATUR

1. STRUBELL, W., BAUMGÄRTEL, H.: J. prakt. Chem. [4] **9**, 213 (1959).
2. FRIES, K. FINK., G.: Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 4271 (1908).
3. HEIN, F.: Chemische Koordinationslehre (Leipzig) 1950, S. 152.
4. STRUBELL, W.: J. prakt. Chem. [4] **9**, 153 (1959).

MANNICH REACTIONS WITH THYMYL KETONES. 26th COMMUNICATION ON p-CYMENE AND ITS DERIVATIVES

W. STRUBELL

(VEB Dentalchemie Research Laboratory, Leipzig)

Received June 2, 1960

Summary

The synthesis of thymyl ketones was found to take place through a Fries shift. This reaction mechanism is interpreted. The thymyl ketones prepared in this way were subjected to Mannich reaction, obtaining thus the hydrochlorides of β-aminoketones in a fair yield However, the conversion of stearino-thymone according to Mannich was an exception in that it gave a resin. This can certainly be ascribed to the fact that the acidity of α-hydrogen is decreased by the long stearic acid residue to such an extent that the addition of formaldehyde and dimethylamine is no longer possible. Thus, thymyl ketone is converted with formaldehyde into a resin, during formation the intermediary of a dithymyl methane which could be isolated.

РЕАКЦИИ МАННИХА С ТИМИЛКЕТОНАМИ

26-ое сообщение о п-цимоле и его производных

В. ШТРУБЕЛЛ

(Исследовательская лаборатория завода «ВЕБ-Дентальхеми», г. Ляйпциг.)

Поступило 2 июня 1960 г.

Резюме

Автор установил, что синтез тимилкетонов происходит через перегруппировку Фриса, и объяснил механизм реакции. Полученные тимилкетоны подвергнул реакции Манниха, в результате чего с хорошим выходом получил гидрохлориды β-аминокетонов. Однако, превращение стеаринотимона по Манниху составляло исключение, ибо при этом получил только одну смолу. Это вероятно объясняется тем, что длинный остаток стеариновой кислоты настолько ослабляет кислотность α-водорода, что реакция присоединения между формальдегидом и диметиламином становится уже невозможной. Тимилкетон таким образом с формальдегидом образует смолу, при чем в качестве промежуточного продукта образуется дитимилметан, который автору удалось изолировать.

Wolfgang STRUBELL; Leipzig O 5, Hermann Liebmannstr. 19, DDR.

Nomenclature of Organic Chemistry, 1957

Butterworths Scientific Publications, London, 1957, cloth, 92 p, price 15s.

The development of nomenclature rules in Organic Chemistry began with the General Conference in 1892, followed by several meetings of the Commission for the Reform of Nomenclature in Organic Chemistry of the International Union of Chemistry (I.U.C.) at Liège in 1913, Luzern in 1916 and in Rome in 1938. Further proposals are due to the meeting of the I.U.P.A.C. in London in 1947. Up to 1957 several leading chemists have contributed to the drafting of the general principles and that of definitive rules in this field, *e. g.* CAHN, DYSON, KARRER, PATTERSON, PRELOG, RICHTER, VEIBEL, VERKADE and VOTOČEK.

In spite of the difficulties to give definitive rules for the whole realm of organic chemistry in some sections, this was done a year ago and recorded in the publication in question. So far hydrocarbons and fundamental heterocyclic systems, furthermore steroids are involved, while tentative rules for nomenclature in the Vitamin B_{12} field are being suggested.

The main principles the Commission had in mind were:

1. As few changes as possible in existing nomenclature.
2. Rules and names should be unequivocal but simple.
3. Previous literature was investigated in order to evaluate which of the possible alternatives used hitherto occur more frequently than others.
4. A coordination of different nomenclature rules was attempted.
5. Trivial names and semi-trivial names were maintained, except those of less value, which must be replaced by systematic ones. Furthermore, creation of new trivial names should be discouraged.
6. Names should be adaptable to different languages.

After the introduction outlined in the foregoing a glossary is given with the definition of the terms: parent name, systematic name, trivial name, semi-systematic or semi-trivial name, substitutive name, replacement name, substractive name, radico-functional name, additive name, conjunctive name, fusion-name. In particular for heterocyclic systems the Hantzsch-Widman names have been accepted, *i. e.* 5-membered heterocyclic systems to be denoted by the suffix -ole, while 6-membered rings to be described by the suffix -ine.

