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 25. FASCICULUS 1.

AKADÉMIAI KIADÓ BUDAPEST

1960

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.

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 25

AKADÉMIAI KIADÓ BUDAPEST

1960

Acta Chim. Hung.

Tomus 25.

ABEGG, J. L. s. PANNETIER, G. 205, 219

ALMÁSY, G.: Geschwindigkeitszusammenhänge adiabatischer Reaktionen, II. Einfache, einseitig verlaufende Gasreaktionen bei konstantem Druck 243

ALMÁSY, G. s. PALLAI, I. 33

ALMÁSSY, GY.: Über die Verteilung von seleniger Säure zwischen verdünnten wässerigen Salpetersäurelösungen und mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmitteln. Reinigung des Selens mittels einer Extraktion durch Lösungsmittel 391

BOKSAY, Z. s. LENGYEL, B. 225

Book Reviews 127

Buchbesprechungen 127

CSÁKVÁRI, B. s. LENGYEL, B. 225, 369

DÉVAY, J. s. ERDEY-GRÚZ, T. 401

ERDEY-GRÚZ, T. und DÉVAY, J.: Die Wirkung von Wechselstrom auf die Depolarisation an der Quecksilberelektrode, I. Beschreibung und qualitative Deutung der Erscheinung 401

FARSANG, GY. s. PUNGOR, E. 293

FEHÉR, Ö. s. VARGHA, L. 361

FODOR, J. s. VAJTA, L. 459

FÖLDI, Z., LÁNYI, D. and SZÁNTÓ, T.: On the Condensation of p-Nitro-benzaldehyde with Glycine and Glycine Derivatives, Part I. 433

GEORAVOVITCH, N. s. PANNETIER, G. 205, 219

GOVINDASWAMY, S. s. SURYANARAYANA, C. V. 341

GOSZTONYI, T. s. MÁRTON, J. 115

GUBA, F. und VÁMOS, E.: Elektronenmikroskopische Untersuchung der Gelstruktur von Schmierfetten 85

GUTTMANN, W. und MÜLLER-URI, G.: Die doppelt rotierende Funkenstrecke in der Lösungsspektralanalyse 327

HORVÁTH, J.: Contributions to the Mechanism of Anaerobic Microbiological Corrosion... 65

HORVÁTH, T. s. VARGHA, L. 361

JÓNÁS, K.: Beiträge zur Polarographie des Selens(IV) 379

KUSZMANN, J. s. VARGHA, L. 361

LÁNYI, D. s. FÖLDI, Z. 433

LEHOTAI, L.: Zerlegung der Absorptionskurven in Teilbanden mittels der Methode der Streuungsverminderung 25

LENGYEL, B., CSÁKVÁRI, B. und BOKSAY, Z.: Über den Alkalifehler der Glaselektrode, I. Die Frage der Deutung des Alkalifehlers 225

LENGYEL, B. und CSÁKVÁRI, B.: Über den Alkalifehler der Glaselektrode, II. Einfluß der Glaszusammensetzung auf den Fehler 369

LŐW, M.: On the Conformation of Cyclopentane 425

MAGYAR, GY.: *Solanum*-Alkaloide, VII. Über den Abbau des Solasodins, III. Acylierungsversuche 321

MÁRTON, J., GOSZTONYI, T. und ÖTVÖS, L.: Synthese von mit ^{14}C markierten Tetrazoliumsalzen (TTC, BT) und Untersuchung des Bildungsmechanismus von Formazanen mit radioaktivem Kohlenstoff 115

MÓGER, D. s. NAGY, F. 99, 177

MÜLLER-URI, G. s. GUTTMANN, W. 327

NAGY, F., MÓGER, D. und PETHŐ, Á.: Untersuchung der Kinetik der katalytischen Hydrierung in flüssiger Phase, I. Die Absorption des Wasserstoffes 99

NAGY, F., MÓGER, D. und NYITRAY, I.: Untersuchung der Kinetik der katalytischen Hydrierung in flüssiger Phase, II. Diffusion des gelösten Wasserstoffes zur Katalysatoroberfläche 177

NAGY, F. und TELCS, I.: Untersuchung der Kinetik der katalytischen Hydrierung in flüssiger Phase, III. Einfluß der Teilvorgänge auf die Geschwindigkeit der Gasaufnahme 193

NOSZKÓ, L. H. und ÖTVÖS, L.: Untersuchung des Nitril-Carboxyl Austausches mit radioaktivem Kohlenstoff 123

NYILASI, J.: Polyamin-Metallkomplexe, II. Desamination verschiedener Metallkomplexe von Diaminen 49

NYILASI, J.: Polyamin-Metallkomplexe, III. Katalytische Zersetzung der Metallkomplexe von Diaminen 443

NYITRAY I. s. NAGY, F. 177

ÖTVÖS, L. s. MÁRTON, J. 115

ÖTVÖS, L. s. NOSZKÓ, L. H. 123

PALLAI, I. und ALMÁSY, G.: Herstellung von Aceton aus dem Produktgas der partiellen Oxydation des Methans, V. Ermüdung und Regenerierung des Katalysators unter Betriebsverhältnisse 33

PANNETIER, G., ABEGG, J. L. et GEORAVOVITCH, N.: Étude thermogravimétrique et aux rayons X de la décomposition de l'hexachloroplatinate d'ammonium. I. Étude de la réduction par l'hydrogène. Obtention de platine par voie sèche a 150° 205

PANNETIER, G., GEORAVOVITCH, N. et ABEGG, J. L.: Étude thermogravimétrique de la décomposition de l'hexachloroplatinate d'ammonium, II. Étude de la décomposition thermique en atmosphère d'azote, d'oxygène, d'air ou sous vide 219

PÉCELI, B. s. VAJTA, L. 459

PETHŐ, Á. s. NAGY, F. 99

PUNGOR, E. und FARSANG, GY.: Untersuchungen auf dem Gebiet der polarographischen katalytischen Wasserstoffstufen, I. Abhängigkeit der Stufenhöhe der katalytischen Wasserstoffstufen von dem Verdünnungsgrad des angewandten Puffers 293

PUNGOR, E. und ZAPP, E. É.: Beiträge zur Untersuchung der Bildung einiger Metallkomplexe durch Hochfrequenztitration 133

SIMONYI, I. und TOKÁR, G.: Ein neues Reagens für Titrationen in wasserfreien Medien, I. Bestimmung von Alkaloiden mittels des salzsauren Komplexes von Chloraluminiumisopropylat 305

SIMONYI, I. s. TOKÁR, G. 313

SOLYMOSI, F. s. SZABÓ, Z. G. 145, 161

STECZEK, K. s. SZÁNTAY, CS. 79

SURYANARAYANA, C. V. and GOVINDASWAMY, S.: Internal Pressure in Relation to Electrical Conductance of Solutions of Strong Electrolytes 341

SZABÓ, Z. G. und SOLYMOSI, F.: Investigations on the Catalytic Decomposition of Formic Acid as a Function of the Defect Structure of Electron Conductor Titanic Dioxide 145

SZABÓ, Z. G. and SOLYMOSI, F.: Correlation between the Electric and Catalytic Properties of Defect Conductor Oxides 161

SZÁNTAY, CS. und STECZEK, K.: Über die Synthese von »o-Methylpapaverin« und »o-Methylpapaverin« 79

Szántó, T. s. Földi, Z. 433
Telcs, I. s. Nagy, F. 193
Tokár, G.: Ein neues Reagent für Titrationen in wasserfreien Medien, II. Bestimmung von Anilin, Pyridinderivaten und p-Aminobenzoesäureestern mittels des salzsauren Chloraluminiumisopropylatkomplexes 313
Tokár, G. s. Simonyi, I. 305
Toldy, L. s. Vargha, L. 361
Török, T. s. Zimmer, K. 1, 13
Vámos, E. s. Guba, F. 85
Вайта, Л., Варга, К., Пецели, Б. и *Фодор, Й.:* Определение уноса путем применения радиоактивных изотопов при вакуумной перегонке мазута. — (Vajta, L., Varga, K., Péceli, B. and Fodor, J.: Determination of Carry-over with the Use of Radioactive Isotope at the Vacuum Distillation of Mazut) 459
Varga, K. s. Vajta, L. 459
Vargha, L., Fehér, Ö., Horváth, T., Toldy, L. und Kuszmann, J.: Über die Synthese neuer Zuckerderivate mit potentieller cytostatischer Wirksamkeit, V. ω,ω'-Dimethansulphonylderivate von Zuckeralkoholen und Ketosen 361
Varsányi, Gy.: Band Contours of the Infrared Vapour Spectra of Some Dihalogenobenzene Molecules 255
Zapp, E. É. s. Pungor, E. 133
Zimmer, K. und Török, T.: Über den Abfunkeffekt, IX. 1
Zimmer, K. und Török, T.: Über den Abfunkeffekt, X. 13

ÜBER DEN ABFUNKEFFEKT, IX.*

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

17. Materialnachschub durch Diffusion

Der durch die Entladungen hervorgerufene Konzentrationsunterschied zwischen Elektrodenoberfläche und Plasma [1] führt gleichzeitig zum Verschwinden der identischen Zusammensetzung, die ursprünglich an der Oberfläche und im Inneren der Elektrode bestand. Die Elektrodenoberfläche verarmt sich hinsichtlich der Komponente, die den Schmelzpunkt der Legierung schon nach einem einzigen Funkenübergang herabsetzt. Infolge des hervorgerufenen Konzentrationsunterschieds findet eine Diffusion aus den Nachbarschichten der Oberfläche nach dem Funkenkrater [2] statt. Die entwickelte Diffusion ist jedoch lediglich auf eine geringe Tiefe begrenzt und auch die Wanderung der Substanzen erfolgt nur auf eine geringe Entfernung. Da sich der Krater und seine unmittelbare Umgebung infolge der Funkenentladung in beträchtlichem Maße erwärmt, beschleunigt die entstandene hohe Temperatur die Diffusion wesentlich [3]. Bei magnesiumhaltigen Aluminiumlegierungen werden z. B. Magnesiumatome infolge der durch die hohe Temperatur gesteigerten Diffusionsgeschwindigkeit in wahrnehmbarem Maße an die Oberfläche transportiert, obwohl die Substanz in festem Zustand vorliegt und eine verhältnismäßig kurze Zeit zwischen den einzelnen Entladungen vergeht.

Bei Messung der Diffusionskonstante rechnet man im allgemeinen mit Distanzen von cm Größenordnung. Der Materialnachschub zu der Elektrodenoberfläche besteht dagegen aus 10^7-10^8mal kleineren Entfernungen. Berücksichtigt man dies, so entspricht 0,01 Sekunde zwischen zwei Serien von Funkenentladungen einer Periode von 10^5-10^6 Sekunden, d. h. etwa 10—100 Tagen. Dieser Wert ist allerdings mit der Größenordnung der Zeiten bei der Messung der Diffusionskonstanten von festen Stoffen durchaus kommensurabel, wenn man berücksichtigt, daß die Diffusionskonstanten der Metalle bei einer gesteigerten Temperatur, in der Nähe ihres Schmelzpunktes um mehreren Größenordnungen höher sind, als bei Zimmertemperatur.

* K. ZIMMER, T. TÖRÖK: Über den Abfunkeffekt, VIII. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **13**, 371 (1960); Acta Chim. Hung. **24**, 111 (1960).

Nach dem ersten *Fick*schen Gesetz beträgt die Diffusionsgeschwindigkeit

$$\frac{dn}{dt} = -Dq\frac{dc}{dx}$$

wo D die Diffusionskonstante, $\frac{dc}{dx}$ den Konzentrationsgradienten und q jenen Querschnitt bezeichnet, durch welchen die Materialwanderung erfolgt.

Bei Funkenanregung können die einzelnen Krater in erster Annäherung als solche mit konstanten Dimensionen betrachtet werden. Man kann statt der einzelnen Krater einfach mit der »aktiven« Elektrodenoberfläche, d. h. bei einer Elektrode von 3 mm Durchmesser mit der ganzen Elektrodenoberfläche rechnen. Letztere wird im Zeitdurchschnitt als ein sogenannter »Bruttokrater« gleicher Konzentration angesehen.

Bei Funkenentladungen vom Typ 1 + 1 entstehen — nach der Anzahl der Hauptentladungen (Entladungsserien) — 100 Krater in der Sekunde, d. h. 1500 Krater während einer Belichtungszeit von 15 Sekunden. Dies ergibt im Falle der von uns angewandten Elektroden von 3 und 1 mm Durchmesser eine »Kraterdichte« von etwa 200 bzw. 2000 Funken/mm². Nimmt man für den Durchmesser der einzelnen Krater das Ausmaß von 0,3 mm an, so erneut sich die Oberfläche einmal in der Sekunde im Falle einer Elektrode von 3 mm Durchmesser bzw. zehnmal im Falle einer Elektrode von 1 mm Durchmesser. Demgemäß wird die Oberfläche während einer Aufnahme 15mal bzw. 150mal, oder während einer Abfunkzeit von 10 Minuten 600mal bzw. 6000mal abgefunkt. Diese Werte erhöhen sich um etwa zwei Größenordnungen, wenn man bei jeder einzelnen Teilentladung mit einem separaten Krater rechnet.

Bei Anwendung von Elektroden mit größerem Durchmesser dauert es natürlich eine längere Zeit, bis die ganze Oberfläche der Elektrode vollkommen abgefunkt wird, als bei Elektroden mit geringerem Durchmesser [4, 5]. Bei Entladungen von gleicher Zeitdauer schlägt daher der Funken im Falle von Elektroden mit geringem Durchmesser mehrmals an demselben Punkt ein. Dadurch verändert sich das Konzentrationsverhältnis mehr als bei größeren Elektrodenoberflächen. Nimmt man an, daß die Elektrodenoberfläche im Zeitdurchschnitt eine gleiche Konzentration besitzt, so sind nicht nur die Durchmesser der einzelnen Krater als konstante Werte zu betrachten, sondern auch der Elektrodendurchmesser, welcher in der sich auf die Diffusionsgeschwindigkeit beziehende Fickschen Gleichung statt q gesetzt wird.

Im Falle einer gegebenen Legierung, z. B. einer magnesiumhaltigen Aluminiumlegierung weist die Diffusionskonstante für Aluminium, wie auch für Magnesium je einen konstanten Wert auf.* So ist die Diffusionsgeschwindig-

* Die Verhältnisse werden dadurch noch komplizierter, daß einerseits zwischen den Diffusionskonstanten von festen Stoffen beträchtliche Unterschiede bestehen und anderseits, daß die Diffusion der verschiedenen Komponenten einander wesentlich beeinflußt [3]. Diese Einwirkung ist sehr verschiedenartig, indem sie sowohl von der Qualität, als auch von der

keit auf Grund der entsprechenden Formel ausschließlich die Funktion des Konzentrationsgradienten. Nachdem im Inneren der Elektrode eine konstante Konzentration (c_b) herrscht, ist in erster Annäherung

$$\frac{dn}{dt} = -k' \frac{dc}{dx} = -k' \frac{\Delta c}{\Delta x} = -\frac{k'}{\Delta x}(c_b - c_f) = a + kc_f$$

Der momentane Wert der Diffusionsgeschwindigkeit wird demgemäß ausschließlich durch den absoluten Wert des Unterschieds bestimmt, der zwischen der veränderlichen Oberflächenkonzentration und der im Inneren der Elektrode herrschenden konstanten Konzentration besteht. Infolgedessen ist im Falle einer Elektrode von höherer Magnesiumkonzentration die absolute Menge des durch Diffusion transportierten Magnesiums — im Verhältnis zur Elektrode mit niedrigerem Zusatzelementengehalt — sovielmal größer, um wievielmal höher die Konzentration des Zusatzelementes ist.

In der zwischen zwei aufeinander folgenden Funkeneinschlägen vergangenen Zeit ist es natürlich unmöglich, die Verarmung an Magnesium, welche infolge der ungleichmäßigen Verdampfung einsetzt, durch Diffusion zu kompensieren, obwohl sie eine gewisse Kompensierung doch zustande bringt. Bei einer Elektrode von geringerem Magnesiumgehalt ist zwar die Diffusionsgeschwindigkeit infolge des Konzentrationsgradientverhältnisses niedriger, es ist aber auch ein geringerer Materialnachschub an der Oberfläche erforderlich.

Diese Erscheinung wiederholt sich bei weiteren Funkenübergängen bzw. nach dem vollkommenen Abfunken der ganzen Oberfläche immer wieder. Mit der Veränderung der Oberflächenkonzentration erhöht sich auch der Wert des Konzentrationsgradienten. Infolgedessen nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit, und zwar bei Proben von verschiedenen Konzentrationen, in demselben Maße zu. Bei magnesiumhaltigen Aluminiumlegierungen erhöht sich so die Menge des durch Diffusion in die oberflächliche Schicht transportierten Magne-

Konzentration der störenden Elemente abhängt. Diese Erscheinung tritt in gewissem Maße auch in reinen Zweikomponentensystemen auf. Im festen Zustand hängt die Diffusionskonstante des Zusatzelementes auch von seiner Konzentration ab [3, 6, 7, 8]. Dies ist darauf zurückzuführen, daß im Metallgitter die Atome der einen gewählten Komponente hauptsächlich durch die Atome des anderen Metalles umhüllt sind, falls die zu untersuchende Komponente in geringer Menge anwesend ist. In diesem Fall bewegen sich die Atome des Zusatzelementes praktisch zwischen den Atomen der anderen Komponente. Ist dagegen das Zusatzelement in einem hohen Prozentsatz gegenwärtig, d. h. ist die gewählte Komponente die Grundsubstanz selbst, so wird sie in der Elektrode hauptsächlich durch ihre eigenen Atome umhüllt. In den erwähnten beiden Fällen ist daher die Diffusionsgeschwindigkeit auch bei einem identischen Konzentrationsgradienten nicht gleich, weil verschiedene Energien — Austrittsarbeiten — zur Überwindung der Gitterenergie erforderlich sind. Infolge der abweichenden inneren Reibungswerte kann die Diffusionsgeschwindigkeit auch bei gleichen Konzentrationsgradienten verschieden sein. Verändert sich die Konzentration einer Komponente bei einem gegebenen Legierungstyp zwischen nicht zu weiten Grenzen, so kann die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskonstante vernachlässigt werden.

siums infolge der Zunahme des Konzentrationsgradienten allmählich. Nachdem sich während der Entladung eine ständige Verarmung an Magnesium an der Oberfläche einstellt, so wird das verdampfte Metall immer weniger Magnesium enthalten. An der Oberfläche kann die ursprüngliche Konzentration natürlich während der Anregung durch Diffusion auch in jenem Falle nicht wieder hergestellt werden, wenn der Konzentrationsgradient einen beliebigen hohen Wert besitzt. Es stellt sich daher kein Gleichgewicht ein, obwohl auf Einwirkung der Diffusion die Anzahl der an die Oberfläche gelangenden Magnesiumatome so lange zunimmt und der Magnesiumgehalt des Plasmas so lange abnimmt, bis beide Werte während der Entladung gleich werden. Auf Einwirkung des Konzentrationsgradienten, der den Grenzwert erreicht, erhöht sich die Diffusionsgeschwindigkeit gleichfalls bis zu einem Grenzwert. Tritt dieser stationäre Zustand ein, so erfolgt weiter schon keine wesentliche Konzentrationsverschiebung in den einzelnen Phasen. Während der Zeiteinheit, d. h. während der zwischen einer Entladung und zweier aufeinander folgenden Entladungen vergangenen Zeit gelangen in diesem Falle genau so viele Magnesiumatome an die Oberfläche, als für den Materialersatz der Abnahme der Magnesiumkonzentration nötig sind, der infolge der Verdampfung während einer einzigen Entladung verursacht wurde.

Die bis zum Einsetzen des stationären Zustandes vergangene Zeit wird als *Induktionsperiode* bezeichnet, deren Dauer durch Ermittlung der Abfunkkurve gut meßbar ist. Die Induktionsperiode dauert nämlich so lange, bis die Schwärzung auf der Abfunkkurve einen konstanten Wert erreicht. Ist auf der Abfunkkurve ein mit der Abszissenachse parallel verlaufender horizontaler Abschnitt nicht vorhanden, so wird der stationäre Zustand während der Dauer der Aufnahme nicht erreicht [3]. Die oben vorgeführte Erklärung des Mechanismus des Diffusionsvorganges macht jene bei magnesiumhaltigen Aluminiumlegierungen beobachtete Versuchserfahrung verständlich, nach welcher bei Spektralaufnahmen die auf der Magnesiumlinie gemessenen Schwärzungen nach der in der Anfangsperiode des Abfunkens beobachteten raschen Abnahme einen Grenzwert erreichen.

Phasenübergänge bei ternären Systemen

Enthält ein System mehr als zwei Komponenten, so verlaufen wesentlich gleiche Vorgänge, wie es oben beschrieben wurde. Die verschiedenen Komponenten können aber einander in der Entwicklung der Prozesse stark beeinflussen. Der Zeitpunkt des Einsetzens des stationären Zustandes für eine der Komponenten bedeutet nicht notwendigerweise, daß die Induktionsperiode auch für die anderen Komponenten beendet wurde. Infolge der verschiedenen Anfangskonzentrationen und abweichenden Diffusionskonstanten kann die

Induktionsperiode für die einzelnen Komponenten abweichende Werte aufweisen. Beim Abfunken von Aluminiumlegierungen stellte z. B. ALPATOW [9] fest, daß die Linienschwärzungen während des Abfunkens bei den verschiedenen Elementen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten abnehmen. Infolgedessen kann bei Analysen die entsprechende Vorfunkzeit für die einzelnen Komponenten verschiedene Werte aufweisen.

Legiert man eine Zweikomponentenlegierung mit einem dritten Zusatzelement, so entfällt — in Abhängigkeit von den thermischen Werten des dritten Elementes — von der übertragenen Energie weniger auf das Verdampfen der ursprünglichen beiden Komponenten [10]. Es ist leicht einzusehen, wie sehr sich die Umstände ändern, wenn die entsprechenden thermischen Angaben der dritten Komponente C niedriger oder höher sind, als die der ursprünglichen Komponenten A oder B [1]. Bezeichnet man die durchschnittlichen molaren Werte der thermischen Daten der einzelnen Komponenten mit A, B und C, so verdampft die neue Komponente in größtem Maße, im Falle $C < A < B$. Ist dagegen $A < B < C$, so werden die ursprünglichen Verdampfungsverhältnisse am wenigsten verändert. Wenn aber $A < C < B$ ist, so wird die Verdampfung der Substanz B durch die Komponente C erschwert. Daher wird Substanz B im Dampfraum nur in viel kleineren Mengen anwesend sein, als dies dem ursprünglichen Konzentrationsverhältnis $A : B$ entspricht.

Die im Dampfraum auf Einwirkung der Anregung stattfindende Verschiebung des Konzentrationsverhältnisses wurde in unserer früheren Mitteilung [1] schon behandelt. Die dritte Komponente kann die Entwicklung der Verminderung der Oberflächenkonzentration der einen Komponente in zwei Richtungen beeinflussen. Ist die neue Komponente flüchtiger, so kann sie die Konzentrationsabnahme der untersuchten Komponente herabsetzen. Besitzen jedoch die Atome des dritten Elementes im Elektrodeninneren jene Eigenschaften, die die Diffusionsgeschwindigkeit der gewählten Komponente vermindern, so kann die Zugabe der neuen Komponente zu einer Zunahme der oberflächigen Konzentrationsabnahme des untersuchten Elementes führen. Im letztgenannten Fall erhöht sich der Wert des Konzentrationsgradienten, es gelangt jedoch — infolge der geringeren Diffusionsgeschwindigkeit — weniger Substanz an die Oberfläche.

Der Einfluß eines fremden Elementes kann sich auch durch die Veränderung der Länge der Induktionsperiode offenbaren. Infolge der Flüchtigkeit des dritten Partners und der Veränderung des Wertes der inneren Reibung kann nämlich die Geschwindigkeit des Materialnachschubs durch Diffusion an der untersuchten Komponente und dadurch die bis zum Einsetzen des stationären Zustandes erforderliche Zeit modifiziert werden. In Wirklichkeit kommen jedoch im allgemeinen komplizierte Wechselwirkungen dieser verschiedenen, einander oft beeinflussenden Vorgänge vor.

18. Deutung des Ablaufes der Abfunkkurven

Zusammenhang zwischen dem Verlauf der Abfunkkurven und den entsprechenden Zustandsdiagrammen

Nach DE WAAL und STRASHEIM [11] ist der Abfunkeffekt hauptsächlich der fraktionierten Destillation zuzuschreiben. Dementsprechend gruppierten sie die Legierungen auf Grund ihrer auf das Grundmetall bezogenen Flüchtigkeit [1]. Sie berücksichtigten jedoch jene entsprechenden Schmelz- und Verdampfungsdiagramme nicht, auf Grund deren sich die Abhängigkeit

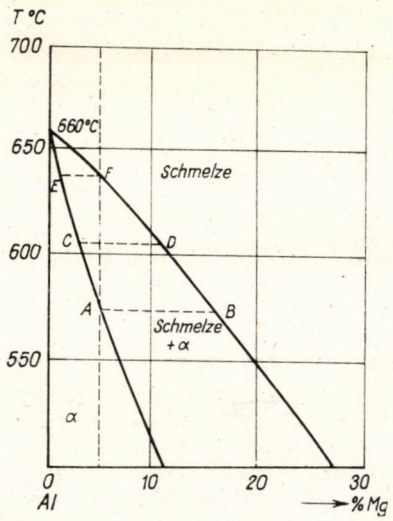


Abb. 1. Teilabschnitt des Phasendiagrammes der Al—Mg-Legierung

des Schmelz- bzw. Siedepunktes der Legierung von der Konzentration des Zusatzelementes ergibt. So ist z. B. ihre Folgerung, laut welcher jene Metalle, die eine dem Grundmetall gleiche Tension besitzen, eine horizontale Abfunkkurve aufweisen, unrichtig. Die ursprünglichen Eigenschaften der Metalle verändern sich nämlich in legiertem Zustande. So ist z. B. der Schmelzpunkt der Legierungen verschiedener Zusammensetzung von zwei Metallen fast gleichen Schmelzpunktes gar nicht identisch, sondern im allgemeinen niedriger als jener der Metalle.

Die Verlaufsrichtung der Abfunkkurven ist auf Grund der Zustandsdiagramme der untersuchten Legierungen gut erklärbar, falls man die besprochenen thermischen [1] und Diffusionsvorgänge berücksichtigt. Abb. 1—3 veranschaulichen jene Abschnitte der Schmelzdiagramme von Aluminiumlegierungen mit Magnesium- [12, 13], Zink- [14, 15, 16] bzw. Silizium- [17, 18] Gehalt, die geringe Mengen der Zusatzelemente besitzen. Der Schmelzpunkt

des Aluminiums wird durch Zugabe des Zusatzelementes herabgesetzt, daher ist der Gehalt an Magnesium, Zink, Eisen bzw. Silicium in der Schmelze höher als in der ursprünglichen Probe, infolgedessen wird die feste Oberfläche der Elektrode nach den ersten Funkenübergängen weniger von dieser Komponente enthalten [1]. Bei den weiteren Funkenübergängen verarmt die feste Ober-

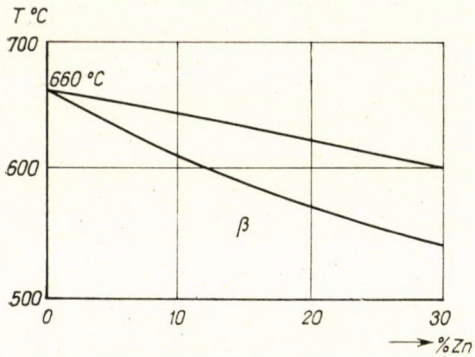


Abb. 2. Teilabschnitt des Phasendiagrammes der Al—Zn-Legierung

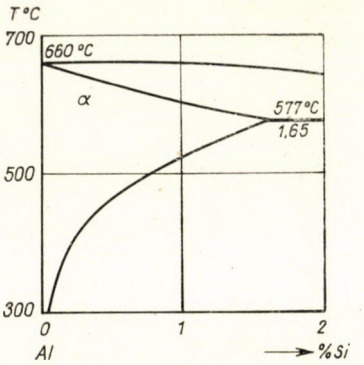


Abb. 3. Teilabschnitt des Phasendiagrammes der Al—Si-Legierung

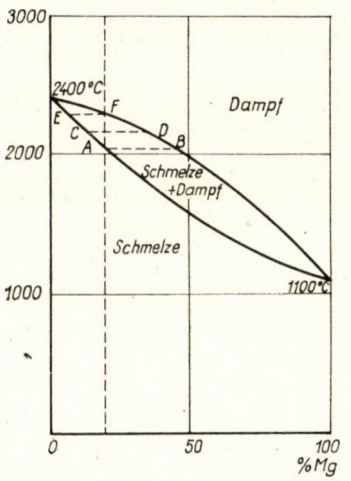


Abb. 4. Verdampfungsdiagramm der Al—Mg-Schmelze

fläche und folglich auch die flüssige Phase allmählich in bezug auf dieses Zusatzelement.

Aus Abb. 4 geht hervor, daß bei dem nach dem Schmelzen stattfindenden Verdampfen die Zusammensetzung der Dampfphase noch weiter zu Gunsten des Magnesiums verschoben wird. Durch Magnesium — und ebenso durch Zink — wird nämlich nicht nur der Schmelzpunkt der Aluminiumlegierung,

sondern auch der Siedepunkt ihrer Schmelze herabgesetzt. Es wiederholen sich beim Verdampfen wesentlich die beim Schmelzen vorkommenden Vorgänge, so daß in der Anfangsperiode der Abfunkkurven dieser Komponenten eine beträchtliche Schwärzungsabnahme hervorgerufen wird [19]. Der Siedepunkt der Aluminiumlegierung* wird durch Zugabe von Eisen erhöht (Abb. 5), so enthält die Dampfphase weniger Eisen als die Schmelze. Dies ist der Grund, warum in den Anfangsperioden der Abfunkkurven von Eisen — und gleich-

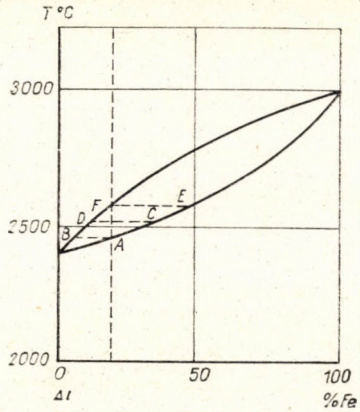


Abb. 5. Verdampfungsdiagramm der Al—Fe-Schmelze

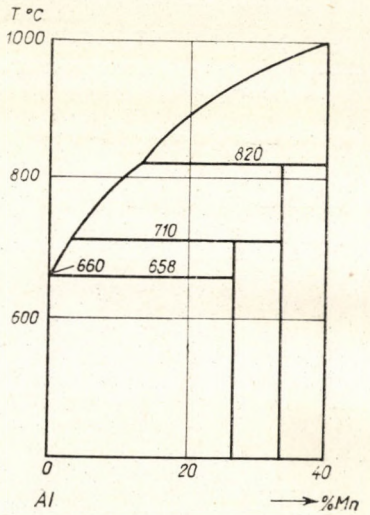


Abb. 6. Teilabschnitt des Phasendiagrammes der Al—Mn-Legierung

falls von Silizium — kleinere Schwärzungsabnahmen vorkommen [22], als im Falle des Magnesiums und Zinks.

Bei Aluminiumlegierungen beginnen die Abfunkkurven des Mangans mit einem ansteigenden Abschnitt [22]. Dies ist dadurch zu erklären, daß der Schmelzpunkt des Aluminiums durch Mangan — mit Ausnahme ganz niedriger Mangankonzentrationen — erhöht wird (Abb. 6). So enthält die Schmelze und dementsprechend die Dampfphase anfangs weniger Mangan. Die stetige Anreicherung der festen Oberfläche führt zunächst zu einer Erhöhung der Mangankonzentration der Schmelze bzw. der Dampfphase. Dies ruft natürlich eine zeitliche Zunahme der auf der Manganlinie gemessenen Schwärzungen hervor.

* Die Siedepunktangaben der Literatur sind leider sehr unverläßlich. Der Siedepunkt des Aluminiums liegt z. B. nach PERRY [20] bei 1800° C, während D'ANS und LAX [21] 2500° C angeben. Übrigens liegt der Siedepunkt des Magnesiums bei 1100° C, der des Zinks bei 906° C und der des Siliciums um 2600° C.

Zusammenhang zwischen dem Verlauf der Abfunkkurven und der Konzentration der Zusatzelemente

Der Zusammenhang zwischen dem Verlauf der Abfunkkurven und der Konzentration der Zusatzelemente wird verständlich, wenn man jene früher dargestellte Abbildung [1] über die Zusammensetzung der mit der festen bzw. flüssigen Phase im Gleichgewicht befindlichen, bei höheren Temperaturen stabilen Phase, die beim Schmelzen bzw. beim Verdampfen von ineinander vollkommen löslichen binären Legierungen ermittelt wurde, berücksichtigt. Die auf dieser Abbildung dargestellten Konzentrationswerte sind in Tabelle I zusammengefaßt, welche die auf Einwirkung der Phasenübergänge stattfindenden Konzentrationsverschiebungen schematisch zeigt.

Tabelle I

Konzentrationsänderungen beim Schmelzen (bzw. beim Verdampfen) von binären Legierungen verschiedener Zusammensetzung

Reihen No.	Ausgangs-Mg-gehalt in %	Mg-Gehalt in %	Mg : Al Verhältnis	Mg : Al Verhältnis	Mg-Gehalt in %	Änderung der Mg-Konzentration
		der Schmelze (bzw. der Dampfphase)		der festen Oberfläche (bzw. der Schmelze)*		
1.	20	67	3,4 : 1,6	16,6 : 78,4	17,4	13
2.	10	50	2,5 : 2,5	7,5 : 87,5	7,9	21
3.	5	35	1,7 : 3,3	3,3 : 91,7	3,5	30
4.	2	25	1,3 : 3,7	1,2 : 93,8	1,26	50

* Angenommen, daß 5% der Oberflächenelemente schmelzen bzw. verdampfen.

Die aus der Abbildung ersichtliche Zusammensetzung jener Schmelze, die sich mit der festen Phase der in Kolumne 2 der Tabelle I dargestellten Zusammensetzung im Gleichgewicht befindet, ist in Kolumne 3, während das Verhältnis Mg : Al der Schmelze in Kolumne 4 angeführt wird. Die veränderte Zusammensetzung der festen Oberfläche wurde mittels jener vereinfachender Annahme berechnet, daß einerseits 5% der Oberfläche der festen Substanz schmelzen, und andererseits, daß dies auf der zurückgebliebenen festen Oberfläche von veränderter Konzentration eine gut definierte Durchschnittskonzentration bedeutet. Obwohl diese Annahme der Wirklichkeit natürlich nicht entspricht, so stimmt das relative Maß der Änderung der Zusammensetzung trotz der Einführung dieser Vereinfachung mit dem praktischen Wert dennoch überein. Auf Grund derselben wurde das Verhältnis Mg : Al der festen Oberfläche und ihre prozentuale Magnesiumkonzentration nach der partiellen Schmelze berechnet.

Nach einem Vergleich mit dem Anfangsgehalt an Magnesium ergab sich die relative Änderung der Magnesiumkonzentration in der Oberflächenschicht, die in der letzten Kolumne der Tabelle I angeführt wurde.

Aus den Angaben der letzten Kolumne der Tabelle ergibt sich folgendes: *Je höher die Anfangskonzentration des Magnesiums in einer Legierung ist, um so niedriger sind* bei den auf Einwirkung der Funkeneinschläge stattfindenden Phasenübergängen *die relativen Werte* der in der festen Phase, d. h. *auf der Elektrodenoberfläche vorkommenden Konzentrationsverschiebungen.* Daraus kann man jene, bezüglich des Verlaufs der Abfunkkurve wichtige Folgerung ziehen, daß während des Abfunkens *die relative Änderung der Dampfzusammensetzung mit der Zunahme der Konzentration abnimmt, und dadurch auch die zeitliche Verminderung der auf der Linie des Zusatzelementes gemessenen Schwärzungen kleiner wird.*

In jenem Falle, in dem in einer gegebenen Legierung — wie von RHINES und MEHL [7, 8] angenommen wird — die Diffusionskonstante mit der Abnahme der Konzentration des Zusatzelementes allmählich einen geringeren Wert aufweist, führt auch dieser Vorgang dazu, daß mit der Abnahme der Konzentration der untersuchten Komponente die Diffusionsgeschwindigkeit und das Maß des Materialnachschubs gleichfalls herabgesetzt werden. Infolgedessen wird die Verminderung der Oberflächenkonzentration bei einem niedrigeren Zusatzelementgehalt noch ausgeprägter, wodurch auch die Schwärzungsabnahme gesteigert wird.

Wird der Schmelz- bzw. Siedepunkt des Grundmetalls durch das Zusatzelement erhöht, so ergibt sich — auf Grund von prinzipiell gleichen Folgerungen — *eine zeitliche Verminderung der Schwärzungszunahme in Abhängigkeit von der Konzentration.* Durch diese Erwägungen werden daher die bei der Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit des Abfunkeffektes ermittelten Beobachtungen [4, 19, 22, 23] erklärbar.

ZUSAMMENFASSUNG

Während der Anregung verändert sich auf der Elektrodenoberfläche die Konzentration der einzelnen Legierungskomponenten. Dieser Vorgang leitet vom Elektrodeninneren eine Diffusion ein. Während des Abfunkens erhöht sich die Diffusionsgeschwindigkeit bis zum Erreichen eines Grenzwertes. Der Zeitpunkt des Einsetzens des stationären Zustandes wird auch durch die anderen Metallkomponenten beeinflußt. Der in der Induktionsperiode beobachtete Verlauf der Abfunkkurven kann auf Grund der Zustandsdiagramme gut gedeutet werden. Wird der Schmelzpunkt bzw. Siedepunkt der Legierung durch Zugabe eines Zusatzelementes herabgesetzt, so vermindert sich während des Abfunkens die relative Veränderung der Dampfzusammensetzung mit der Erhöhung der Konzentration des Zusatzelementes. Dies führt dahin, daß die in der Anfangsperiode des Abfunkens beobachtete Schwärzungsabnahme um so geringer wird, je höher die Konzentration der betreffenden Komponente ist. Wird jedoch der Schmelzpunkt bzw. der Siedepunkt der Legierung durch das Zusatzelement erhöht, so vermindert sich auf Einwirkung der Konzentrationserhöhung der untersuchten Komponente die in der Anfangsperiode der Abfunkkurve beobachtete Schwärzungszunahme.

LITERATUR

1. ZIMMER, K., TÖRÖK, T.: Über den Abfunkeffekt, VIII. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **13,** 371 (1960); Acta Chim. Hung. **24,** 111 (1960).
2. NALIMOW, W. W., IONOWA, K. I.: Ж. Анал. Хим. (Z. anal. Chem.) **9,** 56 (1954).
3. ZIMMER, K., TÖRÖK, T.: Über den Abfunkeffekt, VII. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **13,** 269 (1960); Acta Chim. Hung. **24,** 1 (1960).
4. ZIMMER, K., TÖRÖK, T.: Über den Abfunkeffekt, III. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **12,** 405 (1959); Acta Chim. Hung. **22,** 255 (1960).
5. KAISER, H.: Metallwirtsch. **16,** 1095 (1937).
6. BÜCKLE, H.: Aluminium-Arch. **13,** 1 (1938).
7. MEHL, R. F.: Metals and Alloys **12,** 41 (1941).
8. RHINES, F. N., MEHL, R. F.: Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs. Technol. Publ. 833 (1938).
9. ALPATOW, M. S.: Зав. Лаб. (Betriebslabor.) **16,** 40 (1950).
10. TÖRÖK, T., CSÉTI, S.: Mikrochim. Acta **1958,** 538.
11. DE WAAL, D. M., STRASHEIM, A.: Spectrochim. Acta **3,** 141 (1948).
12. GRUBE, G.: Z. anorg. Chem. **45,** 225 (1905).
13. HANSON, D., GAYLER, M. L. V.: J. Inst. Metals. **24,** 201 (1920).
14. ROSENHAIN, W., ARCHBUTT, S. I.: Phil. Trans. Roy. Soc. (London) A **211,** 315 (1911).
15. SHEPERD, E. S.: J. Phys. Chem. **9,** 304 (1905).
16. SCHMID, E., WASSERMANN, G.: Metallwirtsch. **11,** 386 (1932).
17. FRAENKEL, W.: Z. anal. Chem. **58,** 154 (1908).
18. KÖSTER, W., MÜLLER, F.: Z. Metallkunde **19,** 52 (1927).
19. ZIMMER, K., TÖRÖK, T.: Über den Abfunkeffekt, I. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **12,** 285 (1959); Acta Chim. Hung. **22,** 183 (1960).
20. PERRY, J. H.: Chemical Engineers Handbook (New York) 1941.
21. D'ANS, J., LAX, E.: Taschenbuch für Chemiker und Physiker (Berlin) 1949.
22. ZIMMER, K., TÖRÖK, T.: Über den Abfunkeffekt, IV. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **12,** 415 (1959); Acta Chim. Hung. **22,** 265 (1960).
23. ZIMMER, K., TÖRÖK, T.: Über den Abfunkeffekt, II. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **12,** 299 (1959); Acta Chim. Hung. **22,** 199 (1960).

ON THE SPARKING OFF EFFECT, IX.

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

During excitation, the concentration of single components of the alloy on the electrode surface alters. This process starts a diffusion from the inside of the electrode. During the sparking off process, the rate of diffusion increases until a limit value is attained. The time to reach a stationary state is also affected by other metal components. The shape of sparking off curves observed in the induction period can be interpreted on the basis of the phase diagrams. In the case when the melting point or boiling point of the alloy is lowered by the addition of the alloying element, the relative changes of vapour composition will decrease with the rise of the concentration of the alloying metal, during the sparking. This effect is responsible for the fact that the higher the concentration of the component, the smaller the decrease of blackening observed at the beginning of sparking. When, in turn, the melting point and boiling point respectively, of the alloy is raised, then, in the initial period of the sparking off curve, the increase of blackening will be reduced on raising the concentration of the examined component.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА ОБЫСКРИВАНИЯ, IX.

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. апреля 1959 г.

Резюме

В течение возбуждения концентрация отдельных компонентов сплава на поверхности электрода изменяется. Вследствие такого процесса возникает диффузия изнутри электрода. Скорость диффузии при обыскривании повышается и достигает предельного значения. Длителность установки стационарного состояния зависит также от влияния иных металлических компонентов. Ход кривых обыскривания в индукционном периоде может объясняться на основании диаграмм состояния. В случае, если прибавка легирующего элемента влечет за собой понижение температуры плавления и температуры кипения сплава, тогда при повышении концентрации легирующего элемента уменьшается относительное изменение состава паровой фазы при искрении. Вследствие последнего, наблюдаемое в начале обыскривания понижение почернения тем меньшей степени, чем больше концентрации данного компонента. С другой стороны, если добавкой легирующего элемента повышаются температура плавления и температура кипения легируемого металла, тогда повышение почернения в начальном участке кривой обыскривания появляется в более умеренной степени под влиянием увеличения концентрации испытуемого компонента.

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

ÜBER DEN ABFUNKEFFEKT, X.*

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

19. Oxydationserscheinungen beim Abfunken von Aluminiumlegierungen

In unseren vorangehenden Mitteilungen [1, 2] betrachteten wir die bei den Aluminiumlegierungen beobachteten Abfunkerscheinungen als die Ergebnisse thermischer und Diffusionsvorgänge. Es ist jedoch unzweifelhaft, daß nicht alle in dem zeitlichen Ablauf der Linienintensitäten beobachteten Änderungen allein durch infolge Materialverdampfung auftretende Konzentrationsverschiebungen erklärt werden können [3, 4]. Da im allgemeinen die Möglichkeit einer Oxydation der Elektrodenoberfläche und der in das Plasma gelangenen Dampfatome besteht, und sich die Affinitäten der Metalle zum Sauerstoff voneinander unterscheiden, können in zahlreichen Fällen bei der Entwicklung des Abfunkeffektes auch Oxydationsvorgänge eine wichtige Rolle spielen.

Die Bedeutung der Oxydationsvorgänge wurde schon zu Beginn der 30er Jahre von TÖPELMANN und SCHUHKNECHT [5], sowie von KLINGER, SCHLIESSMANN und ZÄNKER [6] betont. Nach TÖPELMANN und SCHUHKNECHT vermindert sich die Linienintensität beim Funken der schon abgefunkten Oberflächen infolge Oxidbildung, und diese Wirkung nimmt mit dem Erhöhen der Stromintensität ab. Bei der Untersuchung des Abfunkeffektes von Stählen fanden DE WAAL und STRASHEIM [7], daß die Gesamtintensität des Spektrums auch durch die Oxydation und durch den Wasserdampfgehalt der Umgebung stark beeinflußt wird. Nach PAKSY [8] verbleibt infolge des erhöhten ohmischen Widerstandes der während des Abfunkens der Stähle gebildeten Oxidschicht weniger Energie zur Verdampfung und zur Anregung, daher nimmt die Gesamtintensität des Spektrums ab. NACHTRIEB [9] erklärt die Abfunkerscheinungen mit der verschiedenen Geschwindigkeit der Oxidbildung und der Oxidschichtenzunahme.

Die Theorie des Mechanismus der Oxydationsvorgänge, die infolge der

* K. ZIMMER T. TÖRÖK: Über den Abfunkeffekt, IX. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **14**, 1 (1960); Acta Chim. Hung. **25**, 1 (1960).

Einwirkung der Anregung verlaufen, wurde von FILIMONOW [10, 11, 12, 13] ausführlich entwickelt. Seinen Beobachtungen nach werden 95 % des von der Probenoberfläche entweichenden Materials oxydiert. Infolgedessen spiegelt der Abfunkeffekt die reelle Änderung der Zusammensetzung der Elektrodenoberfläche wider und dies verursachen jene Oxydationsvorgänge, die auf der Elektrodenoberfläche mit großer Geschwindigkeit verlaufen. Die Dynamik dieser Änderung, sowie auch der erreichte Endzustand sind von der Zusammensetzung der Probe und auch von vielen anderen Faktoren abhängig. Der Abfunkeffekt, der Einfluß des sog. dritten Partners und die Strukturwirkung stehen in engem Zusammenhang; zwischen der leuchtenden Dampfwolke, der Oxidschicht an der Oberfläche und der Zusammensetzung der Probe muß ein gesetzmäßiger Zusammenhang bestehen. FILIMONOW [14] schreibt die zeitlichen Veränderungen der relativen Intensitäten der Spektrallinien jenem unvollendeten Zustand der Oxydationsvorgänge zu, für den hauptsächlich die Änderung der Zusammensetzung und Menge der in der Probe anwesenden Oxide verantwortlich sind. Seiner Meinung nach läßt sich diese Wirkung vollkommen unterdrücken, wenn man die Probe in Oxidschmelzen umwandelt, d. h. vollkommen oxydiert.

FILIMONOW berücksichtigt jedoch nicht, daß eben der geschmolzene Zustand das Verschwinden des Effektes verursachen kann. NALIMOW und IONOWA nach [15] ist die Theorie FILIMONOWS in vielen Fällen überzeugend, sie ist jedoch nicht imstande, zahlreiche, mit diesem Problemengebiet zusammenhängende, bekannte Tatsachen zu erklären. Überdies widerspricht ihre praktische Folgerung in gewissen Fällen der täglichen analytischen Praxis. Nach FILIMONOW müßte nämlich die Wirkung des dritten Elementes aufhören, wenn die Probe schon vollkommen oxydiert, oder zu stabilen Salzen umwandelt wurde, da in diesen Fällen keine weitere spezifische Oxydation auf der Elektrodenoberfläche stattfinden kann. Dagegen wurde durch KOMAROWSKY [16], ferner durch LÓPEZ DE AZCONA und MARTIN [17] eine starke Wirkung des dritten Partners bei der Untersuchung von Kalzium- bzw. Zinn- und Bleilösungen festgestellt.

Die zeitliche Änderung der Linienintensitäten wurde auch in einer sauerstofffreien Atmosphäre von mehreren Autoren beobachtet [18, 19, 20]. Bei Aluminiumlegierungen läßt sich jedoch der charakteristische Verlauf der Abfunkkurve und ihre Abhängigkeit vom Gehalt an Zusatzelementen, sowie der Bruch der Abfunkkurve mit thermischen und Diffusionserscheinungen [2] gut erklären, und kann mit einem Oxydationsmechanismus nicht gedeutet werden. Dies wird durch die in einer Argonatmosphäre durchgeführten Untersuchungen in überzeugender Weise unterstützt [21], obwohl bei den in Luft durchgeführten Versuchen gewisse Wirkungen zweifellos durch Oxydation hervorgerufen werden. So ist z. B. im Falle von Niederspannungsfunkenanregung bei den Kurven $\Delta S_{Mg/Al} = f(t)$ ein Minimum, hingegen bei den Kurven $S_{Mg} = f(t)$ ein Maximum zu beobachten [22]. Dies ist zweifellos der Sauerstoff-

wirkung zuzuschreiben, da alle diese Erscheinungen bei den in Argonatmosphäre durchgeführten Versuchen nicht zustande kommen [21].

Das Erscheinen eines Übergangsminimums wurde bei den in Luft durchgeführten Versuchen bei den Abfunkkurven $\Delta S_{Mg/Al}$ von KAISER und ROSENDAHL gleichfalls wahrgenommen [3, 23]. Sie beobachteten, daß beim Abfunken in Luft auf der Elektrodenoberfläche — gleichzeitig mit dem Auftreten des Minimums der Abfunkkurve — eine Verschlackung auftritt. Das gleichzeitige Auftreten des Oxydationsbeginns und des Minimums auf der Abfunkkurve läßt auf einen engen Zusammenhang beider Erscheinungen schließen. Dies wird durch jene Beobachtung der genannten Autoren unterstützt, daß bei Änderung des Ausmaßes der Elektrodenoberfläche der Zeitpunkt des Auftretens des Minimums auf dieselbe Weise verschoben wird, wie der Beginn der Verschlackung.

Da bei der Funkenanregung die Dauer der einzelnen Entladungen durch die Erhöhung der Selbstinduktion verlängert wird, befindet sich die Elektrode längere Zeit hindurch auf höherer Temperatur. Dadurch erhöht sich die Möglichkeit des Auftretens von Oxydationsvorgängen. Dementsprechend kann man mit Oxydation erklären, daß bei Anregungen von längerer Entladungszeit, — d. h. bei Hochspannungsfunken mit einem Entladekreis, der Selbstinduktion enthält, wie auch bei Niederspannungsfunken [24] — die auf der Aluminiumlinie gemessenen Schwärzungen zeitlich abnehmen. (Bei Hochspannungsfunkenanregung ohne eingeschaltete Selbstinduktion dauert eine Entladung etwa $0{,}3 \cdot 10^{-6}$ Sekunden, während im Falle von $L = 0{,}8$ mH dieser Wert etwa $10 \cdot 10^{-6}$ und bei Niederspannungsfunkenanregung hingegen $300 \cdot 10^{-6}$ Sekunden beträgt.) Das Verdampfen des Elektrodenmaterials wird durch die Zunahme der oberflächlichen Oxydation infolge des höheren Schmelz- und Siedepunktes, ferner der niedrigeren Tension des Aluminiumoxids herabgesetzt und der Widerstand der Funkenstrecke durch die oberflächliche Oxidschicht erhöht. Infolgedessen nimmt die Intensität der Aluminiumlinien mit dem Fortschreiten der Oxydation ab.

Die Unterschiede in Oxydationszustand der Oberfläche bei den in Luft bzw. in Argongas durchgeführten Funken sind aus den mikroskopischen Aufnahmen [25] gut ersichtlich.

20. Erklärung der Versuchserfahrungen durch thermischen bzw. Diffusionsmechanismus

Auf Grund der früher beschriebenen Vorgänge [1, 2] ist es möglich, außer dem Verlauf der Abfunkkurven und der charakteristischen Konzentrationsabhängigkeit ihrer Form, auch zahlreiche andere Versuchsergebnisse zu erklären.

Knick der Auswertungskurve des Magnesiums bei Hochspannungsfunkenanregung

Mittels des besprochenen Mechanismus ist es möglich, jene Versuchserfahrung zu deuten, nach welcher die Auswertungskurve des Magnesiums unter 0,01 % Magnesiumgehalt in beträchtlichem Maße vom linearen Verlauf abweicht, und die gemessenen Schwärzungswerte beim Beginn des Funkens eine zunehmende Streuung mit Konzentrationsverminderung aufweisen [22], falls man bei Aluminiumlegierungen eine Hochspannungsfunkenanregung ohne Vorfunken und ohne eingeschaltete Selbstinduktion anwendet. Zu Beginn der Entladungen sind nämlich die größeren Fluktuationen damit zu erklären, daß einerseits die Abfunkkurve sehr steil abläuft — und diese Steilheit mit der Verminderung der Konzentration immer mehr zunimmt —, andererseits daß die Oberfläche zu Beginn des Abfunkens ungleich bearbeitet wird, indem die Funken einmal an schon abgefunkten, das andere Mal jedoch an frische Punkte einschlagen.

Form der Abfunkkurven bei Niederspannungsfunkenanregung

Gemäß unserer in Argonatmosphäre durchgeführten Untersuchungen [21] zeigen sich bei Niederspannungsanregung wesentlich die gleichen Wirkungen, wie bei Hochspannungsfunkenanregung. Mit Rücksicht auf die geringere Stromstärke und auf die längeren Entladungszeiten, ist jedoch die Funkenwirkung und so das Maß der Konzentrationsverschiebung nicht so bedeutend. Dementsprechend ist auch die in der Anfangsperiode beobachtete Schwärzungsabnahme schwächer [22]. Infolge der geringeren Steilheit der Anfangsperiode der Abfunkkurve weisen auch die Schwärzungswerte eine kleinere Streuung auf. Die Induktionsperiode wird länger, die zeitliche Änderung der Schwärzungen besteht auch nach der Anfangsperiode weiter, weil sich infolge der kleineren Änderung der Oberflächenkonzentration der Konzentrationsgradient und so die Diffusionsgeschwindigkeit gleichfalls niedriger gestalten, und der Materialnachschub gegen die Oberfläche hin auch langsamer verläuft.

Abfunkkurven des Aluminiums

Die zeitliche Änderung der Schwärzungen, die auf der Aluminiumlinie gemessen werden, ist von der Konzentration der in geringer Menge anwensenden Zusatzelemente unabhängig [22]. Dies ist damit zu erklären, daß z. B. bedeutende Änderungen in der Zusammensetzung während der Entladungen in dem Magnesiumgehalt unter 1 % die Aluminiumkonzentration über 99 % praktisch nicht beeinflussen. Eine absolute oder relative Änderung des Magnesiumgehaltes kann nämlich nur von einer Größenordnung sein, die Zehntelprozenten beträgt, dies zeigen jedoch die Schwärzungsänderungen natürlich überhaupt nicht.

Einfluß der elektrischen Parameter auf den Verlauf der Abfunkkurven des Magnesiums

Bei Hochspannungsfunkenanregung wird das Maß der Konzentrationsabhängigkeit des Abfunkeffektes durch das Erhöhen der Kapazität bzw. der Selbstinduktion gleichfalls herabgesetzt [24]. Das Erhöhen beider Parameter führt nämlich zu einer Verlängerung der Entladungszeit, d. h. zugleich zu einer längeren Dauer der Schmelz- und Verdampfungsprozesse. Die oberflächliche Konzentrationsänderung erreicht nicht den einer niedrigeren Selbstinduktion entsprechenden Wert. Die kleinere Änderung des Magnesiumgehaltes der Oberfläche führt bei einer niedrigeren Magnesiumkonzentration zu einer kleineren Schwärzungsabnahme auf der Linie des Zusatzelementes, d. h. die Auswertungskurve wird durch das Erhöhen der Selbstinduktion mehr linear. Die Steilheit des Anfangsabschnittes der Abfunkkurve ist gleichfalls dafür verantwortlich, daß die Verlängerung der Vorfunkzeit, in vielen Fällen teils die Meßgenauigkeit erhöht, teils daß die Auswertungskurve immer mehr eine lineare Form annimmt [24].

Einfluß der Größe der Elektrodenoberfläche auf den Verlauf der Abfunkkurven des Magnesiums

Bei Elektroden kleinerer Oberfläche steigert sich das Abfunken in der gleichen Zeit, und die Oberfläche wird deshalb mehrere Male abgefunkt, als bei Elektroden größerer Stärke [25]. So vermindert sich also die Magnesiumkonzentration in gesteigertem Maße. Dies führt aber dazu, daß bei kleineren Oberflächen in den gleichen Momenten die auf der Linie des Zusatzelementes gemessenen Schwärzungen immer geringer sind und auch der stationäre Zustand rascher eintritt. Die Verkürzung der Anfangsperiode ruft eine Abnahme der Schwärzungsverminderung in demselben Abschnitt hervor. Die durch KAISER [26] eingeführten spezifischen Abfunkkurven sind mit dieser Auffassung gut erklärbar.

Änderung der Zusammensetzung der Elektrodenoberfläche

Die bei der chemischen Analyse der Oberfläche ermittelten Ergebnisse [25] beweisen, daß auf der Oberfläche tatsächlich eine Verarmung des Magnesiumgehaltes stattfindet. Diese Verarmung — wie auch die Schwärzungsverminderung in der Anfangsperiode der entsprechenden Abfunkkurven [2, 22] — erscheinen um so größer, je niedriger die Konzentration des Zusatzelementes ist.

Deutung der mit Schraubenelektrode erhaltenen Aufnahmen

Bei Elektroden, die sich schraubenförmig drehen, findet keine Rückzündung an derselben Stelle statt, daher kann auch an der Oberfläche keine

Konzentrationsverschiebung eintreten, der Abfunkeffekt bleibt also aus [27]. Dementsprechend wird die Auswertungskurve auch in jenem Konzentrationsbereich gerade, in dem die auf Grund der Aufnahmen mit fixer Elektrode aufgenommene Auswertungskurve — eben infolge des Abfunkeffektes — von der linearen Form abweicht [28]. Auch die Herabsetzung der Drehgeschwindigkeit der Schraubenelektrode, d. h. die Annäherung der benachbarten Funkeneinschlagstellen, ruft keinen Abfunkeffekt hervor [28]. Die Auswertungskurve besteht gleichfalls aus einer Geraden, indem die einzelnen Funkenübergänge im weiteren miteinander gleichwertig bleiben.

Die sich hin und her bewegenden Elektroden stellen eigentlich einen Übergang zwischen den stehenden und den Drehelektroden dar, die bei ihrer Anwendung ermittelten Aufnahmen können dementsprechend erklärt werden [27].

Form der Schwärzungskurven

Die Schwärzungskurve, welche auf Grund jener auf der Magnesiumlinie gemessenen Schwärzungen durch Veränderung der Belichtungszeit aufgenommen wurde, neigt sich im Falle einer fixen Elektrode gegen die längeren Belichtungszeiten. Die Intensität des ausgestrahlten Lichtes nimmt nämlich infolge der allmählichen Verarmung der Elektrodenoberfläche an Magnesium ab [28]. Bei der mittels Veränderung der Belichtungszeiten durchgeführten Aufnahmen der Schwärzungskurven wird daher die Grundbedingung der konstanten Lichtintensität nicht erfüllt. So erhält man eigentlich nicht die Schwärzungskurven im photographischen Sinn, da sich bei Aufnahmen mit fixer Elektrode die Magnesiumkonzentration auf der Elektrodenoberfläche und im Plasma zeitlich verändert. Dieses »anomale« Verhalten der Schwärzungskurve infolge abnehmender Lichtintensität beweist eben die Verminderung der Magnesiumkonzentration. Dementsprechend bleibt diese Erscheinung bei der Schwärzungskurve die mittels rotierender Elektrode aufgenommen wurde aus [27].

Abfunken von Schmelzen

Beim Abfunken der durch Schmelzen der Aluminiumlegierung erhaltenen Schmelzelektrode [29] weisen die auf der Magnesiumlinie gemessenen Schwärzungen eine geringere zeitliche Verminderung in der Anfangsperiode auf, als bei fester Elektrode. Dies ist damit zu erklären, daß eine Konzentrationsverschiebung in der flüssigen Phase nur beim Verdampfen vorkommt. Bei einer festen Probe ist dies dagegen mit einer Konzentrationsverschiebung auch während des Schmelzens verbunden, die zur erhöhten Abnahme der Schwärzungen führt [1, 2, 22]. Nach der Anfangsperiode vermindert sich die Magnesiumintensität in der Zeit weiter. Im Falle einer flüssigen Phase und bei höherer

Temperatur wird nämlich die abnehmende oberflächliche Konzentration des Magnesiums durch die erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit rascher ersetzt. Infolgedessen erreicht der Konzentrationsgradient nicht den im festen Zustand beobachteten höheren Wert. Dementsprechend ist die Konzentrationsabnahme auf der Oberfläche geringer und es tritt der stationäre Zustand in der Zeit später ein. Nachdem der Metalldampf einen niedrigeren Aluminiumgehalt besitzt als die Schmelze, erhöht sich allmählich die Aluminiumkonzentration der strahlenden Dampfwolke infolge der fortschreitenden Verdampfung (vgl. Abb. in Mitteilung VIII [1]), und so weist die Abfunkkurve des Aluminiums einen monoton zunehmenden Verlauf auf.

Abfunken von Aluminiumlegierungen höheren Magnesiumgehaltes

Mit der Erhöhung des Gehaltes an Zusatzelementen sinkt der Wert der in der Induktionsperiode beobachteten Schwärzungsverminderung [2, 22]. Infolgedessen kann dieser Wert bei höheren Magnesiumgehalten in solchem Maße herabgesetzt werden, daß praktisch schon kein Abfunkeffekt wahrgenommen wird [21]. Damit kann jene frühere Beobachtung von SEITH und BEERWALD [30] erklärt werden, nach welchem bei einer Aluminiumlegierung von 13,75% Magnesiumgehalt der Wert der Schwärzungsdifferenz keinen zeitlich veränderlichen Verlauf aufwies. In dieser Legierung ist übrigens, infolge des hohen Magnesiumgehaltes, die Zusammensetzung der festen Phase nicht homogen.

Einfluß der Elektrodentemperatur auf den Verlauf der Abfunkkurven

Nach SEITH [31] kann das Erwärmen der Elektroden bei der Entwicklung des Abfunkeffektes eine Rolle spielen. SCHEIBE und SCHÖNTAG [32] sind jedoch der Meinung, daß die Elektrodentemperatur die Intensitätsverhältnisse nicht bedeutend zu beeinflussen vermag, da die ohne bzw. mit Einschaltung von Abkühlperioden aufgenommenen Abfunkkurven einen gleichen Verlauf zeigen. KAISER und ROSENDAHL [3] nahmen Abfunkkurven mit Elektroden verschiedener Ausgangstemperatur (−20 und +170 °C) auf, und führten Versuche mit solchen Elektroden durch, die bei verschiedenen, jedoch konstanten Temperaturen (−20, +50 und +90 °C) gehalten wurden. Bei den einzelnen Versuchen zeigten sich bedeutende Unterschiede in den Intensitätsverhältnissen des Linienpaars Mg/Zn. Nachdem die Funkeinschlagstellen durch äußerst hohe Temperaturen gekennzeichnet sind, ist es überraschend, daß die verhältnismäßig geringe Temperaturänderungen des Elektrodenkörpers das Intensitätsverhältnis so bedeutend beeinflussen.

Die Ergebnisse der durch KAISER und ROSENDAHL [3] mit Elektroden von verschiedener Temperatur durchgeführten Untersuchungen sind auf Abb. 1 dargestellt. Nach Abfunken der Elektrode mit niedrigerer (Kurve 1) bzw.

höherer Temperatur (Kurve 3) wurde eine Aufnahme auf solche Weise bereitet, daß die Anfangstemperatur der Elektrode mit der der ersten Aufnahme (Abschnitt *a* der Kurve 2) übereinstimmte, sodann wurde die Anregung unterbrochen, die höhere Temperatur eingestellt und das Abfunken der Elektrode fortgesetzt. Sie beobachteten, daß kein sprunghafter Übergang zu den entsprechenden Werten der bei höherer Temperatur aufgenommenen Abfunkkurve stattfand, sondern die Kurve erst beim früheren Wert begann (Abschnitt *b* der Kurve 2) und verhältnismäßig langsam den Wert des der höheren Temperatur entsprechenden Intensitätsverhältnisses erreichte (Abschnitt *c* der Kurve 2). Der bestimmte Zustand der Elektrodenoberfläche setzt daher während der Funkenentladung bei einer bestimmten Temperatur des Elektrodenkörpers ein. Das Intensitätsverhältnis wird durch diesen Zustand bestimmt,

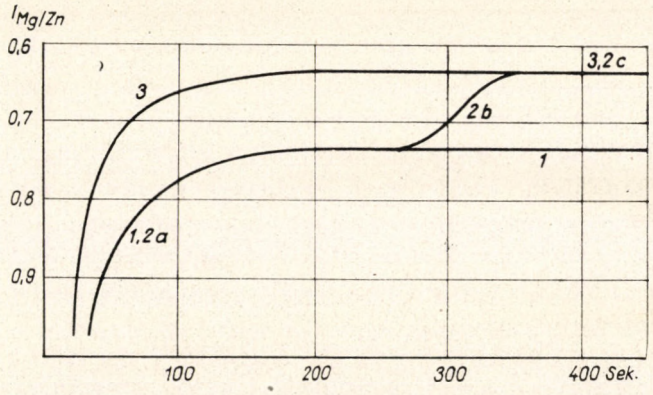


Abb. 1. Einfluß des Variierens der Elektrodentemperatur auf den Verlauf der Abfunkkurve (nach dem Versuch von KAISER und ROSENDAHL [3])

und er folgt der Temperaturänderung der Elektrode nur verzögert, mit einer gewissen Zeitverschiebung. Nach den erwähnten Autoren liegen hier wahrscheinlich die Gleichgewichtszustände chemischer Vorgänge vor, die auf der Elektrodenoberfläche verlaufen.

Diese Versuchserfahrungen lassen sich mit einem Diffusionsmechanismus gut deuten. Beim Unterbrechen des Abfunkens werden die Diffusionsvorgänge sozusagen eingefroren. Nach einem Übergang auf höhere Temperatur und nach Wiederbeginn der Entladungen ist eine gewisse Zeit zum Eintreffen des neuen stationären Zustandes auf Einwirkung der erhöhten Diffusionsgeschwindigkeit erforderlich. Dieser Übergang kann nicht sprunghaft einsetzen, da beim Übergang auf eine höhere Temperatur die Oberflächenkonzentration annähernd noch jenem Wert entspricht, der am Ende des bei niedrigerer Temperatur durchgeführten Abfunkens herrschte. Diese Konzentration ändert sich kontinuierlich in dem Maße, je mehr Atome — dem neuen Wert der Diffusionsgeschwindigkeit entsprechend — an die Oberfläche gelangen, und sich

ein neuer Konzentrationsgradient entwickelt, welcher der neuen Temperatur entspricht, bzw. ein neuer stationärer Zustand eintritt. Dieser Übergang erscheint in einer — dem Abschnitt 2 *b* der Abbildung entsprechenden — ständigen Änderung der Intensitätsverhältnisse, während Abschnitt 2 *c* das Einsetzen eines neuen, der neuen Elektrodentemperatur entsprechenden stationären Zustandes anzeigt.

Abhängigkeit der Form der Abfunkkurve von der Änderung der elektrischen Parameter während der Anregung

SCHEIBE und SCHÖNTAG [32] beobachteten schon früher, daß eine plötzliche Änderung der elektrischen Parameter des Entladekreises — wie Kapazität, Selbstinduktion und Widerstand — während desAbfunkens nicht zu einer sprunghaften Änderung der Intensitätsverhältnisse der Spektrallinien führte, sondern, daß sich der neue Wert nur langsam einstellte. SCHÖNTAG und BESZEDES [20] stellten fest, daß sich beim Abfunken von Stählen in einer Argon-, Stickstoff- oder anderen Gasatmosphäre diese kontinuierlichen Übergänge schon bei absoluten Werten der Linienintensitäten melden.

Die Entladungszeit und die Stromstärke wird durch die Änderung der elektrischen Parameter beeinflußt. Die Intensität der Wärmezufuhr und dadurch auch die Geschwindigkeit des Schmelzens und Verdampfens werden modifiziert. Da diese Vorgänge Zeitreaktionen sind, folgen sie der sprunghaften Änderung der elektrischen Faktoren mit einer allmählichen Zeitverschiebung. Nach SCHÖNTAG und BESZEDES läßt sich aus dem kontinuierlichen Übergang der Linienintensitäten bei der sprunghaften Änderung der Entladungsparameter oder der Elektrodentemperatur auf eine Konzentrationsabhängigkeit der Legierungskomponenten in der unmittelbaren Nähe der Elektrodenoberfläche folgern. Nach einem genügend langem Abfunken hängt der Wert der auf der Oberfläche der Legierung einsetzenden stationären Konzentration und die hiezu nötige Zeitdauer von den Werten der Kondensatorkapazität, der Selbstinduktion und des Widerstandes im Entladekreis ab. Bei plötzlicher Änderung eines oder mehrerer Parameter wird das Einsetzen des stationären Zustandes, wie auch sein zahlenmäßiger Wert — der langsamen Verschiebung entsprechend — dieser Änderung nur graduell folgen.

Beim Austausch des Entladungsgases während der Anregung können sich die Oxydationsvorgänge, die Temperaturen der Elektroden und des Plasmas, sowie die Zusammensetzung der Dampfwolke ändern. Infolgedessen — wie dies durch SCHÖNTAG und BESZEDES [20] beobachtet wurde — weist die Änderung des Entladungsgases denselben ständigen Übergang auf.

Die beim Abfunken der magnesiumhaltigen Aluminiumlegierungen beobachteten Versuchsergebnisse [21, 22, 24, 25, 27, 28, 29, ferner 3, 20, 26, 30, 32] können daher — in manchen Fällen die Oxydationsvorgänge und die

in der Funkenstrecke einsetzenden Änderungen berücksichtigend — auf Grund der Zustandsdiagramme der entsprechenden Legierungen gut gedeutet werden. Die auf der Elektrodenoberfläche infolge Einwirkung der Funkeneinschläge stattfindenden Schmelz- und Verdampfungsvorgänge verursachen bestimmte Konzentrationsverschiebungen. Infolgedessen treten Diffusionsvorgänge auf, die sodann die Entwicklung des stationären Zustandes festsetzen.

ZUSAMMENFASSUNG

Einige beim Abfunken von magnesiumhaltigen Aluminiumlegierungen beobachtete Erscheinungen wie z. B. das Auftreten eines Minimums bei den Kurven $\Delta S_{Mg/Al} = f(t)$ bzw. eines Maximums bei den Kurven $S_{Mg} = f(t)$ bei Niederspannungsfunkenanregung, ferner die zeitliche Verminderung der auf der Aluminiumlinie gemessenen Schwärzungen bei den Anregungstypen von längerer Entladungszeit sind mit Oxydationsmechanismus zu erklären.

Die Deutung der Versuchserfahrungen, die in den vorangehenden Mitteilungen beschrieben wurden, sowie einiger aus der Literatur entnommener Untersuchungsergebnisse erfolgte auf Grund der thermischen Daten der Legierungen. Die auf Einwirkung der Phasenübergänge auf der Elektrodenoberfläche stattfindenden Konzentrationsverschiebungen verändern die Zusammensetzung des Plasmas und beeinflussen die Geschwindigkeit der vom Inneren der Elektrode ausgehenden Diffusion, die den Zeitpunkt des Einsetzens und den Wert des stationären Zustandes bestimmt.

LITERATUR

1. ZIMMER, K., TÖRÖK, T.: Über den Abfunkeffekt, VIII. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **13,** 371 (1960); Acta Chim. Hung. **24,** 111 (1960).
2. ZIMMER, K., TÖRÖK, T.: Über den Abfunkeffekt, IX. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **14,** 1 (1960); Acta Chim. Hung. **25,** 1 (1960).
3. KAISER, H., ROSENDAHL, F.: Coll. Spectr. Intern. V., Gmunden, 1954; Mikrochim. Acta **1955,** 265.
4. WOLFE, R. A., JEMAL, E. J.: Amer. Soc. Testing Mater. Bull. **192,** 45 (1944).
5. TÖPELMANN, H., SCHUHKNECHT, W.: Z. anal. Chem. **86,** 160 (1931).
6. KLINGER, P., SCHLIESSMANN, O., ZÄNKER, K.: Arch. Eisenhüttenw. **6,** 487 (1932—1933).
7. DE WAAL, D. M., STRASHEIM, A.: Spectrochim. Acta **3,** 141 (1948).
8. PAKSY, L.: Vortragsreihe des Fachkom. f. Spektralanalyse d. Abt. f. Materialprüfung GTE, (Budapest) 1957 (ungarisch).
9. NACHTRIEB, N. H.: Principles and Practice of Spectrochemical Analysis (New York) 1950.
10. FILIMONOW, L. N.: Извест. Акад. Наук. СССР, Сер. Физ. (Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, physik. Ser.) **12,** 402 (1948).
11. FILIMONOW, L. N.: Зав. Лаб. (Betriebs-Lab.) **15,** 688 (1949).
12. FILIMONOW, L. N.: Зав. Лаб. (Betriebs-Lab.) **15,** 919 (1949).
13. FILIMONOW, L. N.: Зав. Лаб. (Betriebs-Lab.) **15,** 1178 (1949).
14. FILIMONOW, L. N.: Зав. Лаб. (Betriebs-Lab.) **16,** 1200 (1950).
15. NALIMOW, W. W., IONOWA, K. I.: Ж. Анал. Хим. (J. analyt. Chem.) **9,** 76 (1954).
16. KOMAROWSKY, A. G.: Информ.-Техн. Листок Ленинград. Дома Научно-Техн. Проп. (Techn. Inform. Blätter Leningr. Wiss. Techn. Prop. Büro) **70,** 411 (1952).
17. LÓPEZ DE AZCONA, J. M., MARTIN, L. J.: Spectrochim. Acta **4,** 265 (1951).
18. KAISER, H.: Spectrochim. Acta **1,** 1 (1939).
19. SCHÖNTAG, A.: Coll. Spectr. Internat. V., Gmunden, 1954; Mikrochim. Acta **1955,** 376.
20. SCHÖNTAG, A., BESZEDES, S. G.: Coll. Spectr. Intern. VI., Amsterdam, 1956; Spectrochim. Acta **11,** 243 (1957).
21. ZIMMER, K., TÖRÖK, T.: Über den Abfunkeffekt, IV. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **12,** 415 (1959); Acta Chim. Hung. **22,** 265 (1960).
22. ZIMMER, K., TÖRÖK, T.: Über den Abfunkeffekt, I. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **12,** 285 (1959); Acta Chim. Hung. **22,** 183 (1960).
23. ROSENDAHL, F.: Coll. Spectr. Internat. VI., Amsterdam, 1956; Spectrochim. Acta **11,** 236 (1957).

24. ZIMMER, K., TÖRÖK, T.: Über den Abfunkeffekt, II. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **12,** 299 (1959); Acta Chim. Hung. **22,** 199 (1960).
25. ZIMMER, K., TÖRÖK, T.: Über den Abfunkeffekt, III. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **12,** 405 (1959); Acta Chim. Hung. **22,** 255 (1960).
26. KAISER, H.: Metallwirtsch. **16,** 1095 (1937).
27. ZIMMER, K., TÖRÖK, T.: Über den Abfunkeffekt, VI. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **13,** 11 (1960); Acta Chim. Hung. **22,** 383 (1960).
28. ZIMMER, K., TÖRÖK, T.: Über den Abfunkeffekt, V. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **12,** 423 (1959); Acta Chim. Hung. **22,** 373 (1960).
29. ZIMMER, K., TÖRÖK, T.: Über den Abfunkeffekt, VII. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **13,** 269 (1960); Acta Chim. Hung. **24,** 1 (1960).
30. SEITH, W., BEERWALD, A.: Z. Elektrochem. **43,** 342 (1937).
31. SEITH, W.: Metallkunde **29,** 252 (1937).
32. SCHEIBE, G., SCHÖNTAG, A.: Arch. Eisenhüttenw. **8,** 533 (1934—1935).

ON THE SPARKING OFF EFFECT, X.

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

Certain effects observed on sparking off of aluminium alloys containing magnesium, such as the appearance of a minimum on the $\Delta S_{Mg/Al} = f(t)$ curves, and of a maximum on the $S_{Mg} = f(t)$ curves, respectively, at low voltage excitation, and the decrease in time of the blackening values measured on the aluminium line at excitation with longer discharge periods can be interpreted by an oxidation mechanism.

The experimental experiences presented in the previous communications, together with certain results of investigations published in literature were interpreted on the basis of the thermic data of the alloys. The composition of plasms is altered by the concentration-shifts taking place on the electrode surface under the effect of phase transitions, and so influencing the rate of diffusion starting from the inside of the electrode, and in this way determining the time and duration of the setting in of the stationary state.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА ОБЫСКРИВАНИЯ, X.

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. апреля 1959 г.

Резюме

Некоторые явления, наблюдаемые при обыскривании алюминиевых сплавов, содержащих магний, например появление минимума по кривой $\Delta S_{Mg/Al} = f(t)$ и максимума по кривой $S_{Mg} = f(t)$ при возбуждении низковольтной искрой, понижение почернений линии алюминия во времени в случае возбуждения с бóльшей длительностью разряда, могут объясняться окислительным механизмом.

Опытные результаты, изложенные в предыдущих публикациях, а также некоторые результаты испытаний, опубликованных в литературе, были объяснены на основании термических данных сплавов. Смещения концентрационных отношений, происходившие на поверхностях электродов вследствие фазовых превращений, влекут за собой изменение состава плазмы, и оказывают влияние на скорость диффузии, происходящей изнутри электрода, и таким путем определяют время и значение устанавливаемого стационарного состояния.

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

ZERLEGUNG DER ABSORPTIONSKURVEN IN TEILBANDEN MITTELS DER METHODE DER STREUUNGSVERMINDERUNG

L. LEHOTAI

(Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität Szeged)

Eingegangen am 18. Juni 1959

Die bei der Analyse der Absorptionskurven angewandten Methoden [1—4] beruhten im allgemeinen auf dem Prinzip, daß man bestrebt war, die aufgenommene Kurve aus einer mehr oder weniger willkürlich gewählten Anzahl Gaußschen Kurven von halber Breite (Streuung) aufzubauen. Bei der Auswahl dieser Teilkurven wurden zwei Grundprinzipien befolgt: *a)* die Summen der Funktionswerte dieser Kurven sollen an der entsprechender Stelle immer den ursprünglichen Funktionswert darstellen, und *b)* die Summe der Flächengrößen der Teilkurven soll der unter der Kurve liegenden Fläche gleich sein.

Das Problem, ob es richtig sei, diese Kurven aus Gaußschen Kurven aufzubauen, gehört nicht zum Thema der vorliegenden Mitteilung. Es soll jedoch erwähnt werden, daß man die durch die klassische Physik [5] angegebene Formel [7] erhält, wenn man die Gaußsche [6] Funktion in Reihen löst und nur die ersten zwei Glieder berücksichtigt.

JÖRGENSEN [8] folgt ähnlichen Prinzipien, wobei er — in Übereinstimmung mit KISS und SÁNDORFY [1] — die Substitution $\Delta\nu' = h\sqrt{\ln 2}$ an der Stelle $\varepsilon = \varepsilon_0/2$ einführte.

WIEDEMANN [9] und LABHART [10] analysieren gleichfalls nach obigen Grundlagen, sie verwenden jedoch eine Teilkurveschablone, um die Arbeit zu beschleunigen.

Nachdem die symmetrischen Teilkurven der Wahrheit nur annähernd entsprechen [11], versuchte man auch die Anwendung von asymmetrischen Teilbanden [12, 13]. Die beobachteten Unterschiede waren aber nicht so bedeutend, als daß ihr Einsetzen begründet wäre. In seiner erwähnten Arbeit gestattet JÖRGENSEN bei Ermittlung der Bandenbreite solche Abweichungen, nach welchen auch asymmetrische Banden bei der Analyse herangezogen werden können.

In bezug auf die Integralformel für die Berechnung der Bandengebiete wird auf die Literatur verwiesen [1, 8].

Die mit der Methode von KISS und SÁNDORFY durchgeführte Analyse wird jedoch in dem Fall unsicher und nicht eindeutig, wenn man die Inflexionspunkte nur unscharf erkennen kann. Daher besitzt die ursprünglich durch

DOETSCH [14—16] entwickelte und durch MEDGYESSY [17] weiter verfeinenerte Methode der Kurvenanalyse große Bedeutung. Dieses als Methode der Streuungsverminderung bezeichnete Verfahren bereitet die zu analysierende Kurve ganz eindeutig als eine Superposition von Gaußschen (bzw. von anderen, für spektroskopische Analyse vielleicht noch geeigneteren, allgemeineren) Kurven.

Die Methode der Streuungsverminderung

Die Methode beruht auf folgendem Grundgedanken: Die gebildete Fourier-Transformierte der ursprünglichen $f(x)$-Kurve wird mit einem entsprechend gewählten Faktor multipliziert und aus der so erhaltenen Funktion mittels inverser Transformation jene gesuchte $f^*(x)$-Funktion ermittelt, bei der die einzelnen Komponenten schon scharf voneinander abweichen.

Nehmen wir an, daß die zu analysierende Funktion

$$f(x) = \begin{cases} \sum_{k=1}^{N} A_k \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma_k} \cdot e^{-\frac{(x-m_k)^2}{2\sigma_k^2}} \\ 0 \end{cases} \tag{1}$$

sei, wo $0 \leqq x \leqq l$, und wo m das Maximum der Kurve, während σ die Streuung bedeutet. Von dieser Funktion ausgehend, ermitteln wir durch einen entsprechenden gewählten λ-Wert die Funktion

$$f^*(x) = \begin{cases} \sum_{k=1}^{N} A_k \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sqrt{\sigma_k^2 - \lambda^2}} \cdot e^{-\frac{(x-m_k)^2}{2(\sigma_k^2-\lambda^2)}} \\ 0 \end{cases} \tag{2}$$

wo $0 \leqq x \leqq l$ ist.

Werden nun die so ermittelten Funktionen im Intervall $(-l, l)$ erklärt, und wird angenommen, daß sie sich periodisch wiederholen, so kann man sie in Fourier-Reihen stellen.

Die so erhaltene Funktion kann in eine reine Sinusreihe geordnet werden:

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \sin \frac{n\pi}{l} x \tag{3}$$

wo

$$a_n = \frac{2}{l} \int_0^l f(x) \sin\left(\frac{n\pi}{l} x\right) dx \tag{4}$$

In diesem Fall ist der Multiplikationsfaktor $e^{\frac{\lambda^2}{2} \cdot \frac{n^2\pi^2}{l^2}}$. Auf diese Weise wird jene $f^*(x)$-Funktion ermittelt, deren Koeffizienten der Reihe nach

$$a_n^* = e^{\frac{\lambda^2}{2} \cdot \frac{n^2 \cdot \pi^2}{l^2}} a_n \tag{5}$$

sind, während die Funktion selbst durch

$$f^*(x) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n^* \sin \frac{n\pi}{l} x \tag{6}$$

dargestellt wird, wodurch wir die gesuchte Funktion $f^*(x)$ bestimmt haben.

Obwohl die besprochene Methode nur zu einer annähernden Lösung der oben aufgeworfenen Probleme führt, sind die Ergebnisse vom Standpunkt der Praxis vollkommen befriedigend. Die mathematische Fehlerschätzung der Methode wurde durch MEDGYESSY [17] ausführlich diskutiert.

Praktische Durchführung der Berechnung]

Die vorgeschlagene Methode eignet sich vorzüglich für die praktische Kurvenanalyse, und sie ist genügend rasch, falls man über einen entsprechenden harmonischen Analysator verfügt. Dieser war leider bei uns nicht vorhanden, so wurden die Koeffizienten unter (4) nur durch numerisches Integrieren berechnet.

Die zu analysierende Kurve wurde in entsprechender Vergrößerung auf ein Intervall von 18 cm übertragen, mit Einteilungen von je 0,5 cm. Die Integrale unter (4) wurden durch die Simpsonschen Formel

$$\int_0^l y(x)\,dx = \frac{w}{3}[y_1 + 4y_2 + 2y_3 + 4y_4 + \ldots + 2y_{n-2} + 4y_{n-1} + y_n] \tag{7}$$

bestimmt, wo w die Distanz der Teilungspunkte voneinander und y_i den Wert des Integrandes im i-ten Teilungspunkt bedeuten. Die Genauigkeit der Berechnung könnte durch die Vermehrung der Teilungspunkte beim Integrieren erhöht werden. Die Verbesserung des durch dieses Verfahren erhaltenen Resultates wäre jedoch dem Zuwachs der Arbeit nicht proportional.

Die Anwendung eines geeigneten harmonischen Analysators könnte aber nicht nur eine schnellere, sondern auch eine genauere Arbeit sichern, hauptsächlich im Falle höherer Komponenten.

Bei vorliegender Berechnung wurden 25 Komponenten herangezogen, die erfahrungsgemäß schon eine befriedigende Genauigkeit ergeben.

Die Werte des in Gleichung (5) vorgeführten Multiplizierfaktors werden in Tabelle I für verschiedene λ angegeben, um dadurch eine rasche Berechnung für alle entsprechend dargestellten Kurven zu ermöglichen.

Tabelle

Die Werte des in Gleichung (5) *vorgeführten Multiplizierfaktors* $\frac{\lambda^2 n^2 \pi^2}{2 l^2}$ *für verschiedene n und* λ*-Werte:*

n	$\lambda^2 = 0{,}1$	$\lambda^2 = 0{,}2$	$\lambda^2 = 0{,}3$	$\lambda^2 = 0{,}4$	$\lambda^2 = 0{,}5$	$\lambda^2 = 0{,}6$
1	1,00150	1,00300	1,00501	1,00602	1,00760	1,00904
2	1,00602	1,01207	1,01816	1,02429	1,03045	1,03666
3	1,01410	1,02737	1,04185	1,05654	1,07144	1,08546
4	1,02429	1,05022	1,07573	1,10186	1,12975	1,15720
5	1,03873	1,07896	1,12075	1,16416	1,20295	1,25609
6	1,05654	1,11628	1,17821	1,24483	1,31521	1,38958
7	1,07788	1,16067	1,25107	1,34851	1,45208	1,56518
8	1,10186	1,21531	1,33910	1,47698	1,6274	1,7930
9	1,13088	1,28018	1,44773	1,6372	1,8534	2,0959
10	1,16416	1,35663	1,5793	1,8386	2,1404	2,4943
11	1,20202	1,44629	1,7385	2,0897	2,5118	3,0222
12	1,24483	1,55116	1,9309	2,4037	2,9952	3,7285
13	1,29305	1,6736	2,1641	2,8011	3,6219	4,6833
14	1,34716	1,8167	2,4498	3,3003	4,4504	5,9954
15	1,40917	1,9838	2,7955	3,9393	5,5456	7,8146
16	1,47698	2,1815	3,2220	4,7588	7,0217	10,3709
17	1,55271	2,4109	3,7434	5,8183	9,034	14,0272
18	1,6372	2,6832	4,3929	7,1994	11,784	19,317
19	1,7333	3,0042	5,2018	9,0160	15,627	27,086
20	1,8386	3,3804	6,2214	11,4387	21,031	38,668
21	1,9581	3,8305	7,5007	14,6875	28,732	56,261
22	2,0897	4,3667	9,1294	19,087	39,885	83,346
23	2,2389	5,0078	11,2122	25,103	56,149	125,713
24	2,4037	5,7777	13,9015	33,415	80,319	193,06
25	2,5909	6,7127	17,392	45,060	116,629	302,17

Die Absorptionskurve der 0,2 molaren wässerigen Lösung von Nickel(II)-perchlorat (Mantelkurven der Abb. 3 und 4) diente als Grundlage bei der Berechnung. Die Spektren wurden im Bereich 1500—300 mμ mittels einer 1 cm Küvette ohne Verdünnung, nach der entsprechenden Literatur [18] ermittelt. Die Werte der berechneten molaren Extinktionskoeffizienten (ε)

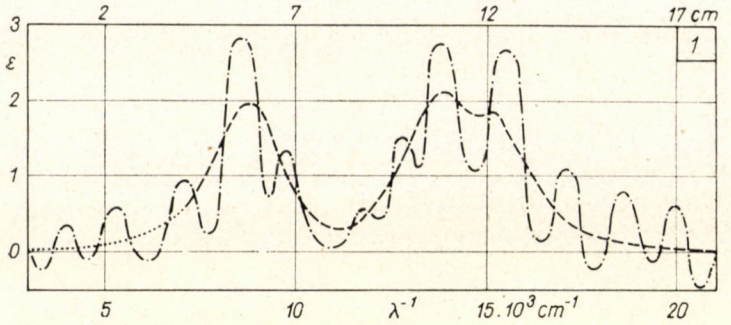


Abb. 1

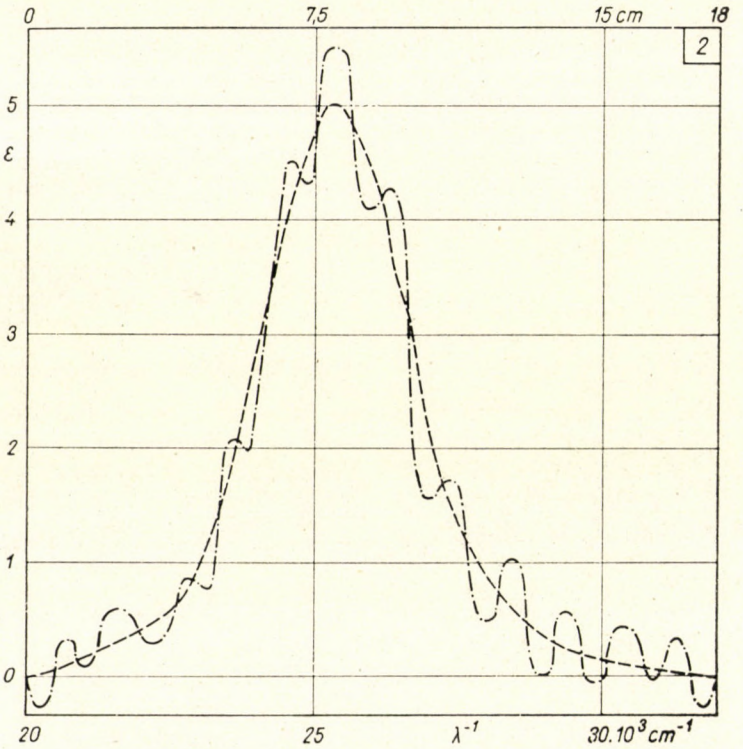


Abb. 2

wurden in zweifacher Vergrößerung als Funktion der Wellenzahl ($^1/\lambda$) dargestellt. Die so erhaltene Kurve wurde in zwei Teile zerlegt analysiert (Abb. 1 und 2), der zweite Teil hingegen in dreifacher Vergrößerung. Die Endpunkte der Kurve wurden auf solche Weise ergänzt, daß die Kurve gegen Null konvergiere. In Kenntnis der Höchstwerte der analysierten Kurve wurden die Teilbanden nach der älteren Methode dargestellt (vgl. Abb. 3 und 4).

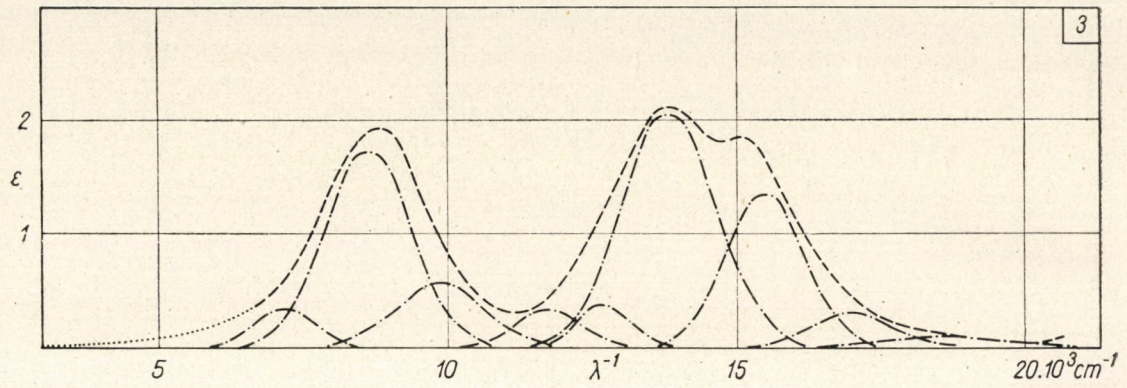


Abb. 3

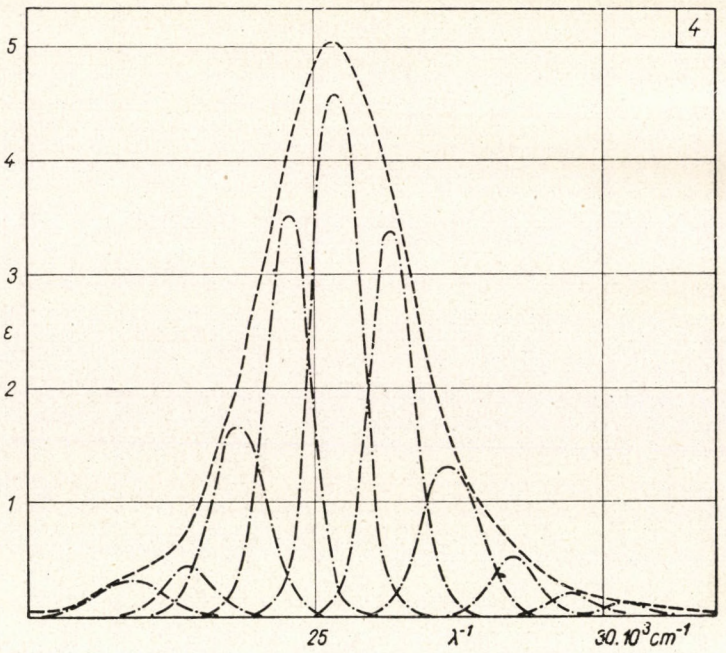


Abb. 4

Kritik der Methode

Die nach den bisher bekannten Methoden durchgeführte Analyse war unsicher, falls die Stelle des Maximums auf der Kurve nur unscharf erkennbar war, außerdem konnte man die Bandenbreite infolge der Flachheit der Kurve nicht bestimmen. In diesem Fall war es unmöglich, die Zahl oder die Form der Banden eindeutig zu ermitteln. Die gleiche Unsicherheit bestand bei einer breiten Bande.

Die Bedeutung der vorgeschlagenen Methode besteht eben darin, daß sie auch in den erwähnten Fällen die Anzahl und die Stelle der Maxima jener Teilbanden angeben kann, aus denen man die zu analysierende Kurve aufzubauen vermag.

Die auf diese Weise erhaltenen Teilbanden ergeben sich aller Wahrscheinlichkeit nach durch die Kombination der Elektronensprung- und Schwingungsenergien. Demgemäß soll die Identifizierung der durch die sogenannte Termaufspaltung gebildeten Banden [19—25] mit diesen Banden nur auf Grund von weiteren Prüfungsberechnungen erfolgen. Die Änderungen der Schwingungsenergie werden durch die bisher durchgeführten Versuche nicht eliminiert, weil sie unfähig sind, die Anzahl der aus Elektronenübergang gebildeten Banden anzugeben, da z. B. SÁNDORFY [3] bei der Analyse der Kurve des Nickel(II)perchlorats die einzige Termaufspaltungsbande bei 393 mμ in drei Teilbanden zerlegt.

Durch Anwendung der vorgeschlagenen Methode war es uns möglich, jene Auffassung zu unterstützen, nach welcher man die Analyse auf solche Weise durchführen soll [26], daß nicht mehr als drei Banden auf ein Gebiet fallen. Jene Auffassung dagegen, nach welcher man die Teilbanden an der Stellen der Maxima der zu analysierenden Kurve aufnehmen muß, wurde nicht bestätigt. Wie aus Abb. 3 hervorgeht, sind die Teilbanden nicht immer an der ursprünglichen Maximumstellen zu finden. Außerdem stimmt das Maximum der ursprünglichen Kurve im allgemeinen mit der Höhe des Maximums der Teilkurve, wie aus Abb. 3 und 4 ersichtlich, nicht überein.

Die bisher üblichen Methoden gaben in bezug auf die Lage und Höhe der Teilbanden auch in jenem Falle keine verläßlichen Auskünfte, wenn die Lage und Höhe des Maximums auf der zu analysierenden Kurve gut erkennbar waren. Auf Grund obiger Erwägungen wurde die Grundauffassung der bisherigen Kurvenanalysen unsicher.

Verfasser spricht Prof. Dr. Á. KISS dem Direktor dieses Institutes seinen Dank aus, der seine Interesse auf dieses Problem lenkte und seine Arbeit unterstützte. Dank gebührt ferner Dr. J. HORVÁTH, Leiter des Instituts für Theoretische Physik für seine wertvollen Ratschläge bei der mathematischen Behandlung.

ZUSAMMENFASSUNG

Um die Absorptionskurven in Teilbanden zu zerlegen, wurde die von DOETSCH und MEDGYESSY vorgeschlagene Methode der Kurvenanalyse bei der Spektroskopie angewandt. Nach Vergleich mit dem früheren Verfahren wird eine kritische Bewertung gegeben.

LITERATUR

1. KISS Á., SÁNDORFY, C.: Acta Chem. Phys. **2,** 71 (1948).
2. KISS, Á., AUER, G.: Z. phys. Chem. (A), **189,** 344 (1941).
3. SÁNDORFY, C.: Preisschrift, Szeged, 1944.
4. HERTEL, E., LÜHRMANN, H.: Z. phys. Chem. (B), **44,** 261 (1939).
5. VOIGT W.: Elektro- u. Magnetooptik, (Leipzig) 1908.

6. KUHN, W., BRAUN, E.: Z. phys. Chem. (B), **8,** 281 (1930); **9,** 428 (1930).
7. FROMHERZ, H., MENSCHIK, W.: Z. phys. Chem. (B), **3,** 1 (1929).
8. JÖRGENSEN, C. K.: Acta Chem. Scand. **8,** 1495 (1945).
9. WIEDEMANN, E.: Helv. Chim. Acta **1,** 892 (1947).
10. LABHART, H.: Exper. **3,** 36 (1947).
11. KISS, Á.: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged **6,** 101 (1937).
12. LOWRY, T. M., HUDSON, H.: Phil. Trans. (A), **232,** 117 (1933).
13. MEAD, A.: Trans. Faraday Soc. **30,** 1052 (1934).
14. DOETSCH, G.: Math. Z. **41,** 283 (1936).
15. DOETSCH, G.: Z. Physik. **49,** 705 (1928).
16. SCHELLENBERG, O.: Ann. Phys. (5), **13,** 249 (1932).
17. MEDGYESSY, P.: Dissertation (1953); MTA Alkalmazott Matematikai Intézetének közl. **2,** 165 (1954).
18. GIBSON, K. S., BALEON, M. M.: Research Paper RP 1798, **38** 601 (1947).
19. KISS, Á.: Magyar Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. közl. **6,** 37 (1955).
20. KISS, Á.: Magyar Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. közl. **6,** 77 (1955).
21. KISS, Á., CSÁSZÁR, J., LEHOTAI, L.: Magyar. Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl. **8,** 149 (1956).
22. KISS, Á., CSÁSZÁR, J., LEHOTAI, L.: Magyar Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl. **7,** 367 (1956).
23. CSÁSZÁR, J., HORVÁTH, E., LEHOTAI, L.: Acta Phys. Chem. Univ. Szeged **2,** 49 (1956).
24. CSÁSZÁR, J., BALOG, J., LEHOTAI, L.: Acta Phys. Chem. Univ. Szeged **2,** 56 (1956).
25. ERNSBERGER, M. L., PRODE, W. R.: J. Am. Chem. Soc. **56,**1842 (1934).

DECOMPOSITION OF ABSORPTION CURVES TO PARTIAL BANDS BY THE METHOD OF SCATTERING REDUCTION

L. LEHOTAI

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

Received June 18, 1959

Summary

In order to decompose the absorption curves to partial bands, the application of the DOETSCH—MEDGYESSY method for the analysis of curves was introduced, by the author, into spectroscopy. The new procedure is compared to the earlier ones and is critically evaluated.

РАЗЛОЖЕНИЕ КРИВЫХ ПОГЛОЩЕНИЯ НА ОТДЕЛЬНЫЕ ПОЛОСЫ МЕТОДОМ УМЕНЬШЕНИЯ РАССЕЯНИЯ

Л. ЛЕХОТАИ

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

Поступило 18 июня 1959 г.

Резюме

С целью разложения кривых поглощения на отдельные полосы автор выполнил спектроскопическое применение метода анализа кривых по Дитч—Медьеши. Данный метод сопоставил со старыми методами и произвел его критическую оценку.

Dr. Lajos LEHOTAI; Szeged, Földműves u. 10.

DIREKTE HERSTELLUNG VON ACETON AUS DEM PRODUKTGAS DER PARTIELLEN OXYDATION DES METHANS, V.*

ERMÜDUNG UND REGENERIERUNG DES KATALYSATORS UNTER BETRIEBSVERHÄLTNISSEN

I. PALLAI und G. ALMÁSY

(Ungarisches Erdöl- und Erdgasforschungsinstitut, Veszprém)

Eingegangen am 22. September 1959

In unseren vorangegangenen Mitteilungen wurde die Ausbildung und die Arbeitsweise des dreibödigen adiabatischen Acetonreaktors beschrieben. Wir befaßten uns mit der Bestimmung der grundlegenden Konstanten der kinetischen Berechnung [1], mit der Untersuchung und Berechnung der einzelnen adiabatischen Katalysatorschichten [2], mit der Arbeitsweise des Reaktors unter stationären [3] und zeitlich sich ändernden [4] Verhältnissen. In allen diesen Mitteilungen wurde jedoch angenommen, daß die Aktivität des Katalysators in der Zeit konstant sei, bzw. untersuchten wir so kurze Perioden, in denen die Aktivität des Katalysators als konstant zu betrachten war.

In der Literatur wird die Maßzahl der Aktivität gewöhnlich durch einen Multiplizierfaktor der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ausgedrückt [5]. Unter isothermen Verhältnissen ist es aus praktischer Hinsicht unwichtig, ob die Geschwindigkeitskonstante infolge Verminderung der Zahl der aktiven Stellen oder infolge Zunahme der Aktivierungsenergie sinkt. Bei einem System mit veränderlicher Temperatur müßte jedoch die Änderung der beiden bekannt sein. Zur Feststellung der zeitlichen Änderung der Katalysatoraktivität wäre es ein geeigneter Weg die Aktivierungsenergie und die Aktionskonstante in einer isothermen Versuchsreihe im Laboratorium oder im adiabatischen Reaktor, durch die Temperaturverteilung — die mindestens aus drei Meßstellen je Katalysatorschicht festgestellt werden soll — von Zeit zu Zeit zu bestimmen. Die erste Methode ist wegen der Probeentnahme aus dem Katalysator, weiterhin wegen der zahlreichen Versuche außerordentlich schwerfällig, die zweite sehr ungenau.

Aus praktischen Gründen ist es zweckmäßig, bei Ermündungsanzeichen des Katalysators bzw. der Aktivitätsabnahme von der Aktivierungsenergie und der Aktionskonstante nur die eine als Veränderliche zu betrachten. In diesem Falle kann mittels des früher angegebenen [2] Kurvenscharnomogrammes aus den Betriebsparametern des adiabatischen Reaktors sowohl die

*Mitteilung IV: Acta Chim. Hung. **24**, 399 (1960).

Aktionskonstante wie auch die Aktivierungsenergie schnell bestimmt werden. Von den Beiden wird jene als Veränderliche betrachtet, welche den Tatsachen besser gerecht wird.

Wir nahmen an, daß die Oberfläche des Katalysators vorerst keine homogene Aktivität besitzt, zu Beginn seiner Arbeit die aktivsten Stellen sehr schnell inaktiviert werden. In der nachfolgenden langen Periode, im wesentlichen während seiner totalen Arbeitsdauer, weist jedoch die Oberfläche annähernd eine homogene Aktivität auf. Im Falle einer solchen Oberfläche kann die Aktivierung als vom Grade der Ermüdung unabhängig betrachtet werden, da sich die Ermüdung nur aus der Abnahme der Zahl der aktiven Stellen ergibt. Dementsprechend hielten wir es für begründet, die Aktivierungsenergie als konstant zu betrachten, und benützten die Aktionskonstante zur Kennzeichnung der Katalysatoraktivität.

Zeitliche Veränderung der Katalysatoraktivität

Zur Bestimmung der Arbeitsperioden und der ganzen Lebensdauer des Katalysators führten wir im Laboratorium die orientierenden Versuche bei 400°C und unter isothermen Bedingungen aus. Aus diesen Versuchen stellten wir fest, daß die Dauer einer Arbeitsperiode, die zwischen den Regenerierungen wegen Ermüdung des Katalysators abläuft, etwa 200 Stunden, die totale praktische Lebensdauer hingegen 2000 Stunden beträgt. Nach dieser Zeit ist der Katalysator »veraltet«. Allerdings betrachten wir diese Angaben als annähernde, da die bei isothermen Verhältnissen bestimmten Laboratoriumsdaten nicht notwendigerweise auch beim adiabatischen Reaktor gelten.

Die Regenerierung des Katalysators wurde im Laboratorium ebenfalls bei 400° C, mit einem Stickstoff—Luft-Gemisch durchgeführt, wobei die Sauerstoffkonzentration während 12 Stunden allmählich gesteigert wurde.

Die Änderung der Katalysatoraktivität während der Arbeit des Betriebsreaktors wurde nach der schon oben beschriebenen Methode ausgewertet. Die Änderung der Aktionskonstante in der ersten und zweiten Schicht als Funktion der Arbeitszeit ist auf Abb. 1 gegeben. Die senkrecht gestrichelten Linien der Abbildung bedeuten die Regenerierung des Katalysators.

Aus der Abbildung ist im allgemeinen festzustellen, daß sich die Katalysatoraktivität, den Regenerierungsperioden entsprechend, absatzweise ändert. Der Zahlenwert der Aktionskonstante verringert sich in der ersten Schicht wesentlich rascher als in der zweiten, die Ermüdung der ersten Katalysatorschicht ist also während der einzelnen Perioden viel stärker. Die Aktionskonstante in der ermüdeten ersten Schicht verringert sich auf etwa $^1/_3$ des unmittelbar nach der Regenerierung beobachteten Wertes, in der zweiten Schicht auf $^2/_3$ des beobachteten Wertes. Nach einer richtig durchgeführten Regenerierung erreicht der Katalysator nahezu seine volle Aktivität.

Während der Regenerierung nahm die Aktivität der ersten Katalysatorschicht in der 590. Stunde unregelmäßig ab. Ursache hiervon war die zu große Temperaturzunahme während der Regenerierung. Die ursprüngliche Aktivität des Katalysators wurde auch in der nächsten, 810. Stunde durchgeführten Regenerierung nicht mehr erreicht, und deswegen wurde in der 1010. Stunde auf den ersten Boden neuer Katalysator gefüllt.

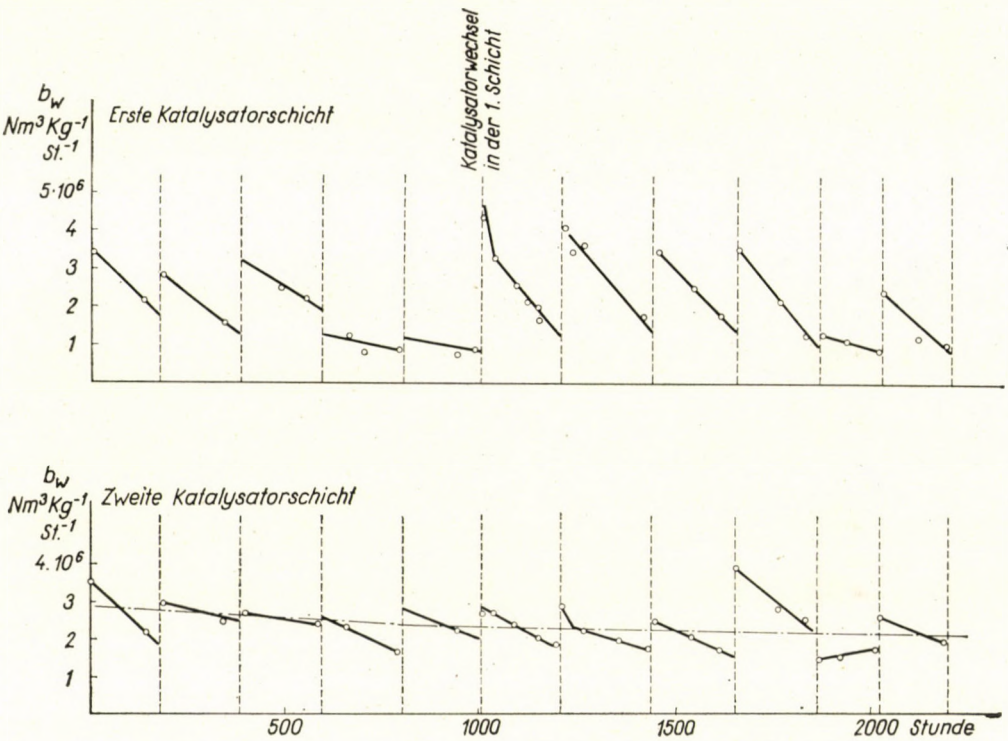


Abb. 1. Aktivität des Katalysators als Funktion der Betriebszeit

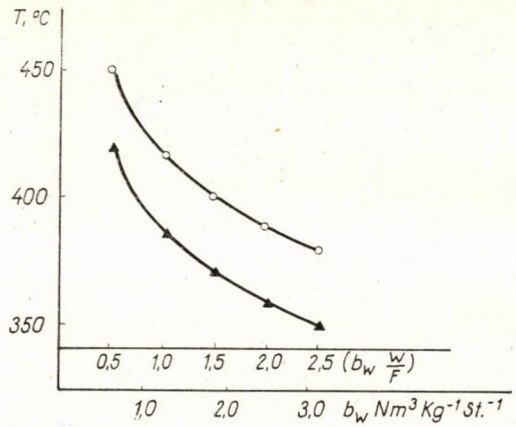
Die zweite Katalysatorschicht arbeitete von Beginn an praktisch gleichmäßig. Bei dieser Schicht ist die langsame Abnahme der durchschnittlichen Aktivität in den Ermüdungsperioden gut zu beobachten, die auf Abb. 1 mit einer Resultantenlinie dargestellt ist. Die durchschnittliche Aktionskonstante verminderte sich während 2200 Stunden von $2{,}8 \cdot 10^6$ auf $2{,}1 \cdot 10^6$ $Nm^3\,kg^{-1}\,St^{-1}$.

Über die Ermüdung der dritten Katalysatorschicht besitzen wir keine zahlenmäßigen Angaben, da — wie bereits mitgeteilt wurde [3] — in dieser Schicht die Reaktion des Kohlenmonoxids und Wasserdampfes neben der Hauptreaktion nicht mehr vernachlässigbar ist, die Auswertungsmethode wäre deshalb nur mit großem Fehler anzuwenden.

Betätigung des Reaktors mit einem Katalysator von abnehmender Aktivität

Im obigen wurde festgestellt, daß die Aktivität des Katalysators zwischen zwei Regenerierungen auch auf $^1/_3$ der ursprünglichen Aktivität sinken kann. Vom Standpunkte der Betriebsproduktion wäre es natürlich sehr ungünstig, wenn sich bei gleichbleibender Eintrittstemperatur auch die Kapazität des Reaktors in diesem Sinne änderte.

Die Aktivitätschwankungen wurden durch Abänderungen der Eintrittstemperaturen der adiabatisch arbeitenden Katalysatorschichten kompensiert. In unserer vorangehenden Mitteilung [4] war jene Eigenschaft des adiabatischen Reaktors ausführlich beschrieben, nach der eine geringe Änderung der



$N_{A1} = 0{,}0334; \frac{W}{F} = 0{,}81$ kg Nm^{-3} St.

▲ Eintrittstemperatur, ○ Austrittstemperatur

Abb. 2. Eintritts- und Austrittstemperatur als Funktion von b_W bei konstanter Konversion

Eintrittstemperatur eine wesentlich erhöhte, gleichgerichtete Änderung der Austrittstemperatur verursacht.

Wenn infolge der Abnahme der Katalysatoraktivität, unter übrigens gleichbleibenden Bedingungen, die Konversion und damit die Austrittstemperatur sinkt, so kann diese Verringerung durch eine geringe Steigerung der Eintrittstemperatur kompensiert werden. Abb. 2 stellt die oben beschriebene Methode dar, auf den, dem durchschnittlichen Arbeitsgang der ersten Schicht entsprechenden Fall berechnet. Es kann festgestellt werden, daß bei einer Abnahme von $b_W = 3{,}0 \cdot 10^6$ auf $1{,}0 \cdot 10^6$ Nm^3 kg^{-1} St^{-1}, die Eintrittstemperatur vom Ausgangswert von 352° C auf 394° C zu steigern ist, um die gleiche

30° C Temperaturzunahme bzw. die gleiche Konversion aufrechterhalten zu können.

Die Kompensierung der Aktivitätsabnahme durch Steigerung der Eintrittstemperatur bewährte sich gut in der Betriebspraxis.