The bibliography of nomenclature conferences prior to the Paris conference in 1957 is being recorded.

It is not the task of the reviewer to abstract individual rules outlined in this book. Some points of view are, however, deemed to be of interest. By accepting *e. g.* the Geneva principles, new nomenclature rules do not allow any ambiguity as to the numbering of branched chains. There is only a single principle acceptable in numbering. Unfortunately, however, if two or more side chains are in equivalent positions, the order of citation may be based either on complexity or on the alphabetic order. In the first case methyl anticipates ethyl, while in the second case ethyl anticipates methyl.

Rule A-22 serves for depicting the correct orientation of polycyclic systems.

Rules A-31 up to A-42 outline further development of the von Baeyer system as to the numbering of bridged hydrocarbons.

Rule B-1 comprises the extension of the Hantzsch-Widman system to a number of additional fundamental heterocyclic systems.

Rule B-2 accounts for trivial and semi-trivial names in the field of simple heterocyclic systems, involving names of parent compounds and radical names derived from them.

Rule B-3 accounts for fused heterocyclic systems.

Rule B-4 describes the correct use of the so-called „a" nomenclature *e. g.* oxa, aza, thia, sila and so on. These are, of course, replacement names.

Rule B-5 states that univalent radicals are derived from the name of the parent compound by replacing the letter „e" by „yl", *e. g.* for pyrroline the name pyrrolinyl is deduced. However, as exceptions, the names „piperidino" and „morpholino" are preferred to „1-piperidyl" and „4-morpholinyl".

Rule B-6 suggests on cationic hetero-atoms the use of the „a" principles, however, by replacing oxa by oxonia, thia by thionia, aza by azonia.

The following section describes the I.U.P.A.C. 1957 rules for nomenclature of steroids. Since these are, however, only slightly modified from the tentative rules adopted at the 18th Conference in 1955 which, in turn, are in full agreement with the CIBA conference in London in 1955, published in a number of periodicals, such as Helvetica Chimica Acta (**34**, 1680 [1951]) the reviewer would not like to give a detailed account of these. The name gonane has been adopted definitively for sterane.

For the Vitamin B_{12} field — as mentioned formerly — only tentative rules are given. The fundamental system is denoted by the name corrin, the well-known hexacarboxylic acid as cobyrinic acid, the cobalt containing derivatives as cobamide and cobamic acid, respectively. Vitamin B_{12} may be described by the name α-(5,6-dimethyl-benzimidazolyl) cobamide cyanide.

The reviewer is convinced of the usefulness of the present publication, in spite of the intrinsic difficulty of every nomenclature system *i. e.* of its lack of being retroactive.

G. FODOR

K. CRUSE und R. HUBER: *Hochfrequenztitration*. Monographien zu »Angewandte Chemie» und »Chemie-Ingenieur-Technik», Nr. 69.

Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstr. 1957. 198 Seiten mit 152 Abb., kart. DM 22. —

Die Hochfrequenztitration ist eine der modernsten Richtungen der Instrumentalanalyse. Im letzten Jahrzehnt erschienen in immer wachsender Zahl solche Mitteilungen, die sich mit Meßmethoden durch Hochfrequenztitration, mit der Theorie dieser Messung und mit den Möglichkeiten ihrer Anwendung beschäftigten. Einige Autoren versuchten daher, die theoretischen und praktischen Beziehungen dieses Verfahrens als selbstständige Monographie zusammenzufassen. Von diesen Monographien soll das vorliegende Buch von CRUSE und HUBER als das am besten gelungene bezeichnet werden.

Nach einer kurzgefaßten Schilderung der Hochfrequenztitration besprechen die Verfasser die physikalischen Grundlagen des Verfahrens in klarer Vorstellungsweise. Die auf der Messung der Blindkomponente und der Wirkkomponente beruhenden Methoden werden dargestellt. Auf Grund der elektrischen Ersatzschaltungen wird die kapazitive Zelle, die Induktionszelle und die Kombinationszelle ausführlich behandelt. Nach Betonung der Vorteile der letztgenannten Zelle werden jene Zusammenhänge ausführlich behandelt, die bei der Messung der Blindkomponente und Wirkkomponente mit verschiedenen Zellen zwischen der

Konzentration und der Meßempfindlichkeit bestehen. In einem kurzen Kapitel befassen sich die Verfasser auch noch mit den Operationsprinzipien der Zellen für besondere Zwecke (wie die kapillare Zelle, Rohrzelle).