Bestimmung des optimalen Zeitpunktes der Regenerierung

Die Wahl des Zeitpunktes der Regenerierung ist eine Frage der Wirtschaftlichkeit. Zur Bestimmung der Dauer der Betriebsperiode gingen wir von der maximalen Durchschnittsproduktion des Reaktors aus. Wird der augenblickliche Wert der Produktion mit h_d (z. B. in der Dimension von kg/Tag), die durchschnittliche Produktion während der vollen Periode (einschl. Zeitdauer der Regenerierung) mit h_b, die konstante Zeitdauer der Regenerierung mit r bezeichnet, so ist

$$h_b(t) = \frac{\int_0^t h_d(t)\,dt}{t + r} \tag{1}$$

Die optimale Zeitdauer der Periode wird durch das Maximum von (1) angegeben. Der Wert des Maximums ist aus

$$\frac{dh_b(t)}{dt} = \frac{h_d(t) \cdot (t+r) - \int_0^t h_d(t)\,dt}{(t + r)^2} = 0 \tag{2}$$

zu berechnen.

Daraus ist

$$h_d(t)\,(t + r) - \int_0^t h_d(t)\,dt = 0 \tag{3}$$

Der Erfahrung nach ist die augenblickliche Produktion zu Beginn der Ermüdungsperiode als eine lineare Funktion der Zeit zu betrachten:

$$h_d = at + b \tag{4}$$

Aus (4):

$$\int_0^t h_d(t)\,dt = \frac{a}{2}\,t^2 + bt \tag{5}$$

Setzen wir (4) und (5) in (3) ein:

$$t^2 + 2\,rt + 2\,\frac{b}{a} = 0 \tag{6}$$

woraus

$$t = \sqrt{r^2 + 2\frac{b}{a}} - r \tag{7}$$

Der augenblickliche Wert der Acetonproduktion ist in einem herausgegriffenen Fall als Funktion der Zeit annähernd durch den Zusammenhang

$$h_d = 2200 - 60\,t$$

zu schreiben.

Die Konstanten sind also

$$a = -60 \text{ kg/Tag}^2$$

$$b = 2200 \text{ kg/Tag}$$

$$r = 1{,}25 \text{ Tag}$$

Daraus ist die optimale Zeitdauer

$$t = 1{,}56 + \frac{2 \cdot 2200}{60} - 1{,}25 = 7{,}40 \text{ Tage}$$

In der Betriebspraxis ist eine solche Berechnung anwendbar, die mit Hilfe der täglichen Produktionsangaben im gegebenen Fall unmittelbar — ohne genaue Kenntnis der $h_d(t)$ Funktion — die Bestimmung des optimalen Zeitpunktes der Regenerierung ermöglicht.

Steht uns die Produktion des Acetonreaktors in Form täglich erzeugter Mengen zur Verfügung, so wird die durchschnittliche Produktion der ganzen Periode (einschl. Regenerierung) durch folgenden Zusammenhang angegeben:

$$h_B = \frac{\sum_{i=1}^{i=t} h_{Di}}{t + r} \tag{8}$$

wo h_{Di} die erzeugte Menge von Aceton am i-ten Tage ist. In diesem Zusammenhang ist t natürlich eine ganze Zahl.

Der optimale Zeitpunkt der Regenerierung ist auch in diesem Falle durch das Maximum von h_B angegeben. Praktisch soll die Regenerierung begonnen werden, wenn die, den Zusammenhang (8) darstellende, stufenartige Funktion nicht mehr ansteigt.

In Tabelle I sind die Angaben einer 11tägigen Periode zusammengefaßt.

Tabelle I

Bestimmung des optimalen Zeitpunktes der Regenerierung

Tag	h_{Di} kg/Tag	$\sum_{i=1}^{i=t} h_{Di}$ kg	$t+r$ Tag	h_B kg/Tag
1	2300	2300	2,25	1023
2	2050	4350	3,25	1340
3	2150	6500	4,25	1530
4	2100	8600	5,25	1640
5	1870	10470	6,25	1673
6	1860	12330	7,25	1702
7	1940	14270	8,25	1732
8	1850	16120	9,25	1745
9	1780	17900	10,25	1747
10	1480	19380	11,25	1727
11	1580	20960	12,25	1713

Die Angaben der Tabelle I sind auf Abb. 3 dargestellt. Es ist eindeutig festzustellen, daß die Regenerierung spätestens nach dem 9ten Tag vorgenommen werden müßte, da die durchschnittliche Produktion vom 10ten Tage an bereits abnahm.

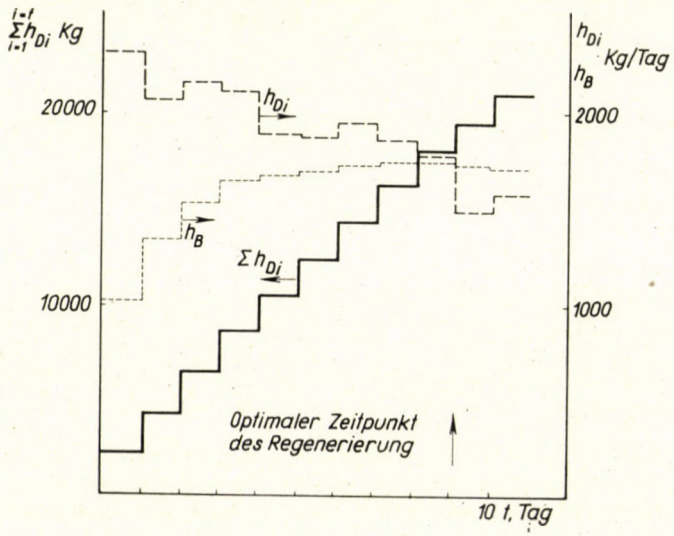


Abb. 3. Bestimmung des optimalen Zeitpunktes der Regenerierung

Regenerierung

Die Regenerierung des Katalysators erfolgt durch oxydative Entfernung der während der Reaktion ausgeschiedenen, kohlenstoffreichen Substanzen.

Auf Grund unserer Erfahrung bestimmten wir die minimale Temperatur der Regenerierung des Katalysators zu 400° C. Die Temperatur des eintretenden Gases war demnach während der Regenerierung auf 400° C geregelt. Als zugelassene obere Grenze schrieben wir 500° C vor. Dies bedeutet auch bei örtlichen Überhitzungen eine Sicherheit von 100° C, da in den Laboratoriumsversuchen festgestellt wurde, daß der ZnO-Katalysator bei 600° C noch nicht schrumpft und seine Aktivität behält.

Die Regenerierung wurde im Betrieb mit einem entsprechenden Gemisch von technischem Stickstoff, Dampf und Luft durchgeführt. Der technische Stickstoff enthielt etwa 2—4 % Sauerstoff. Zur Vermeidung der sprunghaften Temperaturzunahme am Katalysator, wurde die Ausgangskonzentration des Sauerstoffes so vorgeschrieben, daß eine maximale adiabatische Temperaturzunahme von 400° C bis 500° C — also 100° C — entstehe, auch im Falle wenn wasserstoff- und kohlenstoffhaltige Substanzen in unbegrenzter Menge angenommen werden. Diese Konzentration entspricht etwa einem Sauerstoffgehalt von 0,8 %. Seine Einstellung erfolgte durch das Zumischen von technischem Stickstoff und Wasserdampf im entsprechenden Verhältnis.

Während der Regenerierung kann die Ausgangskonzentration des Sauerstoffes in solchem Maße gesteigert werden, daß die Temperatur des Reaktors an keiner Stelle 500° C überschreite. Die Steigerung der Konzentration wurde weiterhin an jenes Erfordernis gebunden, nach welchem die Temperatur an keiner Meßstelle des Reaktors eine steigende Tendenz aufweisen darf. Die Konzentration des Sauerstoffes wurde in dieser Weise allmählich bis zu der Zusammensetzung der reinen Luft gesteigert. Die Regenerierung wurde dann als beendet betrachtet, wenn sich die Differenz der Eintritts- und Austrittstemperaturen an den einzelnen Böden auf etwa 5° C verringerte.

Die Regenerierung nach diesen Vorschriften dauert etwa 30 Stunden. Während der Arbeit machten wir die Erfahrung, daß in Anwesenheit eines Gases mit mehr als 0,8 % Sauerstoffgehalt die Steigerung der Gaseintrittstemperatur für den Katalysator äußerst gefährlich ist. Die Regenerierung ist im gegebenen System auch als eine adiabatische Reaktion zu betrachten und so ist — nach den Feststellungen unserer vorhergehenden Mitteilung [4] — die Austrittstemperatur gegen Änderungen der Eintrittstemperatur sehr empfindlich. Während der Regenerierung in der 590sten Stunde verursachte eine Steigerung von 15° C der Eintrittstemperatur eine derartige Erhöhung der Austrittstemperatur, daß der Katalysator stellenweise ganz desaktiviert wurde.



Abb. 4



Abb. 5



Abb. 6



Abb. 7

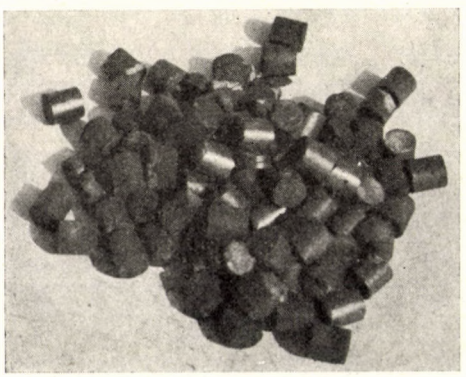


Abb. 8



Abb. 9

Abb. 4—9 zeigen Katalysatoren in verschiedenen Zuständen. Abb. 4 stellt einen frischen, unbenützten Katalysator dar. Die graue Farbe und der metallische Glanz der Tabletten ist dem zur Tablettierung verwendeten Hilfstoff, dem Graphit zuzuschreiben. Abb. 5. zeigt den benützten Katalysator der ersten Schicht vor der Regenerierung. Die infolge der Kohlenstoffabscheidung entstandene schwarze Farbe ist klar ersichtlich. Abb. 6 zeigt den Katalysator der ersten Schicht unmittelbar nach der Regenerierung, Abb. 7 den durch die Regenerierung in der 590sten Stunde zugrundegegangenen Katalysator. Es ist zu beobachten, daß die Tabletten teils zerbrachen, zerstäubt wurden, teils sich infolge der Wärmewirkung schollenartig aneinanderzementierten. Der Katalysator hat eine ganz helle Farbe, sein Graphitgehalt ist völlig ausgebrannt. In den Laboratoriumsuntersuchungen zeigte sich der Katalysator völlig inaktiv. Die Abb. 8 und 9 zeigen die benützten Katalysatoren der zweiten und dritten Schicht. Es ist ersichtlich, daß infolge der minderen Belastung die Kohlenstoffabscheidung wesentlich geringer ist, die Kanten und die Oberfläche sind unversehrt.

Bei den Regenerierungen machten wir die Erfahrung, daß die Temperaturzunahme in der ersten Schicht etwa 8- bis 10mal größer ist als in der zweiten und dritten Schicht. Dies beweist eine Kohlenstoffabscheidung hauptsächlich in der ersten Schicht. Die Regenerierung der ersten Schicht ist deshalb auch viel schwieriger, da mit örtlichen Überhitzungen gerechnet werden muß.

Die gesteigerte Ermüdung der ersten Schicht ist eine Folge der größeren Belastung und der höheren Acetylenkonzentration.

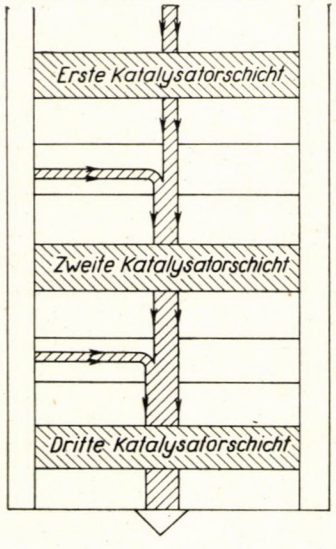
Eine gleichmäßige Ermüdung ist durch gleichmäßige Verteilung der Belastung auf die drei Schichten zu erreichen. Von der 1000sten Betriebsstunde an wurden die Betriebsverhältnisse derart geändert, daß die Belastung des Katalysators womöglich in allen Schichten die gleiche sei. Während der nachfolgenden Regenerierungen machten wir die Erfahrung, daß eine erhöhte Wärmeentwicklung nicht nur in der ersten, sondern — nach deren Regenerierung — auch in der zweiten und dritten Schicht auftritt.

Zur Darstellung der zweierlei Arbeitsmethoden bringen wir die Abb. 10 und 11. Abb. 10 zeigt die Katalysatoreinfüllung und die Temperaturverteilung den ursprünglichen Absichten entsprechend. Die Acetylenkonversion am ersten Boden beträgt 47% der totalen Konversion, die Katalysatormenge hingegen nur 23%. Folglich ist die Katalysatorbelastung — die Menge des in der Zeiteinheit durch Masseneinheit Katalysator konvertierten Acetylens — an den drei Böden recht ungleichmäßig:

am ersten Boden: $\tau_{21} = 16{,}3 \cdot 10^{-3}$ Nm^3 kg^{-1} St^{-1}

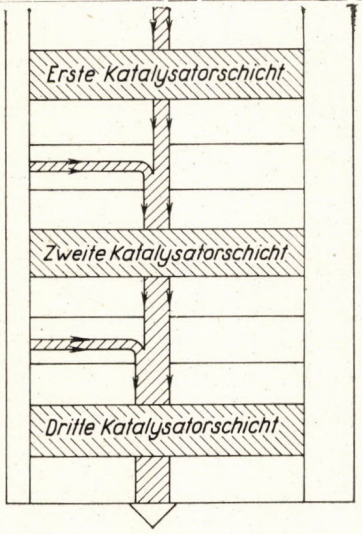
am zweiten Boden: $\tau_{43} = 14{,}0 \cdot 10^{-3}$ „ „ „

am dritten Boden: $\tau_{65} = 5{,}0 \cdot 10^{-3}$ „ „ „



	W kg	F $Nm^3 \cdot St^{-1}$	F_A $Nm^3 \cdot St^{-1}$	$b_{w0} \frac{W}{F} \cdot 10^{-6}$	N_A	T °C	T^* °C
1	—	2450	80,9	—	0,0330	374	
Δ_{21}	2330	—	—38,0	2,65	—0,0155	79	542
2	—	2450	42,9	—	0,0175	453	
Δ_{32}	—	455	15,0	—	—	—	—
3	—	2905	57,9	—	0,0199	387	—
Δ_{43}	3190	—	—44,5	3,28	—0,0154	79	
4	—	2905	13,4	—	0,0045	446	489
Δ_{54}	—	270	8,9	—	—	—	
5	—	3175	22,3	—	0,007	414	
Δ_{65}	4480	—	—22,3	—	—	68	450
6	—	3175	—	—	—	4820	

Abb. 10. Arbeitsweise des dreibödigen adiabatischen Reaktors bei ungleichmäßiger Katalysatorbelastung



	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. 11. Arbeitsweise des dreibödigen adiabatischen Reaktors bei gleichmäßiger Katalysatorbelastung

Abb. 11 zeigt den Zustand bei gleichmäßiger Katalysatorbelastung. Dies zu erreichen mußte die Verteilung des Katalysators zwischen den einzelnen Böden etwas abgeändert werden, weiterhin mußte die Eintrittstemperatur zwecks Entlastung des ersten Bodens vermindert werden. Als Folge verringerten sich die seitlichen Kühlgasmengen, und die auf den ersten Boden zugeführte Menge stieg. Die Katalysatorbelastungen:

am ersten Boden: $\tau_{21} = 6{,}9 \cdot 10^{-3}$ Nm^3 kg^{-1} St^{-1}

am zweiten Boden: $\tau_{43} = 9{,}7 \cdot 10^{-3}$ „

am dritten Boden: $\tau_{65} = 8{,}8 \cdot 10^{-3}$ „ .

Druckabfall

Die Katalysatorermüdung zeigt sich nicht nur in der Abnahme der Aktivität, sondern auch in der Zunahme des Strömungswiderstandes der Schicht. Der während der Synthese entstandene Kohlenstoff scheidet sich an

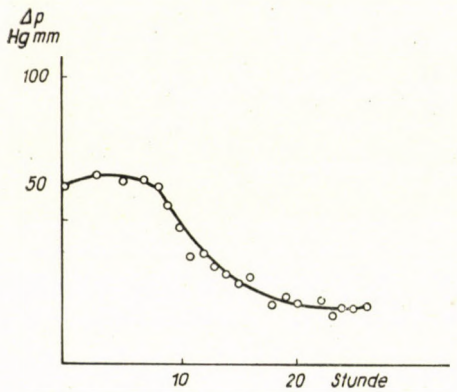


Abb. 12. Abnahme des Strömungswiderstandes des Reaktors während der Regenerierung

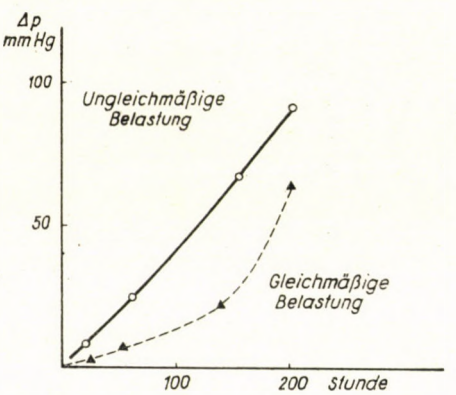


Abb. 13. Druckabfall in der ersten Katalysatorschicht

der Oberfläche des Katalysators und in den Lücken zwischen den Tabletten ab, wodurch der freie Querschnitt für die Strömung verringert wird. Wenn wirtschaftliche Gesichtspunkte den Zeitpunkt der Regenerierung nicht bestimmen würden, wäre die Regenerierung von der — infolge des zunehmenden Strömungswiderstandes verursachten — abnehmenden Zuführung oder vom steigenden Eintrittsdruck selbst begründet. Die Abnahme des Strömungswiderstandes in der Regenerierung ist auf Abb. 12 dargestellt.

Die Menge des Kohlenstoffes, die sich auf dem Katalysator ausscheidet, ist — unserer Erfahrung nach — eine Funktion der Acetylenkonzentration und der Belastung. Beide beschleunigen die Ermüdung. Die womöglich gleichmäßigste Ermüdung der ganzen Katalysatormenge ist dadurch zu erreichen, daß die Belastung der einzelnen Schichten in Richtung des Konzentrationsgefälles gesteigert wird. Um eine zu starke Ermüdung zu vermeiden, soll also die Belastung der ersten Schicht zweckmäßig niedriger eingestellt werden, als die der zweiten und dritten Schicht.

Zur Frage des Druckabfalles zurückkehrend kann festgestellt werden, daß die gleichmäßige Ermüdung der Schichten auch aus dem Grunde vorteilhaft wäre, da die Zunahme des gesamten Druckabfalles der drei Schichten bei gleichmäßiger Abscheidung kleiner ist, als wenn die gleiche, sich abscheidende Menge in einer dünnen Schicht des Katalysatorbettes abgesetzt wird.

Die zeitliche Veränderung des Druckfalles bei den zwei verschiedenen Anordnungen ist auf Abb. 13 dargestellt. Die volle Linie zeigt den Druckabfall des ungleichmäßig belasteten Reaktors, die gestrichelte die des nahezu gleichmäßig belasteten. Es ist ersichtlich, daß bei gleichmäßiger Katalysatorbelastung ein vorteilhafterer Druckabfall entsteht.

*

Schließlich wollen wir allen unseren Mitarbeitern, die seitens des Ungarischen Erdöl- und Erdgasforschungsinstitutes an unserer Arbeit teilnahmen, weiterhin den Werktätigen der »Staţia Chimica Mixta Experimentala Romîno-Maghiara« (Gemeinsame Rumänisch—Ungarische Versuchsstation) für ihre freundschaftliche Mitwirkung in den Großbetriebsversuchen unseren Dank aussprechen.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Zur zahlenmäßigen Bestimmung der Katalysatoraktivität im System mit veränderter Temperatur wurde die Aktionskonstante angewendet.

2. Im dreibödigen adiabatischen Acetonreaktor wurde die Ermüdung des Katalysators unter Betriebsverhältnissen geprüft.

3. Es wurde die Betätigung des Reaktors im Falle eines Katalysators von abnehmender Aktivität erörtert.

4. Es wurde unsere Berechnungsmethode zur Bestimmung des optimalen Zeitpunktes der Regenerierung besprochen.

5. Die Fragen der Regenerierung und die Bedingungen der sicheren Regeneration wurden beschrieben.

6. Wir untersuchten die Zusammenhänge zwischen Druckabfall, Katalysatorbelastung und Ermüdung.

LITERATUR

1. PALLAI, I.: Acta Chim. Hung. **24**, 271 (1960).
2. ALMÁSY, G., PALLAI, I.: Acta Chim. Hung. **24**, 283 (1960).
3. ALMÁSY, G., PALLAI, I.: Acta Chim. Hung. **24**, 385 (1960).
4. ALMÁSY, G., PALLAI, I.: Acta Chim. Hung. **24**, 399 (1960).
5. HOUGEN, O. A., WATSON, K. M.: Chemical Process Principles. (John Wiley & Sons) 1950. p. 934.

DIRECT PRODUCTION OF ACETONE FROM THE GAS PRODUCT OF THE PARTIAL OXIDATION OF METHANE, V.

Fouling and Regeneration of the Catalyst under Plant Conditions

I. PALLAI and G. ALMÁSY

(Hungarian Research Institute for Natural Oil and Natural Gas, Veszprém)

Received September 22, 1959

Summary

1. In a system of varying temperature, the action constant of the reaction is suggested as a basis for the numerical evaluation of the activity of catalyst.

2. The fouling of catalyst was studied under plant conditions in a three plate adiabatic acetone reactor.

3. The way for operating the reactor with a catalyst of decreasing activity is presented.

4. A method is suggested for the calculation of the optimum period of regeneration.

5. The problems connected with regeneration and the conditions of a safe regeneration are discussed.

6. The correlations between the load, the fouling of catalyst, and the pressure drop of the bed were investigated.

НЕПОСРЕДСТВЕННОЕ ПОЛЧЕНИЕ АЦЕТОНА ИЗ ГАЗА-ПРОДУКТА ЧАСТИЧНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА, V.

Усталость и регенерация катализатора в заводских условиях

И. ПАЛЛАИ и Г. АЛЬМАШИ

(Венгерский опытный институт нефти и земельного газа, г. Веспрем)

Поступило: 22 сентября 1959 г.

Резюме

1. Для циферного определения активности катализатора в системе переменной температуры авторы принимают постоянную действия реакции.

2. В заводских услових изучали усталость катализатора в трехтарельчатом адиабатическом ацетонном реакторе.

3. Приводят способ действия реактора с катализатором снижающейся активности.

4. Сообщают метод расчета для определения оптимального времени регенерации.

5. Обсуждают связанные с регенерацией вопросы и условия безопасной регенерации.

6. Изучали зависимости между нагрузкой и усталостью катализатора, а также падением постельного давления.

Dr. Iván PALLAI
Gedeon ALMÁSY } Veszprém, Wartha Vince u. 2—6.

POLYAMIN-METALLKOMPLEXE, II.*

DESAMINATION VERSCHIEDENER METALLKOMPLEXE VON DIAMINEN

J. NYILASI

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

Eingegangen am 10. November 1959

In unserer früheren Mitteilung [1] wurde unter anderem die Oxydierbarkeit von Diaminen mit der allgemeinen Formel $H_2N-(CH_2)_n-NH_2$ in alkalischem Medium, in Gegenwart verschiedener Mengen Kupfers (1 Cu : 2 N, 1 Cu : 4 N, bzw. 1 Cu : 8 N) untersucht. Es wurde festgestellt, daß nur jene Diamine eine Desamination erleiden, die fähig sind, das Metall unter den gegebenen Umständen als Komplex zu erhalten, wie z. B. das 1,2-Diaminoäthan, 1,2-Diaminopropan und 1,3-Diaminopropan. Es war jedoch keine Ammoniaentwicklung bei jenen höheren Homologen wahrnehmbar (1,4-Diaminobutan, 1,5-Diaminopentan, 1,6-Diaminohexan), die infolge des Vorhandenseins einer längeren Kohlenstoffkette zwischen den Aminogruppen zur Bildung von Chelatkomplexen unfähig sind [2].

Als Fortsetzung dieser Beobachtungen schien es zweckdienlich zu untersuchen, ob auch im Falle anderer Metalle (wie Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Pd, Ag, Cd, Ce, Os, Pt, Au, Hg) eine der des Kupfers ähnliche katalytische Wirkung zu beobachten sei.

Beschreibung der Versuche

Bei den vorliegenden Untersuchungen wurden die Messungen ähnlicherweise in einem Medium von n Natriumhydroxid bei 100° vorgenommen, wobei man durch Flüssigkeitsvolumanteile von 30 ml kohlendioxid- und ammoniakfreie Luft, bzw. sauerstoffreien Stickstoff durchströmen ließ (20 l/St.). Zweck dieser Untersuchungen war zu entscheiden, ob die bei den einzelnen Metallen vorkommenden Desaminationsvorgänge einen oxydativen Charakter besitzen.

Betreffs der Einzelheiten der Methodik wird auf unsere frühere Mitteilungen [1, 3] hingewiesen.

In bezug der Diamine waren die Gemische 0,04 m, während die Konzentrationen der eingewogenen Metalle so gewählt wurden, daß 0,25 Grammatomgewicht Metall auf je 1 Mol Diamin fiel (1 Me: 8 N). Die wässerigen Lösungen der Diamine wurden zuerst mit der Lösung des betreffenden Metallsalzes, sodann mit der berechneten Menge der Natriumhydroxidlösung versetzt.

Diamine folgender Qualität wurden angewandt: 1,2-Diaminoäthan (BDH); 1,2-Diaminopropan (L. Light); 1,3-Diaminopropan und 1,6-Diaminopropan (purum, Fluka); 1,4-Diaminobutan und 1,5-Diaminopentan (puriss. Fluka). Von diesen Diaminen wurde in einem

* Mitteilung I: Acta Chim. Hung. 22, 51 (1960).

metallfreien Medium unter den gegebenen Versuchsumständen nur im Falle des 1,2-Diaminopropans eine geringe Ammoniakentwicklung wahrgenommen, daher unterwarfen wir diese Substanz einer Reinigung durch wiederholte Destillation. Nach solcher Reinigung konnte keine Ammoniakentwicklung mehr feststellt werden. Die Diaminkonzentration der Stammlösungen bzw. der bereiteten Gemische wurde durch Mikrokjeldahlbestimmungen kontrolliert.

Bei den Untersuchungen der Desaminationsgeschwindigkeit wurden Metallverbindungen folgender Qualität angewandt:

$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 12\,H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3$ und $HgSO_4$ (puriss. Merck); $MnSO_4 \cdot 5\,H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$, $PdCl_2$, $AgNO_3$, $CdSO_4 \cdot 8/3\,H_2O$, und $AuCl_3$ (pro anal. Merck); $Ce(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$ (puriss. Schuchardt); OsO_4 (pro anal. Schuchardt); $PtCl_4 \cdot 2\,HCl \cdot 6\,H_2O$ (pro anal. Chinoin).

Besprechung der Ergebnisse

Die Ergebnisse der in Gegenwart von Luftsauerstoff durchgeführten Untersuchungen sind auf Abb. 1—6 derart dargestellt, daß die Mengen der

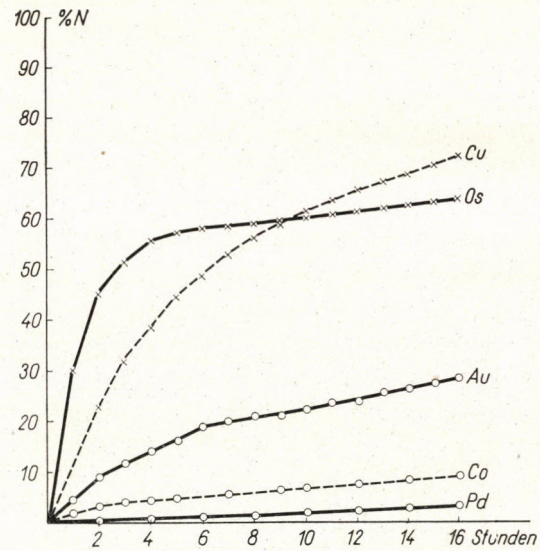


Abb. 1. 1,2-Diaminoäthan

während des Fortschrittes der Reaktion befreiten Ammoniakstickstoffes als Prozente des Stickstoffgehaltes der Diamine ausgedrückt wurden. Um den Vergleich zu erleichtern, wurden die Mengen des befreiten Ammoniakstickstoffes als Funktion der Anzahl jener CH_2-Gruppen, die die N-Atome der Diamine voneinander abtrennen, auch für die auf Abb. 7 angegeben Zeitdauer (8 Stunden) veranschaulicht. Die Ergebnisse der unter Ausschluß des Luftsauerstoffes, also in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführten Messungen sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Wie aus den Angaben der Abbildungen hervorgeht, findet eine Desamination unterschiedlichen Maßes von den oben erwähnten Metallen nur in

Tabelle I

Behandlungsdauer	2	4	6	8	10	12	14	16 Stunden
				Osmium				
1,2-Diaminoäthan	12,0	12,2	12,2	12,4	12,7	12,9	13,3	13,5% N
1,2-Diaminopropan	12,1	12,4	12,5	12,5	12,6	12,8	12,9	13,2
1,3-Diaminopropan	30,4	30,9	31,0	31,1	31,3	31,6	31,9	31,9
1,4-Diaminobutan	31,8	32,1	32,3	32,5	32,7	32,8	33,1	33,5
1,5-Diaminopentan	20,7	21,0	21,4	22,3	22,9	23,3	23,7	23,8
1,6-Diaminohexan	20,5	21,2	22,0	22,4	22,8	22,9	23,2	23,5
				Gold				
1,2-Diaminoäthan	8,3	8,6	8,8	9,0	9,2	9,3	9,5	9,8% N
1,2-Diaminopropan	8,0	8,5	8,6	8,7	9,1	9,2	9,3	9,6
1,3-Diaminopropan	8,5	8,7	8,9	8,9	9,2	9,4	9,5	9,8
1,4-Diaminobutan	10,7	11,4	12,1	12,3	12,6	12,9	13,0	13,1
1,5-Diaminopentan	9,3	10,1	10,7	10,9	11,2	11,5	11,8	12,0
1,6-Diaminohexan	9,5	9,9	10,5	10,7	10,9	11,1	11,4	11,7
				Palladium				
1,2-Diaminoäthan	0,3	0,7	0,9	1,2	1,9	2,3	2,6	2,7% N
1,2-Diaminopropan	0,2	0,5	0,8	1,3	2,0	2,1	2,4	2,5
1,3-Diaminopropan	0,7	1,2	1,4	1,7	2,1	2,2	2,5	2,8
1,4-Diaminobutan	0,5	1,0	1,7	2,4	3,2	3,4	3,7	3,9
1,5-Diaminopentan	0,9	2,3	3,0	3,6	4,1	4,3	4,3	4,7
1,6-Diaminohexan	0,7	1,8	2,8	3,3	4,2	4,6	4,8	4,9

Gegenwart von Kobalt, Kupfer, Palladium, Osmium und Gold statt. Es ist zu bemerken, daß in Gegenwart von Luftsauerstoff auch im Falle der Zink- bzw. Platinkomplexe eine ganz geringe Ammoniakentwicklung wahrnehmbar war, die Menge des befreiten Ammoniakstickstoffes übertraf jedoch 2% auch während 16 Stunden nicht.

Bei Ausschluß des Luftsauerstoffes wurde kein Freisetzen von Ammoniak aus den Kobalt- und Kupferkomplexen der untersuchten Diamine beobachtet, im Falle der Palladium-, Osmium- und Goldkomplexe aber war ein solches feststellbar. Die Menge des unter den gegebenen Umständen in Gegenwart von Osmium und Gold freigesetzten Ammoniakstickstoffes war jedoch wesentlich geringer, als im Falle der Berührung des Systems mit Sauerstoff. Aus den Angaben der Tabelle I geht ferner hervor, daß die Desamination in einer Stickstoffatmosphäre, in Gegenwart der erwähnten Metalle innerhalb ungefähr 2 Stunden zu Ende kommt, d. h. nur ein gewisser Anteil des Stickstoffgehaltes

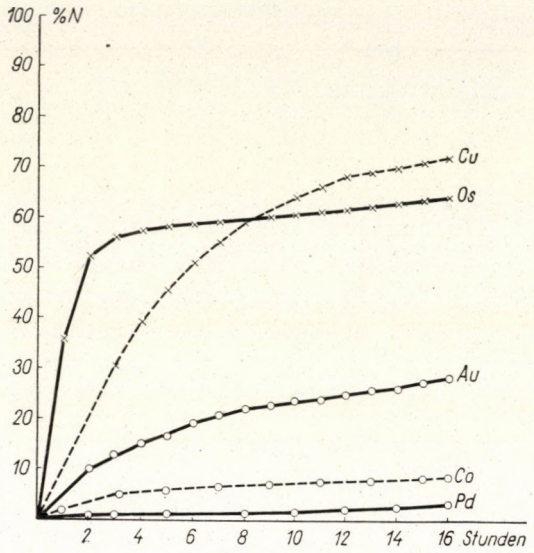


Abb. 2. 1,2-Diaminopropan

des Diamins freigesetzt wird. Die Abhängigkeit der unter solchen Umständen freigesetzten Mengen an Ammoniakstickstoff von der Länge der Kohlenstoffkette des Diamins ist besonders in Anwesenheit von Osmium bemerkenswert.

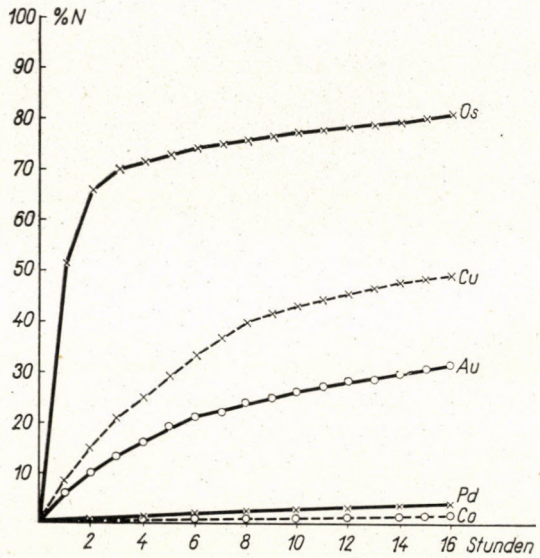


Abb. 3. 1,3-Diaminopropan

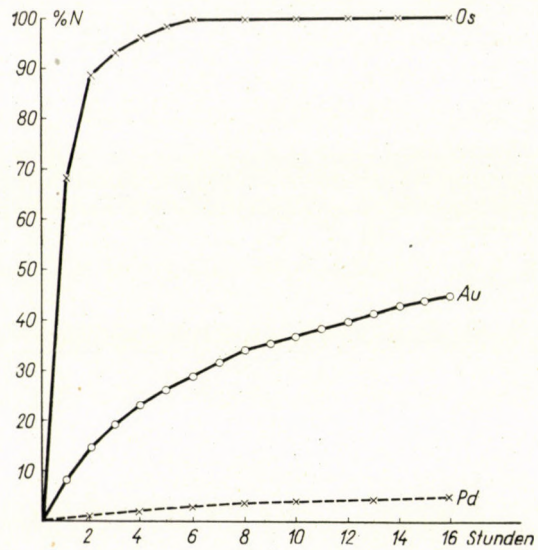


Abb. 4. 1,4-Diaminopropan

Im Zusammenhang mit Palladium ist festzustellen, daß das Maß und die Geschwindigkeit der Desamination beinahe unabhängig davon sind, ob das System mit Sauerstoff in Berührung steht oder nicht. Bei diesem Metall handelt es sich angeblich nicht um eine oxydative Desamination, so daß wir im folgenden auf die Besprechung dieses Falles verzichten.

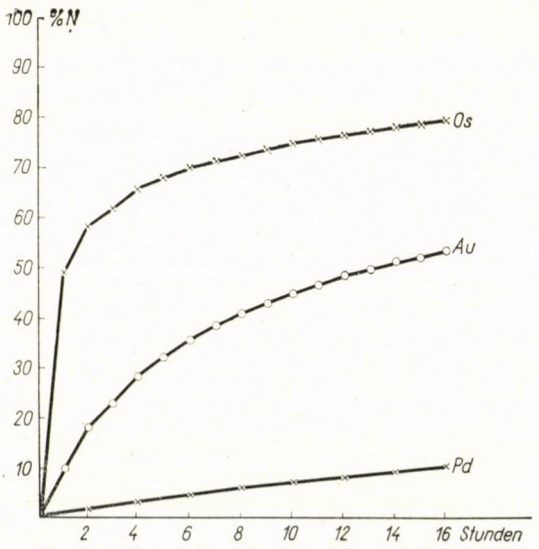


Abb. 5. 1,5-Diaminopentan

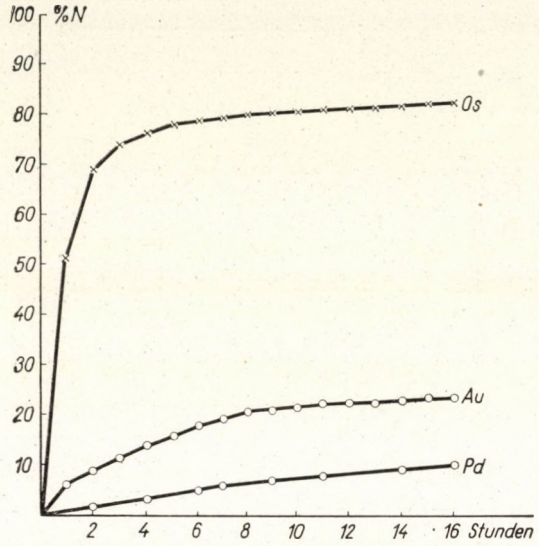


Abb. 6. 1,6-Diaminohexan

Aus dem Vergleich der Angaben der Reaktionsgeschwindigkeiten geht hervor, daß man — mit Rücksicht auf die oxydative Desamination — die untersuchten Metalle in zwei Gruppen teilen kann. Kobalt und Kupfer gehören zur ersten Gruppe. In Anwesenheit dieser Metalle wird nämlich Ammoniak

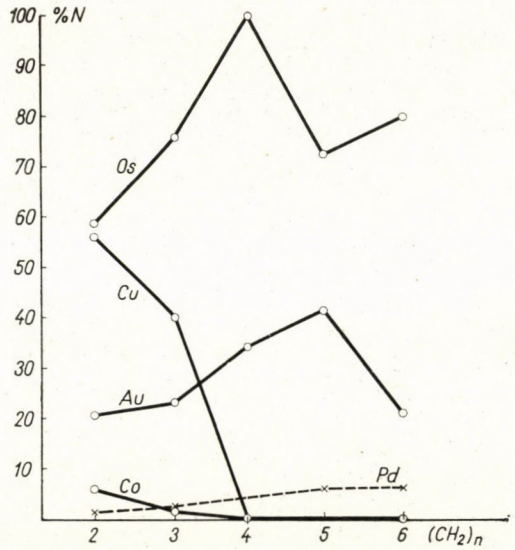


Abb. 7. (1 Me : 8 N)

nur beim 1,2-Diaminoäthan bzw. -Propan, ferner in geringem Maße beim 1,3-Diaminopropan freigesetzt, während unter den gegebenen Umständen 1,4-Diaminobutan, 1,5-Diaminopentan und 1,6-Diaminohexan nicht desaminiert werden. Es folgt aus diesen Versuchsergebnissen, daß unter den erwähnten Konzentrationsumständen die katalysierende Wirkung des Kobalts und des Kupfers mit der Bildung von Chelatkomplexen zusammenhängt. Den Literaturangaben gemäß [2] bilden die zur Desamination unfähigen Diamine in wässerigem Medium keine Chelate mit Kupfer bzw. Kobalt. Es ist übrigens zu bemerken, daß die geringere Desaminationswirkung des Kobalts im Vergleich zum Kupfer in bezug auf Aminosäuren schon längere Zeit bekannt ist [4].

Osmium und Gold gehören zur zweiten Gruppe, bei der die katalysierende Wirkung der Metalle bei allen Diaminen zu beobachten ist. Diese Wirkung ist beim Gold verhältnismäßig geringer, während sie im Falle des Osmiums ein ganz bedeutendes Maß erreicht. Im Gegensatz zum Kobalt und Kupfer, weist die Reaktionsgeschwindigkeit bei Verlängerung der die Aminogruppen trennenden Kohlenstoffkette zu Beginn eine Zunahme statt einer Verminderung auf. Das Maximum der Zersetzungsgeschwindigkeit zeigt sich im Falle des Osmiums beim 1,4-Diaminobutan. Die Desamination ist beim 1,5-Diaminopentan geringer, beim 1,6-Diaminohexan hingegen wieder größer. In Anwesenheit von Gold erscheint das Maximum der Zersetzungsgeschwindigkeit beim 1,5-Diaminopentan.

Aus dem Umstand, daß letztgenannte beiden Metalle ihre katalysierende Wirkung im Falle aller Diamine ausüben, weiterhin daß diese Wirkung gerade bei den Diaminen mit längerer Kohlenstoffkette einen Gipfelwert zeigt, kann man die Folgerung ziehen, daß diese Metalle — wenigstens bei den Homologen mit höherem Molekulargewicht — ihre Aktivität nicht einer Chelatkomplexbildung verdanken. Es scheint wahrscheinlich, daß die Diamine mit längerer Kohlenstoffkette zum Osmium und Gold auf solche Weise koordiniert werden, daß nur die eine Aminogruppe des Ligands mit dem Metallatom verbunden wird, die andere hingegen nicht. (So können z. B. im Falle des Osmiums Aminokomplexe entstehen, die den Osmiamaten von der Formel $Na(OsO_3N)$ entsprechen.) Es ist jedoch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß die andere Aminogruppe des auf solche Weise koordinierten Diamins — wenigstens vorübergehend — an das nächsten Metallatom anknüpft, d. h. daß ein mehrkerniger Komplex entsteht.

Es sei noch bemerkt, daß während beim Fortschreiten der Reaktion das Ausfällen eines Hydroxid- bzw. Oxidniederschlags aus den Komplexen der Metalle der ersten Gruppe wahrnehmbar war, sich bei den Metallen der zweiten Gruppe ein Ausscheiden von Metallen in elementarem Zustande zeigte. Daher muß man auch mit heterogenen katalytischen Wirkungen rechnen. U. a. kann der Dispersitätsgrad der ausgeschiedenen Oxide bzw. Metalle ebenfalls eine Rolle spielen.

Um die Bildung einer, infolge des Entstehens des Niederschlages zustandekommenden heterogenen Phase zu verhindern, oder wenigstens zu verzögern, wurden die Untersuchungen über die Desaminationsgeschwindigkeit derart wiederholt, daß wir den Metallgehalt der untersuchten Mischungen auf ein Zehntelteil des früheren Wertes herabsetzten. Auf solche Weise entstand ein Verhältnis von 1 : 80 zwischen Metallatomen und Stickstoffatomen,

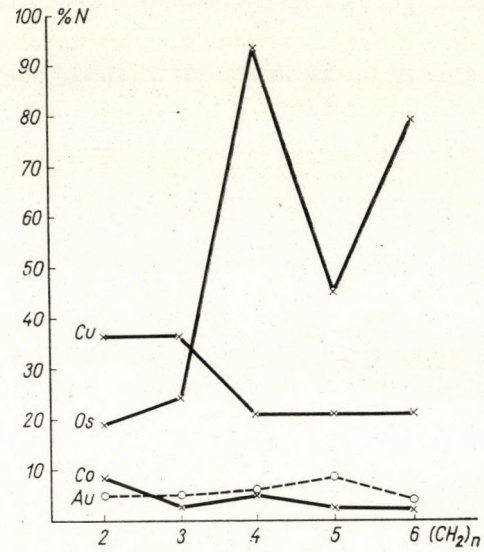


Abb. 8. (1 Me : 80 N)

wodurch — mit Rücksicht auf den bedeutend großen Ligandüberschuß der homogene Charakter des Systems in den Vordergrund trat. Die gemessenen Angaben sind in Tabelle II (bzw. jene betreffs der Reaktionsdauer von 8 Stunden auf Abb. 8) als Funktion der die Aminogruppen trennenden Anzahl der CH_2-Gruppen zusammengefaßt.

In Anwesenheit von geringen Kupfermengen lassen sich, im Vergleich zu den früheren Werten, bedeutende Abweichungen feststellen. Die Zersetzungsgeschwindigkeit des 1,2-Diaminoäthans bzw. -propans war geringer als in Mischungen mit niedrigerem Kupfergehalt, während die des 1,3-Diaminopropans unverändert blieb.

Man kann ferner feststellen, daß unter den gegebenen Umständen alle Diamine eine praktisch gleiche Desaminationsgeschwindigkeit aufwiesen. Der Unterschied, welcher bei den Komplexen mit zwei bzw. drei CH_2-Gruppen von höherem Kupfergehalt noch ausgeprägt war, — und welcher wahrscheinlich den unterschiedlichen Stabilitäten der Komplexe zugeschrieben werden kann — verschwand daher bei einem extrem großen Ligandüberschuß.

Tabelle II

Behandlungsdauer	2	4	6	8	10	12	14	16 Stunden
				Kobalt				
1,2-Diaminoäthan	3,8	5,6	6,1	8,0	8,6	9,1	9,5	10,0% N
1,2-Diaminopropan	3,5	5,2	5,8	7,6	8,1	8,7	8,9	9,3
1,3-Diaminopropan	1,3	1,8	2,3	2,5	2,7	2,9	3,4	4,2
1,4-Diaminobutan	1,7	2,3	3,6	4,8	5,3	6,5	7,8	8,1
1,5-Diaminopentan	1,2	1,5	1,9	2,4	3,5	4,0	4,4	5,2
1,6-Diaminohexan	1,0	1,6	1,8	2,2	3,1	3,9	4,3	4,9
				Kupfer				
1,2-Diaminoäthan	17,0	26,1	31,2	36,3	40,6	44,0	47,6	50,2% N
1,2-Diaminopropan	15,7	25,3	30,8	36,1	40,1	43,2	46,2	48,1
1.3-Diaminopropan	14,3	23,9	30,1	35,8	40,3	42,8	46,9	47,0
1,4-Diaminobutan	5,6	10,7	15,6	20,7	25,5	30,2	35,4	39,1
1,5-Diaminopentan	6,0	10,5	16,0	20,1	24,7	30,0	35,7	39,6
1,6-Diaminohexan	5,8	10,3	15,2	20,9	25,2	29,7	35,2	39,3
				Osmium				
1,2-Diaminoäthan	12,6	17,0	19,1	19,6	20,2	21,0	21,7	22,3% N
1,2-Diaminopropan	11,7	14,8	17,0	18,1	19,0	19,9	20,5	21,4
1,3-Diaminopropan	22,0	23,2	23,6	23,9	24,1	24,2	24,4	24,5
1,4-Diaminobutan	86,5	92,5	93,0	93,3	93,6	94,1	94,5	95,2
1,5-Diaminopentan	30,1	38,0	42,1	45,2	48,6	52,0	55,5	59,0
1,6-Diaminohexan	49,8	67,5	74,0	78,5	81,0	81,6	82,3	83,0
				Gold				
1,2-Diaminoäthan	1,9	3,3	4,1	5,0	5,7	7,0	7,3	8,2% N
1,2-Diaminopropan	1,7	3,1	3,9	4,7	5,0	6,8	7,6	8,5
1,3-Diaminopropan	1,9	3,4	4,0	5,3	6,1	7,2	7,9	8,7
1,4-Diaminobutan	2,4	4,0	5,2	6,4	7,0	8,3	8,8	9,8
1,5-Diaminopentan	3,0	4,9	6,8	8,1	9,6	10,6	12,3	13,2
1,6-Diaminohexan	1,4	2,3	3,4	4,2	5,0	5,7	6,4	7,0

Es ist noch zu beachten, daß während unter den früher angegebenen Konzentrationsumständen keine Ammoniakentwicklung aus den Diaminen mit vier, fünf bzw. sechs CH_2-Gruppen stattfand, im Falle von Lösungen mit geringem Kupfergehalt — unabhängig von der Anzahl der CH_2-Gruppen — auch von diesen Aminen eine nicht unbedeutende Ammoniakmenge derselben Größenordnung freigesetzt wurde. Dies mag darauf zurückgeführt werden, daß der große Ligandüberschuß — infolge der Verschiebung des im System

entwickelten Gleichgewichtes — die Bildung eines (wahrscheinlich nicht dem Chelattyp angehörenden) Komplexes ermöglicht, wodurch für die Desamination günstige Umstände zustande kommen.

Im Falle der Kobaltkomplexe sind, obwohl in geringerem Maße, ähnliche Erscheinungen zu beobachten.

Die Desaminationsgeschwindigkeit war hier in Anwesenheit von Gold geringer als bei den Gemischen höheren Metallgehaltes, der Gipfelwert

Tabelle III

Ion	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log \beta_2$	$\log K_3$	$\log \beta_3$	Literaturhinweis
			1,2-Diaminoäthan			
Mn	2,73	2,06	4,79	0,88	5,66	5
Fe	4,28	3,25	7,53	1,99	9,52	5
Co^{2+}	5,89	4,83	10,72	3,10	13,82	5
Co^{3+}				13,28	48,69	5
Ni	7,60	6,48	14,08	5,03	19,11	6
Cu	10,72	9,31	20,03			7
Zn	5,71	4,66	10,37	1,72	12,09	8
Pd			26,90			9
Ag	4,70	3,00	7,70			10
Cd	5,63	4,59	10,22	2,07	12,29	11
Hg			23,18			12
			1,2-Diaminopropan			
Co^{2+}	6,41	5,06	11,47	3,25	14,72	13
Ni	7,41	6,30	13,71	4,29	18,00	8
Cu	10,78	9,28	20,06			14
Zn	5,89	4,98	10,87	1,70	12,57	8
Cd	5,42	4,55	9,97	2,15	12,12	8
Hg			23,53			12
			1,3-Diaminopropan			
Ni	5,91	3,93	9,84	11,0		15
Cu	9,77	7,17	16,94			16
Ag	5,85					
Cd	4,33	2,81	7,14			15
			1,4-Diaminobutan			
Ag	5,90					17
			1,5-Diaminopentan			
Ag	5,95					17

der Reaktionsgeschwindigkeit erschien jedoch ebenfalls beim 1,5-Diaminopentan.

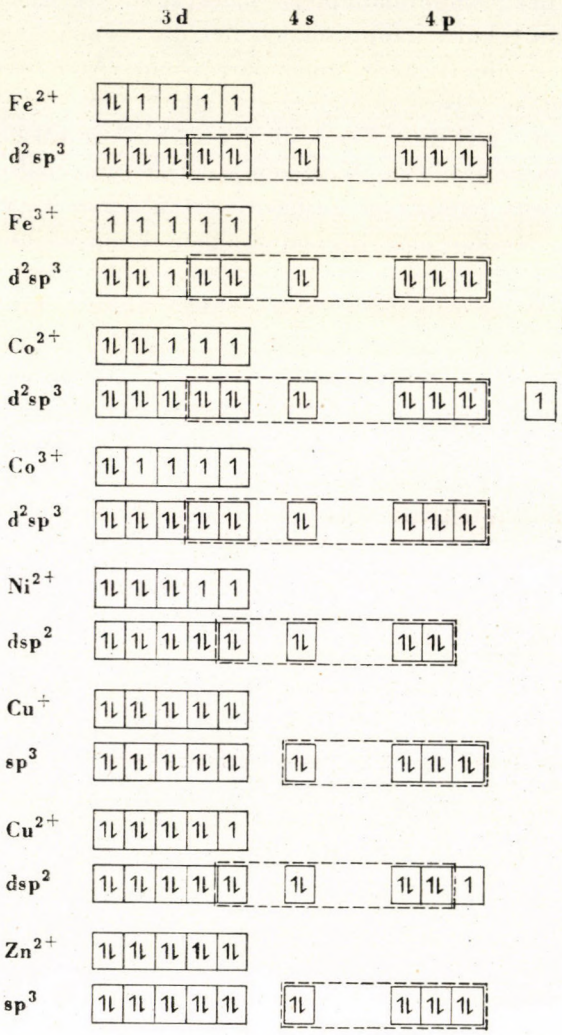
Bezüglich der Osmiumkomplexe kann man feststellen, daß mit abnehmendem Metallgehalt, hauptsächlich bei der Zersetzungsgeschwindigkeit von Diaminen mit niedrigerem Molekulargewicht, Änderungen vorkommen. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Anzahl der CH_2-Gruppen — wie dies aus dem Vergleich der Abb. 7 und 8 hervorgeht — verändert sich gar nicht mit dem Variieren des Osmiumgehaltes.

Wenn man nun jene Frage zu beantworten versucht, warum nur einige der untersuchten Metalle eine Desaminationswirkung ausüben, läßt sich folgendes feststellen: Auf Grund der bisher gemachten Erfahrungen spielt die Komplexbildung in bezug auf die Desamination eine wichtige Rolle. Es ließe sich zwar annehmen, daß die Desaminationsfähigkeit hauptsächlich durch die relative Stabilität des mit dem entsprechenden Metall gebildeten Diaminkomplexes bestimmt würde. Beobachtet man jedoch nur die aus der Literatur bekannten Stabilitätsangaben der verschiedenen Metallkomplexe der untersuchten Diamine (vgl. Tabelle III), so ist kein eindeutiger Zusammenhang zwischen den Stabilitätskonstanten und den beobachteten Geschwindigkeitsangaben des Ammoniakfreisetzens wahrzunehmen. Man muß daher voraussetzen, daß auch andere Faktoren vom Standpunkte der oxydativen Desamination mitwirken. So ist es z. B. möglich, daß außer der Entwicklung des Komplexes und seiner Stabilität unter den gegebenen Umständen auch die Fähigkeit zur Änderung des Oxydationszustandes des als Komplex anwesenden Metallions von Wichtigkeit sei. Diese Bedingung ist — obwohl in unterschiedlichem Maße — bei den Kobalt-, Kupfer-, Gold- und Osmiumkomplexen aller Wahrscheinlichkeit nach gegeben.

Stellt man z. B. die Elektronenanordnung der Fe-, Co-, Ni-, Cu- und Zn-Ionen und der durch sie gebildeten Komplexe schematisch dar (s. Tabelle IV), so ist folgendes zu beobachten: Bei den erwähnten Ionen besetzen die freien Elektronen die 3*d* und die inneren Bahnen, demgemäß stehen den *d* Elektronen nur 5 Zellen zur Verfügung. Bilden jedoch Eisen und Kobalt infolge einer d^2sp^3 Bahnhybridisation einen oktaedrisch angeordneten Komplex von der Koordinationszahl sechs, so stehen auf Bahn *d* für die freien Elektronen lediglich drei Zellen zur Verfügung. Dies ist für das zwei- und dreiwertige Eisen und dreiwertige Kobalt genügend, für das zweiwertige Kobalt jedoch nicht. So gerät des siebente Elektron auf die äußere, weniger stabile Bahn.

Nickel, Kupfer und Zink bilden Komplexe von Koordinationszahl vier u. zw. nach zweierlei Anordnungen. Im Falle des Ni^{2+} und des Cu^{2+} kann man mit einer Konfiguration dsp^2 von planarem Typ rechnen, während bei den isoelektronischen Ionen Cu^+ und Zn^{2+} — bei welchen die Bahnen 3*d* vollkommen aufgefüllt sind — durch Heranziehen der sp^3 Zellen eine tetraedrische Koordinationszone entsteht [18]. Beobachtet man die Elektronenanordnungen

Tabelle IV



nach Bahnen bzw. Zellen, so ist festzustellen, daß von den erwähnten Komplexen von Koordinationszahl vier bei den Kupfer(II)komplexen ähnliche Umstände wie bei den Kobalt(II)komplexen vorliegen, indem das ungepaarte Elektron auch hier eine äußere Zelle besetzt.

Die die oxydative Desamination fördernde Wirkung der verschiedenen Metalle mag nach den oben ausgeführten — außer der Fähigkeit zur Komplexbildung — hauptsächlich damit verbunden sein, daß das Elektronensystem des Zentralions durch die Koordination der Liganden vom Standpunkt der

Elektronenaufnahme bzw. Elektronenabgabe (Redoxpotential) günstig beeinflußt wird. Es kann angenommen werden, daß das als Komplex anwesende Gold bzw. Osmium — dem Kobalt und Kupfer ähnlich — ebenfalls in beträchtlichem Maße zur Änderung seines Oxydationszustandes bereit ist, und eben dieser Umstand bestimmt die desaminierende Wirkung obiger Metalle. Zu gleicher Zeit sind jene Metalle, in deren Gegenwart, ähnlich dem vorangehend erwähnten Eisen, Nickel und Zink, keine Ammoniakfreisetzung wahrnehmbar war, wahrscheinlich unfähig, in ihren Komplexen eine Änderung des Oxydationszustandes hervorzurufen.

Außer dem oben Erwähnten sind natürlich — besonders in bezug auf die Deutung der verschiedenen katalytischen Wirkung der Metalle — auch andere Faktoren zu berücksichtigen. Es kann z. B. nicht unbedeutend sein, welche Stabilität die oxydierte bzw. reduzierte Form des Komplexes besitzt. Die geometrischen Eigenschaften können ebenfalls gewisse Wichtigkeit besitzen, indem bei einer planaren Anordnung das Zentralion mit anderen Teilchen leichter in Berührung kommen kann, als bei einer oktaedrischen. Die Klärung dieser Einzelheiten bedarf jedoch noch weitere Forschungen.