Nach dem klar aufgebauten Abschnitt über physikalische Grundlagen folgt das Kapitel über die theoretische Darlegung der Grundtypen der Apparate. Zuerst werden von den Verfassern die RC-bzw. RL-Titriergeräte besprochen, um dann auf die Röhren-Oszillatoren überzugehen. Dieses Kapitel gibt einige wichtige Grundtypen der Schaltung an. Nach dem Kapitel über die Oszillatoren folgt die Beschreibung der Meßmethoden. Die T-Doppelbrücke, die von BLAKE vorgeschlagene Methode, die Messung der Resonanzfrequenz und die Messung des Gütefaktors des Schwingungskreises werden als die wichtigsten Meßprinzipien dargestellt, wobei auch auf die kalorimetrischen und Absorptionsverfahren hingewiesen wird.

Der zweite Abschnitt des Buches ist den chemischen Beziehungen der Hochfrequenztitration gewidmet. Die Zusammenhänge zwischen Leitfähigkeit, Dielektrizitätskonstante und den durch Hochfrequenztitration meßbaren Mengen werden behandelt. Nach Betonung der Rolle des Lösungsmittels besprechen Verfasser ausführlich die Auswahl jener zweckdienlichsten Konzentrationswerte in bezug auf Empfindlichkeit, bei welchen man die Hochfrequenztitration mit dem besten Wirkungsgrad durchzuführen vermag. Die Abhängigkeit der Konzentration und der durch Hochfrequenztitration meßbaren Parameter der Frequenz und der Dielektrizitätskonstante wird in einem besonderen Kapitel behandelt.

Jener Zusammenhang, der zwischen der Konzentration und den durch Hochfrequenzmessung ermittelbaren Parametern besteht, ermöglicht den Aufbau der Titrationskurven aus diesem. Bei gleichem Konzentrationswert erhält man natürlich denselben Kurventyp nur bei gleichem Frequenzwert. Verändert sich die Frequenz des Meßgerätes, so können die Titrationskurven auch in demselben Konzentrationsbereich große Variabilität aufweisen. Es kann auch vorkommen, daß es unmöglich ist, bei einer gegebenen Frequenz und Konzentration den Endpunkt aus der Titrationskurve zu bestimmen.

In tabellenartiger Form, und in einigen interessanteren Fällen fassen CRUSE und HUBER neben Darstellung der Titrationskurven die in der Literatur beschriebenen Säure — Basen-, Fällungs-, komplexometrischen und Redoxtitrationen zusammen. Dieser aus etwa 20 Seiten bestehende Teil wird dem Chemiker der Praxis die größte Hilfe leisten. Es ist natürlich kaum möglich, in einer so kurzgefaßten Übersicht alle Probleme kritisch zu bearbeiten, die vorzügliche Orientierung der Verfasser wird jedoch dadurch bewiesen, daß sie in einigen besonderen Fällen, nebst Angabe der Literaturdaten, zur Vorsicht raten (s. die komplexchemischen Mitteilungen von HARA). Dieser Abschnitt wird mit dem Vergleich der Hochfrequenzindikation mit anderen Anzeigmethoden abgeschlossen. Die Verfasser beschäftigen sich sodann mit anderen Fragen, die außerhalb der Hochfrequenztitration liegen, wie z. B. die Auswertung von Chromatogrammen usw.

Der letzte Teil des Werkes (etwa 30 Seiten) ist der Gerätetechnik gewidmet, wobei die praktischen Anwendungsarten der beschriebenen Systeme theoretisch schon im erwähnten physikalischen Einleitungsteil dargestellt wurden. Nach kurzer Beschreibung der kapazitiven und induktiven Zelle, wie auch der Topfzelle, folgen Schaltpläne der verschiedenen Hilfsgeräte (Stromstabilisatore, Frequenzmesser. usw.), sowie Schaltpläne einiger Hochfrequenztitrimeter.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß das vorliegende Buch über Hochfrequenztitrationen von CRUSE und HUBER ein gut gelungenes Werk ist, welches nicht nur zur Aneignung der Praxis der Hochfrequenztechnik geeignete Grundlagen bietet, sondern auch die Übersicht der theoretischen Prinzipien dieses Problems ermöglicht.