ZUSAMMENFASSUNG

Die desaminierende Wirkung verschiedener Metalle (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd, Ag, Cd, Ce, Os, Pt, Au, Hg) wurde im alkalischen Medium, in Anwesenheit des Luftsauerstoffes bzw. in einer Stickstoffatmosphäre untersucht. Aus einem Vergleich der Versuchsangaben geht hervor, daß eine oxydative Desamination nur im Falle des Kobalts, Kupfers, Osmiums und Goldes erfolgt, während in Anwesenheit von Kobalt und Kupfer nur Ammoniak aus Diaminen mit kürzerer Kohlenstoffkette (1,2-Diaminoäthan, 1,2-Diaminopropan, 1,3-Diaminopropan) freigesetzt wird, Osmium und Gold üben bei allen untersuchten Diamintypen eine katalytische Wirkung aus, und diese Wirkung ist die bedeutendste auch bei den Diaminen mit längerer Kohlenstoffkette (1,4-Diaminobutan, 1,5-Diaminopentan, 1,6-Diaminohexan).

Bei der Deutung der Versuchsergebnisse wird angenommen, daß nur jene Metalle über eine desaminierende Wirkung verfügen, die fähig sind, in ihren Aminkomplexen eine entsprechende Änderung des Oxydationszustandes hervorzurufen.

LITERATUR

1. Nyilasi, J.: Magy. Kém. Foly. **65,** 341 (1959); Acta Chim. Hung. **22,** 51 (1960).
2. Ppeiffer, P., Lübbe, E.: J. prakt. Chem. **136,** 321 (1933);
   Pfeiffer, P., Breith, E., Lübbe, E., Tsumaki, T.: Liebigs Ann. Chem. **503,** 97 (1933);
   Schwarzenbach, G., Anderegg, G.: Z. f. anorg. und allg. Chem. **282,** 286 (1955);
   Pfeiffer, P., Schmitz, E., Böhm, A.: Z. f. anorg. und allg. Chem. **270,** 287 (1952).
3. Nyilasi, J.: Magy. Kém. Foly. **64,** 474 (1958).
4. Ikawwa, M., Snell, E. E.: J. Am. Chem. Soc. **76,** 4900 (1954).
   Nyilasi, J., Kováts, Z.: Magy. Kém. Foly. **59,** 300 (1953); Acta Chim. Hung. **4,** 11 (1954).
5. Bjerrum, J.: Metal-Amine Formation (Copenhagen). 1941.
6. Basolo, F., Murmann, R. K.: J. Am. Chem. Soc. **74,** 5243 (1952).
7. Bjerrum, J., Nielson, E. J.: Acta Chem. Scand. **2,** 307 (1948).
8. Carlson, G. A., Mc Reynolds, J. P., Verhoek, F. H.: J. Am. Chem. Soc. **67,** 1334 (1945).

9. MELLOR, D. P., MALEY, L. E.: Nature **161,** 436 (1948).
10. SCHWARZENBACH, G., ACKERMANN, H., MAISSEN, B., ANDEREGG, G.: Helv. Chim. Acta **35,** 2337 (1952).
11. BJERRUM, J., ANDERSEN, P.: Kgl. Danske Videnskab, Selskab. Math.-fys. Medd. **22,** 7 (1945).
12. NYMAN, C. J., ROE, D. K., MASSON, D. B.: J. Am. Chem. Soc. **77,** 4191 (1955).
13. EDWARDS, L. J.: Diss. Univ. Michigan, 1950.
14. BASOLO, F., CHEN, J. T., MURMANN, R. K.: J. Am. Chem. Soc. **75,** 1478 (1953); **76,** 956 (1954).
15. COTTON, F. A., HARRIS, F. E.: J. Phys. Chem. **69,** 1203 (1955).
16. IRVING, H., WILLIAMS, R. J. P., FERRETT, D. J., WILLIAMS, A. E.: J. Chem. Soc. **1954,** 3494.
17. SCHWARZENBACH, G., MAISSEN, B., ACKERMANN, H.: Helv. Chim. Acta **35,** 2333 (1952).
18. KELLER, R. N., PARRY, R. W.: Modern Developments: The Electron Pair Bond and Structure of Coordination Compounds;
BAILAR, J. C.: The Chemistry of the Coordination Compounds (New York) 1956. 157—219.
MARTELL, A. E., CALVIN, M.: Chemistry of the Metal Chelate Compounds (New York) 1953. 238—335.

POLYAMINE-METAL COMPLEXES, II.

Deamination of Various Metal Complexes of Diamines

J. NYILASI

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

Received November 10, 1959

Summary

The deamination effect of various metals (as Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd, Ag, Cd, Ce, Os, Pt, Au, Hg) was investigated in an alkaline medium, in the presence of atmospheric oxygen and in a nitrogen atmosphere, respectively. A comparison of the experimental results proves that oxidative deamination only takes place in the case of cobalt, copper, osmium and gold, while in the presence of cobalt and copper ammonia is liberated only from diamines of short carbon chain as 1,2-diamino-ethane, 1,2-diamino-propane and 1,3-diamino-propane, osmium and gold showed a catalyzing effect on all examined diamines, moreover, this effect was the strongest just in the case of diamines with longer carbon chain, as 1,4-diamino-butane, 1,5-diamino-pentane and 1,6-diamino-hexane.

The experimental observations are interpreted by the presumption that only those metals possess deamination effects which are capable of varying their oxidation state in their amine complexes.

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ПОЛИАМИНОВ, II.

Дезаминирование различных металлических комплексов диаминов

Я. НИЛАШИ

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

Поступило 10. ноября 1959 г.

Резюме

Автор изучал дезаминирующее действие различных металлов (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd, Ag, Cd, Ce, Os, Pt, Au, Hg) на диамины в щелочной среде, в присутствии кислорода воздуха, и в азотой атмосфере. При сопоставлении экспериментальных данных установил, что окислительное дезаминирование происходит только в случае кобальта, меди,

осмия и золота. В то время, как в присутствии кобальта и меди аммиак освобождается только из диаминов с короткой углеродной цепью (1,2-диамино-этан, 1,2-диамино-пропан, 1,3-диамино-пропан), осмий и золото у всех исследуемых диаминов оказывают каталитическое действие, которое именно у диаминов, содержащих более длинную углеродную цепь (1,4-диамино-бутан, 1,5-диамино-пентан, 1,6-диаминогексан), является самым значительным.

Для объяснения экспериментальных наблюдений автор предполагает, что дезаминирующим действием обладают только те металлы, которые в аминных комплексах способны к соответствующему чередованию окислительного состояния.

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

CONTRIBUTIONS TO THE MECHANISM OF ANAEROBIC MICROBIOLOGICAL CORROSION

J. HORVÁTH

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

Received February 22, 1960

Introduction

For the underground corrosion of metals in neutral conditions, oxygen is normally necessary for the attack to continue, and so corrosion ceases in its absence. Yet, the apparent paradox exists, that the most widespread and dangerous type of soil corrosion takes place in neutral waterlogged clays from which oxygen is excluded. This type of anaerobic soil corrosion is — according to the theory generally accepted today — attributed to the activity of sulphate-reducing anaerobic bacteria, invariably present in sulphate-containing clays.

1. Short outline of the theories on anaerobic microbiological corrosion

The bacterial theory of anaerobic corrosion was first suggested by VON WOLZOGEN KÜHR and VAN DER VLUGT [1, 2] and later supported by the work of other investigators [3, 4, 5]. As originally formulated by VON WOLZOGEN KÜHR, the concept of bacterial corrosion visualized the removal of polarizing hydrogen at the cathodic elements of the microscopic galvanic cell systems on the metal-solution interface, by sulphate-reducing bacteria. STEPHENSON and STICKLAND [6] pointed out that sulphate-reducing bacteria contain an enzyme system capable of catalyzing the reduction of sulphate to sulphide by molecular or atomic hydrogen. By the removal of the cathodic polarizing hydrogen the corrosion process is permitted to proceed unabated, despite the neutral conditions and virtual absence of oxygen.

On the other hand, the experimental results of WANKLYN and SPRUIT [7] suggested that in certain circumstances anodic depolarization — caused by the sulphides — may be of greater importance in the anaerobic microbiological process, than the cathodic one and under autotrophic conditions no really significant cathodic depolarization occurs.

2. Characteristics of anaerobic microbiological corrosion of iron and steel

The characteristic effect of anaerobic microbiological corrosion on cast iron is "graphitization", while on steel strong "pitting" can be observed. The corrosion products are black and in most cases the surrounding soil also shows blackening. There is frequently a black crust, sometimes one or more cm thick around the corroded metallic surface. In all cases the black colour is due to ferrous sulphide. Numerous sulphate-reducing bacteria can be found in the corrosion products and in the soil near the corroded surface. The oxidation — reduction potentials in close proximity of the corroded surfaces are negative [8].

Experiences in practice show that anaerobic microbiological corrosion is the most intense in neutral soils. In soils with pH values over or below 7,0, the intensity of microbiological corrosion gradually decreases. In certain slightly alkaline clays containing sulphates, a relatively thin adhering ferrous sulphide layer can be observed on the metallic surface and the intensity of corrosion is almost negligible in spite of the fact that in the soil all around sulphate reducing bacteria are active. This dependence of corrosion rate upon pH can be explained by partly microbiological, partly electrochemical reasons.

3. Electrochemical model tests

For the sake of a more exact knowledge of the mechanism of anaerobic microbiological corrosion and the better interpretation of the practical experiences, electrochemical model tests were carried out with mild steel electrodes immersed into Starkey culture solution of pH 7,0—7,2 and of the composition: KH_2PO_4 0,5 g, NH_4Cl 1,0 g, Na_2SO_4 1,0 g, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 0,1 g, $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ 2,0 g, 70% solution of sodium lactate 5,0 g, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ 0,5 g, distilled water 1000 ml.

Culture solutions were inoculated with sulphate-reducing bacteria *(Sporovibrio desulphuricans* (BEIJERINCK) STARKEY), isolated from clay soil by the author. The methods of isolation and cultivation of these bacteria and methods for purifying the raw cultures were described in detail in a previous paper [9]. With these electrochemical model tests it was possible to evaluate the influence of the metabolism of sulphate-reducing bacteria on the cathodic and anodic polarization of the local galvanic cells functioning on a metallic surface.

For the experimental cells glass vessels of 1000 ml were used having ground rims and plexiglass covers to ensure the anaerobic conditions. Electrodes necessary for the polarization measurements and the determination of pH and oxidation—reduction potential values were immersed in the Starkey culture solution — as corroding medium — through the holes in the cover. The mild steel specimens (discs of 4 cm diameter) serving as electrodes, after abrasion with emery paper, were degreased by swabbing with acetone. Their edges and back were covered with picein-beeswax mixture and the specimens, together with the wires, were fitted into a plexiglass holder. A schematic drawing of a typical experimental cell is shown in Fig. 1.

After assembling the cell and filling it with Starkey culture solution the gas space was evacuated and filled with nitrogen. The samples of solution necessary for the bacterial count were gained through a sampling tube T_1 by applying nitrogen gas pressure through tube T_2.

In the parallel cells after determination of the corrosion potentials of steel electrodes anodic and cathodic polarization curves were measured by means of direct current applied on the electrodes from an external current source. The polarization curves were obtained by the "slow" method, in which a constant current is allowed to flow until the potential

reaches a steady value and the polarization curve is determined by the connection of the measured points obtained at currents of various magnitudes. The potential of the specimens referred to normal calomel electrode was measured with a vacuum-tube voltmeter in the usual manner.

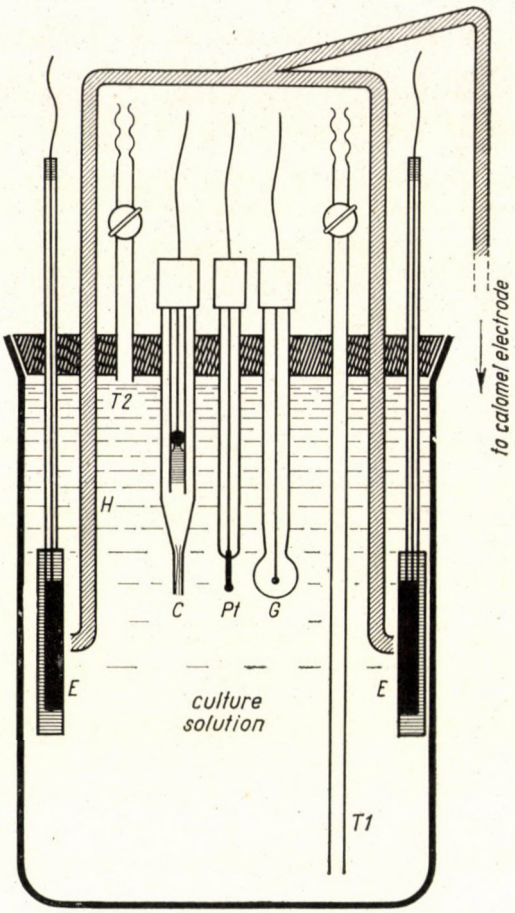


Fig. 1. One type of corrosion cell used for studies of microbiological anaerobic corrosion. E — mild steel electrodes, H — salt-bridge tube filled with 3% agar — saturated KCl solution, T_1 — tube for inoculation and sampling, T_2 — inlet and outlet tube for gases, C — normal calomel electrode, Pt — platinum electrode, G — glass electrode

From the slope and relative position of the polarization curves conclusions were drawn in connection with the influence of sulphate-reducing bacteria exerted on the anodic and cathodic reactions of the corrosion elements. By these polarization curves it was possible to evaluate the changes of electrode potentials observed on different days of the experiments.

Besides these measurements, in a few parallel cells pH values and oxidation—reduction potentials were also determined. Bacterial counts were made

on liquid Starkey culture media by the dilution to extinction method and statistical tables of HALVORSON and ZIEGLER [10].

The experiments were carried out at 25° C.

4. Experimental results

The changes of electrode potentials in sterile and inoculated culture solutions are plotted against time in Fig. 2. The values of electrode potentials plotted are mean values measured in three parallel cells. It is apparent that in sterile solution no significant change in the electrode potentials occurred,

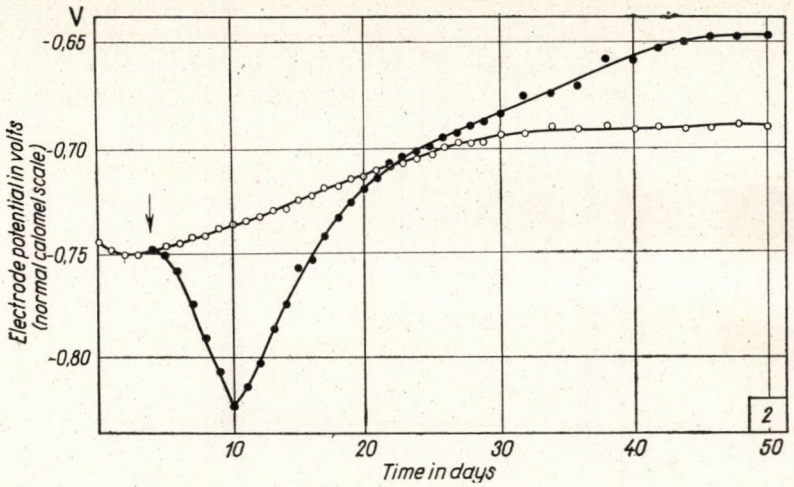


Fig. 2. Potential — time curves of mild steel electrodes immersed in sterile and inoculated culture solutions

○ — sterile
● — inoculated with sulphate-reducing bacteria
↓ — time of bacterial inoculation

except a slight gradual change in positive direction. The more characteristic is the curve obtained in the solution inoculated with sulphate-reducing bacteria. The potential behaviour of all steel electrodes studied, before and after bacterial inoculation, was practically identical and essentially similar to that previously observed by HADLEY [11] and WANKLYN and SPRUIT [7] in similar corroding media.

The values of oxidation—reduction potentials measured in the same cells are shown in Fig. 3 while Fig. 4 indicates the average numbers of sulphate-reducing bacteria on different days of the experiments. It is apparent from Fig. 3 that the value of oxidation-reduction potential measured in sterile medium (positive) abruptly changed after bacterial inoculation, and within

seven days reached a rather negative value. After reaching a negative maximum a very slight change back to the positive direction could be observed.

Comparing the numbers of bacteria with the curves of Figs. 2 and 3 it was seen that the logarithmic phase of bacterial growth roughly coincides

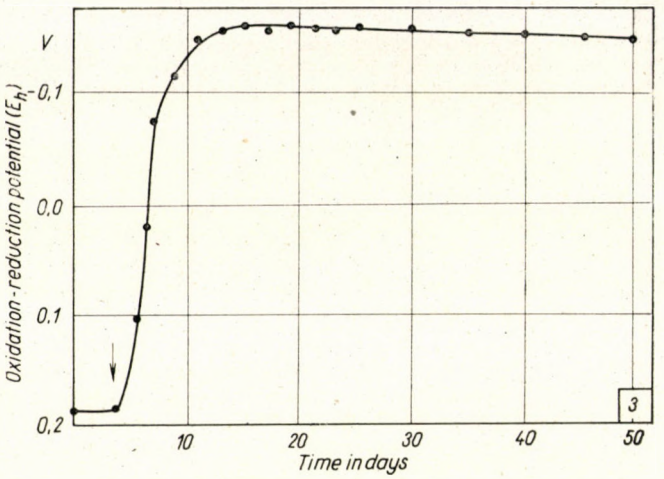


Fig. 3. Oxidation—reduction potential—time curve of a culture solution inoculated with sulphate-reducing bacteria
↓ — time of bacterial inoculation

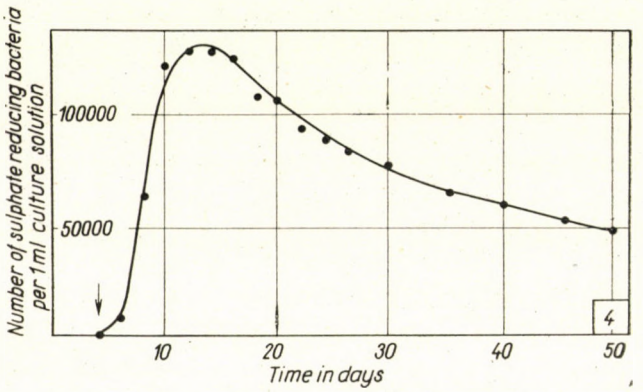


Fig. 4. Numbers of sulphate-reducing bacteria on different days of the experiments
↓ — time of bacterial inoculation

with the quick negative change of electrode potentials and oxidation-reduction potentials.

Changes could also be observed in the hydrogen ion concentration of the culture solutions during the period of the experiments. The pH value, $7{,}0 \pm 0{,}1$ in the sterile solution gradually changed in the direction of alkali-

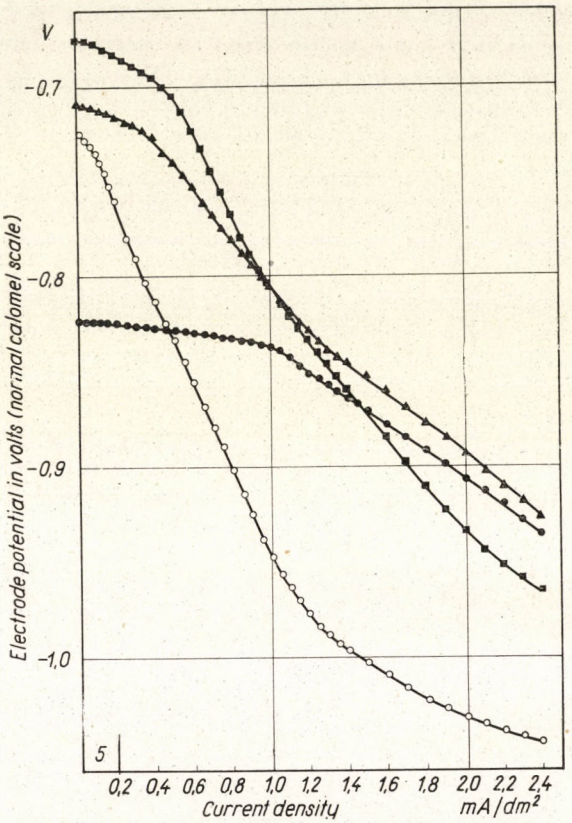


Fig. 5. Cathodic polarization curves of mild steel electrodes measured on different days of the experiments

○ — in sterile culture solution
● — on the 6th day after bacterial inoculation
▲ — on the 18th day after bacterial inoculation
■ — on the 25th day after bacterial inoculation

nity from about the tenth day, and reached or exceeded 8,0 value till the end of the experiments.

In Figs. 5 and 6, cathodic and anodic polarization curves are shown, the most characteristic of the bacterial and electrochemical actions in different phases of the experiments.

5. Discussion and interpretation of the experimental results

The polarization curves measured in sterile culture solution show strong anodic and cathodic polarization referring to low corrosion rate. It is in good agreement with the weight loss measurements.

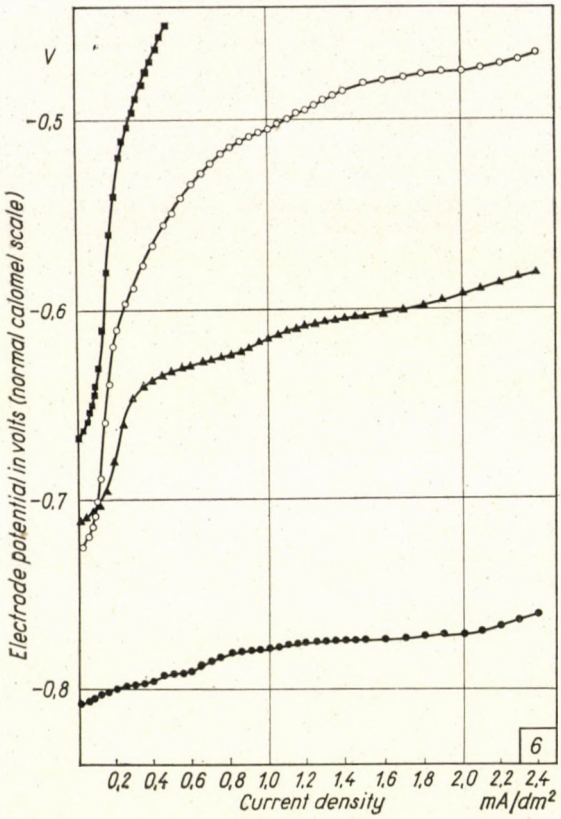


Fig. 6. Anodic polarization curves of mild steel electrodes measured on different days of the experiments

○ — in sterile culture solution
● — on the 6th day after bacterial inoculation
▲ — on the 18th day after bacterial inoculation
■ — on the 25th day after bacterial inoculation

The polarization curves measured on the sixth day after bacterial inoculation indicate strong anodic and somewhat weaker cathodic depolarizing action already. By this action, the strong change of electrode potentials in the negative direction (shown in Fig. 2) can be well explained, which in this case points to a marked increase in corrosion rate.

By the slope of cathodic polarization curves the validity of the original VON WOLZOGEN KÜHR theory is to be considered as verified. The polarization curves in Fig. 5 really show significant cathodic depolarizing action, attributable to the removal of hydrogen by sulphate-reducing bacteria. Although in the first phase of the experiments anodic depolarization is stronger. In later phases of the experiments, however, anodic polarization again increases (Fig. 6) and this results in a potential change to the positive values (in Fig. 2).

The mentioned above effects can be well represented in Fig. 7 by schematic polarization diagrams, referring to local cell polarization characteristics. These diagrams clearly show why the potentials of the corroding electrode — and the corrosion rate too — change in different directions according to the relative degree of anodic and cathodic polarization.

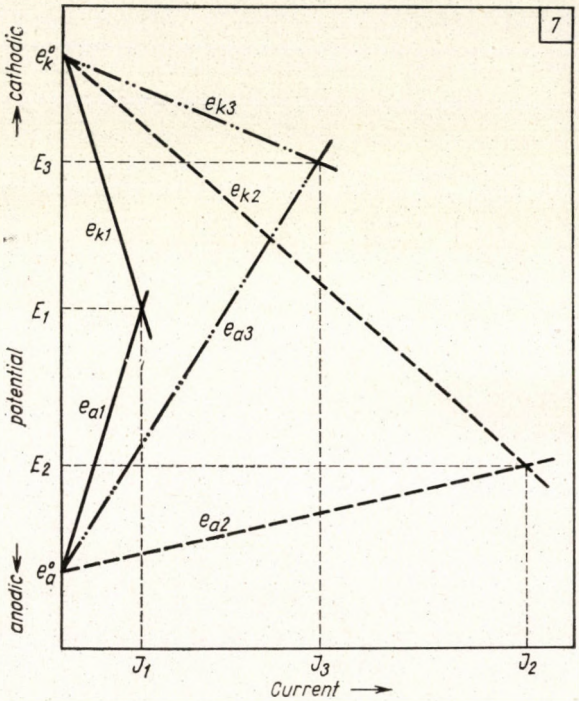


Fig. 7. Schematic polarization diagrams representing the local cell polarization characteristics at different phases of the experiments. Thin dotted lines show the values of corrosion current and corrosion potential on the current and potential axis, respectively.
e_k^0 and e_a^0 — cathodic and anodic open circuit potentials; e_{k1}, e_{k2}, e_{k3} — polarization of the cathodes at different phases of the experiments; e_{a1}, e_{a2}, e_{a3} — polarization of the anodes at different phases of the experiments; I_1, I_2, I_3 — corrosion currents; E_1, E_2, E_3 — corrosion potentials

Changes in the degree of anodic polarization can be explained on the base of EWING's [12] considerations in connection with the mechanism of corrosion taking place in oxygen-free solutions saturated with hydrogen sulphide and ferrous sulphide. In this case hydrogen sulphide is present as a metabolite of sulphate-reducing bacteria.

The usual manner to describe the hydrogen sulphide corrosion process is:

$$Fe + H_2S = FeS + H_2 \qquad (1)$$

When iron corrodes, the anodic reaction is the dissolution of iron as ferrous ions. The potentials of iron electrodes (E_a) with respect to the hydrogen electrode can be given by the following equations using the conventional symbols:

$$E_a = -0{,}440 + \frac{RT}{nF} \ln (Fe^{2+}) \tag{2}$$

or

$$E_a = -0{,}440 + \frac{0{,}0592}{n} \log (Fe^{2+}) \tag{3}$$

Under anaerobic conditions the parallel cathodic reaction is the deposition of hydrogen on the cathodic areas of the local corrosion cells. Considering the $2H^+ \rightleftharpoons H_2$ process ($n = 2$) the potential of the hydrogen electrode as a cathode is:

$$E_c = \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{(H^+)^2}{p_{H_2}} \tag{4}$$

or

$$E_c = 0{,}0592 \log (H^+) - \frac{0{,}0592}{2} \log p_{H_2} \tag{5}$$

Then the driving voltage of the corrosion process can be given by the difference between equations (3) and (4) as follows:

$$E_c - E_a = \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{(H^+)^2}{p_{H_2}} - \left[-0{,}440 + \frac{0{,}0592}{2} \log (Fe^{2+}) \right] =$$

$$= 0{,}440 + \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{(H^+)^2}{(Fe^{2+})\ p_{H_2}} \tag{6}$$

From the above equations it is clear that the driving voltage depends on the activity of hydrogen and ferrous ions and the pressure of gaseous hydrogen. The values of these, however, suffer significant changes during different phases of the growth of sulphate-reducing bacteria. The ferrous ion content of the solution is controlled by the solubility product of ferrous sulphide:

$$(Fe^{2+}) \cdot (S^{2-}) = 3{,}7 \cdot 10^{-19} \tag{7}$$

while the sulphide ion content is controlled by the dissociation constant of hydrogen sulphide:

$$\frac{(H^+)^2 \cdot (S^{2-})}{(H_2S)} = 1{,}15 \cdot 10^{-22} \tag{8}$$

On base of the solubility product of ferrous sulphide and the dissociation constant of hydrogen sulphide, in a solution saturated with ferrous sulphide and hydrogen sulphide — considering the solubility of hydrogen sulphide in water at 25° C and atmospheric pressure ($\alpha = 2{,}282$) — the activity of sulphide ions:

$$(S^{2-}) = \frac{1{,}17 \cdot 10^{-23}}{(H^+)^2} \tag{9}$$

and the activity of ferrous ions is:

$$(Fe^{2+}) = \frac{3{,}7 \cdot 10^{-19}}{(S^{2-})} = \frac{3{,}7 \cdot 10^{-19}}{\frac{1{,}17 \cdot 10^{-23}}{(H^+)^2}} = \frac{(H^+)^2}{1{,}17 \cdot 10^{-23} \cdot 3{,}7 \cdot 10^{+19}} =$$

$$= \frac{(H^+)^2}{4{,}32 \cdot 10^{-4}} \tag{10}$$

It is apparent that the activity of ferrous and sulphide ions may alter to a very significant degree according to the pH value of the solution. These two ions have equal activities at pH 6,72. In the acidic pH range the ferrous ions, while in the alkaline pH range the sulphide ions are in great excess.

As the Starkey culture solution used for the experiments already contained ferrous ions prior to corrosion, the black ferrous sulphide precipitated soon after the beginning of sulphate reduction by the hydrogen sulphide produced by bacteria. Thus, the corroding solution is considered to be saturated with ferrous sulphide and hydrogen sulphide already in the first phase of the experiments.

After the beginning of the corrosion process the ferrous ions produced at the anodic surfaces diffuse, at the same time, however, sulphide ions diffuse or migrate towards these surfaces from the bulk of the solution. According to the calculations in the acidic pH range there is a great excess of ferrous ions over sulphide ions, therefore, the few sulphide ions present in the proximity of the anodic surfaces are soon precipitated. Therefore, the zone of precipitation moves outwards from the anodic surfaces and the precipitate does not stifle the anodic reaction. Hydrogen sulphide corrosion in an acidic solution would be very intense. Near the neutral pH value the ferrous ion and sulphide ion activities are about equal, the zone of precipitation takes place in the proximity of the anodic surfaces, but the loose precipitate does not provide a barrier to ion migration. On the contrary, the sulphide ions continually produced by the sulphate-reducing bacteria cause anodic depolarization. On base of the above considerations the strong anodic depolarization observed in the first phase of the experiments can well be explained.

The returning portion of the electrode potential — time curve in Fig. 2. towards the positive direction can be explained, however, only by gradually increasing anodic polarization. As is seen from the polarization curves measured on the 18th day after inoculation, the degree of both the anodic and cathodic polarization already increased, but the anodic polarization increased to a greater extent, than the cathodic one. This gradual increase in the anodic polarization must be in close correlation with the slight increase in the pH value of the corroding solution attributable to the products of bacterial metabolism and to other changes in the solution as an oxidation-reduction system. The expressions for ferrous and sulphide ion activities show, that if pH is increased by one unit, the ratio $\frac{(Fe^{2+})}{(S^{2-})}$ is reduced tenthousandfold. Therefore, in an alkaline solution there is a great excess of sulphide over ferrous ions. Hence, any ferrous ions produced at the anodes are immediately precipitated on the metallic surface and the ferrous sulphide precipitate forms a barrier to ion migration producing a higher ferrous ion concentration. Since the cathodic depolarizing action of the sulphat-ereducing bacteria is still significant — though also in gradually decreasing extent — the net result is a change in the electrode potentials towards the positive direction, and a decreased corrosion rate.

The gradual increase in the pH values which results in an increased anodic polarization can be attributed — as stated above — partly to the alkaline products of bacterial metabolism. For example according to VAN DELDEN [13] the sulphate reduction with sodium lactate as nutrient medium proceeds according to the following equation:

$$2\ C_3H_5O_3Na + 3\ MgSO_4 = 3\ MgCO_3 + Na_2CO_3 + 2\ CO_2 + 3\ H_2S + 2\ H_2O \quad (11)$$

Besides, the pH change is attributable to changes in the Fe^{2+}/Fe^{3+} oxydation—reduction system too. As is to be found in any physical chemistry book [14] the reduced form of an oxidation-reduction system reduces the hydrogen ions of the water to gaseous hydrogen:

$$Fe^{2+} + H^{+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + {}^{1}/_{2}\ H_2 \quad (12)$$

till the reactants reach an equilibrium. In the case of equilibrium according to the Law of Mass Action:

$$K = \frac{(Fe^{3+}) \cdot (H_2)^{1/2}}{(Fe^{2+}) \cdot (H^{+})} \quad (13)$$

Consequently, in the solution of the oxidation-reduction system a hydrogen gas pressure develops, the value of which depends on the nature of the

system and on concentrations. Since, however, sulphate reducing bacteria can utilize not only the cathodic hydrogen, but also the molecular hydrogen present in the solution, the reaction proceeds continuously in the direction of the upper arrow in equation (12). Considering these effects, both the increase in pH values and the gradual change of oxidation-reduction potential back to the positive direction (in Fig. 3) can be interpreted.

6. Conclusions

The mechanism of anaerobic microbiological corrosion described before, concerns strictly controlled laboratory conditions. In the field practice, however, microbiological corrosion may proceed with certain alterations from that described in this paper, depending on the original pH and buffer capacity of the soil and on other microbiological and physico-chemical factors.

In soils with a pH value lower than 7,0, intense microbiological corrosion by sulphate-reducing bacteria can rarely be observed. According to STARKEY and WIGHT [15] and HUNTER and coworkers [16] the optimal hydrogen ion concentration for the growth of sulphate-reducing bacteria is pH 7,0, while the interval of their possible activity ranges between pH 5,5 and 9,0. The intensity of sulphate reduction decreases more markedly in the acidic pH range, than in the alkaline one. Therefore, although the hydrogen sulphide corrosion would be highly intense in acidic soils, the rate of anaerobic microbiological corrosion is negligible. On the other hand in soils having alkaline pH value corrosion rate is low again on account for the ferrous sulphide layer produced on the anodic surfaces.

The above considerations are applicable not only to soils but to any other media in which microbiological sulphate reduction can take place, *e. g.* muds, stagnant or moving natural waters, certain oil wells, etc.

The importance of the place of precipitation of ferrous sulphide in controlling the corrosion rate provides a logical explanation as to why an alkaline inhibitor — also having possibly bactericidal properties — might greatly reduce corrosion, although it may only slightly change the pH. The application of cathodic protection might also be highly effective in reducing the microbiological corrosion of underground iron and steel structures, however, the current and potential requirements in the presence of sulphate reducing bacteria are different from those necessary in ordinary soils and waters.

The author thanks Professor Á. KISS for his kind advices and help.

SUMMARY

Electrochemical model tests were carried out with the purpose of detecting the exact mechanism of anaerobic microbiological corrosion of iron and steel caused by sulphate reducing bacteria. The experimental results show that the rapid corrosion taking place in the presence of these bacteria can be attributed to strong anodic and cathodic depolarization. The changes in the slope and relative position of anodic and cathodic polarization curves, observed at different phases of the experiments, are interpreted on the base of bacterial activity and the place of precipitation of corrosion products. Correlations between results obtained in the laboratory and those observed in practice are discussed in connection with the possibility of mitigation of anaerobic microbiological corrosion.

LITERATURE

1. Von Wolzogen, Kühr, C. A. H., Van der Vlugt, L. S.: Water **18,** 147 (1934).
2. Von Wolzogen, Kühr, C. A. H.: Water **22,** 33 (1938).
2. Bunker, H. J.: J. Soc. Chem. Ind. **58,** 93 (1938).
4. Berkaloff, E., Cabasso, H. V.: Arch. Inst. Pasteur (Tunis) **29,** 262 (1940).
5. Butlin, K. R., Vernon, W. H. J.: J. Inst. Water Engrs. **1949,** 627.
6. Stephenson, M., Stickland, L. H.: Biochem. J. **25,** 215 (1931).
7. Wanklyn, J. N., Spruit, C. J. P.: Nature **169,** 928 (1952).
8. Solti, M., Horváth, J.: Werkstoffe u. Korrosion **9,** 283 (1958).
9. Horváth, J., Solti, M.: Werkstoffe u. Korrosion **10,** 624 (1959).
10. Halvorson, H. O., Ziegler, N.: J. Bacteriol. **25,** 101 (1933).
11. Hadley, R. F.: National Bureau of Standards Corrosion Conference (1943).
12. Ewing, S. P.: Corrosion **11,** 497, (1955).
13. Van Delden, A.: Zbl. Bakter. II. Abt. Bd. II. S. 81 (1904).
14. Erdey-Grűz, T., Schay, G.: Elméleti Fizikai Kémia (Theoretische physikalische Chemie). (Budapest) 1954.
15. Starkey, R. L., Wight, K. M.: Am. Gas Assoc. Techn. Rept. Distrib. Comm. 108 (1945).; Am. Gas Assoc. Monthly **25,** 223 (1943).
16. Hunter, J. B., Mc. Conomy, H. F., Weston, R. F.: Corrosion **4,** 567 (1948).

BEITRÄGE ZUM MECHANISMUS DER ANAEROBEN MIKROBIOLOGISCHEN KORROSION

J. HORVÁTH

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

Eingegangen am 22. Februar 1960

Zusammenfassung

Elektrochemische Modellversuche wurden vom Verfasser durchgeführt, um den genauen Mechanismus der durch sulfatreduzierende Bakterien hervorgerufenen anaeroben mikrobiologischen Korrosion des Eisens und des Stahles festzustellen. Aus den Versuchsergebnissen geht hervor, daß eine starke anodische und kathodische Depolarisation für die in Gegenwart sulfatreduzierender Bakterien stattfindende rasche Korrosion verantwortlich ist. Die in den Beugungswinkeln und den relativen Stellungen der anodischen bzw. kathodischen Polarisationskurven während der verschiedenen Versuchsphasen beobachteten Änderungen werden auf Grund der bakteriellen Aktivität und der Ausfällungstelle der Korrosionsprodukte erklärt. Die Zusammenhänge zwischen den Laboratoriumsergebnissen und praktischen Erfahrungen werden vom Standpunkte der Möglichkeiten der Herabsetzung der anaeroben mikrobiologischen Korrosion behandelt.

ДАННЫЕ К МЕХАНИЗМУ АНАЭРОБНОЙ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

Й. ХОРВАТ

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

Поступило 22. февраля 1960 г.

Р е з ю м е

Автор произвел электрохимические модельные исследования с целью выяснения точного механизма вызванной восстанавливающими сульфаты бактериями анаэробной микробиологической коррозии железа и стали. Из результатов исследования выясняется, что быстрая коррозия, наступающая в присутствии восстанавливающих сульфаты бактерий, возникает вследствие сильной анодной и катодной деполяризации. Изменения, обнаруживающиеся в углах изгиба и относительном положении кривых анодной и катодной поляризации объясняет на основании активности бактерий и места отложения продуктов коррозии. Зависимости между лабораторными результатами и опытом практики трактует с точки зрения возможности уменьшения анаэробной микробиологической коррозии.

Dr. József Horváth; Szeged, Rerrich Béla tér.

ÜBER DIE SYNTHESE VON »o'-METHYLPAPAVERIN« UND »o'-METHYLPAPAVERALDIN«*

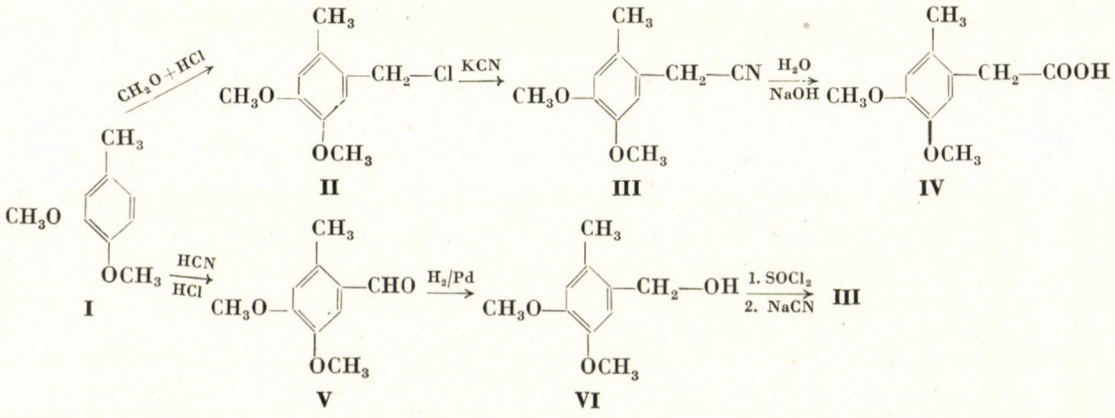
Cs. SZÁNTAY und K. STECZEK

(Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 26. Februar 1960

Bedeutende Mengen Pyrocatechins werden durch die synthetische organisch-chemische Industrie aus Braunkohlenteeren gewonnen und verarbeitet. Neben dem Pyrocatechin erscheinen Homologen mit verschiedenen Alkylgruppen als Nebenprodukte, u. a. auch das 3,4-Dihydroxytoluol (Homopyrocatechin). Wir waren bestrebt diese letztgenannte Substanz bei der Synthese von pharmazeutisch wirksamen Verbindungen zu verwerten. Für diesen Zweck wurde u. a. das 1-(2'-Methyl-3',4'-dimethoxybenzyl)-6,7-dimethoxyisochinolin (**XI**), ein Papaverinhomolog mit einer Methylgruppe in Orthostellung dargestellt.

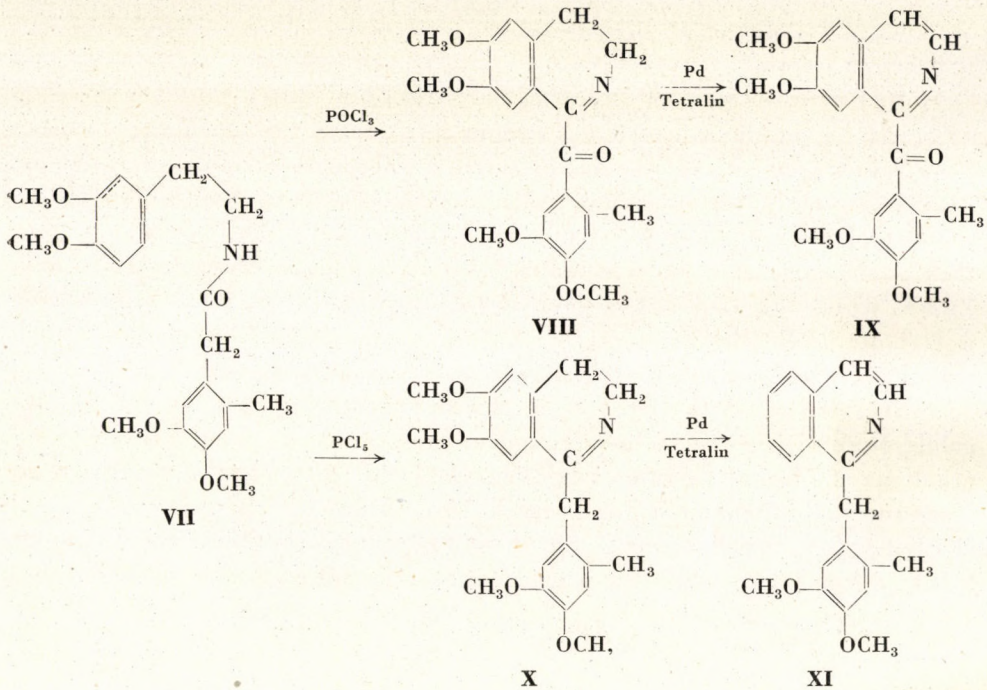
Das durch Methylieren von Homopyrocatechin mit Dimethylsulfat gebildete 3,4-Dimethoxytoluol (Homoveratrol, **I**) wurde chlormethyliert, das erhaltene 2-Methyl-4,5-dimethoxy-benzylchlorid (**II**) ohne Isolierung mit Natriumcyanid behandelt, und durch Hydrolyse des entstandenen Nitrils (**III**) die 2-Methyl-4,5-dimethoxy-phenylessigsäure (**IV**) erhalten. Um die Struktur von **III** zu beweisen, wurde Verbindung **III** auch über das 2-Methyl-4,5-dimethoxybenzaldehyd (**V**) dargestellt, deren Struktur von GATTER-



* Vorliegende Mitteilung wurde unter Anwendung der Angaben der Diplomarbeit von Frl. K. STECZEK (1958) verfaßt.

MANN [1] schon bewiesen wurde. Nach Umwandlung von **V** durch katalytische Reduktion zum Alkohol (**VI**), darauf folgender Behandlung mit Thionylchlorid, sodann mit Natriumcyanid ergab sich Verbindung **III**.

Das Erwärmen von **IV** mit β-(3,4-Dimethoxyphenyl)-äthylamin in einer Tetralinlösung führte zum gewünschten Säureamid (**VII**), das jedoch auf Einwirkung von Phosphoroxychlorid — im Gegensatz zu den Erwartungen—statt des 1-Benzyl-isochinolinderivates (**X**) in das 1-Benzoylderivat (**VIII**) umgewandelt wurde.



VII **VIII** **IX** **X** **XI**

Das Vorliegen einer orthostelligen Methylgruppe im Benzylradikal erleichtert daher — im Vergleich zum Dihydropapaverin — die Oxydation der $-CH_2$-Gruppe zu einer $-CO$-Gruppe. Obwohl in der Literatur zahlreiche Fälle für die Oxydierbarkeit der 1-Benzyl-isochinolinderivate in einem alkalischen Medium erwähnt werden, stehen nur spärliche Angaben über die Bildung oxydierter Produkte bei der Cyclisierung nach BISCHLER—NAPIERALSKI [2, 3, 4] zur Verfügung. Daß die orthostellige Methylgruppe in dieser Beziehung eine gewisse Bedeutung haben kann, wird z. B. durch die leichte Oxydation des 1-(o-Methylbenzyl)-3,4-dihydro-2-carbolins zu Yobyron [5] unterstützt.

Es war möglich — obwohl schwerer als die Benzylderivate — auch Verbindung **VIII** mittels Beinkohle-Palladium zu einem Isochinolinderivat,

»Methylpapaveraldin« (**IX**), zu dehydrieren. Die Eigenschaften dieser Verbindung sind jenen des Papaveraldins (»Xanthalin«) [6] sehr ähnlich, indem sie keine stabile Salze bildet. Obwohl sie sich in Salzsäure von Konzentrationen über 2% löst, kristallisiert bei der Verdünnung mit Wasser doch die unveränderte Base aus. Sie reagiert ferner — zwar ziemlich schwer — mit Phenylhydrazin, wobei man das entsprechende Phenylhydrazon erhält.

Mit Rücksicht auf die leichte Oxydierbarkeit von **X**, wurde bei seiner Darstellung der Ringschluß von Verbindung **VII** bei Zimmertemperatur auf Einwirkung von Phosphorpentachlorid in einer Chloroformlösung durchgeführt, wobei **X** nur als Pikrat identifiziert wurde. Die freie Base wurde ohne Isolierung, in einer Tetralinlösung mit Beinkohle-Palladium dehydriert. Auf solche Weise gelangten wir zum gewünschten »Methylpapaverin« (**XI**), dessen chemische Eigenschaften mit jenen des Papaverins in beträchtlichem Maße übereinstimmten. Über die Ergebnisse der pharmakologischen Untersuchungen werden wir an anderer Stelle berichten.

Beschreibung der Versuche

2-Methyl-4,5-dimethoxy-benzylcyanid (III)

a) 10 g (0,065 Mol) Homoveratrol wurden mit 8 ml 40%iger wässerigen Formaldehydlösung und 20 ml Benzol bei 0° vermischt, wobei Salzsäuregas 1 Stunde in die Mischung eingeleitet wurde. Nach Abtrennen der Benzolphase wurde die wässerige Emulsion mit 3×20 ml Benzol extrahiert und die vereinigten Auszüge mit einer Lösung von 6,45 g Natriumcyanid in 20 ml Wasser auf dem Wasserbad unter lebhaftem Rühren gekocht. Die Benzolphase wurde mit 3×50 ml Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, wobei sich ein braunes Öl ergab, das mit 10 ml abs. Äthanol verrieben kristallisierte: 7,0 g (56%) 2-Methyl-4,5-dimethoxy-benzylcyanid, Schmp. 78—80°. Aus abs. Äthanol umkristallisiert: Schmp. 93°.

$C_{11}H_{13}O_2N$ (191,21). Ber.: C 69,10; H 6,83; N 7,32. Gef.: C 69,15; H 6,95; N 7,40%.

b) Nach der Vorschrift von GATTERMANN [1] wurde aus Homoveratrol das 2-Methyl-4,5-dimethoxy-benzaldehyd (**V**) hergestellt. Die Lösung von 1 g Aldehyd in 10 ml Äthanol wurde in Anwesenheit von 0,1 g 9,8%igem Beinkohle-Palladium hydriert, das nach Abdestillieren des Äthanols erhaltene Öl aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther kristallisiert: weißes, kristallines 2-Methyl-4,5-dimethoxy-benzylalkohol (**VI**), Schmp. 67°, Ausbeute 94%.

$C_{10}H_{14}O_3$ (182,21). Ber.: C. 66,30; H 7,73. Gef.: C 66,18; H 7,69.

Die Lösung von 0,3 g 2-Methyl-4,5-dimethoxy-benzylalkohol in 5 ml abs. Diäthyläther wurde mit 1,1 ml Sulphurylchlorid versetzt, nach einer Stunde der Äther bei Zimmertemperatur im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit 0,5 g Natriumcyanid und 2 ml Benzol 30 Minuten gekocht. Beim Verarbeiten der Mischung auf die unter *a)* beschriebene Weise erhielt man 0,2 g 2-Methyl-4,5-dimethoxy-benzylcyanid, dessen sämtliche Eigenschaften mit jenen der unter *a)* hergestellten Substanz übereinstimmten.

(2-Methyl-4,5-dimethoxy-phenyl)-essigsäure (IV)

Die Lösung von 4,50 g (0,023 Mol) 2-Methyl-4,5-dimethoxy-benzylcyanid in 13 ml 95% Äthanol wurde mit 7,5 g 50%igen Kaliumhydroxid 4 Stunden gekocht. Eine aus der Äthanollösung genommene Probe zeigte bei der Verdünnung mit Wasser keine Trübung mehr. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in 20 ml Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert: 4,85 g (99%) Carbonsäure, Schmp. 94°. Aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkristallisiert: Schmp. 102°.

$C_{11}H_{14}O_4$ (210,20). Ber.: C 62,90; H 6,67. Gef.: C 62,98; H 6,70.

N-(2'-Methyl-4',5'-dimethoxyphenylacetyl)-β-(3,4-dimethoxyphenyl)-äthylamin (VII)

Von einer Lösung, bestehend aus 5,64 g (0,026 Mol) 2-Methyl-4,5-dimethoxyphenylessigsäure und 4,87 g (0,026 Mol) β-(3,4-Dimethoxyphenyl)-äthylamin in 26 ml frisch destilliertem Tetralin, wurden im Wasserstoffstrom innerhalb 60 Minuten 23 ml Tetralin abdestilliert, wobei auch die berechnete Menge Wassers das Reaktionsgemisch verließ. Weitere 3 ml Tetralin wurden in Vakuum entfernt. Nach Verreiben des Rückstandes mit 5 ml Toluol: 9,2 g (92%) Kristalle vom Schmp. 97—99°, aus Toluol umkristallisiert: Schmp. 102.

$C_{21}H_{27}O_5N$ (373,43). Ber.: C 67,54; H 7,29; N 3,75. Gef.: C 67,61; H 7,41; N 3,81%.

1-(2'-Methyl-4',5'-dimethoxybenzoyl)-3,4-dihydro-6,7-dimethoxy-isochinolin (X)-pikrat

Eine Lösung von 15 g **VII** in 40 ml abs. Chloroform wurde zu einer auf 45° erwärmten Lösung von 15 g Phosphortrichlorid in 40 ml abs. Chloroform unter ständigem Rühren innerhalb 2 Minuten zugetropft; nach weiterem einstündigen Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in 500 ml, auf 80° erwärmtem Wasser gelöst, unter Einleitung von Kohlendioxyd mit einer auch 0,1% $Na_2S_2O_4$ enthaltenden Sodalösung alkalisch gemacht und mit 3×100 ml Äther extrahiert. Der Ätherauszug wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und mit Salzsäure enthaltendem abs. Äthanol angesäuert: 13,5 g (86,5:%) Chlorhydrat (X. HCl), stark hygroskopisch, daher wurde ein bestimmter Anteil als Pikrat analysiert, Schmp. 165—168°.

$C_{27}H_{18}O_{11}N_4$ (584,52). Ber.: C 55,31; H 4,82; N 9,58. Gef.: C 55,31; H 4,76; N 9,60%.

1-(2'-Methyl-4',5-dimethoxybenzoyl)-6,7-dimethoxy-isochinolin (XI)

Eine Lösung von 8,8 g **X**-HCl in 160 ml destilliertem Wasser wurde mit einer auch $Na_2S_2O_4$ enthaltenden 5%igen Sodalösung alkalisch gemacht und mit 3×50 ml frisch destilliertem Tetralin extrahiert. Die Tetralinlösung wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet, in Anwesenheit von 2 g 5%igem Beinkohle-Palladium 3 Stunden gekocht, sodann die Lösung nach Abfiltrieren des Katalysators mit 4×100 ml 5%iger Salzsäure extrahiert, die salzsaure Lösung nach dem Extrahieren mit Äther durch Sodalösung alkalisch gemacht und mit 2×70 ml Äther extrahiert. Nach Einengen der Ätherlösung wurde der Rückstand mit Salzsäure enthaltendem abs. Äthanol verrieben und aus abs. Methanol umkristallisiert: 6,5 g (74%) **XI.**—HCl, Schmp. 223—224°. Die freie Base wurde durch Alkalisieren der wässerigen Lösung des Chlorhydrats mit Ammoniak erhalten: Schmp. 149—150°.

$C_{21}H_{23}O_4N$ (353,40). Ber.: C 71,37; H 6,56; N 3,96. Gef.: C 71,25; H 6,73; N 4,07%.

Pikrat: Schmp. 128—129°.

Zum Schluß spricht Verfasser Prof. Dr. D. BEKE für seine ständige Interesse an vorliegender Arbeit, Kollegen J. ROHÁLY für seine technische Hilfe, Kollegen Frl. I. BATTA und Frau P. SIMON für die Durchführung der Mikroanalysen, ferner der Pharmazeutisch-Chemischen Fabrik Chinoin für die materielle Unterstützung seinen aufrichtigen Dank aus.

ZUSAMMENFASSUNG

Die (2-Methyl-4,5-dimethoxyphenyl)-essigsäure wurde vom 3,4-Dihydroxytoluol ausgehend, durch Methylieren, Chlormethylieren, Reaktion mit Natriumcyanid und darauffolgender Hydrolyse dargestellt. Das erhaltene Produkt wurde mit β-(3,4-Dimethoxyphenyl)-äthylamin kondensiert. Eine Behandlung des gebildeten Säureamids mit Phosphoroxychlorid lieferte nach Dehydrierung das »o'-Methylpapaveraldin«, während eine Behandlung desselben mit Phosphorpentachlorid und nachfolgender Dehydrierung zum »o'-Methylpapaverin« führte.

LITERATUR

1. GATTERMANN, L.: Liebigs Ann. Chem. **357,** 370 (1907).
2. TSATSAS, G.: Bull. Soc. chim. **1949,** 884.
3. LINDENMANN, A.: Helv. chim. Acta **32,** 69 (1949).
4. LIVSIC, R. S., BAZILEVSKAJA, G. I., BAJNOWA, M. S., DOBROWINSKAJA, O. E., PREOBRASCHENSKY, N. A.: Ж. Общ. Хим. (J. allg. Chem.) **17,** 1671 (1947).
5. JULIAN, P. L., KARPEL, W. J., MAGNANI, A., MEYER, E. W.: J. Amer. chem. Soc. **70,** 180 (1948).
6. GOLDSCHMIEDT, H.: Monatsch. Chem. **6,** 958 (1885).

SYNTHESIS OF »o'-METHYL PAPAVERINE« AND »o'-METHYL PAPAVERALDINE«

CS. SZÁNTAY and K. STECZEK

(Institute of Organic Chemistry, Technical University, Budapest)

Received February 26, 1960

Summary

Starting from 3,4-dihydroxytoluene, (2-methyl-4,5-dimethoxyphenyl) acetic acid was prepared by methylation, chloromethylation, treatment with cyanogen sodium and subsequent hydrolysis. On condensation with β-(3,4-dimethoxyphenyl) ethylamine, the obtained acid amide was reacted with phosphorus oxychloride and dehydrogenated to yield »o'-methypapaveraldine«, while treatment with phosphorus pentachloride and subsequent dehydrol genation gave »o'-methyl papaverine«.

СИНТЕЗ «o'-МЕТИЛПАПАВЕРИНА» И «o'-МЕТИЛПАПАВЕРАЛДИНА»

Ч. САНТАИ и К. ШТЕЦЕК

(Институт органической химии Технического Университета, г. Будапешт.)

Поступило 26. февраля 1960 г.

Резюме

Исходя из 3,4-дигидрокситолуола, при помощи метилирования, хлорметилирования, затем реакции с NaCN и гидролиза, авторы получили (2-метил-4,5-диметоксифенил)-уксусную кислоту. Последнюю конденсировали с β-(3,4-диметоксифенил)-этиламином. Обрабатывая полученный таким образом амид кислоты $POCl_3$-ом и дегидрогенизируя его, получили «o'-метил-папаверальдин», а при обработке PCl_5-ом и дегидрогенизации получили «o'-метилпапаверин».

Csaba SZÁNTAY
Frl. Katalin STECZEK } **Budapest XI. Gellért tér 4.**

ELEKTRONENMIKROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG DER GELSTRUKTUR VON SCHMIERFETTEN

F. GUBA und E. VÁMOS

(Abteilung für Mikromorphologie des Forschungsinstituts für Technische Physik der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest, und Ungarisches Erdöl- und Erdgasforschungsinstitut, Budapest—Veszprém)

Eingegangen am 5. März 1960.

Die Schmierfette sind Oleogele, deren flüssige Phase zumeist aus Kohlenwasserstoffölen besteht, während die feste, strukturgebende Phase üblicherweise verschiedenartige Seifen enthält. Die mechanischen, bzw. rheologischen Eigenschaften der Schmierfette werden neben der Qualität und Menge der gelbindenden Stoffe auch von der mikromorphologischen Struktur ganz bedeutend beeinflußt.

Die Abmessungen der strukturbildenden Teilchen in den Schmierfettgelen liegen etwa zwischen 100—10000 Å, es konnte daher eine elektronenmikroskopische Untersuchung als aussichtsvoll betrachtet werden. Es sind auch tatsächlich bereits einige elektronenmikroskopische Forschungsergebnisse aus der Literatur bekannt, diese befassen sich aber überwiegend mit der strukturbildenden Wirkung der Seifenkationen [1, 2, 3] und geben nur ein beiläufiges Bild über die Eigenschaften der Seifenfibrillen. Eingehende Untersuchungen liegen bisher nur über lithiumbasische Schmierfette vor [4, 5]. Die besonders vorteilhaften Eigenschaften dieser Fette werden oft mit der fibrillären Struktur in Zusammenhang gebracht.

Die ausführliche Untersuchung der Struktur von Schmierfetten wird u. a. durch Schwierigkeiten der Methodik gehemmt. Die bekannten elektronenmikroskopischen präparativen Methoden sind zur Untersuchung von fettartigen Substanzen im allgemeinen kaum geeignet, abgesehen davon, daß sie die Struktur wahrscheinlich stark beeinflussen. Es muß jedenfalls damit gerechnet werden, daß die zur Zeit verfügbaren Methoden die zusammenhängende Gelstruktur der Schmierfette nicht zu veranschaulichen vermögen. Man kann im besten Falle die Morphologie der einzelnen Strukturelemente des Gels sichtbar machen. Andererseits aber ist auch die Kenntnis dieser Eigenschaften von höchster Bedeutung und kann als ein Ausgangspunkt für weitergehende mikromorphologische Studien dienen.

Wir möchten in dieser Arbeit einige Beobachtungen über die elektronenmikroskopische Struktur und den Zusammenhang zwischen der Morphologie und den rheologischen Eigenschaften der Schmierfette mitteilen. Wir hoffen trotz der bereits erwähnten Schwierigkeiten gewisse positive und praktisch bedeutsame Ergebnisse erzielt zu haben.

Tabelle I

Zusammensetzung und Eigenschaften der Modellfette

Seifentyp	Normal Li-Stearat	Normal Ca-Oleat	Bariumkomplexfette			Li—Ca-Mischseifenfett	Calciumacetatkomplexfette				
			Acetat	Stearat	Oleat		Alkalisch	Neutral	Sauer	Übersättigt I	Übersättigt II
*Zusammensetzung**											
Seifengehalt Gew. %	12	16	25	20	20	12	15	15	15	12	20
Komplexbilder Gew. %	0	0	4	5	7,5	0	6	6	6	20	20
Wasser Vol. %	0	0,4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Dinamoöl Gew. % ..	88	83	71	75	72,5	88	79	79	79	68	60
Eigenschaften											
Alkalität % NaOH ..	0	0,035	—	—	—	—	0,025	—	—	—	—
Säurezahl mg KOH/g	0	—	0,07	10,5	4,7	0,4	−0,36	0	+0,22	—	—
Tropfpunkt Ubb. °C	202	85	230	108	126	175	230	230	230	230	230
Penetration mm/10, 25 °C											
Ruhpen.	275	218	184	230	176	240	295	268	235	310	155
Walkpen.	284	230	204	270	187	290	320	308	264	300	150

* Geringe Mengen von Verunreinigungen wurden außer acht gelassen.

Modellsubstanzen und Versuchsmethodik

Es wurden im Laufe dieser Arbeiten normale lithium- und calciumbasische Schmierfette, Calcium- und Bariumkomplexe, sowie gemischtbasische Lithium-Calciumfette studiert[6]. Die Herstellung der Fette geschah nach der üblichen Methode, im offenen Kessel [7, 8]. Die Zusammensetzung und die wichtigeren technologischen Eigenschaften gehen aus Tabelle I hervor.

Rheologische Studien wurden in einem, dem Zweck entsprechend etwas modifizierten Hoeppler-Rheoviskosimeter durchgeführt [9].

Die elektronenmikroskopische Untersuchung von fettartigen Produkten bereitet, wie erwähnt, gewisse Schwierigkeiten. Die üblichen Präparationsmethoden: Auftropfen einer wäßrigen Suspension auf eine Trägerfolie, Herstellung von Oberflächenabdrücken, oder von Schnitten der eingebetteten Substanz, können zumeist nicht auf einfache Weise angewendet werden. Es wurde zunächst die Anpassung der Auftropfungsmethode versucht. Ein entsprechendes Lösungsmittel mußte gefunden werden, welches die Herstellung der Suspension ohne Zerstörung der kolloidalen Strukturelemente ermöglicht und dabei die Ölanteile, welche das elektronenmikroskopische Bild stören, möglichst vollständig entfernt. Die Schmierfettmuster wurden daher in Petroläther oder aromatenfreiem Testbenzin suspendiert. Nun mußte die geeignete Trägerfolie gewählt werden. Es wurde gefunden, daß Formvar-Folien der zerstörenden Wirkung des Benzins widerstehen und auch das Nachwaschen der Schmierfettsuspension mit dem Lösungsmittel ertragen.

Die so hergestellten Präparate zeigen äußerst charakteristische Bilder für verschiedene Seifenstrukturen und sind sehr gut reproduzierbar. Dies konnte in Serienversuchen an je 10 parallel hergestellten Schmierfetten nachgewiesen werden.

Es wurde demnach folgende Präparationsmethode angewendet:

1. Verdünnungsreihen wurden aus den Schmierfettmustern in Petroläther bzw. Testbenzin hergestellt
2. Ein Mikrotropfen der Suspension wurde auf ein, mit 150 Å starker Formvar-Folie überzogenes Trägernetz aufgetragen.
3. Das Tröpfchen wurde einer Nachwaschung mit petroläther bzw. Testbenzin unterworfen.
4. Das Präparat wurde nach dem Abwaschen getrocknet und zwecks einer Kontraststeigerung mit Gold oder Palladium unter einem Winkel von 20°, schräg bedampft.

Versuchsergebnisse

Die mechanischen und thermischen Eigenschaften der Schmierfette werden durch die Kationen und Anionen der Seifen stark beeinflußt. Wie ersichtlich, zeigen auch die elektronenmikroskopischen Bilder der Seifen entschiedene Unterschiede. Das Bild müßte eigentlich auch von der Qualität des Schmieröles beeinflußt werden, dies wurde aber in unseren Versuchen dadurch vermieden, daß alle Modellsubstanzen mit dem gleichen Dinamoöl hergestellt wurden.

Der Einfluß der *Kationen* wird auf den Bildern 1, 2 und 3 gezeigt.

Bild 1 stellt ein lithiumbasisches Schmierfett dar. Die Struktur ist, im Einklang mit der Literatur [1, 2, 3, 4] ausgesprochen fibrillär. Die Fibrillenbündel bestehen aus etwa 100—700 Å starken Einzelfibrillen. Die Bündel sind ein wenig gewunden und bandartig, ihre Länge beträgt etwa 300—1100 Å.

Bild 2 zeigt das elektronenmikroskopische Bild des Seifenskeletts eines normalen calciumbasischen Schmierfettes. Die Seife bildet kurze Fibrillen und ein grobes Netz.

Das bariumbasische Komplexfett besitzt eine viel mehr bündelartige Struktur, wie auf Bild 3 ersichtlich. Die Fibrillendurchmesser liegen in einer Größenordnung von 100 Å.

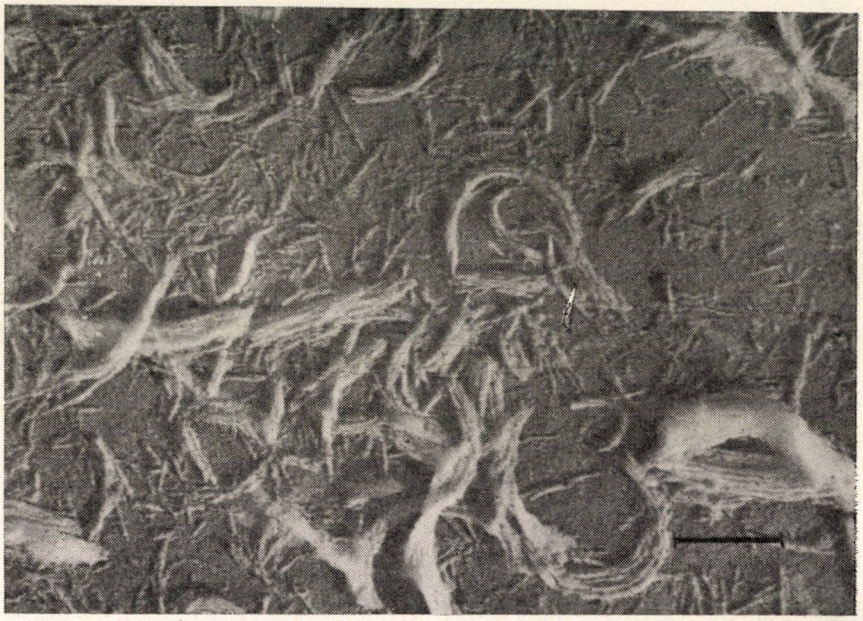


Abb. 1. Seifenfibrillen eines normalen Lithiumfettes (Vergrößerung 13720×)

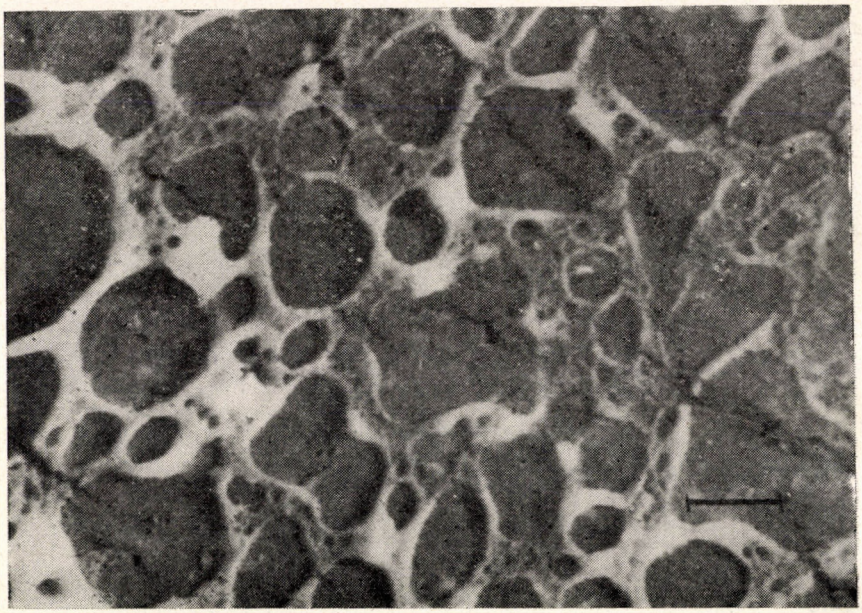


Abb. 2. Seifenskelett eines normalen Calciumfettes (Vergrößerung 11480×)

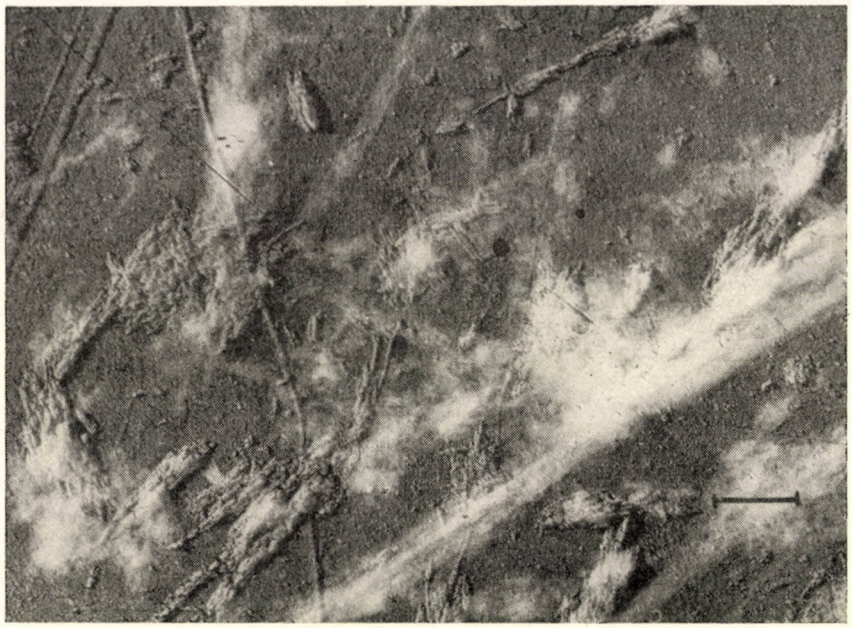


Abb. 3. Seifenfibrillen eines Barium-Salzkomplexfettes (Vergrößerung 10780×)

Rheologische Untersuchungen zeigten eine gewisse Parallelität zwischen der praktischen Anwendbarkeit und der Struktur. Die Änderung der Quasiviskosität dieser Fette wurde als Funktion der Scherkräfte und der Temperatur aufgetragen. Abb. 4 zeigt, daß das normale Calciumfett sehr wärmeempfindlich ist. Die Quasiviskosität des Fettes ist bei 20° C noch so hoch, daß sie außerhalb des Meßbereiches unseres Instrumentes (> 100 000 P) lag und daher nicht aufgezeichnet werden konnte, während die Werte für 80 und 90° C bereits unterhalb der entsprechenden Kurven der anderen Fette liegen. Die fibrillär gearteten Lithium- und Bariumfette ändern ihre Quasiviskosität mit steigender Temperatur viel weniger. Dagegen sind die calciumbasischen Fette bei niedrigen Temperaturen den Scherkräften gegenüber etwas widerstandsfähiger.

Die Bilder 5 und 6 veranschaulichen den Einfluß des Anions auf die Morphologie der Strukturelemente. Abb. 5 zeigt ein Bariumstearatfett, welches mit freier Stearinsäure stabilisiert wurde, während auf Abb. 6 das entsprechende Bariumoleat-Ölsäure-Komplexfett zu sehen ist. Das ölsaure Komplexfett enthält viel größere Seifenkristalle als das stearinsaure. Es sei noch bemerkt, daß diese nicht-fibrillären Fette geringe Thermostabilität und Scherstabilität besitzen. (Siehe Tabelle I.)

Bild 7 zeigt ein Mischseifenfett, in welchem die Stearinsäure mit zweierlei Basen, Lithium- und Calciumhydroxid zur gleichen Zeit verseift wurde. Es

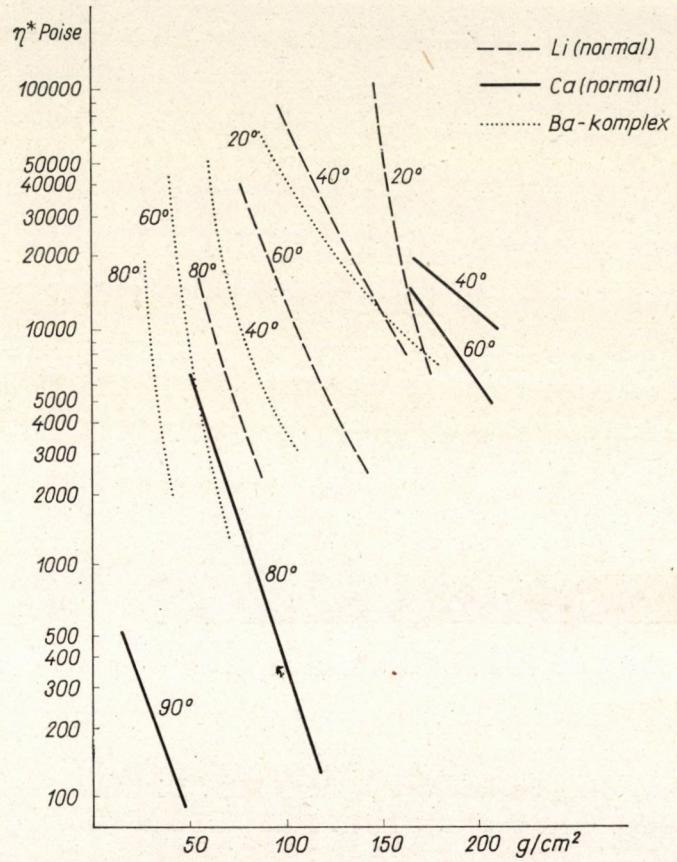


Abb. 4. Vergleich der Quasiviskositätskurven von Li-, Ca- und Ba-basischen Schmierfetten

könnte angenommen werden, und wurde auch vielfach behauptet, daß die verschiedenen Seifen bei Mischseifenfetten in gemeinsame Mizellen eingehen und daher neue Strukturelemente entstehen. Die Untersuchung von Lithium-Calcium-Mischseifenfetten zeigte, daß in diesem Falle die charakteristischen Gebilde des Lithiumstearats und Calciumstearats nebeneinander und von einander ganz unabhängig vorhanden sind.

Die Calcium-Komplexfette besitzen eine besondere Bedeutung in der Schmiertechnik und wurden daher eingehend untersucht [6]. Die in der Literatur bisher beschriebenen Calcium-Komplexfette zeigen zumeist eine körnige oder klumpenartige Struktur, wie es z. B. auch aus Abb. 8 hervorgeht. Laut unserer Erfahrungen ist die mechanische Stabilität dieser Schmierfette ungenügend. Untersuchungen betreffs der Weiterentwicklung dieser Schmierfette zeigten, daß ihre Qualität durch geringe Änderungen des Säuregrades weitgehend zu beeinflussen ist [11]. Es konnte nun auch eine Parallelität zwischen

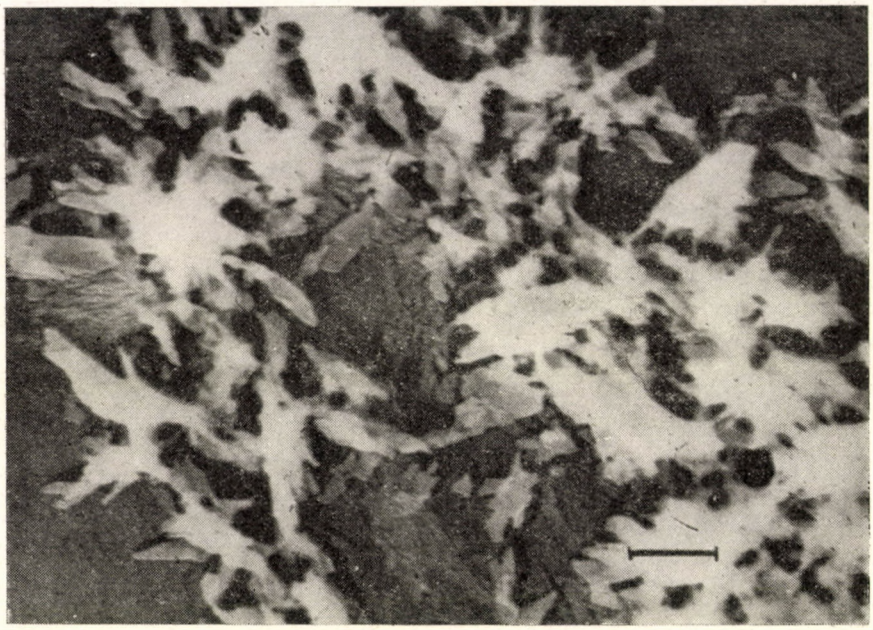


Abb. 5. Seifenkristalle eines saueren Ba-stearat Komplexfettes (Vergrößerung 10780×)



Abb. 6. Seifenkristalle eines saueren Ba-oleat Komplexfettes (Vergrößerung 10780×)

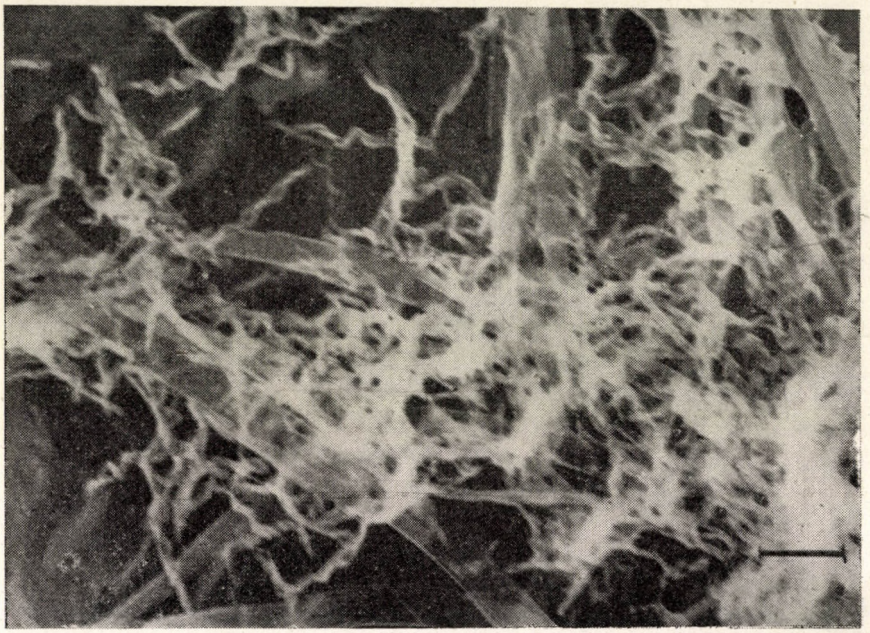


Abb. 7. Seifenfibrillen in einem Li—Ca Mischseifenfett (Vergrößerung 10780×)

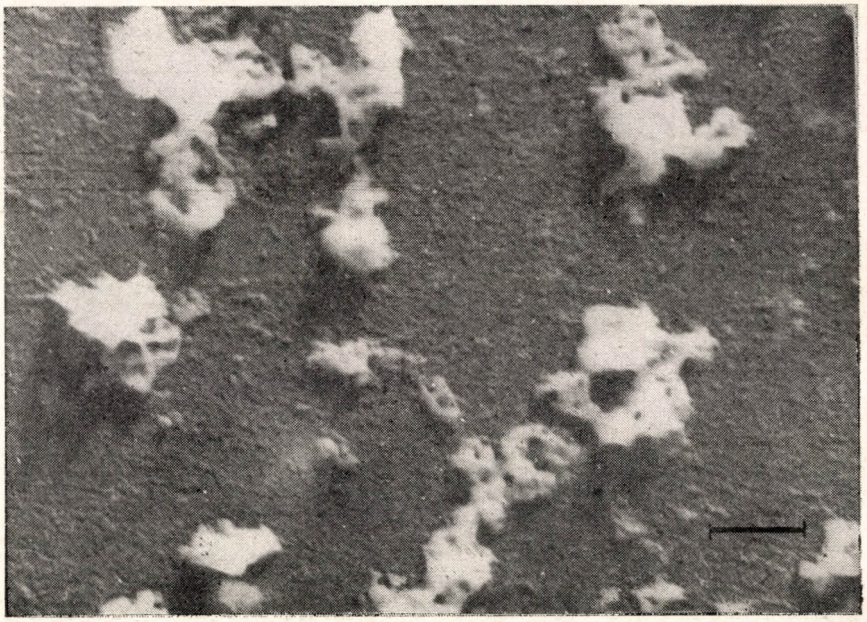


Abb. 8. Seifenstruktur eines alkalisch reagierenden Ca-Salzkomplexfettes (Vergrößerung 11480×)

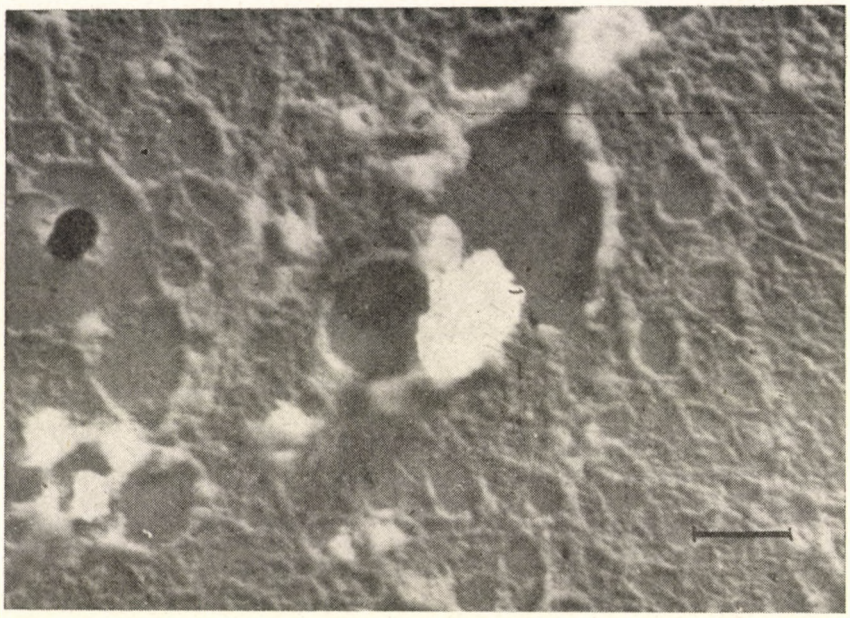


Abb. 9. Seifenskelett eines neutralen Ca-Salzkomplexfettes (Vergrößerung 11480×)

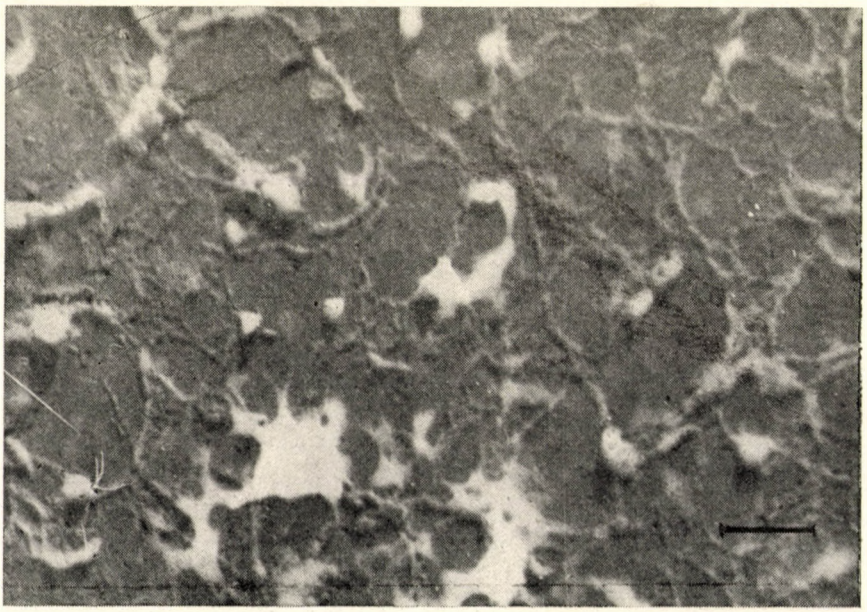


Abb. 10. Seifenskelett eines saueren Ca-Salzkomplexfettes (Vergrößerung 11480×)

der mikromorphologischen Struktur und dem Säuregrad nachgewiesen werden. Die klumpige Struktur der schwach alkalischen Schmierfette ist von den neutralen und saueren Fetten grundverschieden (siehe Abb. 9 und 10). Letztere haben ein fibrilläres Seifenskelett. Das Fibrillenskelett der neutralen Fette ist dicht und die Fibrillen sind verhältnismäßig kurz. Sauere Fette hingegen bilden ein lockereres Netz, ihre Fibrillen sind länger und gewissermaßen von gewundener Struktur.

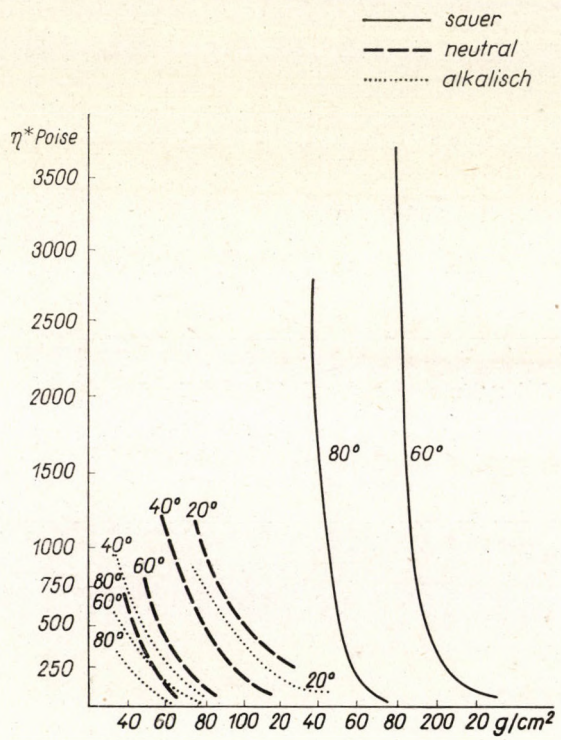


Abb. 11. Vergleich der Quasiviskositätskurven von Ca-Komplexfetten verschiedenen Säuregrades

Ein Vergleich der Quasiviskositätskurven dieser Fette zeigt, daß das alkalische Schmierfett bei gleicher Temperatur und Scherkraft stets weniger viskos ist als das neutrale, und dieses viel weniger viskos als das sauere (Abb. 11). Bei sonst gleicher Zusammensetzung wird also das Fett mit abnehmender Alkalität bzw. steigender Säurezahl härter. Alkalische Fette dieser Sorte sind oft selbst bei kleinen Scherbeanspruchungen so weich, daß sie kaum noch als Fette angesehen werden können. Bei hoher und dauernder Scherbeanspruchung kann auch Rheodestruktion vorkommen. Dies macht sich durch eine irreversible Abnahme der Viskosität, oder durch Syneräse und Koagulation der Seife bemerkbar.

Auch die sehr hohe Viskosität der saueren Fette kann unangenehm wirken, da sie das Anlaufen ruhender Maschienen hindert. Vom Standpunkt der Schmierung sind also die neutralen oder ganz schwach saueren Fette vorzuziehen.

Werden diese Ergebnisse mit dem elektronenmikroskopischen Bild verglichen, so können die durch die Änderung des Säuregrades hervorgerufenen rheologischen Erscheinungen auf Grund der mikromorphologischen Struktur gedeutet werden. Das alkalische Fett hat eine lockere knäuelartige Struktur, deren

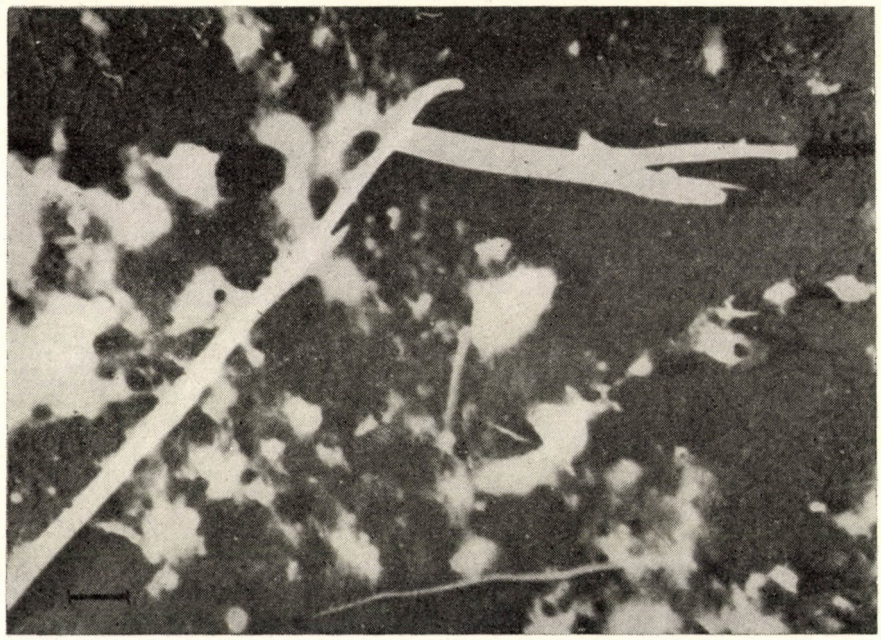


Abb. 12. Calciumacetatkristalle in einem übersättigten Ca-Salzkomplexfett (Calciumoleatkonzentration 12%, Vergrößerung 6820×)

Elemente kaum zusammenhängen, wodurch die weiche Konsistenz des Fettes erklärt wird. Das dichte Seifennetz der neutralen Fette bildet ein widerstandsfähiges Skelett, das Fett ist daher härter. Diese Fibrillen sind ziemlich stabil, so daß das Fett den Scherkräften ziemlich gut Widerstand leisten kann und keine allzugroße Gelthixotropie besitzt. Die langen Fibrillen des saueren Fettes bilden ein grob gewobenes, starres Netz, das Fett ist daher im Ruhezustand sehr hart. Dagegen sind die Fibrillen brüchig, wodurch die Quasiviskosität bei intensiver Scherbeanspruchung jäh abbricht.

Ein Vergleich der elektronenmikroskopischen Bilder und einiger Konsistenzmessungen ermöglicht auch gewisse Schlüsse betreffs der Zusammen-

setzung der Calcium-Komplexseifen. Der stöchiometrische Charakter der Komplexbildung kann dadurch unterstützt werden, daß das elektronenmikroskopische Bild bei gewissen Calciumacetatkonzentrationen stark verändert wird. Über einer gewissen Konzentrationsgrenze erscheint das überschüssige, ins Seifenskelett nicht eingebaute Calciumacetat in der Form von langen groben Nadelkristallen auf der Bildebene (Abb. 12 und 13). In demselben Konzentrationsgebiet geht auch eine Änderung in den rheologischen Eigenschaften vor sich. Wird zum Beispiel die Ruh- und Walkpenetration bei konstanter

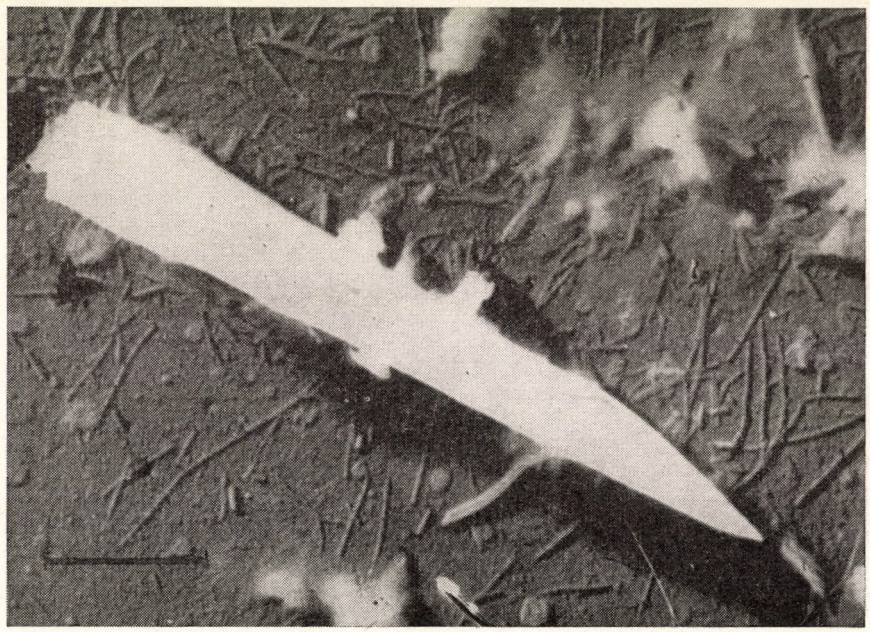


Abb. 13. Calciumacetatkristalle in einem übersättigten Ca-Salzkomplexfett (Calciumoleatkonzentration 20%, Vergrößerung 21120×)

Calciumoleatkonzentration als Funktion der Calciumacetatkonzentration aufgetragen, so schneiden sich die Kurvenpaare bei dem Gewichtsverhältnis 1 : 1 der Seifenkomponenten. Das bisher thixotropische Fett weist oberhalb dieses Konzentrationsgebietes rheopektische Eigenschaften auf. Abb. 14 zeigt diese Erscheinung für zwei Komplexfette, deren Calciumoleatgehalt 12, bzw. 20% beträgt. Da dieses Gewichtsverhältnis ungefähr einem Molverhältnis von 1 : 4 (genauer 1 : 3,8) entspricht, kann für die Calciumoleat—Calciumacetat Komplexseife die folgende annähernde Formel vorgeschlagen werden:

$$Ca(C_{17}H_{33}COO)_2 \cdot 4[Ca(CH_3COO)_2]$$

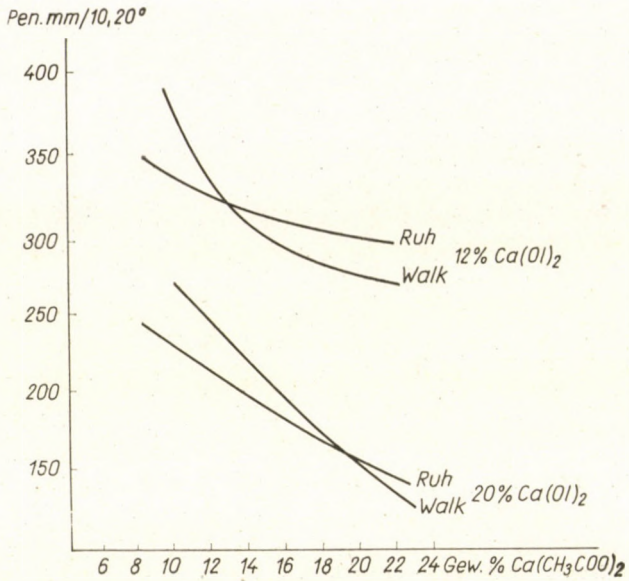


Abb. 14. Penetrationskurven von Ca-Salzkomplexfetten, als Funktion des Calciumacetatgehaltes

Abschließend danken wir Herrn Prof. Dr. M. FREUND für die Unterstützung unserer Arbeit und Frl. K. SZIVESSY für ihre elektronenmikroskopische Arbeit.

ZUSAMMENFASSUNG

Es konnte nachgewiesen werden, daß die elektronenmikroskopische Untersuchung für Schmierfette charakteristische und reproduzierbare Ergebnisse liefern kann. Es muß dabei jedenfalls damit gerechnet werden, daß die zur Zeit verfügbaren Methoden nicht die zusammenhängende Gelstruktur der Schmierfette, sondern im besten Falle die Morphologie der einzelnen Strukturelemente veranschaulichen. Es konnten trotzdem folgende Regelmäßigkeiten festgestellt werden:

1. Die Seifenstruktur der Schmierfette wird außer der Qualität der seifenbildenden Kationen und Anionen auch durch den Säuregrad beeinflußt.
2. Es können Zusammenhänge zwischen der mikromorphologischen Struktur und den rheologischen Eigenschaften der Fette gefunden werden.
3. Die Seifen bilden in Lithium-Calcium Mischseifenfetten von einander völlig unabhängige Strukturelemente.
4. Der Vergleich des elektronenmikroskopischen Bildes mit gewissen rheologischen Eigenschaften ermöglicht die Aufstellung einer annähernden Formel für Calcium-Komplexseifen.

LITERATUR

1. AMOTT, E., MCLENNAN, L. W.: The Institute Spokesman **14,** 12, 7 (1951).
2. KLING, W., MAHL, H.: Fette, Seifen, Anstrichmittel **58,** 189 (1956).
3. BIRDSALL, D. H., FARRINGTON, B. B.: J. Phys. and Coll. Chem. **52,** 1415 (1948),
4. BROWN, J. A., HUDSON, CH. N., LORING, L. D.: The Institute Spokesman **15,** 11, 8 (1952).
5. SINIZIN, W. W., GOLDIN, S. A., WINOGRADOW, G. W., SENTJURICHINA, L. N.: ХИМ. И ТЕХН. ТОПЛ. И МАСЕЛ. (Chemie und Technologie der Brenn- und Schmierstoffe) **3,** 11, 51. (1958).
6. VÁMOS, E.: Magyar Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl. **13,** 417 (1960).
7. VÁMOS, E.: MÁKFI (UEEFI) 131. Veröff. (1958).

8. Boner, C. J.: Manufacture and Application of Lubricating Greases. (New York) 1954.
9. Vámos, F.: Veröff. der I. Schmierfettkonferenz, Budapest, 111 (1959).
10. Guba, F.: Veröff. der I. Schmierfettkonferenz, Budapest, 105 (1959).
11. Vámos, E., Guba, F.: Schmiertechnik **6**, 218 (1959).

INVESTIGATION OF THE GEL STRUCTURE OF LUBRICATING GREASES BY ELECTRON MICROSCOPY

F. GUBA and E. VÁMOS

(Department for Micromorphology, Institute of Technical Physics, Hungarian Academy of Sciences, Budapest, and Hungarian Petroleum and Natural Gas Research Institute, Budapest—Veszprém)

Received March 5, 1960

Summary

Investigations carried out by the authors proved that it is possible to obtain characteristic and reproducible data of lubricating greases by electron microscopy. However, it must be considered that the methods available for the time being, present, in place of a continuous gel structure of lubricating greases, even in the most favourable case only the morphology of the single structural elements. In spite of that, it was possible to establish the following regularities:

1. The soap structure of lubricating greases is affected, in addition to the nature of soap forming cations and anions, also by the grade of acidity.
2. A correlation exists between the micromorphological structure and the rheological properties of lubricating greases.
3. In lithium-calcium mixed base greases, the soaps form structural elements entirely independent of each other.
4. On comparing the electron microscopic patterns with the rheological properties, it was possible to establish an approximative formula for calcium complex soaps.

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕЛЕВОЙ СТРУКТУРЫ КОНСИСТЕНТНЫХ СМАЗОК

Ф. ГУБА и Э. ВАМОШ

(Микроморфологическое отделение Технического физического института АНВ, г. Будапешт, и Венгерский научно-исследовательский институт нефти и природного газа, г. Будапешт—Веспрем)

Поступило 5. марта 1960 г.

Резюме

В процессе исследований авторов выяснилось, что электронно-микроскопическое исследование консистентных смазок дает характерные и воспроизводимые результаты. Однако, необходимо считаться с тем, что имеющиеся в данный момент в нашем распоряжении методы показывают не связанную гелевую структуру консистентных смазок а в лучшем случае только морфологию отдельных структурных элементов. Несмотря на это, авторам удалось установить следующие закономерности:

1. На мыльную структуру консистентных смазок кроме качества мылообразующих катионов и анионов влияет также и степень кислотности.
2. Установлена связь между микроморфологической структурой консистентных смазок и их реологическими качествами.
3. В смешанных литиево-кальциевых консистентных смазок мыла образуют совершенно независимые друг от друга структурные элементы.
4. Путем сравнения электронно-микроскопической картины с известными реологическими качествами удалось составить приближенную формулу для кальциевых комплексных мыл.

Dr. Ferenc Guba; Budapest VIII. Puskin u. 9.
Dr. Endre Vámos; Veszprém, Wartha Vince u. 2—6.

UNTERSUCHUNG DER KINETIK DER KATALYTISCHEN HYDRIERUNG IN FLÜSSIGER PHASE, I.

DIE ABSORPTION DES WASSERSTOFFES

F. NAGY, D. MÓGER und Á. PETHŐ

Eingegangen am 7. April 1960

Die katalytische Hydrierung in flüssiger Phase ist ein zusammengesetzter Vorgang, dessen Bruttogeschwindigkeit je nach den Versuchsbedingungen von einem oder von zwei der langsamsten Teilvorgänge bestimmt wird. Es ist also zweckmäßig zuerst zu untersuchen, welche die Teilvorgänge der Hydrierung sind, welche Parameter ihre Geschwindigkeit bestimmen, und daraus festzustellen, welche Rolle diese Parameter in der Geschwindigkeitsbestimmung spielen:

Die Teilvorgänge der katalytischen Hydrierung in flüssiger Phase sind aus folgendem Schema ersichtlich:

$$\begin{array}{l} X_g \xrightarrow{1} X_f \xrightarrow{2} X_{f-a} \xrightarrow{3} X_a \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \Big| \xrightarrow{6} XY_a \xrightarrow{7} XY_{f-a} \xrightarrow{8} XY_f \\ \qquad\qquad Y_f \xrightarrow{4} Y_{f-a} \xrightarrow{5} Y_a \Big| \end{array} \qquad (1)$$

wo X, Y und XY die Gaskomponente (hier Wasserstoff), das Substrat bzw. das Produkt bezeichnen; die Indizes g, f und a weisen der Reihe nach auf die Gas-, Flüssigkeits- und Adsorptionsphase hin; der Index $f-a$ bezeichnet die an der Katalysatoroberfläche haftende Flüssigkeitsschicht.

Die einzelnen Teilvorgänge sind folgende: 1. die Auflösung (Absorption) des Wasserstoffes in der Flüssigkeit, 2. und 4. die Diffusion des Wasserstoffes bzw. des Substrats durch die an der Katalysatoroberfläche haftende Flüssigkeitsschicht, 3. und 5. die Adsorption des Wasserstoffes bzw. des Substrats an die Katalysatoroberfläche, 6. die eigentliche chemische Reaktion (die gegebenenfalls auch in mehreren Stufen verlaufen kann), 7. und 8. die Desorption und das Fortdiffundieren des Produktes.

Obigem Schema entsprechend befaßten wir uns zuerst mit der Kinetik des Vorganges 1, der Gasabsorption.

Die Absorption des Wasserstoffes ist, wie die Auflösung von Gasen in Flüssigkeiten im allgemeinen, ein zusammengesetzter Vorgang, dessen Geschwindigkeit durch den Stofftransport an der Grenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit, die Diffusion von der Oberfläche in das Innere der Flüssigkeit

und durch die Konvektion bestimmt wird. Eine exakte Ableitung der Geschwindigkeitsgleichung ist recht schwerfällig [1]. In diesem Fall ist dies auch unnötig, da wir zur Lösung unserer gegenwärtigen Aufgabe lediglich einer empirischen Geschwindigkeitsgleichung bedürfen, mit deren Hilfe wir die Geschwindigkeiten der einzelnen Teilvorgänge der katalytischen Hydrierung vergleichen können.

Im Laboratorium hydriert man gewöhnlich unter Einführen des Gases in Form feiner Blasen, unter Schütteln oder turbulentem Rühren. Hiervon ist für die Untersuchung der Absorptionskinetik praktisch nur letzteres Verfahren geeignet, da bei den üblichen Gasblasen — oder Schüttelgeschwindigkeiten die Auflösung des Wasserstoffes so schnell verläuft, daß die Sättigung in 10—20 Sek. praktisch vollständig ist.

Bei den Untersuchungen über die katalytische Hydrierung verwendet man als Rührer häufig einen in Glas eingeschmolzenen Eisenstab, der durch einen rotierenden Magneten von außen angetrieben wird. Über unsere Untersuchungen der Gasabsorption mit dieser Einrichtung haben wir schon früher berichtet [2]. Wir haben festgestellt, daß sich die Absorptionsgeschwindigkeit formal durch folgende Gleichung ausdrücken läßt:

$$\frac{dN}{d\tau} = k_1 v(x_f^0 - x_f) \tag{2}$$

wo N die in der Zeit τ absorbierte Gasmenge, v das Flüssigkeitsvolumen, x_f^0 und x_f die Gleichgewichts — bzw. laufende Konzentration des Wasserstoffes in der Lösung und k_1 die Geschwindigkeitskonstante der Absorption darstellen.

Auf Grund der vorangehenden empirischen Beziehung stellen wir uns den Vorgang der Gasabsorption folgendermaßen vor:

a) Die mit der Gasphase in Berührung befindliche Flüssigkeitsoberfläche sättigt sich praktisch augenblicklich bis zum Gleichgewichtswert, der dem gegebenen Gasdruck und der Temperatur entspricht.

b) Die Konzentrationsverteilung, die in der Flüssigkeit durch Konvektion und Diffusion zustandekommt (Abb. 1, Kurve a), läßt sich durch eine annähernde Verteilung (Kurve b) ersetzen, wodurch sich das Flüssigkeitsvolumen in zwei Teilräume, einen Oberflächenraum und einen Innenraum aufteilen läßt (z ist die Ortskoordinate normal zur Flüssigkeitsoberfläche).

Durch die Rührerwirkung geht ein ständiger Austausch zwischen der Flüssigkeit im Oberflächenraum, die als mit Gas gesättigt betrachtet werden kann, und der Flüssigkeit im Innenraum vor sich, sodaß die Lösungsgeschwindigkeit des Gases durch die Flüssigkeitsmenge, die in der Zeiteinheit durch den Oberflächenraum tritt und die zur Sättigung dieser Flüssigkeitsmenge benötigten Gasmenge bestimmt wird.

Diesem Mechanismus entsprechend bezeichnet die Geschwindigkeitskonstante k_1 der Gleichung (2) jenen Teil des Flüssigkeitsvolumens v, der in der Zeiteinheit durch den Oberflächenraum tritt und dort gesättigt wird.

Der Lösungsmechanismus enthält die bei der Absorption wenig löslicher Gase übliche Annahme, daß sich die mit dem Gas in Berührung stehende Flüssigkeitsoberfläche praktisch augenblicklich mit dem gegebenem Gas sättigt. Die Richtigkeit dieser Annahme läßt sich auf folgende Art beweisen.

Wenn die Flüssigkeit anfangs kein Gas enthält, und die Flüssigkeitsschicht von endlicher Dicke während der Zeit der Sättigung der Oberflächenschicht bezüglich der Diffusion als unendlich dick betrachtet werden kann,

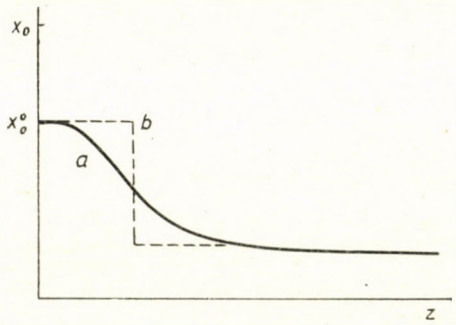


Abb. 1

läßt sich die Konzentrationsänderung an der Flüssigkeitsoberfläche (am Or $z = 0$) mit der Zeit nach der linearen Diffusionsgleichung:

$$\frac{\partial x_f}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 x_f}{\partial z^2} \tag{3a}$$

$$0 \leq z \leq \infty$$

berechnen, wobei die Anfangsbedingung

$$x_f(0, z) = 0 \tag{3b}$$

und die Randbedingung (für $z = 0$)

$$\left(\frac{dN}{d\tau}\right)_{ab} = \left(\frac{dN}{d\tau}\right)_{diff} \tag{3c}$$

gilt, und wobei die Indizes *ab* und *diff* auf Absorption bzw. Diffusion deuten.

Die in der Zeiteinheit an der Fläche Q absorbierte Gasmenge beträgt nach der linearen Sorptionskinetik

$$\left(\frac{dN}{d\tau}\right)_{ab} = Q\,(k_a\,p - k_d\,x_f)\,;\; z = 0 \tag{4}$$

wo k_a und k_b die Geschwindigkeitskonstanten des Absorptions- bzw. Desorptionsvorganges, und p den Gasdruck bezeichnen.

Nachdem im Gleichgewicht $\left(\frac{dN}{d\tau}\right)_{ab} = 0$, ist

$$k_a\,p = k_d\,x_f^0 \tag{5}$$

und die Gleichung (4) läßt sich in der Gestalt

$$\left(\frac{dN}{d\tau}\right)_{ab} = Q\,k_d\,(x_f^0 - x_f) \tag{6}$$

angeben.

Die von der Oberfläche abgeführte Gasmenge ist nach dem 1. Gesetz von FICK

$$\left(\frac{dN}{d\tau}\right)_{diff} = -\,QD\left(\frac{\partial x_f}{\partial z}\right) z = 0 \tag{7}$$

Unter Berücksichtigung der Gleichungen (6) und (7) läßt sich (3c) folgendermaßen ausdrücken:

$$k_d\,(x_f^0 - x_f) = -\,D\left(\frac{\partial x_f}{\partial z}\right) z = 0 \tag{8}$$

Die Lösung der Aufgabe (3a)—(3b)—(8) lautet:

$$\frac{x_f}{x_f^0} = \operatorname{erfc}\frac{z}{2\sqrt{D\tau}} - \exp\left(\frac{k_d}{D}\,z + \frac{k_d^2}{D}\,\tau\right)\operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{D\tau}} + \frac{k_d}{2\sqrt{D}}\,\sqrt{\tau}\right) \tag{9}$$

wo

$$\operatorname{erfc} y = 1 - \operatorname{erf} y$$

und

$$\operatorname{erf}\; y = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^y e^{-y'^2}\,dy'$$

Aus Gleichung (9) kann man die zeitliche Änderung der Gaskonzentration an der Flüssigkeitsoberfläche am Ort $z = 0$ berechnen:

$$\frac{x_f(\tau, 0)}{x_f^0} = 1 - \exp\left(\frac{k_d^2}{D}\tau\right) \operatorname{erfc} \frac{k_d}{\sqrt{D}} \sqrt{\tau} \approx 1 - \frac{1}{k_d} \sqrt{\frac{D}{\pi\tau}} \tag{10}$$

Der Fehler der Näherungslösung ist von der Größenordnung

$$\frac{\sqrt{D^3}}{2 k_d^3 \sqrt{\pi\tau^3}}$$

In Kenntnis von D und k_d läßt sich mittels der Gleichung (10) die Zeit (τ^*) schätzen, während der die Gaskonzentration an der Flüssigkeitsoberfläche den Gleichgewichtswert praktisch erreicht:

$$\frac{x_f(\tau^*, 0)}{x_f^0} = 0{,}99 = 1 - \frac{1}{k_d} \sqrt{\frac{D}{\pi\tau^*}} \tag{11}$$

k_d kann aus k_a und x_f^0 mittels der Gleichung (5) berechnet werden.

Die Geschwindigkeit des Absorptionsvorganges ergibt sich aus der kinetischen Gastheorie zu

$$\left(\frac{dN}{d\tau}\right)_{ad} = Q \frac{w}{4RT} p \tag{12}$$

worin w die Durchschnittsgeschwindigkeit der Gasmoleküle darstellt.

Durch Vergleich der Gleichungen (4) und (12) ergibt sich

$$k_a = \frac{w}{4RT}, \tag{13}$$

aus (5) und (13)

$$k_d = \frac{w}{4RTH} \tag{14}$$

wo $H = \frac{x_f^0}{p}$, der Henrysche Absorptionskoeffizient ist. Im Falle von Wasserstoff und Wasser finden wir für 20°C die Tabellenwerte

$$D \approx 10^{-4}\ \text{cm}^2\ \text{sec}^{-1};\ H = 8{,}1 \cdot 10^{-7}\ \text{Mol cm}^{-3}\ \text{Atm}^{-1}; \tag{15}$$
$$w = 1{,}8 \cdot 10^5\ \text{cm sec}^{-1}$$

Unter Verwendung dieser Werte ergibt sich aus Gleichung (14)

$$k_d = 2{,}3 \cdot 10^6 \text{ cm sec}^{-1} \tag{16}$$

und auf Grund der Werte von k_d und D

$$\tau^* \approx 7 \cdot 10^{-14} \text{ sec.} \tag{17}$$

Aus (17) ist ersichtlich, daß gemäß unserer Annahme *a)* (S. 84) über die Auflösung des Wasserstoffes die Gaskonzentration an der Flüssigkeitsoberfläche den Sättigungswert tatsächlich praktisch augenblicklich erreicht.