E. PUNGOR

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója — Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor
A kézirat nyomdába érkezett: 1960. IX. 5. — Terjedelem: 10,50 (A/5) ív, 43 ábra

1960.52023 — 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 502, Postafiók 24.

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

The rate of subscription is 110 forints a volume. Orders may be placed with "*Kultura*" Foreign Trade Company for Books and Newspapers (Budapest I. Fő utca 32. Account No. 43-790-057-181) or representatives abroad.

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

Les Acta Chimica sont publiés sous forme de fascicules. 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 502, Postafiók 24.

Toute correspondance doit être envoyée à cette même adresse.

Le prix de l'abonnement est de 110 forints par volume.

Ou peut s'abonner à l'Entreprise pour le Commerce Extérieur de Livres et Journaux «*Kultura*» (Budapest I. Fő utca 32. Compte-courant No. 43-790-057-181) ou à l'étranger chez tous les représentants ou dépositaires.

«*Acta Chimica*» издают трактаты из области химической науки на русском, французском, английском и немецком языках.

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

Предназначенные для публикации рукописи следует направлять по адресу :

Acta Chimica
Budapest 502, Postafiók 24.

По этому же адресу направлять всякую корреспонденцию для редакции.

Подписная цена «*Acta Chimica*» — 110 форинтов за том. Заказы принимает предприятие по внешней торговле книг и газет «*Kultura*» (Budapest I. Fő utca 32. Текущий счет № 43-790-057-181) или его заграничные представительства и уполномоченные.

30,— Ft

INDEX

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

PÉTER, F., RUSZNÁK, I., PÁLYI, GY. and SZABADOS, I.: Investigation of Adsorption Waves, I. — *Петер, Ф., Руснак, И., Пальи, Дь* и *Сабадош, И.:* Исследование адсорпционних волн, I. 363

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY — ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

HAJÓS, A. und FUCHS, O.: Untersuchungen auf dem Gebiete des Chloramphenicols, X. — *А. Хайош* и *О. фукс:* Синтетические исследования в связи с хлорамфениколом, X..... 411

STRUBELL, W.: Mannichreaktionen mit Thymylketonen. 26. Mitteilung über p-Cymol und seine Derivate. — *В. Штрубелл:* Реакции манниха с тимилкетонами. 26-ое сообщение о п-цимоле и его производных 475

CHEMISCHE TECHNOLOGIE — CHEMICAL ENGINEERING — ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Вайта, Л.: Испытание смазочных масел для двухтактных двигателей, IV—V. — VAJTA, L.: Investigation of Lubricating Oils for Two-stroke Gasoline Engines, IV—V. 371

ALMÁSY, G. und PALLAI, I.: Direkte Herstellung von Aceton aus dem Produktgas der partiellen Oxydation des Methans, III. — Г. *Альмаши* и *И. Паллаи:* Непосредственное получение ацетона из газа-продукта частичного окисления метана, III. 385

ALMÁSY, G. und PALLAI, I.: Direkte Herstellung von Aceton aus dem Produktgas der partiellen Oxydation des Methans, IV. — *Г. Альмаши* и *И. Паллаи:* Непосредственное получение ацетона из газа-продукта частичного окисления метана, IV. 399

Балла, Ф.: Распадение витамина-С и торможение его распада при производстве пищевых продуктов, II. — BALLA, F.: Zer- setzung des Vitamins C und Verhinderung derselben in der Lebensmittelindustrie, II. 421

Балла, Ф. и *Кисел, М.:* Распадение витамина-С и торможение его распада при производстве пищевых продуктов, III—IV. — BALLA, F. und M. KISZEL: Zersetzung des Vitamins C und Verhinderung derselben in der Lebensmittelindustrie, III—IV. 437

PAPP, E. und SOLYMÁR, K.: Einige Probleme der Herstellung und Prüfung des Reinstgalliums. — *Папп, Э.* и *Шольмар, К.:* О некоторых вопросах получения и испытания металлического галлия высокой чистоты..... 451

Buchbesprechungen — Book Reviews — Рецензии книг 475