Die Dicke des Oberflächenraumes nach unserer Annahme *b)* über den Mechanismus der Gasabsorption unter Rühren läßt sich auf folgende Art abschätzen:

Wenn sich die Flüssigkeit im Oberflächenraum infolge des Rührens in der Zeiteinheit ν-mal austauscht, dann ist die Gasaufnahme (ΔN) in der während der Zeit $1/\nu$ als (von der Konvektion abgesehen) ruhend betrachteten Oberflächenschicht

$$\Delta N = \int_0^{1/\nu} \frac{dN}{d\tau}\, d\tau \tag{18}$$

Nach dem 1 Gesetz von FICK ist

$$\frac{dN}{d\tau} = -QD \left(\frac{\partial x_0}{\partial z}\right)_{z=0} \tag{19}$$

wo x_0 die Konzentration des gelösten Gases im Oberflächenraum bedeutet.

Die Verweilzeit $1/\nu$ ist vermutlich so gering, daß während dieser Zeit die Flüssigkeitsschicht vom Standpunkt der Diffusion als unendlich dick betrachtet werden kann; das folgende Diffusionsproblem ist daher zu lösen:

$$\begin{aligned} &\frac{\partial x_0}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 x_0}{\partial z^2} \\ &x_0(0,z) = x_f \\ &x_0(\tau,0) = x_f \\ &0 \leq z \leq \infty \end{aligned} \tag{20}$$

wo x_f die Gaskonzentration im Innenraum bezeichnet. Die Lösung dieser Gleichung ist

$$\frac{x_0 - x_f}{x_f^0 - x_f} = \operatorname{erfc} \frac{z}{2\sqrt{D\tau}} \tag{21}$$

woraus

$$\left(\frac{\partial x_0}{\partial z}\right)_{z=0} = -\frac{1}{\sqrt{\pi D\tau}}(x_f^0 - x_f) \tag{22}$$

Aus (18) folgt unter Berücksichtigung von (19) und (22):

$$\Delta N = 2Q\sqrt{\frac{D}{\pi\nu}}(x_f^0 - x_f) \tag{23}$$

Wie schon erwähnt, tauscht sich die Flüssigkeit im Oberflächenraum in der Zeitenheit ν-mal aus, und die Absorptionsgeschwindigkeit ergibt sich aus (23) zu

$$\frac{dN}{d\tau} = \Delta N\,\nu = 2Q\sqrt{\frac{D\nu}{\pi}}(x_f^0 - x_f) \tag{24}$$

Durch Vergleich dieses Zusammenhanges mit der empirischen Formel (2) ist

$$k_1 = \frac{2Q}{v}\sqrt{\frac{D\nu}{\pi}} \tag{25}$$

Bei unseren Versuchsbedingungen sind

$$Q = 20\ \text{cm}^2;\ v = 50\ \text{ml};\ k_1 \approx 2{,}5 \cdot 10^{-3}\ \text{sec}^{-1}. \tag{26}$$

Durch Einsetzen dieser Werte in (25) finden wir

$$\nu \approx 3 \cdot 10^{-1}\ \text{sec}^{-1}. \tag{27}$$

Aus der Austauschgeschwindigkeit des Oberflächenraumes läßt sich auch die Dicke (l) des gemäß dem Absorptionsmechanismus definierten Oberflächenraumes berechnen. Die Gasmenge, welche von der während der Zeitenheit durch den Oberflächenraum tretenden Flüssigkeitsmenge aufgenommen wird, beträgt nämlich

$$\frac{dN}{d\tau} = Ql\,\nu\,(x_f^0 - x_f) \tag{28}$$

Aus (2) und (28) finden wir

$$l = \frac{k_1 v}{Q\nu} \tag{29}$$

woraus sich unter Berücksichtigung von (26) und (27)

$$l \approx 2 \cdot 10^{-2}\ \text{cm} \tag{30}$$

ergibt. Der Oberflächenraum ist dementsprechend

$$v_0 \approx 4 \cdot 10^{-1} \text{ ml.} \tag{31}$$

Unsere Feststellungen über die Gasabsorption lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Der Absorptionsvorgang kann durch folgendes Schema dargestellt werden:

$$\begin{array}{l} x_g \xrightarrow{w_0} (x_f)_f \\ \qquad\quad \downarrow w_1 \\ \qquad\quad (x_f)_i \end{array} \tag{32}$$

wobei die Indizes f und i auf den Oberflächen- bzw. Innenraum hinweisen

2. Die Absorptionsgeschwindigkeit $\left(\frac{dN}{d\tau}\right)$ ist:

$$\frac{dN}{d\tau} = w_1 = k_1 v\,(x_f^0 - x_f)\,, \tag{33}$$

nachdem die Geschwindigkeit der Teilvorgänge

$$w_0 \approx \infty \quad \text{und} \quad w_1 = k_1 v(x_f^0 - x_f)$$

beträgt.

In früheren Mitteilungen haben wir gezeigt [2], daß sich die Geschwindigkeitskonstante k_1 der unter Rühren verlaufenden Absorption mit der Umdrehungszahl (n) des Rührers linear, und im Fall von Suspensionen mit der Teilchenzahl (m) gemäß der Kurve der Abb. 2 ändert.

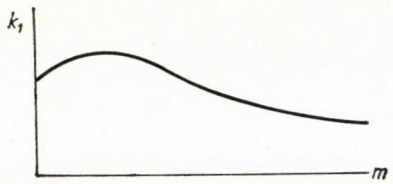


Abb. 2

Auf Grund unserer Vorstellung über den Vorgang der Gasabsorption wird eine chemische Reaktion, an der das gelöste Gas teilnimmt, im Oberflächenraum und im Innenraum und mit verschiedenen Geschwindigkeiten verlaufen, da die Gaskonzentration in den beiden Räumen verschieden ist. Dementsprechend läßt sich der Mechanismus des Vorganges in diesem Fall

durch folgendes Schema wiedergeben:

$$\begin{array}{ccccc} X_g & \xrightarrow{w_0} & (X_f)_f & \xrightarrow{(w_2)_f} & (XY_f)_f \\ & & \downarrow{\scriptstyle w_1} & & \\ & & (X_f)_i & \xrightarrow{(w_2)_i} & (XY_f)_i \end{array} \tag{34}$$

wo XY das Reaktionsprodukt bedeutet.

Wenn die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion nur von der ersten Potenz der Konzentration des gelösten Gases abhängt, also

$$w_2 = k_2 \, x_f \tag{35}$$

ist, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit im Oberflächenraum und im Innenraum

$$(w_2)_f = k_2 \, v_f \, x_f^0 \tag{36}$$

bzw.

$$(w_2)_i = k_2 \, v_i \, x_f$$

k_2 bedeutet die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion, v_i das Volumen des Innenraumes.

Die Geschwindigkeit der Gasaufnahme ist auf Grund des Schemas (34) und der Gleichung (33)

$$\frac{dN}{d\tau} = w_1 + (w_2)_f \tag{37}$$

Für den Innenraum läßt sich folgende Erhaltungsgleichung angeben:

$$w_1 - (w_2)_i = v_i \frac{dx_f}{d\tau} \tag{38}$$

Aus Gleichungen (37) und (38) besteht unter Berücksichtigung der Gleichungen (33) und (36) folgendes Gleichungssystem:

$$\begin{gathered} \frac{dN}{d\tau} = k_1 \, v \, (x_f^0 - x_f) + k_2 \, v_f \, x_f^0 \\ k_1 \, v \, (x_f^0 - x_f) - k_2 \, v_i \, x_f = v_i \frac{dx_f}{d\tau} \end{gathered} \tag{39}$$

Unter turbulentem Rühren ist aus Gleichung (26) und (31)

$$\frac{v_i}{v} \approx 1 \tag{40}$$

$$\frac{dN}{d\tau} = k_1 v(x_f^0 - x_f) + k_2 v_f x_f^0$$

$$\frac{dx_0}{d\tau} = k_1(x_f^0 - x_f) - k_2 x_f \tag{41}$$

Die Lösung dieses Gleichungssystems für anfangs gasfreie Flüssigkeit und konstanten äußeren Gasdruck ($x_f^0 = \text{konst}$) ist

$$\frac{x_f}{x_f^0} = \frac{k_1}{k_1 + k_2}\left\{1 - \exp\left[-(k_1 + k_2)\tau\right]\right\} \tag{42}$$

$$N = v x_f^0 \left\{k_2\left(\frac{v_f}{v} + \frac{k_1}{k_1 + k_2}\right)\tau + \left(\frac{k_1}{k_1 + k_2}\right)^2 \left(1 - \exp\left[-(k_1 + k_2)\tau\right]\right)\right\} \tag{43}$$

Aus Gleichung (42) ist ersichtlich, daß die Gaskonzentration in der Lösung nach einer gewissen Zeit τ_s einen stationären Wert x_f^s erreicht:

$$\frac{x_f^s}{x_f^0} = \frac{k_1}{k_1 + k_2}\,; \quad \tau > \tau_s \tag{44}$$

Nach Gleichung (44) lassen sich in Abhängigkeit von den relativen Werten von k_1 und k_2 drei Grenzfälle unterscheiden:

$$\begin{aligned} \frac{x_f^s}{x_f^0} &\approx 1\,; \quad k_1 \gg k_2 \\ \frac{x_f^s}{x_f^0} &\approx \frac{1}{2}\,; \quad k_1 \approx k_2 \\ \frac{x_f^s}{x_f^0} &\approx 0\,; \quad k_1 \ll k_2 \end{aligned} \tag{45}$$

d. h. die stationäre Gaskonzentration, die sich im Inneren der Lösung einstellt, wird der Sättigungskonzentration nur dann gleich, wenn die Geschwindigkeitskonstante der Absorption die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante weitaus übertrifft. Im entgegengesetzten Fall ist die stationäre Konzentration geringer, als die Sättigungskonzentration, sie kann sogar praktisch Null betragen.

Nach (41) und (44) ist die stationäre Geschwindigkeit der Gasaufnahme $\left(\frac{dN}{d\tau}\right)_s$:

$$\left(\frac{dN}{d\tau}\right)_s = vk_2x_f^0\left(\frac{v_f}{v} + \frac{k_1}{k_1+k_2}\right), \quad \tau > \tau_s \tag{46}$$

Im Zusammenhang mit dem relativen Wert der Geschwindigkeitskonstanten der Absorption und Reaktion lassen sich auch in dieser Beziehung drei Sonderfälle unterscheiden, wenn wir berücksichtigen, daß unter unseren Versuchsbedingungen bei turbulentem Rühren auf Grund der Gleichungen (26) und (31)

$$\frac{v_f}{v} \approx 10^{-2} \tag{47}$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{dN}{d\tau}\right)_s &\approx vk_2x_0^0; & k_1 &\gg k_2 \\
\left(\frac{dN}{d\tau}\right)_s &\approx \frac{1}{2}vk_2x_0^0; & k_1 &\approx k_2 \\
\left(\frac{dN}{d\tau}\right)_s &\approx v_fk_2x_0^0; & k_1 &\ll k_2
\end{aligned} \tag{48}$$

Hieraus ist ersichtlich, daß sich die chemische Reaktionsgeschwindigkeitskonstante aus der stationären Geschwindigkeit der Gasaufnahme und der Sättigungskonzentration des Gases nur dann berechnen läßt, wenn die Geschwindigkeitskonstante der Absorption diejenige der Reaktion um Größenordnungen übertrifft.

Unseren Ausführungen entsprechend haben wir zum Beweis der Richtigkeit unserer Vorstellung über den Absorptionsvorgang die Auflösung des Wasserstoffes in einer solchen Lösung untersucht, in der der Wasserstoff mit einer Reaktion erster Ordnung teilnimmt, deren Geschwindigkeitskonstante von ähnlicher Größenordnung ist, wie jene der Absorption. Hierzu erschien die Reduktion von $Cr_2O_7^{2-}$ mit gasförmigen Wasserstoff in Gegenwart von Ag^+-Ionen als geeignet, deren Geschwindigkeit sich nach HALPERN und WEBSTER [4] durch folgende Gleichung ausdrücken läßt:

$$-\frac{d[H_2]}{d\tau} = k[Ag^+]^2[H_2] \tag{49}$$

(Richtiger wäre auf der linken Seite $[Cr_2O_7^{2-}]$ zu schreiben, da bei stationärer Geschwindigkeit $[H_2]$ = konst. und daher $d[H_2]/d\tau = 0$ ist.)

Die Geschwindigkeitskonstante ist bei 60° C nach HALPERN und WEBSTER

$$k = 17{,}4 \cdot 10^{-3}\, l^2\, Mol^{-2}\, sec^{-1} \tag{50}$$

Gleichung (49) läßt sich folgendermaßen auf die von uns gebrauchte Form bringen:

$$-\frac{d\,[H_2]}{d\tau} = w_2\,; \qquad k_2 = k\,[Ag^+]^2\,; \qquad [H_2] = x_f \tag{51}$$

$$w_2 = k_2\, x_f \tag{52}$$

Wir bestimmten die Sorptionsgeschwindigkeit des Wasserstoffes in saurer, wäßriger $K_2Cr_2O_7 + AgClO_4$ Lösung bei 60° C und bei verschiedener Tourenzahl der Rührers (n). Die Meßresultate sind in Tabelle I und Abb. 3 dargestellt.

Tabelle I

$v = 100$ ml; $P = 365$ mmHg; $v \cdot x_f^0 = 0{,}76$ n ml; $[K_2Cr_2O_7] = 0{,}6 \cdot 10^{-3}$ Mol/l; $[AgClO_4] = 0{,}19$ Mol/l; $[HClO_4] = 0{,}5$ Mol/l

$\tau \cdot 10^{-2}$ sec	N, n ml		
	$n = 50$	150	250 l/min
3	0,21	0,27	0,65
6	0,41	0,53	0,83
9	0,62	0,68	0,92
12	0,71	0,83	1,07
18	0,89	1,04	1,30
24	1,07	1,24	1,54
30	1,27	1,45	1,78
36	1,45	1,66	2,04
42	1,63	1,87	2,25
48	1,81	2,08	2,49
54	2,02	2,28	—
$\left(\frac{dN}{d\tau}\right)_s \cdot 10^4$ n ml/sec	3,10	3,45	10,4

Aus Tabelle I ist ersichtlich, daß die stationäre Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme von der Tourenzahl des Rührers abhängt. Auch dies weist darauf hin, daß sich die Geschwindigkeitskonstante der chemischen Reaktion allein aus der Geschwindigkeit der Gasaufnahme und der Sätti-

gungskonzentration des Gases nicht berechnen läßt. Wenn wir nämlich annehmen, daß die Lösung mit Wasserstoff gesättigt sei, so kann man die Abhängigkeit der stationären Geschwindigkeit der Gasaufnahme von der Tourenzahl nur damit erklären, daß wir eine Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der chemischen Reaktion von der Tourenzahl annehmen. Dies ist aber gar nicht wahrscheinlich.

Mittels der auf Grund unserer Anschauung über die Gasabsorption abgeleiteten Gleichung (43) können wir die chemische Reaktionsgeschwindigkeitskonstante aus der zeitlichen Änderung der Gasaufnahme folgendermaßen bestimmen:

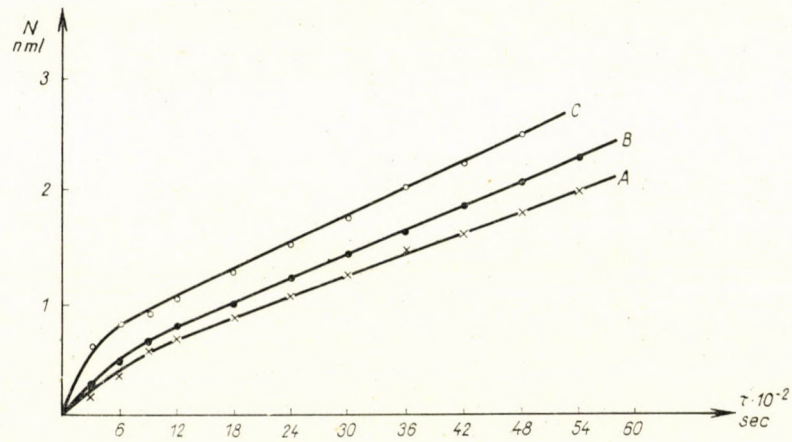


Abb. 3. A: $n = 50$; B: $n = 150$; C: $n = 250$ l/min

Die Gleichung (43) läßt sich unter Berücksichtigung der Beziehung (47) in der Form

$$N = A + B\tau\,; \quad \tau > \tau_s \tag{53}$$

schreiben, wo

$$A = vx_f^0\left(\frac{k_1}{k_1 + k_2}\right)^2; \quad B = vx_f^0 k_2 \frac{k_1}{k_1 + k_2} \tag{54}$$

ist. Hier bedeutet B die stationäre Geschwindigkeit der Gasaufnahme und A den Ordinatenschnittpunkt der Fortsetzung des linearen Zweiges der N-ten Kurve. In Kenntnis von A und B lassen sich k_1 und k_2 aus (54) folgendermaßen berechnen:

$$k_1 = \frac{k_2}{\sqrt{\frac{vx_f^0}{A}} - 1}\,; \quad k_2 = \frac{B}{\sqrt{Avx_f^0}} \tag{55}$$

Die aus den Daten der Tabelle I und der Gleichung (55) berechneten Werte der Geschwindigkeitskonstanten, sowie die mittels (51) berechnete Reaktionsgeschwindigkeitskonstante sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II

n l/min	$k_1 \cdot 10^3$ sec^{-1}	$k_2 \cdot 10^{-3}$ sec^{-1}	$k \cdot 10^3$ $lit^2 \cdot Mol^{-2} \cdot sec^{-1}$
50	1,2	0,610	16,85
150	1,8	0,611	16,90
250	3,8	0,605	16,75

Aus Tabelle II ist ersichtlich, daß die Geschwindigkeitskonstanten, die wir aus den auf Grund unserer Vorstellung über den Absorptionsvorgang abgeleiteten Gleichungen berechnet haben, untereinander auf $\pm 1\%$ übereinstimmen und damit die Richtigkeit unserer Vorstellung über den Mechanismus beweisen. Die Übereinstimmung mit dem von WEBSTER und HALPERN angegebenen Wert ist ebenfalls recht befriedigend.

ZUSAMMENFASSUNG

Die katalytische Hydrierung mittels gasförmigen Wasserstoffes in flüssiger Phase kann als zusammengesetzter Vorgang betrachtet werden, dessen Teilvorgänge folgendes Schema kennzeichnet:

$$\begin{array}{l} X_g \xrightarrow{1} X_f \xrightarrow{3} X_{f-a} \xrightarrow{3} X_a \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \Big| \xrightarrow{6} XY_a \xrightarrow{7} XY_{f-a} \xrightarrow{8} XY_f \\ Y_f \xrightarrow{4} Y_{f-a} \xrightarrow{5} Y_a \end{array}$$

wo X, Y und XY den Wasserstoff, das Substrat bzw. das Produkt bezeichnen; die Indizes g, f, a und $f-a$ weisen der Reihe nach auf die Gas-, Flüssigkeits- und Adsorptionsphase, sowie auf die an der Katalysatoroberfläche haftende Flüssigkeitsschicht hin. Die einzelnen Teilvorgänge sind: 1 Lösung des Wasserstoffes in der Flüssigkeit, 2, 4 und 8 die Diffusion des Wasserstoffes, des Substrats bzw. des Produktes durch die haftende Flüssigkeitsschicht, 3, 5 und 7 die Adsorption des Wasserstoffes und des Substrats, bzw. die Desorption des Produktes; 6 ist die eigentliche chemische Reaktion.

Wir haben den Teilvorgang 1, die Absorption des Wasserstoffes unter Rühren untersucht und folgendes festgestellt:

1. Die Absorptionsgeschwindigkeit läßt sich formal mit der Gleichung einer Reaktion erster Ordnung beschreiben:

$$\frac{dN}{d\tau} = k_1 v(x_f^0 - x_f)$$

wo N die bis zum Zeitpunkt τ absorbierte Gasmenge, v das Flüssigkeitsvolumen, x_f^0 und x_f die Gleichgewichts- bzw. augenblickliche Konzentration der Flüssigkeit und k_1 die Geschwindigkeitskonstante der Gasabsorption ist.

2. Der Absorptionsvorgang ist folgender: der Flüssigkeitsraum läßt sich in zwei Teile, den Oberflächenraum und den Innenraum aufteilen. Die Flüssigkeit im Oberflächenraum kann als mit Wasserstoff gesättigt betrachtet werden und die Absorptionsgeschwindigkeit wird durch die in der Zeiteinheit durch den Oberflächenraum tretende Flüssigkeitsmenge und die zu ihrer Sättigung benötigte Gasmenge bestimmt.

Wir haben unsere Vorstellungen über den Absorptionsmechanismus durch die Untersuchung der Kinetik der Reduktion von $K_2Cr_2O_7$ in wässeriger Lösung in Gegenwart von Ag^+ Ionen mittels gasförmigen Wasserstoffes bestätigt.

LITERATUR

1. LEWITSCH, W. G.: Физико-химическая гидродинамика (Physikochemische Hydrodynamik). (Moskau) 1952.
2. NAGY, F.: Magyar Kém. Foly. **63,** 166 (1957); NAGY, F., SCHAY, G.: Acta Chim. Hung. **14,** 421 (1958).
3. CARSLAW, H. S., JAEGER, J. C.: Conduction of Heat in Solids. (Clarendon Press, Oxford) 1959.
4. WEBSTER, A. H., HALPERN, I.: J. Phys. Chem. **60,** 280 (1956).

KINETICAL INVESTIGATION OF CATALYTIC HYDROGENATION IN THE LIQUID PHASE, I.

Absorption of Hydrogen

F. NAGY, D. MÓGER and Á. PETHŐ

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

Received April 7, 1960

Summary

Catalytic hydrogenation carried out in the liquid phase by gaseous hydrogen can be considered as a combined process, the partial processes of which can be characterized by the scheme

$$\begin{array}{l} X_g \xrightarrow{1} X_f \xrightarrow{2} X_{f-a} \xrightarrow{3} X_a \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \Big| \xrightarrow{6} XY_a \xrightarrow{7} YX_{f-a} \xrightarrow{8} XY_f \\ Y_f \xrightarrow{4} Y_{f-a} \xrightarrow{5} Y_a \end{array}$$

where X, Y and XY denote hydrogen, the substrate and the product, respectively, while indexes g, f, a and $f-a$ refer to the gas phase, liquid phase and absorption phase, further to the liquid layer adhering to the surface of catalyst. The partial processes are as follows: 1: dissolving of hydrogen in the liquid, 2, 4 and 8: diffusion of hydrogen, substrate and product through the adherent liquid layer, 3, 5 and 7: adsorption of hydrogen and of the substrate, and desorption of the product, respectively and 6: the chemical reaction proper.

On investigating partial process 1, the absorption of hydrogen during stirring, it was found that

1. The rate of absorption can formally be described by the rate equation of a reaction of first order:

$$\frac{dN}{d\tau} = k_1 v(x^0_f - x_f)$$

where N is the amount of gas absorbed till time τ, v the volume of liquid, x^0_f and x_f the equilibrium and the actual gas concentrations of the liquid, respectively, and k_1 the rate constant of absorption.

2. The absorption process progresses as follows. The space corresponding to the liquid comprises two portions: a superficial space and an inner space. Liquid in the superficial space can be considered as saturated in respect to hydrogen. The rate of dissolving is determined by the amount of liquid passing the superficial space during unit time, and by the amount of gas required for the saturation of this amount of liquid.

The correctness of our presumptions of the mechanism of absorption was also proved by kinetical investigations carried out by reducing potassium dichromate with the use of gaseous hydrogen in an aqueous solution in the presence of Ag^+ ions.

КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ, I.

Абсорпция водорода

Ф. НАДЬ, Д. МОГЕР и А. ПЕТЭ

(Центральный Химический Исследовательский Институт Академии Наук Венгрии, г. Будапешт)

Поступило 7. апреля 1960 г.

Р е з ю м е

Каталитическая гидрогенизация, происходящая в жидкой фазе с газообразным водородом, рассматривается как сложный процесс, отдельные этапы которого характеризуются следующей схемой:

$$\begin{array}{l} X_g \xrightarrow{1} X_f \xrightarrow{2} X_{f-a} \xrightarrow{3} X_a \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \Big| \xrightarrow{6} XY_a \xrightarrow{7} XY_{f-a} \xrightarrow{8} XY_f \\ Y_f \xrightarrow{4} Y_{f-a} \xrightarrow{5} Y_a \end{array}$$

где X, Y и XY — обозначают водород, субстрат и продукт; g, f, a и f-a представляют собой индексы для газа, раствора и абсорбированной фазы, а также для прилипшего к поверхности катализатора слоя жидкости. Отдельные этапы процесса следующие: 1. растворение водорода в жидкости; 2., 4. и 8. диффузия водорода, субстрата и продукта через прилипший слой жидкости; 3., 5. и 7. адсорпция водорода и субстрата, десорпция продукта; 6. настоящая химическая реакция.

Авторы изучили 1-ый этап процесса, абсорпцию водорода, при перемешивании, и установили следующее:

1. Скорость абсорпции формально может описываться уравнением скорость для реаксии первого порядка:

$$\frac{dN}{d\tau} = k_1 v (x^0 - x_f),$$

где N — количество газа, абсорбированного до момента τ; v — объем жидкости, x_f^0 и x_f — равновесная, актуальная концентрация газа; k_1 — константа скорости абсорпции.

2. Процесс абсорпции следующий: соответствующее жидкости пространство разделимо на две части, а именно: поверхностное пространство и внутреннее пространство. Жидкость в поверхностном пространстве может считаться насыщенной в отношении водорода, и скорость растворения определяет количество жидкости, проходщейся черзе в единице времени поверхностное пространство и количество газа, необходимое для насыщениу этого количества жидкости.

Правильность представлений о механизме абсорпции авторы подтвердили также и кинетическим исследованием восстановления в водном растворе $K_2Cr_2O_7$, в присутствии ионов Ag^+, происходящего при действии газообразного водорода.

Dr. Ferenc NAGY
Dezső MÓGER
Dr. Árpád PETHŐ

Budapest XIV. Hungária körút 114

SYNTHESE VON MIT ^{14}C MARKIERTEN TETRAZOLIUMSALZEN (TTC, BT) UND UNTERSUCHUNG DES BILDUNGSMECHANISMUS VON FORMAZANEN MIT RADIOAKTIVEM KOHLENSTOFF

J. MÁRTON, T. GOSZTONYI und L. ÖTVÖS

(Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest, und Lehrstuhl für Organisch-Chemische Technologie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 26. April 1960

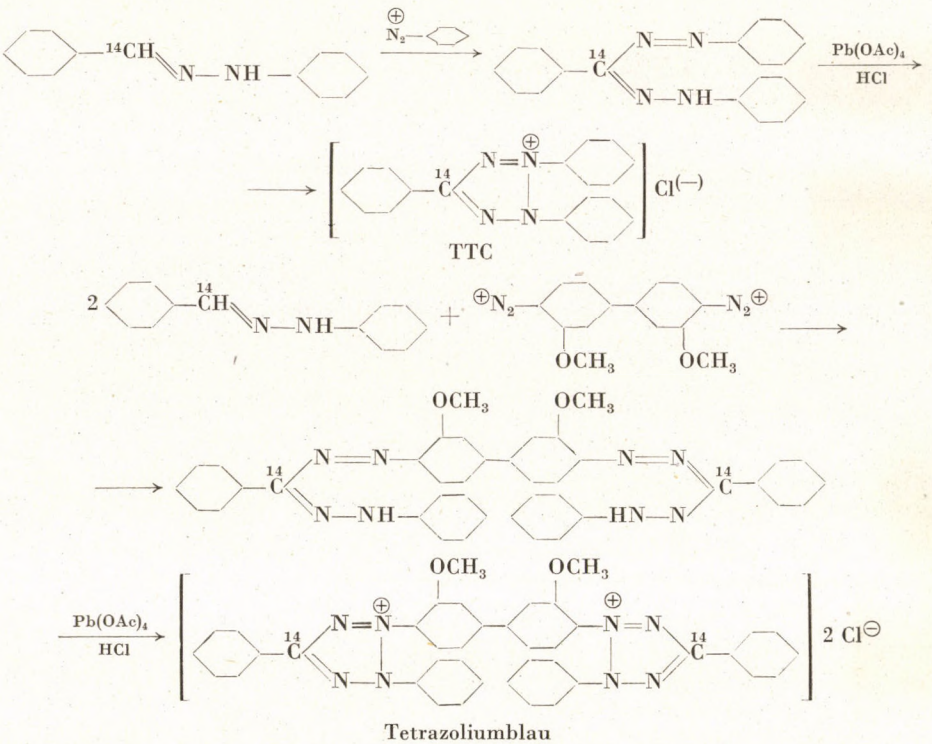
Formazanverbindungen wurden erstmalig von v. PECHMANN [1] und BAMBERGER [2] unabhängig voneinander hergestellt. Anläßlich der Strukturuntersuchung dieser Verbindungen hatte v. PECHMANN Tetrazoliumsalze [3] durch Oxydationsreaktionen gewonnen, auf deren biologische Verwendungsmöglichkeit als Indikator erstmalig KUHN und JERCHEL [4] hinwiesen.

Als analytischer Reagens wird neuerdings für die Bestimmung und zum Nachweis von Zuckern [6, 7, 8, 9] z. B. TTC, für die von Corticosteroiden [10] das über bessere Eigenschaften verfügende Tetrazoliumblau und für die von reduzierenden anorganischen Ionen [11] sonstige Tetrazoliumsalze verwendet. Diese Bestimmungen gründen sich auf die photometrische Bestimmung der Menge der farbigen, während der Reduktion des farblosen oder blaßgelben Tetrazoliumsalzes entstehenden Formazane, wobei die unterste Grenze ihrer Empfindlichkeit durch die geringste photometrierbare Formazanmenge bestimmt wird. Obwohl sich die unterste Empfindlichkeitsgrenze der photometrischen Methode, abhängig vom verwendeten Tetrazoliumsalz, zwischen 1—10 μg bewegt und diese Grenze für zahlreiche biologische Bestimmungszwecke genügt, wird doch auch die Bestimmung von 0,1 μg oder noch geringerer Mengen an Steroiden (Blutlösungssterone) oder Zucker (z. B. bei Säuglingen) benötigt. Es schien von vornherein wahrscheinlich, daß sich durch Aktivitätsmessungen von strahlenden Isotopen bedeutend geringere Stoffmengen bestimmen lassen würden als photometrisch und so die unterste Bestimmungsgrenze im günstigen Falle bis auf die Größenordnung eines Hundertstel μg reduzierbar sein sollte. Um solche Bestimmungen auszuführen, haben wir Versuche unternommen zur Herstellung, ferner zur Untersuchung der analytischen Verwendbarkeit von mit ^{14}C-markierten Tetrazoliumsalzen.

Bisher liegen lediglich von SELIGMAN und Mitarbeitern [12] Berichte über die Herstellung und Anwendung eines radioaktiv markierten Tetrazoliumsalzes vor, wobei sie ^{131}J verwendeten, um die Verteilung der Verbindungen und das Studium des sich in Mäusegewebe gebildeten Formazans zu erleichtern. Weitere Angaben bezüglich der Herstellung der mit radioak-

tiven Isotopen markierten Tetrazoliumsalze für biologische oder analytische Zwecke fanden sich nicht in der Literatur.

Die Herstellung der mit radioaktivem Kohlenstoff markierten Tetrazoliumsalze wurde ausgehend von dem in der Carbonylgruppe markierten Benzaldehyd verwirklicht, das wir durch eine Modifikation der Geissmanschen [13] Methode aus Benzoesäure (1—^{14}C) hergestellt haben und ohne es zu isolieren als Phenylhydrazon gewannen. Aus dem Benzaldehydphenylhydrazon wurde nach dem klassischen Verfahren [4] mit Benzoldiazoniumchlorid rotfarbiges Triphenylformazan, bzw. durch die Modifikation des ursprünglichen Verfahrens von RUTENBERG und Mitarbeitern [14] das entsprechende violettblaue Diformazan mit tetrazotiertem o-Dianisidin (Brentamine fast blue B Imperial Chemical Industries Ltd.) hergestellt. In beiden Fällen wurde das Formazan mit Bleitetraacetat zum Tetrazoliumsalz oxydiert. In untenstehenden Gleichungen sind die Reaktionen veranschaulicht.



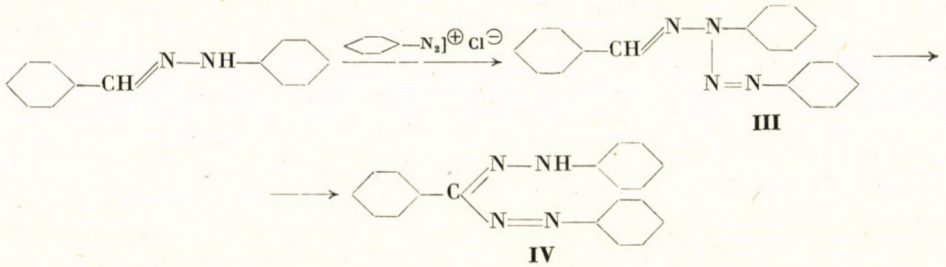
Über den Mechanismus der Formazanbildung werden in der Literatur abweichende Ansichten vertreten. Es wurde bereits von v. PECHMANN [15] darauf hingewiesen, daß lediglich mit primären NH-Gruppen enthaltenden

Aldehydarylhydrazonen (**I**) die Reaktion zu verwirklichen ist, während sekundäre Aldohydrazone des Typs **II** kein Formazan liefern.



I **II**

Später untersuchten BUSCH und Mitarbeiter [16, 17, 18, 19] den Mechanismus der Formazanbildung eingehendst und postulierten erste Kupplung des Diazoniumkations an den Imidostickstoff als erste Stufe der Formazanbildung, wonach sich dann das so erhaltene Tetrazenderivat (**III**) zu Formazan (**IV**) umordnet.



III

IV

BUSCH und SCHMIDT [19] gewannen das instabile Zwischenprodukt Tetrazen in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat und konnten dessen Umordnung zu Formazan nachweisen. Andere Autoren [20] hingegen rechnen mit der Möglichkeit einer Azo-Kupplung unmittelbar am Kohlenstoffatom der Methyngruppe während der Formazanbildung in Abhängigkeit von der Elektrophilität des Diazoniumkations bzw. von der relativen Nukleophilität der Reaktionszentren. Von HAUPTMANN und PERISSÉ [21, 22] wurde neuerdings die Natur der sich über die Tetrazenbildung abspielenden Reaktion eingehendst studiert, wobei sie die pH-Abhängigkeit dieser Kupplungsreaktion und ferner auch die Wirkung verschiedener Substituenten auf die Bildung, Stabilität und Spaltung des Tetrazens klärten. Im Verlauf ihrer Untersuchungen ist es ihnen nicht gelungen, bei den in Gegenwart von p-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon bzw. β-Naphthol und R-Salzen durchgeführten Umlagerungen Nitrogruppen enthaltendes Formazan bzw. azogekuppelte Produkte nachzuweisen und so stellten sie die Annahme auf, daß die Umlagerung des Zwischenproduktes Tetrazen eine intramolekulare sei.

FICHTER und FRÖHLICH [23] erbrachten den Nachweis dafür, daß die gemeinsame Kupplung von β-Naphthol und Benzaldehyd-phenylhydrazon mit Diazoniumsalz nur azo-gekuppelte Produkte ohne Formazan liefert, es sind mithin die von HAUPTMANN und PERISSÉ [22] mit alkoholischem Kaliumhydroxid in Gegenwart von β-Naphthol und R-Salzen ausgeführten Umla-

gerungsuntersuchungen als vollkommen verläßlich zu betrachten. Da aber bei einer in Pyridinlösung in Gegenwart von p-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon vorgenommenen Umlagerung die Nitrogruppe eventuell durch sekundäre Einwirkungen die intramolekulare Umlagerung erschwert, war es von Interesse, die eindeutige Klärung des Mechanismus der Formazanbildung statt mit Nitrobenzaldehydphenylhydrazon mit radioaktivem Benzaldehydphenylhydrazon zu versuchen.

Wir führten die Reaktion nach der von HAUPTMANN und PERISSÉ beschriebenen Methode aus. Da nach unseren Erfahrungen Triphenylformazan und radioaktives Benzaldehydphenylhydrazon durch fraktioniertes wässeriges Ausfällen nicht zuverläßlich trennbar sind, ließen wir das Triphenylformazan nach der Umlagerung aus dem Gemisch der beiden Komponenten mit Bleitetraacetat zu Tetrazoliumsalz oxydieren. Die Aktivitätswerte der gewonennen Produkte sind in Tabelle I veranschaulicht. Die Bestimmungen wurden in der Gasphase in einen GM-Rohr mit $^{14}CO_2$-Methylalfüllung ausgeführt.

Tabelle I

Verbindungen	Aktivität		
	imp/mMol	mμc/mMol	100%
Benzaldehydphenylhydrazon	441511,0	11932,7	100
TTC	3865,87	94,085	0,788
TTC	3800,68	92,330	0,773
TTC	3971,16	96,910	0,812

Aus den Daten der Tabelle I geht hervor, daß das durch Oxydation hergestellte TTC und infolgedessen das sich in der Umlagerungsreaktion bildende Formazan innerhalb der Fehlergrenzen als inaktiv zu betrachten sind. Durch unsere Resultate werden die Angaben von HAUPTMANN und PERISSÉ unterstützt und es wird ein Beweis dafür erbracht, daß sich die Reaktion auf dem Wege einer intramolekularen Umlagerung abspielt.

Für die Anwendung der Tetrazoliumsalze auf diesem Gebiet wurde unter Verwendung des hergestellten markierten TTC und Tetrazoliumblau eine neue empfindliche Methode zur papierchromatographischen Bestimmung von Corticosteroiden entwickelt [24]. Die Herstellung von anderen markierten Tetrazoliumsalzen, die Weiterentwicklung der Bestimmungsmethode für in Lösungen vorzunehmende Bestimmungen und die Anwendung der Methode zur Bestimmung von verschiedenen Zuckern ist im Gange.

Beschreibung der Versuche

Benzoesäure-[1-^{14}C] wurde auf die übliche Weise [25] in einer Menge von 5 mM hergestellt.

Benzaldehyd-[Carbonyl-^{14}C] 0,6 g Benzoesäure- 1-^{14}C (etwa 7 mc) wurde in 5 ml Äther in einem birnenförmigen 30 ml Kolben gelöst und ätherische Diazomethanlösung im Überschuß hinzugefügt. Nach einstündigem Stehen destillierte man das ätherische Diazomethan ab, und durch Beifügung von etwas frischem Äther und Destillation wurden selbst Spuren von Diazomethan ausgetrieben. Nach Zugabe von 1 ml 85%igem Hydrazinhydrat ließ man das Gemisch zwei Stunden unter Rücktropfung bei Mikroflamme sieden. Das anfänglich trübe Gemisch klärte sich nach Verlauf von 10—15 Minuten auf und erstarrte nach zweistündigem Sieden und nach Abkühlung vollkommen. Das im Überschuß vorhandene Hydrazinhydrat wurde dann im Vakuum auf dem Wasserbad abdestilliert und das Benzhydrazid bei 10 mm Hg über einem 90—95°igem Wasserbad eine Stunde getrocknet. Zur Lösung des trockenen Benzhydrazids in 5 ml Pyridin ließ man unter Rühren und äußerer Eiskühlung eine 2 ml Pyridinlösung des 0,6 g frisch destillierten Benzosulfochlorids tropfen, worauf zwei Stunden bei Zimmertemperatur gerührt wurde. Beim Aufgießen der Mischung auf ein Eis-Salz Gemisch sonderten sich sofort blaßgelbe Kristalle ab, die dann nach halbstündigem Stehen durch einen Glasfilter gefiltert und bei 90° getrocknet wurden. Das erhaltene N'-Benzolsulfonylbenzhydrazid braucht für weitere Verarbeitungen keinen Kristallisationen mehr unterworfen zu werden. Ausbeute: 1,2—1,25 g (88—92%).

1,25 g Benzolsulfonylbenzhydrazid wurden in 100 ml Äthylenglykol gelöst und in einen mit Pulvertrichter, Thermometer und Kugelkühler versehenen 500 ml dreihalsigen Rundkolben gebracht. Nach Erwärmung bis auf 160° C wurden 4 g wasserfreies Soda durch einen Trichter rasch hinzugefügt und bis 75 sec einer Pyrolyse unterworfen. Durch Einführung von 100 ml Warmwasser wurde die Reaktion abgestellt, nach Abkühlung mit 5×10 ml erfolgte eine Extraktion. Nach der zweiten Extraktion wurde dem Gemisch 0,5 g inaktives Benzaldehyd beigefügt. Nach Vereinigung wurden die ätherischen Teile einmal mit Wasser gewaschen und nachher mit $CaCl_2$ getrocknet. Nach Verdampfung des Äthers blieb ein schwachgelbes Öl zurück. Ausbeute: 0,84 g (71,1%).

Als es auf die übliche Weise in das Phenylhydrazon übergeführt wurde, ergab sich eine Ausbeute von 1,2 g (77,5%). Schmp.: 155,5° (Lit.: 155—6°). Aktivität: 0,55 mc/mMol.

Herstellung von [3-^{14}C]-1,3-5-triphenylformazan

0,5 g markiertes Benzaldehydphenylhydrazon wurden in 5 ml Pyridin gelöst und dann mit einer diazotierenden Lösung aus 2,25 g Anilin und 0,2 g $NaNO_2$ bei —15° C verbunden. Nach 20 Minuten Stehen wurde es durch einen Glasfilter filtriert und mit Wasser ausgiebig gewaschen, dann getrocknet. Ausbeute: 0,65 g (85%). Schmp.: 172° (Lit.: 173,5°).

Herstellung von [5-^{14}C]-2,3,5-triphenyl-(2H)-tetrazoliumchlorid

Hier wurde die Methode von KUHN und JERCHEL [4] auf geringe Mengen angewandt.

0,65 g markiertes Triphenylformazan wurden in 5 ml trockenem Chloroform gelöst, und 4 ml einer Chloroformlösung von 2,4 g Bleitetraacetat hinzugefügt. Nach Stehenlassen im Kühlschrank über Nacht wurde das Chloroform im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde in 3×10 ml Heißwasser aufgenommen, das $PbCl_2$ mit konz. HCl ausgefällt, und nach dem Abkühlen filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft, mit abs. Methanol aufgenommen, filtriert und auf 5 ml konzentriert. Der Lösung wurde, bis sie sich trübte, abs. Äther beigefügt. Im Eisschrank kristallisierte bis zum nächsten Tag das TTC aus, Ausbeute: 350 mg, (48,5%) Schmp.: 245° (Lit.: 243°).

Aus der Mutterlauge konnten weitere 50—100 mg rohes TTC gewonnen werden.

Herstellung von [5,5'-di-^{14}C]-2,2',5,5'-Tetraphenyl-3,3'(3,3-'dimethoxy-4,4'-diphenyl)-diformazan

0,51 g markiertes Benzaldehydphenylhydrazon wurden in 4 ml Pyridin gelöst und 2,28 g «Brentamine fast Blue B» Salz in kleinen Mengen bei —15° C hinzugefügt. Nach 30 Minuten Stehen wurden 4 ml 50%iger Alkohol dazugefügt und filtriert. Die filtrierten Kristalle wurden erst mit heißem, dann ausgiebig mit kaltem Wasser pyridinfrei gewaschen. Ausbeute: 0,85 g (97,5%). Schmp.: 204,5° (Lit.: 204—206°).

Herstellung von [5,5′-Di-^{14}C]-2,2′,5,5′-tetraphenyl-3,3′-(3,3 dimethoxy-4,4′-diphenyl-)-ditetrazoliumchlorid (Tetrazoliumblau)

0,85 g vom obenerhaltenen Diformazan wurden in 5 ml trockenem Chloroform gelöst, und dann eine 5 ml Chloroformlösung von 2,25 g Bleitetraacetat hinzugefügt. Nach dem Stehen im Eisschrank über Nacht wurde das Chloroform im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit 5×10 ml Heißwasser aufgenommen und in Heißwasserlösung mit konz. HCl angesäuert. Nach dem Ansäuern sonderte sich ein dichtwerdender kristalliner Niederschlag ab, das nach Abkühlung filtriert und getrocknet wurde. Der trockene Rückstand wurde in abs. Methanol gelöst und vom ungelösten $PbCl_2$ abfiltriert. Nach dem Abdestillieren des Methanols blieb reines Tetrazoliumblau zurück. Ausbeute: 0,45 g (48%), Schmp.: 246°, (Lit.: 247—8°).

Die molekulare Aktivität der Endprodukte war mit der des Benzaldehydphenylhydrazons identisch.

Die Herstellung von 1-Benzal-2,4-diphenyl-tetrazen

erfolgte nach der von HAUPTMANN und PERISSÉ [22] beschriebenen Methode. Auch die Umlagerung des Tetrazens wurde nach der Methode obiger Autoren mit Mengen von mMol durchgeführt. Nach Beendigung der Reaktion wurden das Benzaldehydphenylhydrazon und das gebildete Formazan mit 25 ml destilliertem Wasser aus der Lösung ausgefällt, der Niederschlag dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und das erhaltene 0,5 g rohe Stoffgemisch mit 2 g Bleitetraacetat im Chloroformmedium oxydiert. Nach Stehen über Nacht wurde es nach der beim TTC beschriebenen Herstellungsweise verarbeitet. Ausbeute: 0,1 g inaktives TTC. Die Resultate der Aktivitätsmessungen sind aus Tabelle I ersichtlich.

Wir sind Ing. T. SZARVAS für die Ausführung der Aktivitätsmessungen und Herrn I. BEKE, Techniker, für seine bei den experimentellen Arbeiten geleistete unermüdliche und gewissenhafte Hilfe zu Dank verpflichtet.

ZUSAMMENFASSUNG

Das mit ^{14}C markierte TTC und Tetrazoliumblau wurden von den Verfassern hergestellt, wobei die üblichen Herstellungsmethoden den mit aktiven Stoffen verrichteten Arbeitsanforderungen entsprechend modifiziert wurden. Durch die Anwendung von markiertem Benzaldehydphenylhydrazon gelang es nachzuweisen, daß es sich bei der Umlagerung des bei der Herstellung von Formazan entstehenden Zwischenproduktes um einen intramolekularen Vorgang handelt.

LITERATUR

1. v. PECHMANN, H., Ber. **25,** 3175 (1892).
2. BAMBERGER, E., WHEELWRIGHT, E. W.: Ber. **25,** 3201 (1892).
3. v. PECHMANN, H., WEDEKIND, E.: Ber. **28,** 1688 (1895).
4. KUHN, R., JERCHEL, D.: Ber. **74,** 941, 949 (1949).
5. LAKON, G.: Ber. deut. botan. Ges. **60,** 299, 434 (1942).
6. MATTSON, A. M., JENSEN, C. O., DUTCHER, R. A.: Science **106,** 294 (1947).
7. MATTSON, A. M., JENSEN, C. O.: Analyst. Chem. **22,** 182 (1950).
8. WALLENFELLS, K.: Naturwiss. **37,** 491 (1950).
9. TREVELYAN, W. E., PROCTER, D. P., HARRISON, J. S.: Nature **166,** 444 (1950).
10. CHEN, C., WHEELER, J., TEWELL, H. E.: J. Lab. Clin. Med. **42,** 749 (1953).
11. CHERONIS, N. D., STEIN, H.: J. Chem. Educ. **33,** 120 (1956).
12. SELIGMAN, A. M., GOFSTEIN, R., RUTENBERG, A. M.: Cancer Research **9,** 366 (1949).
13. GEISMANN, T. A.: UCRL-1233;
F. WEYGAND in HOUBEN—WEYL: Allg. Chem. Meth. 1955. S. 665
14. RUTENBERG, A. M., GOFSTEIN, R., SELIGMAN, A. M.: Cancer Research **10,** 113 (1950).
15. v. PECHMANN, H.: Ber. **27,** 1679 (1894).

16. Busch, M., Pfeiffer, H.: Ber. **59,** 1162 (1926).
17. Busch, M., Schmidt, R.: Ber. **63,** 1950 (1930).
18. Busch, M., Schmidt, K.: J. Prakt. Chem. **129,** 151 (1931).
19. Busch, M., Schmidt, R.: Prakt. Chem. **131,** 182 (1931).
20. Scott, F. L., O, Sullivan, D. A., Reilly, J.: J. Am. Chem. Soc. **75,** 5309 (1953).
21. Hauptmann, H., de Perissé, A. C. M.: Experientia **10,** 60 (1954).
22. Hauptmann, H., de Perissé, A. C. M.: Ber. **89,** 1081 (1956).
23. Fichter, F. R., Fröhlich, J.: Chem. Zentr. 1903. II. 426.
24. Márton, J., Gosztonyi, T., Weisz, P.: MTA KKKI Közleményei **3,** 125 (1959).
25. Calvin, M. et al.: Isotopic Carbon 1949. 180.

SYNTHESIS OF TETRAZOLIUM SALTS (TTC, BT) LABELLED BY ^{14}C AND INVESTIGATION OF THE MECHANISM OF FORMATION OF FORMAZANS WITH THE USE OF RADIOACTIVE CARBON

J. MÁRTON, T. GOSZTONYI and L. ÖTVÖS

(Central Research Institute for Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest, and Department of Organic Chemical Technology, Technical University, Budapest)

Received April 26, 1960

Summary

TTC and tetrazoliumblue labelled by ^{14}C were prepared by the authors. The conventional methods of preparation were modified to meet the requirements prescribed in operations with radioactive substances. With the use of benzaldehyde phenylhydrazone it was proved that the rearrangement of the tetrazene intermediate formed at the preparation of formazans is of intramolecular nature.

СИНТЕЗ МЕЧЕННЫХ ^{14}C СОЛЕЙ ТЕТРАЗОЛИЯ (ТТС, ВТ) И ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ ФОРМАЗАНОВ ПРИ ПОМОЩИ РАДИОАКТИВНОГО УГЛЕРОДА

Й. МАРТОН, Т. ГОСТОНЬИ и Л. ЭТВЕШ

(Центральный Химический Исследовательский Институт Академии Наук Венгрии, г. Будапешт, и Кафедра органической химической технологии Технического Университета, г. Будапешт)

поступило 26 апреля 1960 г.

Резюме

Авторы получили меченные ^{14}C препараты ТТС и тетразолийсинего. Обычные методы получения изменили соответственно требованиям работы с активными веществами. Применением меченного бензальдегидфенилгидразона подтвердили, что перегруппировка промежуточного продукта тетразена, образующего при получении формазанов, является внутримолекулярной перегруппировкой.

József Márton
Tamás Gosztonyi
László Ötvös

Budapest XIV., Hungária körút 114.

UNTERSUCHUNG DES NITRIL-CARBOXYL AUSTAUSCHES MIT RADIOAKTIVEM KOHLENSTOFF

L. H. Noszkó und L. Ötvös

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

Eingegangen am 26. April 1960

Die seit langem bekannte Reaktion [1—3] zwischen Nitrilen und Carbonsäuren hat bei der Herstellung von zahlreichen Nitrilen seit einigen Jahren eine praktische Bedeutung erlangt. Nach früheren Vorstellungen ist das Verhältnis der Reaktionsprodukte — Diacylamin, Nitril und Carbonsäure — vom aliphatischen oder aromatischen Charakter der angewandten Nitrile oder Carbonsäuren abhängig. Auf Grund der neuesten Ergebnisse [4, 5], sowie der Erfahrungen bei der thermischen Spaltung von Diacetylamin [6] kann man jedoch feststellen, daß die zur Bildung von Diacylamin bzw. von Austauschprodukten führende Reaktion sich sowohl in aromatisch-aromatischen, aliphatisch-aliphatischen als auch in aromatisch-aliphatischen Systemen abspielt und daß die Natur der Produkte in erster Linie eine Funktion der thermodynamischen Faktoren und Isolierungsverhältnisse ist.

Bei der Untersuchung des Mechanismus der in Austauschrichtung verlaufenden Reaktion ist als erster Schritt zu klären, ob sich der Austausch unmittelbar zwischen Carboxyl- und Nitrilgruppen durch Aufspaltung der Bindung C—C oder über irgendein Zwischenprodukt durch Aufspaltung der Bindung C—N abspielt. Es gelang uns, das Problem mit einer in der Carboxylgruppe ^{14}C-markierten Carbonsäure zu klären. Die beiden obigen Möglichkeiten lassen sich für eine ^{14}C-haltige Carbonsäure folgenderweise angeben:

$$R_1—CN + R_2—{}^{14}COOH \rightarrow R_2—CN + R_1—{}^{14}COOH \qquad (1)$$

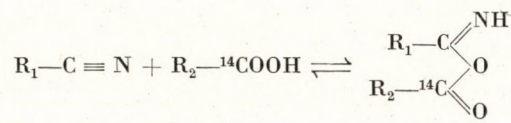
$$R_1—CN + R_2—{}^{14}COOH \rightarrow R_2—{}^{14}CN + R_1—COOH \qquad (2)$$

In unseren Versuchen wurden ^{14}C-Benzoesäure und Acetonitril sowie p-Brom-benzoesäurenitril angewandt. Aus den beiden verschiedenartigen Systemen wurde Benzonitril teils durch Extraktion teils durch Destillation gewonnen und dann seine molekulare Aktivität mit der der Ausgangsbenzoesäure verglichen. Die Meßergebnisse sind in der Tabelle angeführt.

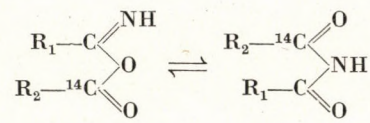
Tabelle

Verbindung	Mol. Aktivität mμc/mM
Benzoesäure-(carboxyl-^{14}C)	1120
Benzoesäurenitril-(nitril-^{14}C) I.	1116
Benzoesäurenitril-(nitril-^{14}C) II.	1109

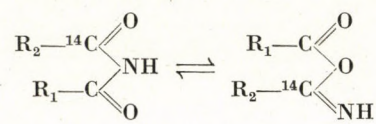
Wie aus der Tabelle hervorgeht, stimmt die molekulare Aktivität der Benzoesäure mit der Aktivität des aus dem System Benzoesäure/Acetonitril sowie aus dem System Benzoesäure/p-Brom-benzoesäurenitril gewonnenen Benzoesäurenitrils innerhalb der Fehlergrenzen überein. Die C—C Bindung in der C—C—N Atomgruppierung bleibt in der Umsetzung unversehrt, der Austausch scheint also über das Diacylamin zu erfolgen. TOLAND und FERSTANDIG [5] leiten die Entstehung letzterer Verbindung aus dem aus Säure und Nitril erhaltenen Addukt, dem Isoimid ab [3]. Die Umwandlung des Isoimids in Dicarboimid bedeutet eine Acylwanderung O—N [4]. Unserer Meinung nach läßt sich der Austausch durch eine sekundäre N → O Acylwanderung [5] und die dadurch entstehende Spaltung der isomeren Isoimide erklären [6].



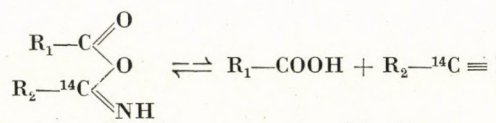
(3)



(4)



(5)



(6)

Die O→N Wanderung spielt sich bei niedrigeren Temperaturen ab, während die Acylwanderung N → O unter energiereicheren Verhältnissen bei höheren Temperaturen verläuft. Hiermit ergibt sich eine Erklärung dafür, warum sich bei günstig gewählten Reaktionsbedingungen, bei denen auch

strukturelle Faktoren zu berücksichtigen sind, Diacylamine isolieren lassen und, mit der früheren Beobachtung in Übereinstimmung, durch eine zwischen 240—250° ausgeführte Reaktion von Essigsäure-Acetonitril das Diacetylamin erhalten wird [7], während Diacetylamin oberhalb 250° in Essigsäure und Acetonitril spaltbar ist [6].

Außer der oben angeführten Hauptreaktion hat man ferner noch jene Nebenreaktionen zu berücksichtigen, die durch die Acylierungsfreudigkeit des Diacylamins zustandekommen und die über die aus Diacylaminen entstehenden Säureamide zu den entsprechenden Nitrilen führen.

Beschreibung der Versuche

Benzonitril-(nitril-^{14}C) (I) aus Benzoesäure-(carboxyl-^{14}C)- und Acetonitri l

6,1 g (0,05 Mol) Benzoesäure-(carboxyl-^{14}C) und 2,05 g (0,05 Mol) Acetonitril wurden in zugeschmolzenem Rohr bei 260° C vier Stunden erhitzt. Nach vorsichtigem Öffnen des ausgekühlten Rohres wurde dessen Inhalt, um die unreagierte Benzoesäure- und das Acetonitril in Lösung zu bringen, mit einer Natriumcarbonatlösung vermischt. Das die Ölphase bildende Benzonitril wurde mit Äther extrahiert und das erhaltene Benzonitril-(nitril-^{14}C) durch Destillation gereinigt. Siedepunkt 191°. Ausbeute 0,99 g (19%).

Benzonitril-(nitril-^{14}C) (II) aus Benzoesäure-(carboxyl-^{14}C) und p-Brombenzonitril

In einem Rundkolben, an dem eine mit Destillationsaufsatz verbundene Kolonne angebracht war, wurde ein Gemisch von 12,2 g (0,1 Mol) Benzoesäure-(carboxyl-^{14}C) und 9,1 g (0,05 Mol) p-Brombenzolnitril auf 250° erwärmt. Nach Erreichen dieser Temperatur setzt das Überdestillieren von Benzonitril sofort ein. Das erhaltene Benzonitril-(nitril-^{14}C) wurde durch weitere Destillation gereinigt. Siedepunkt: 191°. Ausbeute: 4,1 g 80%.

Dank gebührt Herrn Chem.-Ing. T. SZARVAS für die Ausführung der Aktivitätsmessungen

ZUSAMMENFASSUNG

Der Mechanismus der Austauschreaktion der Nitril-Carboxyl-Gruppen in den Systemen Benzoesäure-Acetonitril und Benzoesäure-p-Brombenzoesäurenitril wurde mit einer in der Carboxylgruppe ^{14}-C-markierten Benzoesäure untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, daß die Reaktion ohne Aufspaltung der zwischen den Substituenten und der Carboxylgruppe bzw. den Substituenten und der Nitrilgruppe bestehenden C—C-Bindung verläuft. Zur Klärung des am Diacylamin vor sich gehenden Prozesses wurde ein auf Acylwanderung beruhender Reaktionsmechanismus vorgeschlagen.

LITERATUR

1. GANTIER, A.: Ann. **150,** 187 (1869).
2. COLBY, C. E., DODGE, F. O.: Amer. Chem. J. **13,** 1 (1891).
3. MATHENS, J. A.: J. Amer. Chem. Soc. **20,** 648 (1898).
4. WILEY, R. H., GUERRANT, W. B.: J. Amer. Chem. Soc. **71,** 981 (1949).
5. TOLAND, W. G., FERSTANDIG, L. L.: J. org. Chem. **23,** 1350 (1958).
6. GANTIER, E.: Compt. rend. **67,** 1256.
7. HENTSCHEL, A.: Ber. **23,** 2395.

INVESTIGATION OF THE EXCHANGE NITRILE-CARBOXYL WITH THE USE OF RADIOACTIVE CARBON

L. H. NOSZKÓ and L. ÖTVÖS

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

Received April 26, 1959

Summary

On using benzoic acid labelled in its carboxyl group by ^{14}C, the mechanism of the exchange reaction between nitrile and carboxyl groups was studied in the systems benzoic acid and acetonitrile, and benzoic acid and p-bromobenzoic nitrile, respectively. It was found that the reactions take place without splitting the C-C bond between the substituent and the carboxyl group, and the substituent and the nitrile group, respectively. A reaction mechanism based on acyl migration is being suggested for the interpretation of the process progressing through diacylamine.

ИЗУЧЕНИЕ ОБМЕНА «НИТРИЛ-КАРБОКСИЛ» ПРИ ПОМОЩИ РАДИОАКТИВНОГО УГЛЕРОДА

Л. Х. НОСКО и Л. ЭТВЕШ

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

Поступило 26. апреля 1960 г.

Резюме

Пользуясь меченной в карбоксильной группировке C^{14} бензойной кислотой, авторы изучали механизм реакции обмена группировок нитрила и карбоксила в системах, состоящих из бензойной кислоты и ацетонитрила, собственно из бензойной кислоты и нитрила п-бромбензойной кислоты. Установили, что данная реакция происходит без расщепления связи углерод-углерод, находящейся между заместителем и карбоксильной группировкой, собственно между заместителем и нитриловой группировкой. Для объяснения процесса, происходящего через диациламин, предлагают механизм реакции, основывающийся на миграции ацилей.

László H. Noszkó
László Ötvös } **Budapest XIV., Hungária körút 114**

Gas-Chromatographie

Akademie-Verlag, Berlin, 1958. 338 Seiten, Preis DM 25,—

Im Frühjahr 1958 gründeten Fachleute und Wissenschaftler aus 10 Großbetrieben und zahlreichen Instituten der DDR die Arbeitsgemeinschaft Gas-Chromatographie, mit der Aufgabe, neben der ständigen Unterstützung der heimatlichen gaschromatographischen Forschung, durch Veranstaltung von Tagungen sowie von theoretisch-praktischen Kursen — in engster Zusammenarbeit mit den Schwesterorganisationen im Ausland — die Anwendung der Gas-Chromatographie und die Forschung auf diesem Gebiet mit maximalem Nutzen zu betreiben bzw. zu fördern.

Im Rahmen dieses großzügigen Programms wurde im Jahre 1958 in Leipzig das erste Symposium über Gas-Chromatographie, mit Teilnahme mehrerer ausländischer Vortragenden, abgehalten.

Wir möchten nun einen kurzen Auszug aus dem Material der 3-tägigen Konferenz zur Verfügung stellen.

E. CREMER (Phys. Chem. Inst. der Universität Innsbruck) gab in ihrem Referat einen historischen Überblick über die Entwicklung der Gas-Chromatographie. Sie berichtete unter anderem über ein in Leipzig im Jahre 1931 veröffentlichtes Buch von P. SCHUFTAN, mit dem Titel: »Gasanalyse in der Technik«, in dem ein — im wesentlichen — gas-chromatographisches Trennverfahren beschrieben wird, dessen Anwendung als die »Methode von JANÁK« später allgemein bekannt wurde. Im weiteren Verlauf ihres Vortrages gab CREMER eine neue gaschromatographische Trennmethode bekannt, der (auf Analogie der Gas-Festkörper usw. Chromatographie) die Bezeichnung Gas-Adsorptionsschicht-Chromatographie zukommen könnte. Bei dieser Methode spielt ein mit einer monomolekularen Schicht eines Fremdstoffes bedeckter Träger oder Adsorbent die Rolle der ruhendne Phase.

J. JANÁK (Laboratorium für Gasanalyse, Brno) befaßte sich in seinem Bericht mit der energetischen und topographischen Beschaffenheit der »aktiven Zentren« von Adsorbentien, die in der Gas-Chromatographie Verwendung finden. Er versuchte die Verflachung der Vorder- bzw. Rückfront der Berge — im Rahmen einer qualitativen Betrachtungsweise — auf obengenannte Effekte zurückzuführen.

D. H. DESTY berichtete über die Trenneigenschaften der neuesten Kapillarkolonnen. In England ist es neulich gelungen, mit einer 82 m langen Kupferkapillarkolonne 0,25 mm Innendurchmessers, unter Anwendung von Squalan als stationäre Phase, 14 Maxima der 17 aufgegebenen C_8-Paraffinkohlenwasserstoffe zu registrieren. Dies entspricht ungefähr 120 000 theoretischen Böden. Er wies weiterhin auf die Wichtigkeit der richtigen Auswahl von Trennflüssigkeiten hin, eine wichtige Frage, die eben im Zusammenhang mit Kapillarkolonnen oft übersehen wird. In der dem Vortrag folgenden Diskussion sprach R. KAISER (Inst. für Verfahrenstechnik, Leipzig) die Vermutung aus, daß man mit 120 000 theoretischen Böden vielleicht auch die teilweise Trennung oder wenigstens Anreicherung kleiner Spuren von stabilen Isotopen (in der Form ihrer Verbindungen) durchführen könnte. In seiner Antwort bemerkte

DESTY, daß der Versuch gemacht worden sei, die stabilen Chlorisotope als Methylchlorid mit der obigen Säule zu trennen, was aber bisher ohne den erwarteten Erfolg geblieben ist.

Über die GC-Arbeiten im Institut für Verfahrenstechnik in Leipzig informierten M. STRUPPE, R. KAISER und H. HRAPIA die Hörerschaft. STRUPPE gab in seinem Beitrag eine Übersicht über die bereits bekannten Methoden der Trennstufenzahlbestimmung und Berechnungsweise anderer Faktoren, wie z. B. Trennfaktor, Trennleistung usw., die zur Charakterisierung der Güte der gas-chromatographischen Trennung dienen. Er ging im weiteren auf die langjährigen Erfahrungen in der GC-Forschung des Instituts für Verfahrenstechnik ein. Ein bemerkenswertes Resultat dieser Arbeiten war unter anderen die Entdeckung der Identität von 7 anscheinend verschiedenen Formeln, die für die Berechnung der Trennstufenzahl von verschiedenen Autoren vorgeschlagen wurden. STRUPPE definierte einige neue Größen, die einen zahlenmäßigen Vergleich des Trennvermögens verschiedener Säulen ermöglichen. In der darauffolgenden Diskussion äußerte DESTY die Meinung, es wäre grundsätzlich falsch, die Bedeutung dieser wohl empirisch aufgestellten Größen zu unterschätzen, da sie in manchen Fällen eine gute Abschätzung der Abmessungen von chromatographischen Säulen ermöglichten.

R. KAISER hat in seinem Bericht: »Zum Stand der Anwendung der Gas-Chromatographie« seine offene Freude über die Tatsache ausgesprochen, daß die GC-Methoden in unseren Tagen bereits auch zu den chemischen Großbetrieben ihren Weg gefunden haben. Die Prozeßkontrolle und Regelungstechnik bedienen sich zunehmend der GC-Methoden.

Diese Behauptung schienen die Berichte aus verschiedenen chemischen Großbetrieben zu unterstützen. W. LUCHSINGER (VEB Chemische Werke »Buna«, Schkopau) befaßte sich in seinem Referat mit den Analysemöglichkeiten der C_4-Kohlenwasserstoffe. Die Reinheit des Butadiens für die Herstellung von künstlichem Kautschuk ist für die Polymerisation und die Güte des Endprodukts von ausschlaggebender Bedeutung. Der ständigen Prozeßkontrolle kommt deshalb eine große Wichtigkeit zu. Während eine Totalanalyse der C_4-Kohlenwasserstoffe mit den klassischen Methoden 10—15 Stunden beanspruchte, kommt man mit der Gas-Chromatographie in 40 Minuten durch.

Die Gas-Chromatographie hat neuerdings die Probe auch in der Analyse von Fettsäuren und daraus mit Hochdruckhydrierung hergestellten Fettalkoholen bestanden, wie dies aus dem Bericht von V. VASILESCU (VED Deutsches Hydrierwerk, Rodleben) hervorging. Dem Vortrag von G. GNAUCK gemäß, kann die GC-Methode auch bei der Analyse von Edelgasen und einigen permanenten Gasen mit Erfolg eingesetzt werden. Diese Experimente waren jedoch nur für die Bestimmung der Zusammensetzung von Edelgasgemischen gemäßigter Komplexität geeignet.

Die Prozeßkontrolle und automatische Regelung beansprucht GC-Apparate in vollautomatischer Ausfertigung. J. FISCHER (VEB Kombinat »Otto Grothewohl«, Böhlen) gab die ersten Erfahrungen mit einer solchen GC-Apparatur bekannt. Die Probenahme an vier Meßstellen wird automatisch und in aufeinanderfolgenden Perioden zyklisch durchgeführt. Die Steuerung der einzelnen Teilvorgänge (also außer der Probenahme, die Einschaltung des Registriergeräts usw.) erfolgt durch elektronische Zeitgeber (»timer«).

Die Diskussion über Detektoren eröffnete H. K. BOTHE (Inst. für angew. Radioaktivität, Leipzig) mit einem Beitrag zu den β-Ionisationsdetektoren. Den Kernpunkt bildete ein Bericht über die Arbeitsweise und Herstellung der Detektoren solcher Art. Wie bekannt, wirkt sich das große Meßvolumen bei diesen Geräten nachteilig aus. DESTY's Meinung nach wird diese Schwierigkeit bald zu überwinden sein, es ist nämlich in der letzten Zeit in England gelungen, Ionisationsdetektoren mit einem Meßvolumen von einigen Mikrolitern herzustellen. Der darauffolgende Vortragende, H. BREDEL (Inst. für Verfahrenstechnik, Leipzig) berichtete über die Ergebnisse mit einem »Scott«-schen Mikroflammendetektor von neuem Typ.

Die allgemeine Verbreitung der sonst sehr praktischen und versatilen Gas-Chromatographen nach dem »JANÁK-Prinzip« scheint durch die Tatsache eine Hemmung zu erfahren,

daß es bisher nicht gelungen sei, dazu ein registrierendes Gerät mit entsprechender Anzeigegenauigkeit zu konstruieren, um auf die ständige Ablese des Kalilaugeniveaus verzichten zu können. Der Vorschlag von H. HRAPIA bedeutet sicherlich einen wichtigen Fortschritt in dieser Hinsicht.

Es sind wohl in der neuesten Zeit Detektoren von früher unvorstellbarer Genauigkeit entwickelt worden, es muß jedoch eine längere Zeit verlaufen, bis diese die alten, bewährten Wärmeleitfähigkeitsdetektoren aus der allgemeinen Praxis verdrängen können. R. KAISERS Meinung nach, kann bei diesen Detektoren eine bedeutende Empfindlichkeitssteigerung erzwungen werden, wenn — unter Beibehaltung der sonstigen Fertigungsvorschriften — ein Meßband als Meßfühlermaterial anstelle der üblichen dünnen Drähte mit ähnlichen elektrischen Eigenschaften, wie die des Drahtes, angewendet wird. Dadurch kann man ungefähr eine Verdoppelung der Empfindlichkeit erreichen.

Im Zusammenhang mit den Wärmeleitfähigkeitsdetektoren sei noch erwähnt, daß es heute noch immer nicht gelungen ist, die Frage zu entscheiden, ob sich für die Zusammensetzung Molprozente oder Gewichtprozente aus dem Verhältnis der Integralflächen unter den gaschromatographisch ermittelten Bergen ergeben. Diese Tatsache ging aus dem Beitrag von C. HEFT (Inst. für Verfahrenstechnik, Leipzig) deutlich hervor.

Die Anwendungsmöglichkeiten der GC-Methoden sind heute mit voller Sicherheit noch nicht zu überblicken. Die Vorschaltung von katalytischen Reaktoren oder Vorsätzen an die eigentliche Säule, für die thermische Zersetzung und darauffolgende Analyse von organischen Verbindungen befähigt den Wissenschaftler und Betriebsfachmann zur Durchführung nie geahnter Experimente. In der letzten Zeit hat die GC-Methode auch bei der Spurenanalyse Verwendung gefunden. Zu diesem Zweck wird ein Anreicherungsvorsatz der eigentlichen Säule vorgeschaltet, die hier angereicherten Spuren gelangen dann auf der eigentlichen Trennkolonne zur Analyse. Diese bewährte Methode ermöglicht die quantitative Analyse von Spurenbestandteilen, deren Konzentrationen bei 10^{-4} Vol.% liegen, was also einer Menge 4—70 mg pro m^3 Ausgangsgas entspricht. (H. HOLZHÄUSER, Inst. für Verfahrenstechnik, Leipzig.)

P. FEJES

R. F. GOLDSTEIN: *The Petroleum Chemicals Industry*. Second, revised and enlarged edition.

E. & F. N. Spon Ltd., London. 1958. 458 pp. Price 95s.

Petrochemistry represents the most rapidly developing field of chemical industry, if not of the entire industry. The production of basic organic substances from natural gas and crude oil is a relatively new branch which showed particularly since World War II an extremely rapid development. This is the cause why the book by GOLDSTEIN will attract great interest.

In his work, GOLDSTEIN devotes 440 pages to the discussion of the petrochemical industry. On presenting the nomenclature applied, together with the required physical and physicochemical data, a survey is given of the history of the petrochemical industry. In a table, the classical methods and the petrochemical processes are alternatively disclosed, for the purposes of comparison. Subsequently, the properties and the methods of production of the hydrocarbons serving as raw materials are discussed, followed by the description of the reaction types of various hydrocarbons, including the main groups of compounds; synthesis and reactions of carbon monoxide—hydrogen mixtures; oxidation, chlorination, nitration and other processes of paraffines; further the production, hydrogenation, oxidation of olefins, reactions of olefines with chlorine and bromine compounds, other olefin reactions, diolefins, naphthenes, aromatic

compounds, aldehydes, ketones, acids, anhydrides and esters, olefin oxides, nitriles and amines, and the chemical by-products of oil refining.

The work is complemented by economic and statistical data, values of boiling points of hydrocarbons, tables disclosing the main methods of petrochemical processes, the author, the patent and the subject indexes as well. The introduction and the parts of complementary nature of the book range to about one-fifth of the total volume.

In contrast to the first edition issued in 1949, the author in the second edition discusses the production of two inorganic substances (ammonia and sulphur) as well. Also the chapters devoted to the history of the industry, to economic and statistical problems are new additions compared to the first edition. However, owing to the rapid development in this field, it was necessary to entirely rewrite the other parts of the material.

The endeavour to write a work of this nature appears to be an agreeable and disagreeable task at the same time. Namely, owing to the rapid development of the petrochemical industry, this industry is actually worthy of being chosen for the theme of a book. Besides, the known work by ELLIS (The Chemistry of Petroleum Derivatives, Reinhold Publ. Co.) was issued already in 1934 and 1937, respectively. On the other hand, this task is disagreeable, due to the fact that, owing just to the very rapid development of this branch of industry, a part of the material becomes out of date during the preparation of the book, and further because the broadening of the field to be discussed does not leave more than some pages or even only a few lines for the treatment of important problems.

Thus *e. g.* only $^3/_4$ of a page are devoted to the polymerization of ethylene while even less space was left for the discussion of the Platforming process which is of utmost importance from the aspect of the production of aromatic compounds. At the same time, the Houdryform process which attains only a few per cent of the total reforming capacity of the industry, is described in detail, with numerical data on its yields. Further, on discussing the production of olefins, obviously for the sake of completeness, also certain processes are treated, as *e. g.* the tube and tank cracking, which today possess only a historical significance. In the chapter comparing the yields of the C_4 fraction of the various cracking processes, the Houdry process represents the catalytic cracking methods according to SACHANEN (Chemical Constituents of Petroleum, Reinhold, 1945). However, since the date of this book's publication this process became obsolete, and for the time being it amounts to only 5% of the total cracking capacity of the world industry. These deficiencies are, however, negligible in the case of a book of this nature, which, on the whole, can be considered as the best known treatise on the petrochemical industry.

For the purposes of surveying the petrochemical industry, GOLDSTEIN's book is an excellent summary, suitable for furnishing university lecturers and students, together with the engineers working in the industrial plants, with a general aspect of the field.

L. VAJTA

F. A. COTTON: *Progress in inorganic chemistry*, Vol. 1
Interscience Publishers, New York—London, 1959

The extraordinary expansion of chemical literature in recent years has brought about a difficult situation dealt with not only by abstracting periodicals and documentation centres but also by one of the UNESCO departments. For the time being, it is beyond the power of individual chemists to survey chemical literature on the basis of papers issued in the single periodicals, for this purpose particular documentation units often with high-numbered staff, sponsored by large institutions, are necessary.

One of the ways of overcoming these difficulties is the issuing of reviews prepared by experts in the corresponding branches of science. This is rather hard work, since the author is required not only to read through an immense mass of papers, but also to evaluate and summarize their contents. For the time being research workers are not required to strive for completeness in the list of references and in the survey of earlier work, as this is done by the authors of single reports proper. In respect to the ever growing number of periodicals and the even more rapidly increasing number and extent of papers, the reviews appear to become the actual reports of advances in natural sciences, and also in chemical sciences.

The afore-mentioned aspects hold to a complete extent for the field of inorganic chemistry as well. This is particularly due to the renaissance of inorganic chemistry in the last decades. Namely, on the one hand, the introduction of new experimental techniques of higher efficiency made possible the preparation of a great number of new compounds, and, on the other hand, just these new compounds enabled the research workers to open the way for clearing up such fundamental problems as the question of chemical bonds, together with all the details of this problem.

The task is not an easy one, even under as clear definitions as those previously given. Accordingly, it was practical that the Interscience Publishers charged a committee of 12 members, including internationally renowned prominent scientists of inorganic chemistry, to carry out the work of selection and editing.

Due to the differentiated nature of the material to be treated it was obviously not possible to follow any general considerations quite rigidly, and as emphasized by the Editor-in-Chief, Dr. Cotton in his foreword to the series of papers, this was not the aim of the editors at all. The authors of the single papers were allowed to follow their individual points of view and to occupy a space in the book which corresponds, according to the view of the author, to the comprehensive presentation of the chosen theme. Thus, the principle was followed that the authors of the chapters, as internationally renowned experts of the particular field of science, are the most competent persons for adequately evaluating the rules of selecting and discussing the material.

Another correct point of view of the editors is that instead of presenting an easily readable report also readily understandable by unskilled chemists, the surveys were actually prepared for experienced research chemists.

As regards the structure of the single chapters, this is different, according to the nature of the chosen theme. However, it can clearly be seen that each author set himself the aim of treating the chosen field in the broadest sense posssible. Thus e. g. the chapter on the cyclopentadienyl and metallo-aromatic compounds discloses in detail the methods of investigation of the physical properties of these compounds, together with the data obtained by these methods. The survey of graphite compounds, in turn, discusses in detail the conditions of binding as well. In the chapter by George and McClure, as a particular characteristic, the manner of presenting the experimental data is extremely instructive. The report of sulphur—nitrogen compounds was summarized by the renowned author with classical compactness.

It appears to be of interest to cite here the titles and authors of the chapters:
Cyclopentadienyl and Arene Metal Compounds, by C. WILKINSON and F. A. COTTON,
Interstitial Compounds of Graphite, by G. R. HENNIG,
Über Schwefel-Stickstoff-Verbindungen, by M. BECKE-GOEHRING,
Metal-Ammonia Solutions, by W. L. JOLLY,
Isocyanide Complexes of Metals, by L. MALATESTA,
The Effect of Inner Orbital Splitting on the Thermodynamic Properties of Transition Metal Compounds and
Coordination Complexes, by PH. GEORGE and D. S. MCCLURE,
The Structure and Properties of Mixed Metal Oxides, by R. WARD.

In our opinion, based on the first volume, the planned new series will successfully complete the conventional „reports" issued yearly which were rather restricted to the mere publication of data.

Z. G. SZABÓ

W. SCHRAMM: *Chemische und biologische Laboratorien*

2., neubearbeitete und ergänzte Auflage.

Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1960. DIN A4. 353 S., 1135 Abb. Ganzleinen DM 60,—

In unserem Zeitalter, als die Arbeit von Chemikern und Laboranten je mehr, durch selbstständig funktionierenden, jedoch kostspieligen Apparaturen durchgeführt wird, ist es wichtig, bei der Planung von chemischen und biologischen Laboratorien die Prinzipien der Zweckmäßigkeit und des Rationalisierens in hohem Masse zu berücksichtigen. Dabei sind die entsprechenden vielseitigen technischen Kenntnisse unentbehrlich.

Für diesen Zweck eignet sich die Monographie von W. SCHRAMM äußerst gut. Das ganze Gebiet der Planung, des Baues und der Einrichtung von Laboratorien wird vom Gesichtspunkt des Architektes, des Chemikers und Biologen, wie auch der Heizungs-, Lüftungs- und Installationsingenieurs ausführlich behandelt.

Das Werk gliedert sich in 22 umfangreiche Abschnitte, wobei die allgemeine Planungsgrundsätze, die Wahl des Standortes ebenso sorgfältig geschildert werden, wie die technischen Richtsätze für die Heizung, Lüftung, Klimaanlagen, Wasser-, Gas-, Vakuun- und Druckluftleitungen, Abwasserleitung und -Behandlung, elektrische Anlagen usw.

Besondere Abschnitte sind dem Schallschutz, der Korrosions- und Säureschutz und Brandschutz gewidmet. Wertwolle Ratschläge bekommt der Leser über die Möbeleinrichtung von Laboratorien im Abschnitt X. Demnächst folgen Kapitel über Laboratoriumsgeräte und -Apparate und ihre Normung, über die verschiedenen Laboratoriumsräume und die Prinzipien ihrer zwecksmäßigen Anordnung.

Abschnitt XVII über Beispiele und Grundsätze verschiedener Laboratoriums- und Institutsanlagen ist außerordentlich interessant, indem man ausführliche Angaben und lehrreiche Lichtbilder über sachgemäß eingerichtete und anstandslos funktionierende Hochschulinstitute (für anorganische Chemie, organische Chemie, Arzneimittellehre, technische Chemie, physikalische Chemie), industrielle Forschungsinstitute in großer Anzahl findet. Ob es einen Neubau, Erweiterung oder Umbau gibt, sind alle Auskünfte reichlich an der Hand.

Ein Schrifttumsnachweis, Stichwortverzeichnis und zahlreiche Inserate über Bezugsquellen erhöhen die Benützbarkeit der vorliegenden ergänzten zweiten Auflage des Buches, welches als Ratgeber und Nachschlagewerk ebenfalls vorteilhaft benutzt werden kann.

I. FINÁLY

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor
A kézirat nyomdába érkezett: 1960. IX. 20. — Terjedelem: 11,50 (A/5) ív, 54 ábra, 1 melléklet

1960.52121 — 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.

INDEX

ANORGANISCHE UND ANALYTISCHE CHEMIE — INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY — НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

ZIMMER, K., TÖRÖK, T.: Über den Abfunkeffekt, X. — *Циммер, К., Тэрек, Т.:* Исследование эффекта обыскривания, X. 13

PHYSIKALISCHE CHEMIE — PHYSICAL CHEMISTRY — ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

LEHOTAI, L.: Zerlegung der Absorptionskurven in Teilbanden mittels der Methode der Streuungsverminderung — *Лехотаи, Л.:* Разложение кривых поглощения на отдельные полосы методом уменьшения рассеяния 25

NAGY, F., MÓGER, D. und PETHŐ, Á.: Untersuchung der Kinetik der katalytischen Hydrierung in flüssiger Phase, I. Die Absorption des Wasserstoffes. — *Надь, Ф., Могер, Д.* и *Петэ, А.:* Кинетическое исследование каталитической гидрогенизации в жидкой фазе, I. Абсорпция водорода 99

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY — ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

NYILASI, J.: Polyamin-Metallkomplexe, II. — *Нилаши, Я.:* Металлические комплексы полиаминов, II. 49

SZÁNTAY, Cs. und STECZEK, K.: Über die Synthese von „o-Methylpapaverin" und „o′-Methylpapaveraldin". — *Сантаи, Ч.* и *Штецек, К.:* Синтез «о′-метилпапаверина» и «о′-метилпапавералдина» 79

MÁRTON, J., GOSZTONYI, T. und ÖTVÖS, L.: Synthese von mit ^{14}C markierten Tetrazoliumsalzen (TTC, BT) und Untersuchung des Bildungsmechanismus von Formazanen mit radioaktivem Kohlenstoff.— *Мартон, Й., Госстоньи, Т.* и *Этвеш, Л.:* Синтез меченных ^{14}C солей тетразолия (TTC, BT) и изучение механизма образования формазанов при помощи радиоактивного углерода 115

NOSZKÓ, L. H. und ÖTVÖS, L.: Untersuchung des Nitril-Carboxyl Austausches mit radioaktivem Kohlenstoff. — *Носко, Л. Х.* и *Этвеш, Л.:* Изучение обмена «нитрил-карбоксил» при помощи радиоактивного углерода 123

CHEMISCHE TECHNOLOGIE — CHEMICAL ENGINEERING — ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

PALLAI, I. und ALMÁSY, G.: Direkte Herstellung von Aceton aus dem Produktgas der partiellen Oxydation des Methans, V. Ermüdung und Regenerierung des Katalysators unter Betriebsverhältnissen. — *Паллаи, И.* и *Альмаши, Г.:* Непосредственное получение ацетона из газа-продукта частичного окисления метана, V. усталость и регенерация катализатора в заводских условиях 33

HORVÁTH, J.: Contributions to the Mechanism of Anaerobic Microbiological Corrosion. — *Хорват, Й.:* Данные к механизму анаэробной микробиологической коррозии 65

GUBA, F. und VÁMOS, E.: Elektronenmikroskopische Untersuchung der Gelstruktur von Schmierfetten. — *Губа, Ф.* и *Вамош, Э.:* Электронно-микроскопическое исследование телевой структуры консистентных смазок 85

Buchbesprechungen — Book Reviews — Рецензии книг 127

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 25. FASCICULUS 2.

AKADÉMIAI KIADÓ BUDAPEST

1960

ACTA CHIM. HUNG.

ACTA CHIMICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK

KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI

CSŰRÖS ZOLTÁN

TECHNIKAI SZERKESZTŐ

FINÁLY ISTVÁN

BUDAPEST XI., MAGYARI ISTVÁN U. 10

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

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

A közlésre szánt kéziratok a technikai szerkesztő címére küldendők.

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

Az Acta Chimica előfizetési ára kötetenként belföldre 80 Ft, külföldre 110 Ft. Megrendelhető a belföld számára az „Akadémiai Kiadó"-nál (Budapest V., Alkotmány utca 21. Bankszámla 05-915-111-46), a külföld számára pedig a „Kultúra" Könyv- és Hírlap Külkereskedelmi Vállalatnál (Budapest 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.

BEITRÄGE ZUR UNTERSUCHUNG DER BILDUNG EINIGER METALLKOMPLEXE DURCH HOCHFREQUENZTITRATION

E. PUNGOR und E. É. ZAPP

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

Eingegangen am 28. Dezember 1959

Die Hochfrequenztitration eröffnet sowohl für Untersuchungen analytischen als auch für solche physikalisch-chemischen Charakters zahlreiche neue Möglichkeiten. Die Vorzüge der Anwendung dieses Meßprinzips sollen hier nicht behandelt werden, sie sind im diesbezüglichen Werk von CRUSE und HUBER [1] hervorragend dargelegt. Die Erkenntnis all dieser Vorzüge spornte zahlreiche Forscher dazu an, auf diesem Gebiete Untersuchungen durchzuführen. Ein großer Teil der Publikationen berichtet über die Anwendung von Titrimetern immer neuer Konstruktionen zu Zwecken der Säure-Basen- und der Niederschlagstitrationen [2]. Einige Autoren untersuchten die mit Komplexbildung verbundenen Prozesse [3], wobei besonders auf dem Gebiete der Anwendung von Äthylendiamintetraessigsäure wertvolle Ergebnisse erzielt wurden.

Natürlich bedürfen einige, besonders im Anfangsstadium der Einführung der Hochfrequenztitration erreichten Ergebnisse heute schon einer gewissen Korrektion, u. zw. erscheint dies um so dringender und notwendiger, da durch Referate dieser Publikationen manche, heute schon nicht mehr in jeder Hinsicht stichhaltige Ergebnisse auch durch die einschlägige Literatur übernommen werden, und dadurch zu irrtümlichen Schlußfolgerungen Anlaß geben können.

Der durch einen von uns [4] konstruierte, im Frequenzbereich von etwa 130 MHz arbeitende Hochfrequenztitrimeter mißt die Veränderungen der scheinbaren Kreisgüte *(Q)* und ist auf Grund der erreichten ziemlich hohen Frequenz zur Durchführung von Titrationen in den allgemein üblichen Konzentrationen geeignet. Es gelang uns im Laufe der Untersuchung der Verwendbarkeit dieses Titrimeters eine Reihe analytischer Probleme zu lösen [5, 6, 7]. Während unserer Arbeiten fanden wir in der hervorragenden Monographie von CRUSE und HUBER auch einen solchen Hinweis, wonach Metalle mit komplexbildenden Stoffen durch Hochfrequenztitration bestimmt werden können. Wie aus dem Literaturhinweis zu entnehmen ist, knüpfen sich diese Ergebnisse an den Namen R. HARA's [8]. Auf Grund dieser Publikation deuten die referierenden Zeitschriften die Bildung zahlreicher solcher Komplexe an,

die in der Komplexchemie ungewöhnlich sind und auch auf theoretischer Grundlage nicht begründet werden können. Dieser Umstand nötigte uns dazu, die Frage neuerlich zu untersuchen.

Beschreibung der Versuche

Das 200 ml Becherglas, welches die zu titrierende Komponente in der durch HARA angegebenen Konzentration enthielt, wurde in den Elektrodenadapter des Geräts* eingestellt und mit einer Meßlösung titriert, deren Konzentration so abgestimmt war, daß die Verbrauchswerte zwischen 5 und 10 ml fallen mußten. Das Flüssigkeitsniveau im Becherglase wurde 1 cm über der oberen Elektrode eingestellt** und das Bercherglas mit der kreisrunden Klemmplatte fixiert, wodurch auch gleichzeitig die über das Gefäß ausgestrahlte Hochfrequenzenergie geerdet war. Das Instrument war so gegen die Manipulationen mit der Bürette unempfindlich.

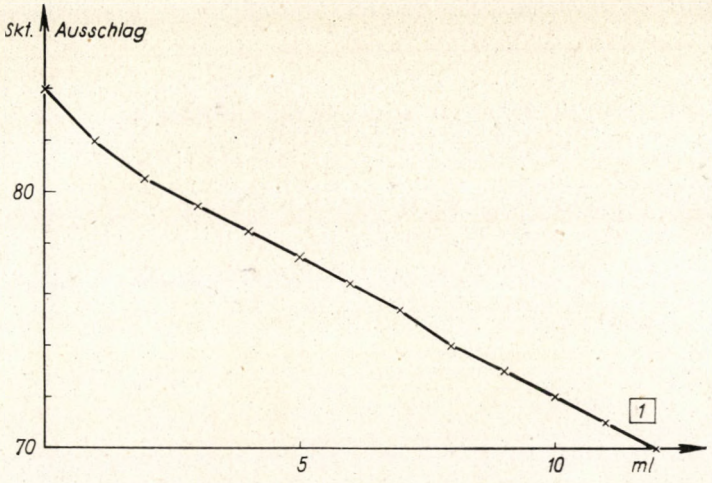


Abb. 1. 5,00 ml 0,02m Dimethylglyoxim mit 0,01m Nickelsulfatlösung titriert

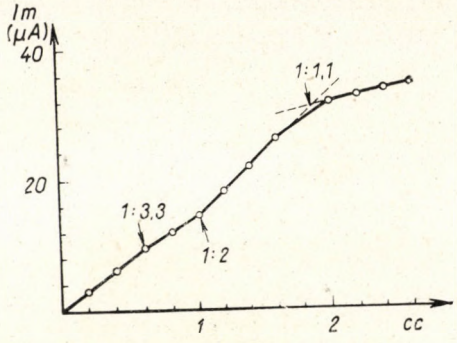


Abb. 1'. $\frac{1/200 \text{ Mol } Ni(NO_3)_2}{1/1000 \text{ Mol Dimethylglyoxim}}$

* Hergestellt durch Meovill Budapest (Hochfrequenztitrimeter, System Dr. Pungor).
** Endvolum 150 ml.

Das Instrument wurde in seiner empfindlichsten Stellung bei der von der Mittellage eines im Gitterkreis untergebrachten 5 KΩ-Potentiometers entnommenen Spannung betätigt.

Ergänzende Untersuchungen wurden auch mit einem Konduktometer durchgeführt; wir verwendeten ein Instrument mit einem platinierten Platinelektrodenpaar der Zellenkapazität 419, bei dem die Werte unmittelbar in μS gemessen werden konnten. Die Skaleneinteilung des Instruments wurde mit Hilfe von Etalonwiderständen kalibriert.

Die Meßergebnisse sind in Abb. 1—7 dargestellt. Aus der Reihe der durch HARA untersuchten Komplexreaktionen wählten wir folgende: Nickel mit Dimethylglyoxim und α,α'-Dipyridyl, Kupfer mit Pikrinsäure und Pyridin, Quecksilber mit Pikrinsäure, Zink mit Hydroxylaminhydrochlorid und Eisen mit α,α'-Dipyridyl.

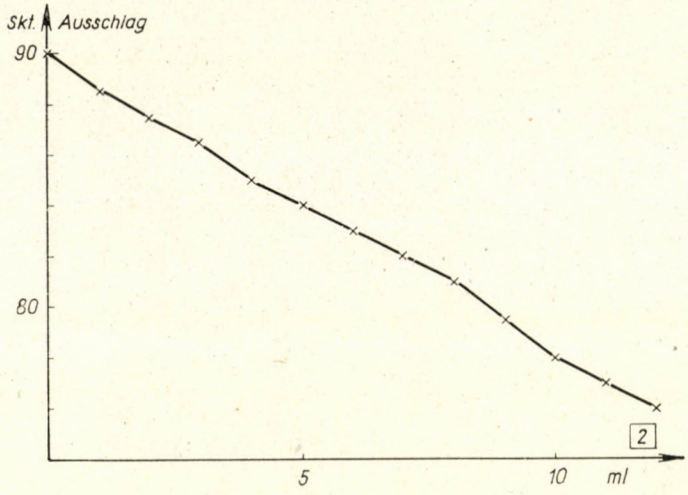


Abb. 2. 1,00 ml 0,1m α,α'-Dipyridyl mit 0,01m Nickelsufatlösung titriert

Da die Zeitschrift, in der die ursprünglichen Ergebnisse von HARA erschienen, nur schwer zugänglich ist, führen wir die aus dem Original entnommenen entsprechenden Abbildungen mit einer ' Bezeichnung an.

Die Abb. 1—7 zeigen die erhaltenen Ergebnisse*, aus denen ersichtlich ist, daß sich hier keine Komplexzusammensetzungen feststellen lassen.

Die Paralleluntersuchungen bieten Möglichkeit zur Berechnung der Streuungswerte der Messungen. Diese lassen erkennen, daß jene Punkte, die auf den entsprechenden Kurven als Bruchpunkte bezeichnet werden, höchstens auf Streuungsfehler zurückzuführen sind.

Zur Bekräftigung dessen, daß die Bildung der auf den oben gezeigten Graphikonen angeführten Komplexe nach dem Prinzip der konduktometrischen Messungen nicht nachgewiesen werden kann, führten wir auch konduktometrische Messungen durch und untersuchten die sich zwischen Nickel und Dimethylglyoxim sowie Zink und Hydroxylaminhydrochlorid abspielenden Reaktionen. Abb. 8 und 9 zeigen die erhaltenen Ergebnisse. Aus diesen ist ersichtlich, daß sich im Verlauf der Titration auch mit dieser Methode kein Brechungspunkt feststellen läßt.

Diese Ergebnisse widersprechen auch jenen, mit Widerstandausgleich durchgeführten Messungen, bei denen die Autoren auch die Nickeldimethylglyoximreaktion zeigen [9].

* Unsere Meßwerte nehmen mit steigender Ionenkonzentration ab, weil hier der Gitterstrom gemessen wird.

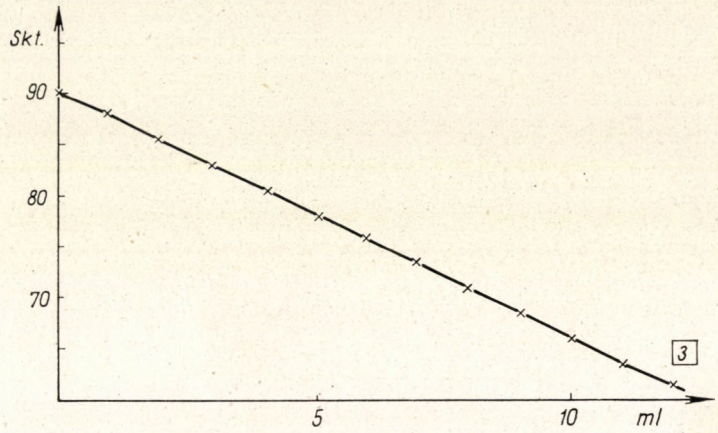


Abb. 3. 10,00 ml 0,005m Pikrinsäure mit 0,01m Kupfersulfatlösung titriert

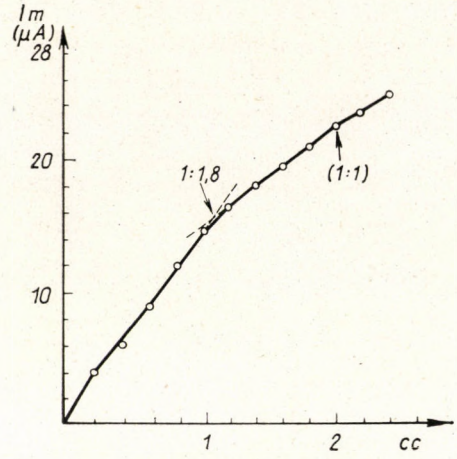


Abb. 3'. $\frac{1/200 \text{ Mol } Cu(NO_3)_2}{1/1000 \text{ Mol Pikrinsäure}}$

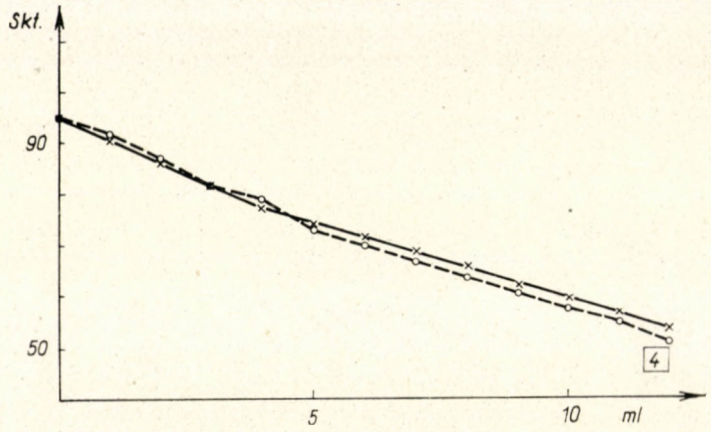


Abb. 4. 20,00 ml 0,005m Pyridin mit 0,01m Kupfersulfatlösung titriert
x———x
o— — —o Parallelversuche

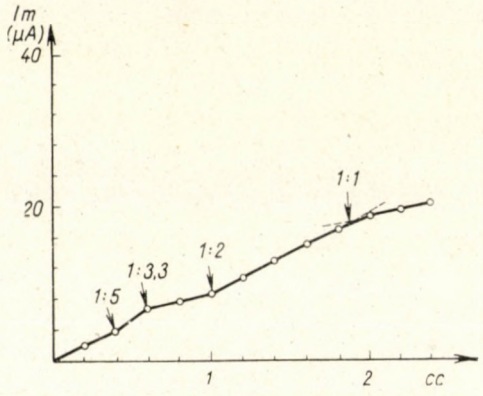


Abb. 4'. $\frac{1/100 \text{ Mol } Cu(NO_3)_2}{1/500 \text{ Mol Pyridin}}$

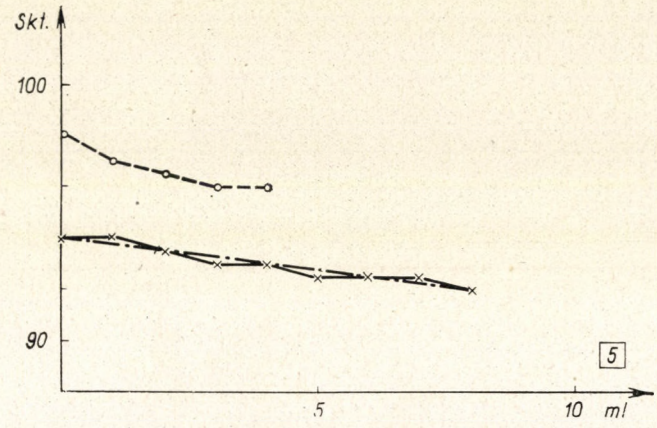


Abb. 5. x———x 10,00 ml 0,005m Pikrinsäure mit 0,01m $HgCl_2$-Lösung titriert
o— — —o 0,01m $HgCl_2$-Lösung in destilliertem Wasser hinzugefügt
·—·—·—· Mittelwert der Meßergebnisse beim Pikrinsäureversuch

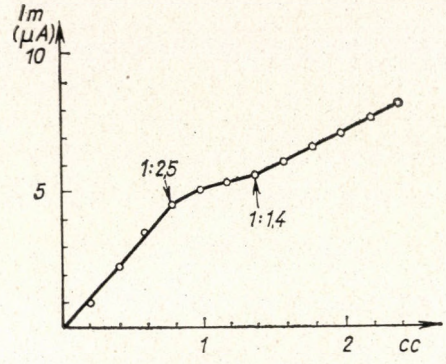


Abb. 5'. $\frac{1/200 \text{ Mol } HgCl_2}{1/1000 \text{ Mol Pikrinsäure}}$

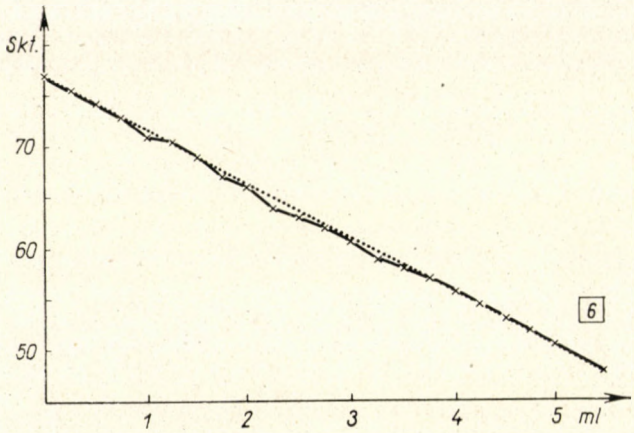


Abb. 6. 20,00 ml 0,01m Zinkchloridlösung mit 0,1m $NH_2OH \cdot HCl$-Lösung titriert
——— Mittelwert der Meßpunkte bei 0 und 5,5 ml Titrierflüssigkeit

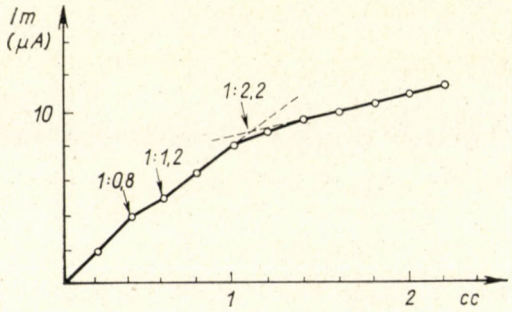


Abb. 6'. $\frac{1/25 \text{ Mol } NH_2OH \cdot HCl}{1/500 \text{ Mol } ZnCl_2}$

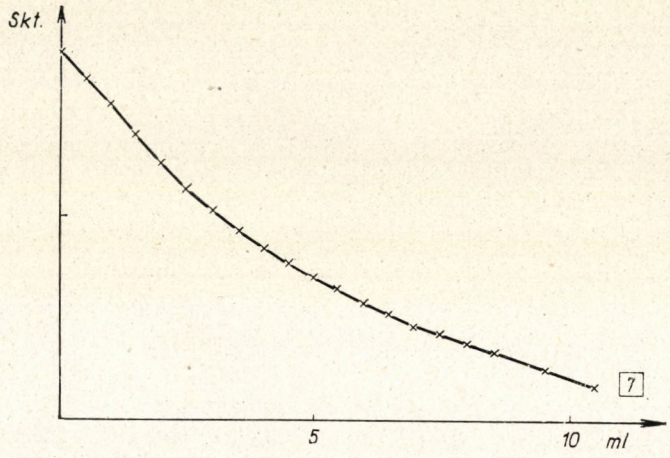


Abb. 7. 4,00 ml 0,1m *a,a'*-Dipyridyl mit 0,08m $FeCl_3$-Lösung titriert

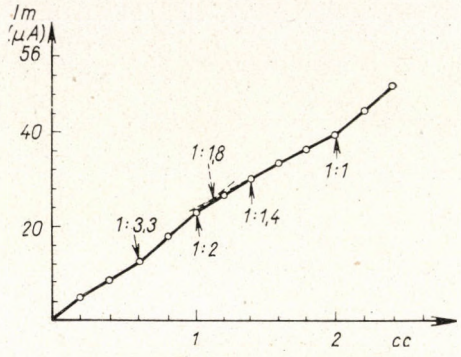


Abb. 7'. $\frac{\text{1/200 Mol } FeSO_4}{\text{1/1000 Mol } a,a'\text{-Dipyridyl}}$

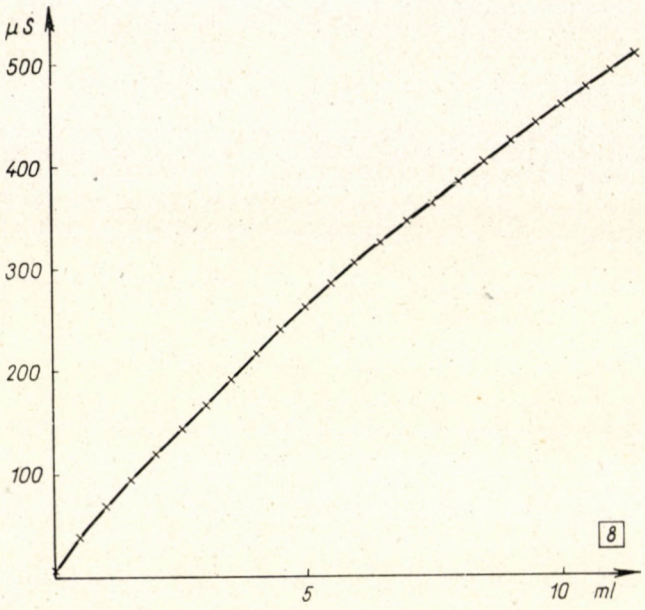


Abb. 8. 5,00 ml 0,02m Dimethylglyoxim mit 0,01m Nickelsulfatlösung titriert
Angewandtes Meßgerät: Direct reading conductometer

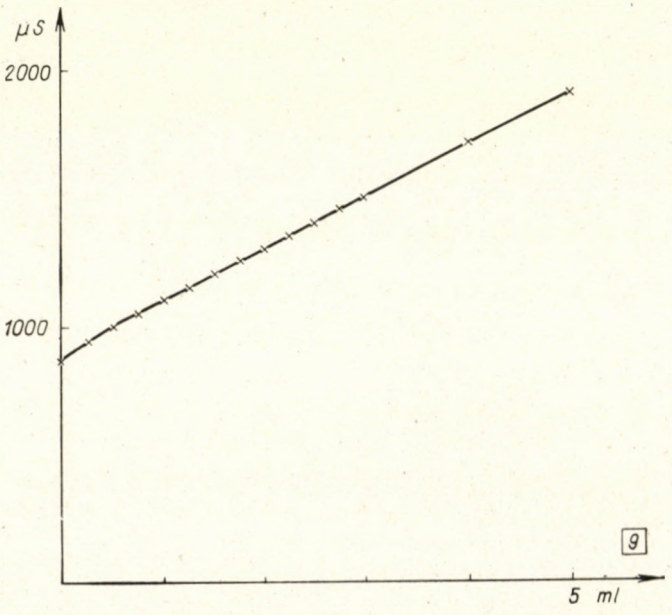


Abb. 9. 20,00 ml 0,01m Zinkchloridlösung mit 0,1m $NH_2OH \cdot HCl$-Lösung titriert
Angewandtes Meßgerät: Direct reading conductometer

Auswertung der Ergebnisse

Die Untersuchungsergebnisse lassen erkennen, daß jene chemischen Reaktionen, bei denen die Änderung der Leitfähigkeit vor und nach dem erwarteten Endpunkt der Titration nur sehr geringe Unterschiede aufweist, für analytische Zwecke nicht verwendet werden können. Weiterhin ist es aber unserer Meinung nach gewagt, auf Grund solcher Reaktionen physikalisch-chemische Schlüsse zu ziehen.

Besonders gefährlich sind solche Schlußfolgerungen in jenen Fällen, in denen der Zusammenhang zwischen den Ionenkonzentrationen und den Werten des Instrumentenausschlags nur in einem engen Konzentrationsbereich als linear angesehen werden kann, wie dies eben auf dem Gebiete der Hochfrequenzuntersuchungen der Fall ist, da die Funktion, in einem größeren Konzentrationsbereich untersucht, extreme Werte aufweist [1, 4]. Mit der nötigen Umsicht vorzugehen ist auch deshalb empfehlenswert, da man widrigenfalls auch auf solche Komplexzusammensetzungen schließen kann, die nicht auf reeller Grundlage beruhen.

Wir möchten unbedingt vermeiden, daß auf Grund der obenerwähnten Untersuchungen der Schluß gezogen würde, wonach die Hochfrequenzuntersuchungsmethoden bei der analytischen Anwendung von Komplexbildungsreaktionen etwa nicht verwendbar wären.

Ein hervorragendes Beispiel der Verwendbarkeit ist unserer Meinung nach z. B. der Fall des Thoriums unter den durch HARA und WEST [10] mit Äthylendiamintetraessigsäure durchgeführten Untersuchungen. Wir haben diesen auch selbst untersucht und unsere Ergebnisse zeigen mit jenen der erwähnten Autoren vorzügliche Übereinstimmung.

ZUSAMMENFASSUNG

Verfasser haben die Komplextitrationsversuche von R. HARA nachgeprüft und eingehend diskutiert, weiters festgestellt, daß die von R. HARA erwähnten Komplexe weder eine Möglichkeit zur analytischen Bestimmung der gegebenen Komponente, noch einen Einblick in die physikalisch-chemischen Fragen der Komplexe mit einem Hochfrequenztitrimeter gewährleisten.

Weiters haben die Verfasser bemerkt, daß die EDTA-Titrationen z. B. bei Thorium hochfrequenztitrimetrisch auch gut verfolgbar sind.

LITERATUR

1. CRUSE, K., HUBER, R.: Hochfrequenztitration (Verlag Chemie GmbH, Weinheim) 1957.
2. BIEN, G.S.: Anal. Chem. **26,** 909 (1954);
   RIDDICK, J.A.: Anal. Chem. **24,** 41 (1952);
   LANE, E.S.: Analyst **80,** 675 (1955);
   JOHNSON, A.H., TIMNICK, A.: Anal. Chem. **28,** 889 (1956).
3. HARA, R., WEST, P.W.: Anal. Chim. Acta **11,** 264 (1954); **12,** 72, 285 (1955); **14,** 280 (1956).

4. PUNGOR, E.: Z. anal. Ch. **154,** 1 (1957).
5. PUNGOR, E. ZAPP, E.: Z. anal. Ch. **171,** 161 (1959).
6. PUNGOR, E. BALÁZS, L.: Mikrochim. Acta. **1960,** 118.
7. PUNGOR, E.: Annales Univ. L. Eötvös, Budapest **1,** 127 (1951).
8. HARA, R.: J. Pharm. Soc. Japan, **71,** 1122, 1128, 1134, 1140, 1144 (1951).
9. NAKANO, K., HARA, R., YASHIRO, K.: Anal. Chem. **26,** 636, (1954).
10. HARA, R., WEST, P. W.: Anal. Chim. Acta **13,** 189 (1955).

CONTRIBUTION TO THE INVESTIGATION OF THE FORMATION OF SOME METAL COMPLEXES BY HIGH-FREQUENCY TITRIMETRY

E. PUNGOR and E.É. ZAPP

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

Received December 28, 1959

Summary

The complex titration method suggested by HARA was critically investigated by the authors. The results are discussed. It was found that, by way of the complexes mentioned by HARA, with the use of highfrequency titrimeters, it is impossible to carry out the analysis of the given components or to solve the physico-chemical problems of the complexes, either.

Besides, it was found by the authors that titrations with ethylenediamine tetraacetic acid can well be followed e.g. in the case of thorium, by high-frequency titration.

ЗАМЕЧАНИЯ В СВЯЗИ С ИСЫПТАНИЕМ ОБРАЗОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ, ПРОИЗВЕДЕННЫМ ПРИ ПОМОЩИ ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ТИТРИМЕТРИИ

Э. ПУНГОР и Э. Э. ЦАПП

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

Поступило 28. декабря 1959 г.

Резюме

Авторы повторили комплекститрационные опыты Хара и критически оценивают его результаты. Установили, что посредством упомянутых Хара комплексов при помощи высокочастотного титрующего прибора невозможно ни аналитическое определение данных компонентов, ни решение физико-химических проблем комплексов.

Кроме этого авторы установили и то, что высокочастотное титрование можно хорошо использовать при титрованиях, произведенных при помощи этилендиаминтетрауксусной кислоты, например в случае тория.

Dr. Ernő PUNGOR
Erika Éva ZAPP
Budapest VIII. Múzeum körút 4/b

INVESTIGATIONS ON THE CATALYTIC DECOMPOSITION OF FORMIC ACID AS A FUNCTION OF THE DEFECT STRUCTURE OF ELECTRON CONDUCTOR TITANIC DIOXIDE*

Z. G. SZABÓ and F. SOLYMOSI

(Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, University of Szeged, Hungary)

Received March 21, 1960

Already a great number of theories were evolved in order to interpret the very complicated processes of heterogeneous catalysis. The geometrical point of view prevalent for a long time was displaced more and more by the electron theory in the last decade. Today it is generally accepted that in addition to the order of the surface atoms of the catalyst and their disordered state, also the possibility of electron exchange between catalyst and substrate depending mainly on the electric structure of the catalyst and the electron affinity of reacting gases [1] are factors decisive for the catalysis.

The remarkable development of the electron theory of catalysis is to be attributed to a deeper study of the catalytic and electric properties of semiconductor oxides. First it had been pointed out on different semiconductors and above all in the course of the study of the oxidation of carbon monoxide and the decomposition of N_2O that changes in the concentration of the defect electron and the electron of semiconductor catalysts markedly influence the activity of catalyst. From changes in the reaction rate, due to the increase and decrease of the electron and defect electron concentration, it was mostly possible to establish also the reaction mechanism.

Our investigation first of all aimed to study the catalytic properties of mixed oxides and spinels, moreover to extend the electron theory to the interpretation of the catalytic properties of mixed oxides and spinels. In the present investigation of the catalytic activity of these systems, the decomposition of formic acid, a reaction not applied up till now was chosen as a model which according to our preliminary measurements has certain advantages over previous model reactions.

In order to interpret our data of measurements one must know, on one hand, the catalytic properties of oxides, and the decomposition mechanism of formic acid catalyzed by semiconductor oxides, on the other. Namely, up to the present, the decomposition of formic acid was studied in detail mostly on different metals and alloys, in place of oxide catalysts proper. Although

* Preliminary report: Z. Phys. Chem. N. F. **17**, 125 (1958).

SABATIER [2] investigated the effectivity of oxides in the decomposition of formic acid, his measurements can be regarded only as qualitative ones, since they mostly involved the measurement of hydrogen and carbon monoxide, respectively, formed at certain temperature. In some respects the case is similar to the experiments of ADKINS' [3].

SCHWAB and SCHWAB-AGALLIDIS [4] dealt more thoroughly with the decomposition of formic acid, determining the activation energies of the (dehydrogenation and dehydratation) reactions on certain oxides. These authors also studied in detail the effect of sintering temperature on the selectivity of catalysts and on the activation energies of reactions. On the basis of their measurements they stated that on increasing the sintering temperature, the values of activation energy increase, besides this the reaction shifts towards the dehydratation reaction. From this they assumed that the dehydrogenation reaction takes place on the smooth surface, while the dehydratation reaction in the pores of the oxide. Beside the previously mentioned authors, the decomposition of formic acid catalyzed by oxides was also studied in detail by IMELIK and his co-workers [5], EUCKEN [6], WICKE [7] and quite recently by MARS [8].

Taking into consideration that from recent measurements of metal and alloy catalysts it has turned out several times that the electric structure of catalysts has a significant effect on the decomposition rate of formic acid and on the activation energy of this decomposition, respectively [9], it can be expected that the electric properties of the catalysts will influence the course of the reaction. Measurements of such type were not performed at all by earlier authors.

To point out the importance of the electric factor and to establish the decomposition mechanism of formic acid catalyzed by semiconductor oxides, zinc oxide and titanic dioxide were chosen as models, at which the electron concentration and the conductivity of the catalyst can sensitively be influenced already by building-in small amounts of foreign ions. Whilst the catalytic properties of zinc oxide were thoroughly studied in different model reactions, titanic dioxide catalyst was investigated to a lesser extent and as far as we know it was not studied at all from the point of view of semiconductor properties. The cause of this is mainly that titanic dioxide catalyzes the generally used model reactions only to a slight extent. Therefore, we hoped that besides clearing up the decomposition mechanism of formic acid, we would gain useful data on the catalytic properties of titanic dioxide.

Experimental

The reaction rate was measured with a somewhat modified Schwab-reactor as already described in our previous paper [10].

Preparation of catalysts

A) In the preparation of zinc oxide catalyst, zinc nitrate was precipitated with ammonium oxalate, the precipitate washed and dried at 110°, and decomposed to zinc oxide at 400°.

B) On preparing zinc oxide — lithium oxide, zinc oxide was added to a lithium nitrate solution of adequate amount, dried at 110° and the nitrate decomposed at 400°.

C) The systems zinc oxide—ferric oxide and zinc oxide—aluminium oxide, respectively, were prepared by adding zinc oxide to an aqueous suspension of Fe_2O_3 and Al_2O_3 of analytical grade, and the mixture carefully stirred and sintered at 400°.

D) Titanic dioxide catalyst was a Merck, analytical grade substance.

E) The mixtures titanic dioxide—chromic oxide, titanic dioxide—ferric oxide, and titanic dioxide—tungstic oxide were prepared similarly to zinc oxide—ferric oxide.

The adequately powdered oxides were pressed into 2 mm thick tablets of 6—7 mm diameter and sintered at different temperatures (500°, 800°, 1000°) in silite-rod oven.

In measuring the conductivities, somewhat larger tablets (7—8 mm) were used.

Kinetics

In the case of a simple catalytic reaction the dependence of the rate constants on temperature can easily be calculated by means of the Arrhenius equation

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

However, constant k is free from the adsorption factor, depending on the temperature only at reactions of zero order — *i.e.* by a completely saturated surface. In the case of metal catalysts, where the decomposition of formic acid takes place according to zero order, plotting the logarithms of reaction rate against $1/T$, one obtains true activation energy values. But on semiconductor oxides the decomposition of formic acid does not take place exactly according to zero order, since preliminary measurements showed that the reaction rate depends on the partial pressure of formic acid to a smaller extent. (The partial pressure of formic acid vapours was changed by introducing nitrogen gas.) Therefore, when plotting against $1/T$ the logarithm of reaction rates determined by means of flow-meters, only the apparent activation energy values were obtained.

Since the products of these two types of decomposition of formic acid are just the components of the water—gas reaction, we carefully investigated to what an extent the water—gas reaction is catalyzed by the semiconductor catalysts applied by us. According to our measurements, no catalyzing effect was observed in the case of zinc oxide or of titanic dioxide catalysts, applied by us in certain amounts, even under conditions more favourable than those of the decomposition of formic acid. Thus, these measurements indicate that the selectivity factors found at certain temperatures really reflect the primary decomposition of formic acid. However, we chose a very great flowing rate of formic acid, in that generally a vapour rate of 200—300 cm^3/min was adjusted.

Experimental results

1. *Experiments with zinc oxide catalyst*

In order to decrease conductivity, lithium oxide was introduced into the zinc oxide lattice and to increase conductivity, aluminium and ferric oxides were introduced and the mixed oxides were sintered at 1000—1200° for 2 hours.

On the basis of our measurements we can state that at catalysts sintered at high temperature the selectivity almost fully shifts towards dehydrogenation, the selectivity factor (*i.e.* the ratio of the reaction rates) of dehydro-

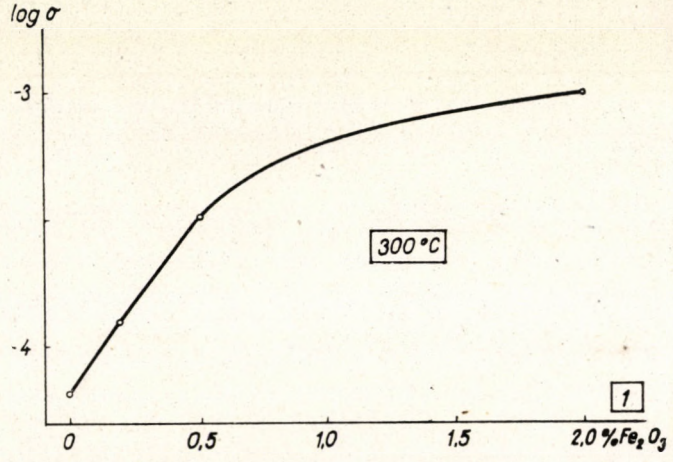


Fig. 1. Conductivity of zinc oxide plotted against amounts of ferric oxide built-in

genation and dehydratation is very large, ranging about 10 to 12. Therefore, in the course of our measurements only the activation energy of the dehydrogenation reaction was determined, which in the case of pure zinc oxide was found to be about 23—25 Kcal. On the effect of a small amount (0,5 mole % of lithium oxide, the value of activation energy decreased to 17—18 Kcal, while on effect of 0,5 mole % of aluminium oxide it rose to 26 Kcal.

Because of the planned catalytic investigations of ferric oxide spinels, the properties of zinc oxide were also studied as a function of the amount of the introduced ferric oxide. Contrary to lithium and aluminium oxides, as far as we know, the effect of the introduction of ferric oxide on the conductivity of zinc oxide was not studied up till now. From our conductivity measurements it appears that similarly to the oxides of other tervalent ions, ferric oxide increases the conductivity of zinc oxide. The introduction of ferric oxide into the zinc oxide lattice can be illustrated with the following defect-place reaction:

$$Fe_2O_3 \rightleftharpoons 2\,Fe\,\bullet(Zn) + 2\ominus + 1/2\,O_2 + 2\,ZnO\,. \qquad (1)$$

On the effect of the introduction of ferric oxide, similarly to that of aluminium oxide, the activation energy of the dehydrogenation reaction of formic acid considerably increases; on introducing 0,2 mole % of ferric oxide this value ranged 27 Kcal, while with 0,5 mole %, 30 Kcal was obtained.

When evaluating the effect of ferric oxide, one must take into account that ferric oxide introduced into the surface layer of zinc oxide can be reduced to different degrees on the effect of formic acid. Contrary to earlier authors, we have observed that during the reaction a white crystalline substance is deposited on the walls of the reactor-tube and on the surface of zinc oxide. Detailed analysis proved that it is zinc formate, which makes the reproduction of measurements more difficult. Therefore, on the effect of formic acid vapours, in addition to a surface reaction already observed in the case of other oxides, also a neutralizing reaction takes place between zinc oxide and formic acid, resulting in the formation of volatile zinc formate and consuming the catalyst, which latter must also be taken into consideration.

This interfering reaction occurred to a lesser extent with catalysts sintered at higher temperature. It was, however, marked on zinc oxide sintered at lower temperature, and this made difficult to carry out exact investigations and to obtain reliable data. Therefore, further experiments with zinc oxide were not performed but in order to establish the decomposition mechanism of formic acid, detailed measurements were carried out on the other N-conducting oxide, namely on titanic dioxide catalyst.

2. *Study of titanic dioxide catalyst*

The conductivity of titanic dioxide was first thoroughly investigated by EARLE [11]. On the basis of the dependence of conductivity on the partial pressure of oxygen, and in view of recent Hall-effect measurements, titanic dioxide was classified as an electron conducting semiconductor. However, on the basis of experiments carried out so far, still it cannot be decided whether the lack of oxygen [2] or the interstitially built-in titanium [3] is responsible for the electron conducting property:

$$\text{Zero} \rightleftharpoons O\,\square^{\cdot} + \ominus + 1/2\,O_2 \tag{2a}$$

$$\text{Zero} \rightleftharpoons O\,\square^{\cdot\cdot} + 2\ominus + 1/2\,O_2 \tag{2b}$$

$$TiO_2 \rightleftharpoons Ti\bullet^{\cdot} + \ominus + O_2 \tag{3}$$

The electron conducting character of titanic dioxide is supported by investigations, in which the effect of foreign ions of higher or lower valance on the conductivity of titanic dioxide was investigated [12, 13]. According to HAUFFE's experiments on the effect of an ion of higher valence (WO_3, Ta_2O_5), the conductivity increases considerably according to the equation

$$WO_3 \rightleftharpoons W\bullet^{\cdot\cdot}(Ti) + 2\ominus + TiO_2 + 1/2\,O_2^{(g)} \tag{4}$$

while with ions of lower valence:

$$1/2\ O_2 + 2 \ominus + Al_2O_3 \rightleftharpoons 2\ Al\bullet'(Ti) + 2\ TiO_2 \qquad (5)$$

the conductivity decreases, if only to a small extent.

Effect of the sintering temperature on the properties of TiO_2 catalyst

At the beginning of our investigations the effect of sintering temperature on the activity and selectivity of titanic dioxide was studied. Titanic dioxide catalyst, sintered at three temperatures (500°, 800° and 1000°) was applied. Titanic dioxide sintered at 500° catalysed only the dehydratation reaction in the temperature range 250—300°, studied by us. With titanic dioxide sintered at 800°, the selectivity factor was 1 at 420°, *i.e.* the dehydrogenation and dehydratation reactions take place to the same extent. Titanic dioxide sintered at 1000° catalyzed almost totally only the dehydrogenation reaction at an experimental temperature of 420°.

While the selectivity and activity of titanic dioxide are sensitively influenced by the temperature of sintering, on raising this latter, the selectivity factor shifts towards the dehydrogenation reaction and the activity of the catalyst of the single reactions only slightly changes. In the case of titanic dioxide sintered at 500°, the activation energy of the dehydratation reaction was 16,7 kcal, and on catalysts sintered at 800 and 1000° also a similar value, 16,5 kcal was obtained. Considerably higher activation energies, 31—32 kcal, were found in the dehydrogenation reactions and similarly for catalysts sintered at 800—1000°. Our data are summarized in Table I.

Table I

N°.	Catalyst	Sintering heat °C	Temperature range °C	E_{H_2}	E_{CO}	Selectivity factor at 420° C
1	TiO_2	500	250—300	—	16,7	0,1
2	TiO_2	800	350—420	30,5	16,5	1,0
3	TiO_2	1000	380—440	31,0	16,5	12,1
4	TiO_2 + 0,5 mole % Cr_2O_3	1000	355—425	29,9	23,0	2,09
5	TiO_2 + 1 mole % Cr_2O_3.	1000	350—420	25,2	25,2	1,76
6	TiO_2 + 2 mole% Cr_2O_3..	1000	350—420	25,0	25,0	1,43

Further, the effect of the electric structure on the activity and selectivity of titanic dioxide was studied. As mentioned above, ions of lower valence (aluminium, nickel, beryllium) only slightly influenced the conductivity of

titanic dioxide. A considerable change appeared only on the effect of chromic oxide, therefore, our investigations were begun with titanic dioxide catalyst containing chromic oxide.

Effect of the introduction of chromic oxide on the properties of TiO_2

According to the "*Fehlordnung-Theorie*" the introduction of chromic oxide into N-conductor titanic dioxide should take place as follows:

$$1/2\ O_2 + 2 \ominus + Cr_2O_3 \rightleftharpoons 2\ Cr \bullet' (Ti) + 2\ TiO_2 \qquad (6)$$

Thus, the conductivity should decrease by the decrease of electron number. Contrary to this, HAUFFE [12] and his co-workers observed that at low temperatures (500—800°), on increasing the amount of chromic oxide, the conductivity of titanic dioxide also increases and this is first observed only at about 900°. The phenomenon was interpreted by presuming that chromic oxide is introduced into the titanic dioxide lattice in air and at low temperature in tetra- and quinquevalent, and at higher temperature in tervalent form. Therefore, contrary to equation (6), the following reaction was suggested for low temperature:

$$1/2\ O_2 + Cr_2O_3 \rightleftharpoons 2\ Cr \bullet^{\cdot} (Ti) + 2 \ominus + TiO_2 \qquad (7)$$

on the basis of which, in accordance with the observations, the number and the conductivity of electrons increase.

On investigating the system titanic dioxide—chromic oxide prepared by us by sintering at 1000° for 2 hours, a change in conductivity similar to that observed by HAUFFE and his co-workers was found by us, when the amount of chromic oxide was increased.

This particular introduction of chromic oxide showed in our experiments striking effects also on the activity of the catalysts. On the effect of formic acid, the originally brownish mixed oxide instantaneously became light and reddish. In air it darkened visibly and at 400—500° the browning strengthened. While on the effect of formic acid vapours the activity of titanic dioxide at constant temperature only slightly changed, at catalysts containing chromic oxide a more considerable decrease in the activity was observed. The activation energies determined on a catalyst of constant activity treated at 450° with formic acid, at rising and falling temperatures, respectively, lay practically on one straight (Fig 2). As can be seen in Fig. 3, *the activation energy of the dehydrogenation reaction decreased on increasing the chromic oxide content. The activation energy of the dehydratation reaction rose when 0,5 mole% of chromic oxide was built in. With higher amounts, however, it changed only*

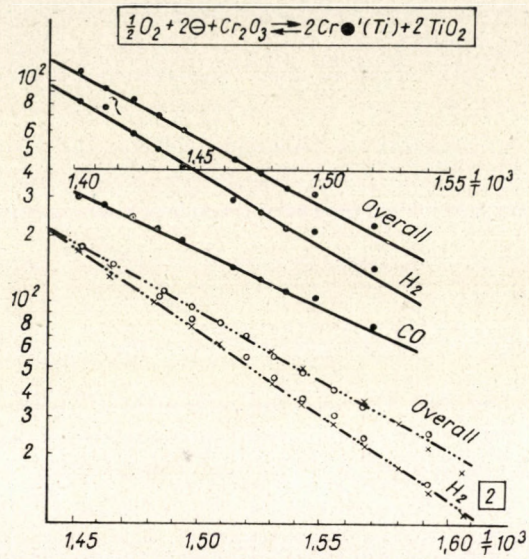


Fig. 2. Correlation of reaction rates with temperature of catalysts of titanic dioxide and titanic dioxide, respectively, containing 0.5 mole % of chromic oxide. On the ordinate only the logarithms of differences of levels observed on the first flow-meter (or that calculated by considering the viscosity of gas mixtures) were plotted which were proportional to the amount of formic acid formed in 1 minute during the decomposition. With this method, the supposed error committed on calibrating the flow-meters, can be avoided (1 cm difference in levels corresponds to 1.6 ml/min gas rate)

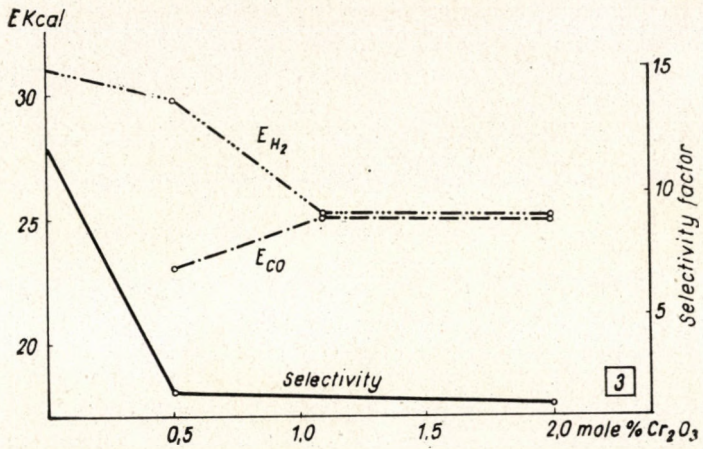


Fig. 3. Energy of activation of dehydrogenation and dehydratation reactions and the selectivity factor at 420° C on titanic dioxide catalyst plotted against chromic oxide contents

slightly. The selectivity factor considerably decreased on building-in chromic oxide. While in the investigated temperature range almost a pure dehydrogenation reaction took place on pure titanic dioxide, in the presence of 2% of chromic oxide the ratio of dehydrogenation and dehydratation reactions was 1, *i.e.* on introducing chromic oxide, the decomposition of formic acid shifts towards the dehydratation reaction.

Our investigations with zinc oxide in each case proved that the increase of the electron concentration of the catalyst resulted in an increasing activation energy. However, the changes in the activation energies of the system titanic dioxide—chromic oxide apparently contradict this. Namely, the conductivity of titanic dioxide containing chromic oxide — in HAUFFE's interpretation — owing to the increase of the amount of free electrons, exceeds that of pure titanic dioxide. As the decomposition of formic acid on N-conducting oxides assumingly takes place according to the same mechanism, in order to interprete the catalytic activities, one must examine the building-in of chromic oxide into titanic and the conductivity of catalyst in a more detailed manner, mainly under the experimental conditions applied during the reaction.

Measurements of conductivity

In view of the previous reasons, the conductivity of titanic dioxide and mixtures of titanic dioxide and chromic oxide, respectively, was investigated not only in the presence of air but also of formic acid vapours. In air, conductivity increased with the rise of the amount of chromic oxide.

On the effect of formic acid, the value of resistance of pure titanic

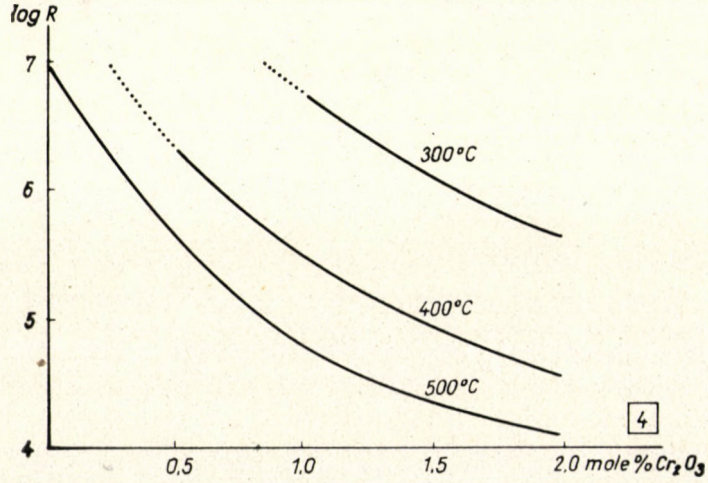


Fig. 4. Resistance of titanic dioxide plotted against chromic oxide contents

dioxide measured in oxygen decreased very rapidly, by about 4 orders of magnitude. The decrease was similar but of smaller extent in the case of titanic dioxide sintered at 500°.

A curve of different type was obtained when investigating a catalyst containing 0,5 mole % of chromic oxide. At the moment of introducing formic

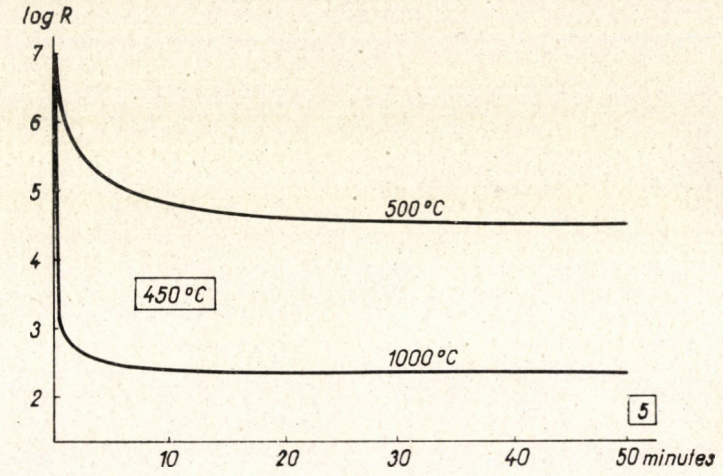


Fig. 5. Changes in the resistance of titanic dioxide on effect of formic acid vapours

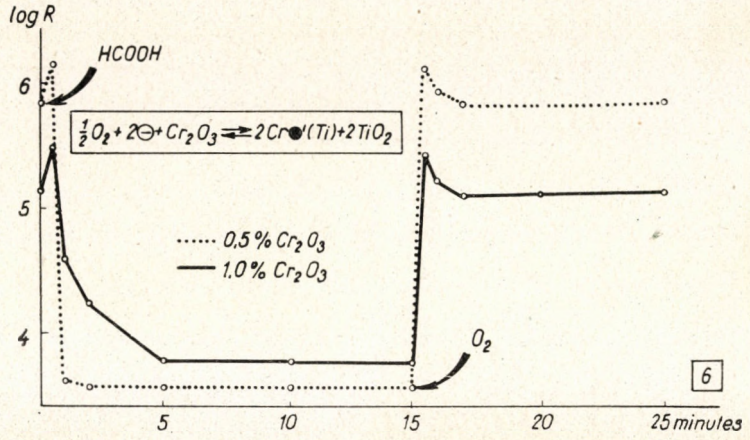


Fig. 6. Changes in the resistance of titanic dioxide catalyst containing chromic oxide on the effect of formic acid and oxygen, respectively, at 450°

acid, the resistance rapidly rose, reached a maximum, then swiftly decreased and remained almost constant. If after attaining a constant value of resistance on effect of formic acid vapours, oxygen was introduced into the apparatus, first the resistance markedly increased up to a maximum, then decreased

again to a smaller extent. A curve of similar type was also obtained in the case of titanic dioxide containing 1% and 2% of chromic oxide.

In the case of pure titanic dioxide, the increase in conductivity on the effect of formic acid vapours can easly be interpreted by presuming that in a reducing atmosphere the conductivity of N-type oxides increases. In the present case this can be interpreted by assuming that, on the one hand, chemisorption of formic acid takes place

$$HCOOH^{(g)} \rightleftharpoons HCOOH^{+(\sigma)} + \ominus \qquad (8)$$

which, similarly to hydrogen, is a step of donor, *i.e.* electron-yielding nature, and, on the other, owing to the superficial reduction, the lack of oxygen

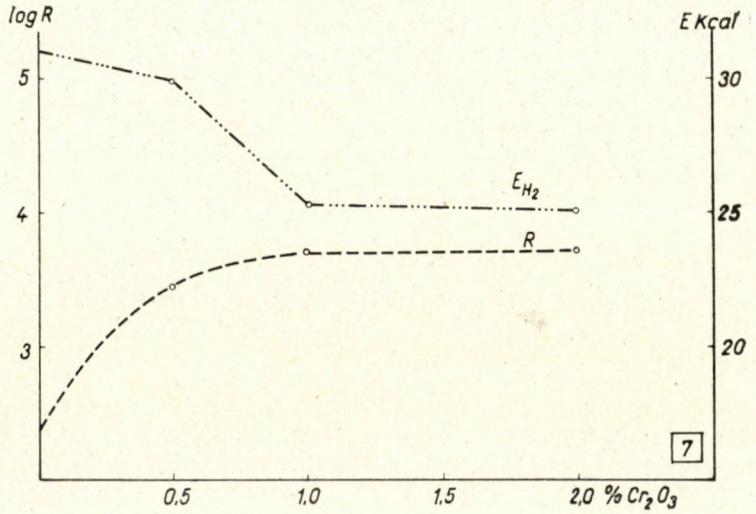


Fig. 7. Activation energy of the dehydrogenation reaction and the resistance of titanic dioxide catalyst at 450° plotted against chromic oxide contents

already originally present in the surface layer, further increases, which also results in the increase of the number of electrons. But it is a rather difficult task to interpret the curve of resistance obtained in the case of titanic dioxide containing chromic oxide. Namely, on the effect of the superficial reduction one should observe an increase in the conductibility on the electron conducting oxides. However, actually a decrease in conductibility was observed in the initial period. Thus, on the basis of the semiconductor theory, we may assume that on the surface of the titanic dioxide catalyst containing chromic oxide, the mechanism of conduction differs from that on pure titanic dioxide. This presumption is supported by our further measurements.

The excess of oxygen present on the surface of the catalyst was determined iodometrically with a method applied by VOLTZ and WELLER [14] in another case. According to our measurements, pure titanic dioxide, in contrast to catalysts containing chromic oxide, does not contain a considerable amount of excess oxygen.

However, if the catalyst was sintered in a nitrogen atmosphere, only a slight excess of oxygen was to be found. Besides, we also observed that the conductivity of the oxide mixture titanic dioxide—chromic oxide, sintered and measured in a nitrogen atmosphere, contrary to the previous case, only slightly increased with the rise of chromic oxide content. In catalysts sintered in oxygen, in turn, the conductance of titanic dioxide markedly increased, even when measured in a nitrogen atmosphere.

Mixed oxides titanic dioxide—chromic oxide were prepared by concentrating and sintering a suspension of ammonium dichromate and titanic dioxide, when the catalyst, due to the decomposition of dichromate, contained excess oxygen in a considerable amount, already prior to sintering *i. e.* it may have contained chromic ions of higher valence. Therefore, the phenomena observed may possibly be ascribed to this fact. To confirm this, a system of titanic dioxide and chromic oxide was also prepared by the mechanical pulverisation and mixing of the two oxides, respectively. In this case, similar phenomena were observed as previously. This means that the phenomena which were observed in the system titanic dioxide—chromic oxide, are qualitatively independent of the conditions of formation of the catalyst.

Effect of the introduction of Fe_2O_3 and WO_3, respectively, on the properties of titanic dioxide

Measurements were carried out with titanic dioxide catalyst containing small amounts of ferric oxide or tungstic oxide. In case of titanic dioxide containing ferric oxide the activation energy of the dehydrogenation reaction decreased with the increase of ferric oxide content, as had been expected. However, similarly to the catalyst zinc oxide—ferric oxide these results are rather doubtful, due to reduction of ferric oxide of different extent. The case was similar when catalysts of tungstic oxide content were used. Then it was observed that during treatment with formic acid, the activity of the catalyst, contrary to the previous case, increased. This can be interpreted, on the basis of the gradual change in the colour of the catalyst, by products formed during the reduction of sixvalent tungsten. The change in the conductivity of titanic dioxide containing tungstic oxide, on the effect of formic acid, was also investigated and a curve quite similar to that of pure titanic dioxide was obtained. This fact also seems to indicate that although in the

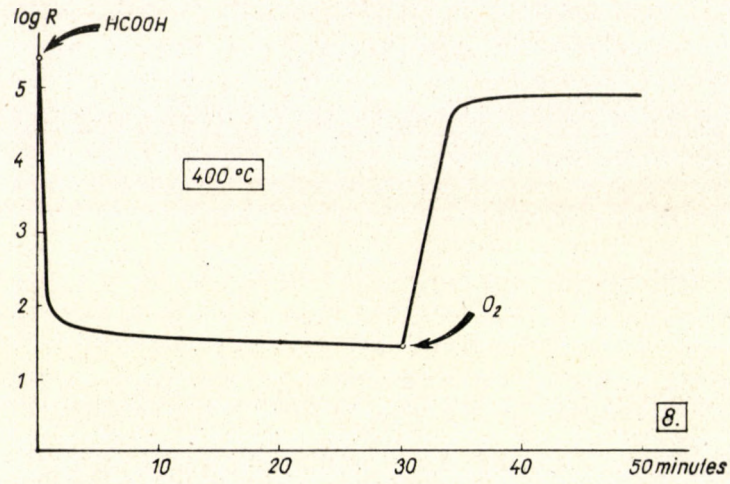


Fig. 8. Changes in the resistance of titanic dioxide containing tungstic oxide on effect of formic acid and oxygen, respectively

case of W^{6+} and Cr^{5+}, anions of higher valence than titanium were introduced, on introducing chromium, a mechanism of conductibility differing from that of the system titanic dioxide—tungstic oxide formed.

Discussion

Our results in connection with the electric properties of the system TiO_2—Cr_2O_3, in some respects confirm HAUFFE's theory, *according to which chromic ions of higher valence form when chromic oxide is introduced.* Our investigations proved that the increase of conductance took place under the effect of the introduction of chromic oxide, and that other properties of the system TiO_2—Cr_2O_3 cannot be interpreted with HAUFFE's reaction for the "*Fehlordnung*".

$$Cr_2O_3 + 1/2\ O_2 \rightleftharpoons Cr\bullet^{\cdot}(Ti) + 2\ominus + 2\ TiO_2 \qquad (9)$$

According to our opinion, HAUFFE's other theory [15] assuming that the increase in conductivity on the effect of chromic oxide is due to the "*Fremd-Eigen*"-conductivity formed on the surface, *i.e.* the electron change between ter- and tetravalent chromic ions is also insufficient. Values for the conductivity of substances sintered and measured in nitrogen indicate that the introduction of chromic oxide into titanic dioxide occurs in the first step. According to the semiconductor theory, as shown by the equation:

$$Cr_2O_3 + 1/2\ O_2 + 2\ominus \rightleftharpoons 2\ Cr\bullet^{\cdot}(Ti) + 2\ TiO_2 \qquad (10)$$

However, in oxygen atmosphere, as it is shown by determinations of excess oxygen, tervalent chromic ion introduced into titanic dioxide is easily oxidized at high temperature. On this basis, the introduction of chromic oxide can be characterized by the overall equation:

$$Cr_2O_3 + 1/2\ O_2 \rightleftharpoons 2\ Cr\bullet^{x}(Ti) + 2\ TiO_2 \qquad (11)$$

Besides the previous process, owing to further chemisorption of oxygen, also the reaction

$$1/2\ O_2 + Cr\bullet^{x}(Ti) \rightleftharpoons 1/2\ O_2^{-(\sigma)} + Cr\bullet^{\cdot}(Ti) \qquad (12)$$

takes place and yields pentavalent chromic ion.

However, "*Fehlordnung*" $Cr\bullet^{x}(Ti)$ and $Cr\bullet^{\cdot}(Ti)$ easily dissociate on the effect of temperature rise, according to equations

$$Cr\bullet^{x}(Ti) \rightleftharpoons Cr\bullet^{\cdot}(Ti) + \oplus \qquad (13)$$

and

$$Cr\bullet^{\cdot}(Ti) \rightleftharpoons Cr\bullet^{x}(Ti) + \oplus \qquad (14)$$

as a result of which defect electrons form in considerable amount.

Therefore, on the effect of oxygen chemisorbed and introduced into the surface of the system titanic dioxide—chromic oxide, a defect-conductor surface layer forms.

The electric properties of the system TiO_2—Cr_2O_3 can easily be interpreted already by this presumption. *E. g.* the observation that the conductivity of the mixed oxides chromic oxide—titanic dioxide, contrary to that of titanic dioxide, increases with the partial pressure of oxygen, can easily be interpreted by supposing a defect-conductor surface layer. Similarly, the changes in conductivity occurring on the effect of formic acid can easily be interpreted. Namely, on the effect of formic acid, through electron-yielding chemisorption and surface reduction, respectively, the defect electrons are destroyed, thus the resistance of the catalyst increases. After destroying excess oxygen and defect electrons, on the surface, the surface of titanic dioxide is further reduced on the effect of new formic acid molecules, and accordingly, the resistance decreases.

Measurements of conductivity made in formic acid vapour showed that, in contrast to data in oxygen atmosphere, the conductivity of titanic dioxide and thus its N-conducting character, decrease with the chromic oxide content (*cf.* Fig. 7).

But it can also be observed that the decrease is marked only to about 1 mole % of chromic oxide content and there is only a slight change when further increasing the amount of chromic oxide. On this basis, the decrease in activation energy (*cf.* Fig. 3) when increasing the chromic oxide content is in accordance with results obtained with zinc oxide, which showed that

decrease of the N-conductor character, *i. e.* the conductivity of the catalysts results in the decrease of the activation energy of the dehydrogenation reaction. Considering this, we can state that the activation energy of the dehydrogenation reaction of formic acid on electron-conducting oxides decreases with the electron concentration of the catalyst, and it raises with the increases of the electron concentration. From the change of the activation energy with the electron concentration it seems probable that, similarly to alloy catalysts, the rate of the reaction is determined by the rate of chemisorption of formic acid. It is impossible to make such unambiguous statements on the mechanism of the dehydratation reaction, for on pure titanic dioxide catalyst the dehydratation reaction takes place only to a negligible extent. It appears, however, from the changes of the selectivity factor with the electron concentration that the decrease of the electron concentration shifts the reaction towards the dehydratation reaction.

Regarding the previous facts, the higher initial activity of catalysts containing chromic oxide and the considerable decrease in the activity of catalysts containing chromic oxide can easily be understood. Namely, at the beginning, the surface layer rich in defect electrons serves as a highly active surface in the decomposition of formic acid, thus the initial activity of titanic dioxide catalyst containing chromic oxide is higher. The fact that the greatest change of resistance on the effect of formic acid vapours was observed in titanic dioxide, while the change of the activity in time was the smallest, can also be interpreted by taking into consideration that on the surface of titanic dioxide only quantitative changes take place (increase in the number of electrons), while on the surface of catalysts containing chromic oxide a qualitative change occurs, namely, the conversion of the P-conducting layer into an N-conducting one. This obviously results in a greater change of catalytic activity.

SUMMARY

The dehydrogenation and dehydratation reactions of formic acid on zinc oxide and titanic dioxide catalysts complemented by various additions were studied. On the basis of the experiments, it was established that the activation energy of the dehydrogenation reaction increases with rising electron concentrations of the catalyst, and decreases with the diminishing of the electron concentrations. The selectivity of the catalysts shifts towards the dehydratation reaction by decreasing the conductivity of the oxide. From the experimental results, conclusions were drawn as to the mechanism of decomposition of formic acid.

LITERATURE

1. Hauffe, K.: Angew. Chem. **67,** 205 (1955).
2. Sabatier, P.: Compt. rend. **152,** 1212 (1911); **154,** 561 (1912).
3. Adkins, H.: J. Am. Chem. Soc. **45,** 809 (1925); **47,** 807 (1925).
4. Schwab, G. M., Schwab-Aggalidis, E.: J. Am. Chem. Soc. **71,** 1806 (1949).
5. Frachon de Pradel, A., Imelik, B.: J. Chim. Phys. **56,** 1 (1959).
6. Eucken, A.: Naturwiss. **36,** 48 (1949);
Eucken, A., Heuer, K.: Z. phys. Chem. **196,** 40 (1950).

7. WICKE, E.: Z. Elektrochemie **53,** 279 (1949).
8. MARS, P.: Z. phys. Chem. N. F. **22,** 309 (1959).
9. SCHWAB, G. M.: Z. Elektrochemie **53,** 274 (1949);
SCHWAB, G. M.: Discuss. Faraday Soc. **8,** 166 (1950).
10. SZABÓ, Z. G., SOLYMOSI, F., BATTA, I.: Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **11,** 147 (1959).
11. EARLE, M. D.: Phys. Rev. **61,** 56 (1942).
12. HAUFFE, K., GRUNEWALD, H., TRÄNKLER-GEESE, R.: Z. Elektrochem. **56,** 937 (1952).
13. WEYL, W. A., FÖRLAND, T.: Ind. Eng. Chem. **42,** 257 (1950).
14. WOLTZ, S. E., WELLER, S. W.: J. Am. Chem. Soc. **75,** 5231 (1953).
15. HAUFFE, K.: Fehlordnungsgleichgewichte in halbleitenden Kristallen vom Standpunkt des Massenwirkungsgesetzes, in Halbleiterprobleme, herausgeg. von W. SCHOTTKY, (Braunschweig) 1954. p. 107.

UNTERSUCHUNG DER KATALYTISCHEN ZERSETZUNG DER AMEISENSÄURE ALS FUNKTION DER FEHLORDNUNG DES ELEKTRONENLEITENDEN TITANDIOXIDS

Z. G. SZABÓ und F. SOLYMOSI

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität, Szeged)

Eingegangen am 21. März 1960

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

Die Dehydrierungs- und Dehydratationsreaktion der Ameisensäure wurde auf Zinkoxid- und Titandioxidkatalysatoren mit verschiedenen Zusatzstoffen untersucht. Auf Grund der Versuchsergebnisse wurde festgestellt, daß die Aktivierungsenergie der Dehydrierungsreaktion mit der Erhöhung der Elektronenkonzentration des Halbleiterkatalysators zunimmt, während sie mit dem Herabsetzen der Elektronenkonzentration abnimmt. Die Selektivität der Katalysatoren wird bei der Zunahme des elektrischen Widerstandes des Halbleiteroxids in die Richtung der Dehydratationsreaktion verschoben. Von den Messungsergebnissen wurden Folgerungen betreffs des Mechanismus der Zersetzung der Ameisensäure gezogen.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОНОПРОВОДНОЙ ДВУОКИСИ ТИТАНА

З. Г. САБО и Ф. ШОЛЬМОШИ

(Институт неорганической и аналитической химии Университета, г. Сегед)

Поступило 21. марта 1960 г.

Р е з ю м е

На различным образом дозированных катализаторах окиси цинка и двуокиси титана авторы изучали реакцию дегидрогенизации и дегидратации муравьиной кислоты. На основании измерений они установили, что энергия активации реакции дегидрогенизации повышается по мере увеличения электронной концентрации катализатора-полупроводника а она снижается по мере уменьшения электронной концентрации. По мере увеличения электрического сопротивления окиси-полупроводника избирательность катализаторов сдвигается в сторону реакции дегидратации. Из данных измерений авторы делают выводы относительно механизма разложения муравьиной кислоты.

Prof. Dr. Zoltán G. SZABÓ
Frigyes SOLYMOSI
Szeged, Beloiannisz tér 7.

CORRELATION BETWEEN THE ELECTRIC AND CATALYTIC PROPERTIES OF DEFECT CONDUCTOR OXIDES

Z. G. SZABÓ and F. SOLYMOSI

(Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, University of Szeged, Szeged)

Received March 21, 1960

In a previous paper [1] we studied the decomposition of formic acid on some N-type semiconductor oxides. In the course of our measurements we succeeded in pointing out that the changes in the electric structure of the catalyst considerably influence the reaction rate. From these results we draw conclusion in respect to the mechanism of decomposition of formic acid. In the following we will deal with the catalytic properties of some defect conductor P-type oxides, *i.e.* of chromic and nickel oxides, taking special care of the correlation between the activation energy of the reaction and the electric properties of the catalyst (defect electron density and the activation energy of conductivity), attempting to confirm the previously established decomposition mechanism.

The chromic oxide catalyst, over its well-known practical importance can also be regarded as a substance of interest from theoretical points of view. Its electric properties were first studied by MAYER [2] and later by BEVAN and his co-workers [3]. They found that the conductivity of chromic oxide increases with the partial pressure of oxygen, which means that chromic oxide belongs to the group of P-type conductors. HAUFFE and BLOCK [4] later carried out detailed measurements on conductivity, widening the circle of previous researches with investigations of the foreign oxides built-in. As these authors experienced only a slight dependence of the conductivity on oxygen, from which a very marked conductivity (defect electron concentration) cannot be deduced, they supposed that in chromic oxide one must take into account two types of "*Fehlordnung*", independent of each other. One of them, which depends on the oxygen pressure and results in defect electrons according to the following equation

$$3/4\ O_2^{(g)} \rightleftharpoons Cr\ \square''' + 3\ \oplus + -1/2\ Cr_2O_3 \qquad (1)$$

takes place only to a small degree. A "*Fehlordnung*" independent of oxygen is already more considerable. According to SCHOTTKY it is called "*Eigenstörstellen-Fehlordnung*" and can be described by equations:

$$O \rightleftharpoons Cr\,\square''' + Cr\,\bigcirc^{\cdot\cdot} + \oplus \qquad (2)$$

$$O \rightleftharpoons Cr\,\square'''' + Cr\,\bigcirc^{\cdot} + 2 + \oplus \qquad (3)$$

However, recent investigations and conclusions made from these support only the existence of the first type of "*Fehlordnung*", complemented by the experimental observation that the conductivity of chromic oxide depends instead of the oxygen pressure rather on the amount of chemisorbed O_2 [5, 6]. The activation energy of the conductivity of chromic oxide was found by WELLER and VOLTZ to range 9,8 kcal in oxygen and 39,9 kcal in hydrogen. They also pointed out the possibility of converting P-conductor chromic oxide into N-conductor in a reducing atmosphere and this will probably promote further interesting investigations.

Up to now, detailed investigations on the connection between catalytic activity and the electric structure of chromic oxide were carried out only by VOLTZ and WELLER. They mainly studied the catalytic and electrical properties of differently treated (reduced and oxidized) chromic oxides but did not at all study the effect of foreign ions. Concerning the hydrogen—deuterium exchange reaction, they stated [7] that the catalytic activity of reduced chromic oxide considerably exceeds that of the oxidized one.

However, at the oxidation of carbon monoxide [8] and at the decomposition of hydrogen peroxide [9] it was the oxidized chromic oxide catalyst which showed a greater activity. Another interesting observation of ours was that, in the case of the hydrogen—deuterium exchange reaction, water absorbed on the surface or reduced or oxidized chromic oxide catalyst considerably decreased and at lower temperatures completely inhibited [10] the activity of catalyst.

Experimental methods

Measurements of the reaction rates were carried out in a Schwab-reactor modified by us, as published in detail, together with the method of calculation [11].

Catalysts

The chromic oxide catalyst was a commercial product of analytical grade. The mixed oxides chromic oxide—titanic dioxide were prepared by adding chromic oxide to a diluted aqueous suspension of titanic dioxide Merck, of analytical grade, carefully mixed, concentrated at 110° and sintered for 5 hours.

During the preparation of chromic oxide—potassium oxide and chromic oxide—zinc oxide catalysts, chromic oxide of corresponding amount was suspended in the solution of the nitrate of the metal ion, and after concentration the nitrate was converted into oxide at 400°. After compressing the tablets, the chromic oxide—potassium oxide catalysts were sintered for 5 hours at 500°, while the chromic oxide—zinc oxide catalyst for 5 hours at 1000°.

Nickel oxide catalyst was prepared by heating nickel carbonate for 4 hours at 500°. During the preparation of the system nickel oxide—lithium oxide, nickel carbonate of corresponding amount was added to lithium carbonate dissolved in diluted acetic acid. The preparation of the mixed catalysts nickel oxide—chromic oxide was carried out by suspending nickel oxide obtained from nickel carbonate solution of ammonium dichromate and the dichromate decomposed at 500°.

Investigations on the chromic oxide catalyst

At the beginning of our investigations we studied the catalytic activity of pure chromic oxide catalyst. Independent of the sintering temperature, the initial activity of chromic oxide catalyst was very high, but later it decreased and after about 45—60 minutes, it remained almost unchanged. During this pre-treatment, the selectivity factor shifted towards the dehydratation reaction. The dehydratation and dehydrogenation reactions take place on catalysts sintered at 500° and 1000°, respectively. It is worth to mention that, contrary to titanic dioxide, the value of the selectivity factor is lower on chromic oxide sintered at 1000° than on chromic oxide catalyst sintered at 500°.

When chromic oxide is pre-treated for several hours in oxygen current at high temperature (400—500°), the initial activity considerably increases, while it decreases on pre-treatment in hydrogen. But the value of activation energies, contrary to initial activities hardly changes on the effect of different pre-treatments. This is understandable on considering that the large excess of oxygen formed during a treatment with oxygen on the surface (the defect electron density) is reduced during the pre-treatment of catalyst on the effect of formic acid. When chromic oxide is treated with formic acid for several hours, the activation energy does not change considerably even when the temperature of this treatment is raised to 500°. The results of our measurements are given in Table I. On comparing the values for activation energies measured on chromic oxide with those found on different N-conductor oxides, almost identical values are obtained for the dehydrogenation reaction. In order

Table I

N°.	Catalyst	Foreign ion, mole %	Temperature of sintering °C	Temperature of pre-treatment, °C	Temperature range °C	E_{H_2}	E_{CO}	Selectivity, $\frac{v_{H_2}}{v_{CO}}$, at 400 °C
1	Cr_2O_3	—	500	400	330—400	25,3	17,7	1,76
2	Cr_2O_3	—	1000	400	370—420	26,4	17,5	1,53
3	Cr_2O_3	—	1100	400	370—425	31,7	18,4	1,05
4	Cr_2O_3	0,5 TiO_2	1000	400	340—400	28,5	15,2	0,71
5	Cr_2O_3	1,0 TiO_2	1000	400	340—400	29,6	15,7	0,44
6	Cr_2O_3	2,0 TiO_2	1000	400	340—400	29,2	16,3	0,40
7	Cr_2O_3	5,0 TiO_2	1000	400	340—400	29,8	17,2	0,67
8	Cr_2O_3	0,1 K_2O	500	400	330—400	20,5	20,5	2,86
9	Cr_2O_3	0,5 K_2O	500	400	325—400	14,5	23,3	2,26
10	Cr_2O_3	1,0 K_2O	500	400	325—400	11,0	23,5	2,1
11	Cr_2O_3	2,0 K_2O	500	400	320—400	6,0	24,5	2,08

to interpret the similar values for activation energies, it was assumed that the defect conductor chromic oxide was converted into N-conductor oxide by the reducing effect of formic acid.This conversion takes place instantaneously *e. g.* in the case of the chromic oxide—aluminium oxide mixed catalyst during the dehydrogenation of cyclohexane [12].

To solve this problem, measurements of conductivity were carried out at the temperature of pretreated chromic oxide catalyst (400—420°), in the presence of formic acid vapours. When a P—N change takes place on the effect of formic acid, the conductivity was first expected to decrease then,

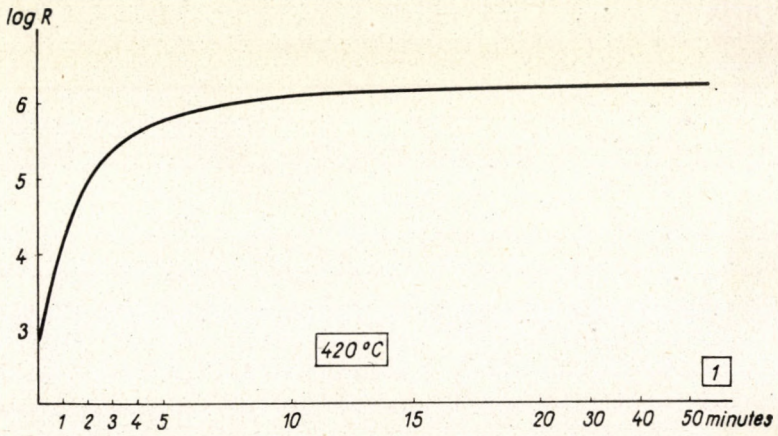


Fig. 1. Changes in the resistance of chromic oxide catalyst on the effect of formic acid vapours

after a time, to increase, in accordance with the fact that the conductivity of P-conductor oxides is lower and that of N-conductor oxides is higher in a reducing atmosphere. The data of our messurements are presented in Fig. 1.

On the effect of formic acid, the resistance of chromic oxide tablets rose relatively slowly from the initial 500—600 ohm to about 10^6 ohm. This resistance value did not change during the time of pretreatment applied in the course of catalytic measurements (600 min). When chromic oxide reduced by formic acid was treated with oxygen, the resistance instantaneously decreased in contrast to the slow change in resistance observed when formic acid vapours were applied. However, it is striking that if the stream of oxygen was stopped and formic acid vapours again applied, then, contrary to the previous case, the change of resistance, *i. e.* the surface reduction, already took place quickly. Thus, at 400—500° no P—N change took place during the period investigated, but on the effect of formic acid the excellent defect conductor chromic oxide converted into a rather weak conductor.

Effect of the introduction of titanic dioxide on the properties of chromium oxide catalyst

From HAUFFE and BLOCK's investigations [4] it is known that on introducing ions of higher valence (tungstic oxide, titanic dioxide), the conductivity of chromic oxide markedly decreases, but it hardly changes on the effect of ions of lower valence, such as nickel oxide, zinc oxide.

During our experiments we first investigated the effect of different amounts of titanic dioxide introduced according to the equation:

$$TiO_2 + \oplus \rightleftharpoons Ti\bullet\cdot\ (Cr) + 1/2\ Cr_2O_3 + 1/4\ O_2\,. \qquad (4)$$

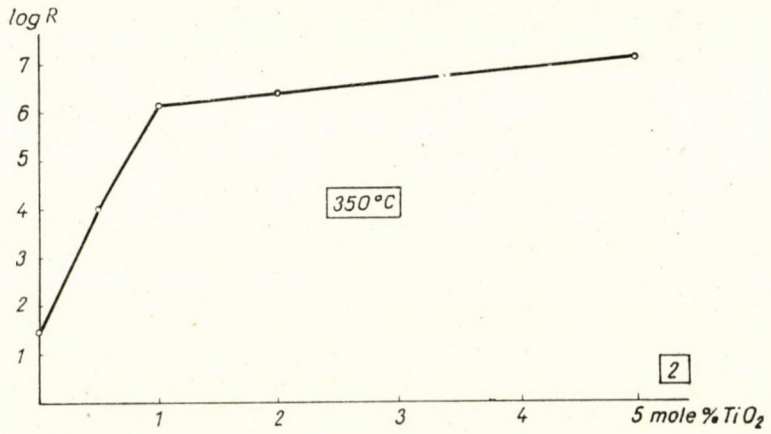


Fig. 2. Resistance of chromic oxide catalyst plotted against titanic dioxide contents

Thus, the number of defect electrons decreases on introducing titanic dioxide. The decrease in conductivity of chromic oxide with the increase of titanic dioxide content is shown in Fig. 2.

The decreasing effect of titanic dioxide on the conductivity of chromic oxide shows itself when measuring the reaction rate. The temperature of the beginning of decomposition is shifted towards higher temperatures. However, the decrease in the initial activities is not considerable, which can be understood on considering that by introducing titanic dioxide, the defect electron concentration already decreases. On plotting the logarithms of the reaction rates against $1/T$, both in the case of chromic oxide and chromic oxide—titanic dioxide catalysts, fairly straight lines are obtained (Fig. 3).

The activation energy of the dehydrogenation reaction increases with the increase of titanic dioxide content. However, no such an unambiguous change can be observed in the dehydratation reaction, when the concentration of defect electrons decreases.

Fig. 5 discloses the activation energies of the dehydrogenation reaction and of conductivity. It can be seen that on increasing the content of titanic dioxide the two curves show the same shape.

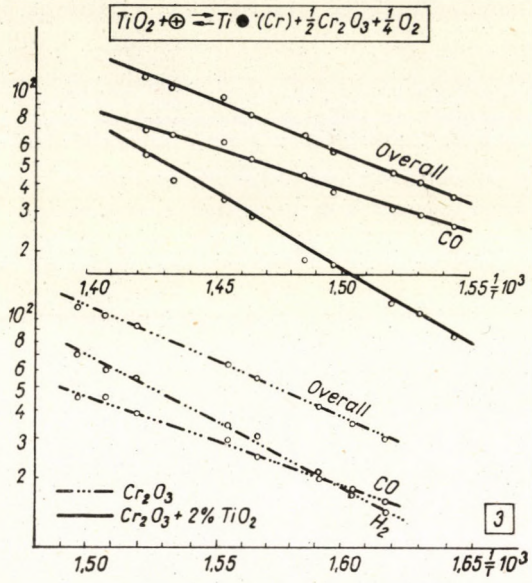


Fig. 3. Dependence of reaction rates ontem perature, on catalysts of chromic oxide and chromic oxide containing 2% TiO_2.[11] On the ordinate only the logarithms of differences in levels observed on the first flow-meter were plotted, which was proportional to the amount of $H_2 + CO$ formed in 1 min, during decomposition. With this method, the supposed error committed when calibrating the flow-meters can be avoided (1 cm of level difference corresponds to 1,6 ml/min. gas rate)

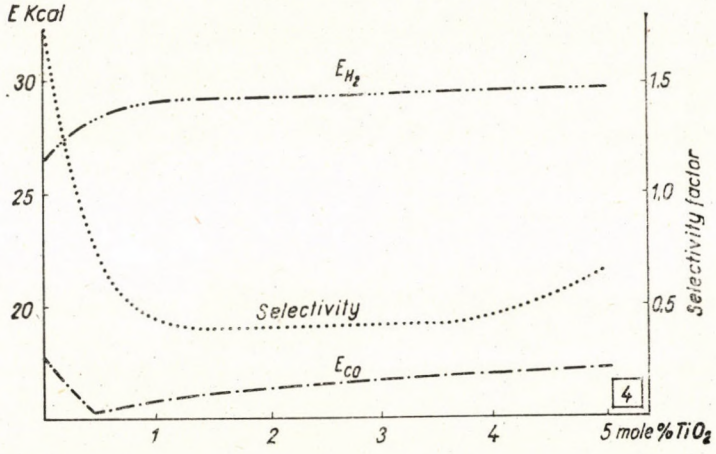


Fig. 4. Energy of activation of the dehydrogenation and dehydratation reactions, and the selectivity factor at 400° on chromic oxide catalyst, plotted against titanic dioxide contents

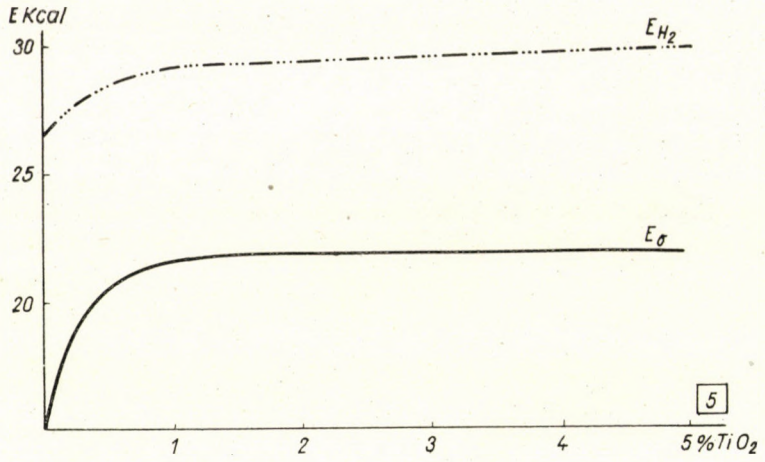


Fig. 5. Energy of activation of the dehydrogenation reaction and of conductivity on chromic oxide catalyst plotted against titanic dioxide content

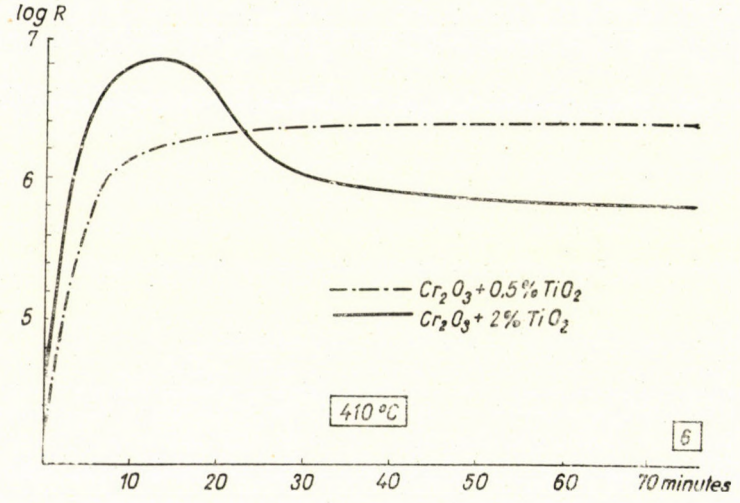


Fig. 6. Changes in the resistance of chromic oxide catalyst containing titanic dioxide on effect of formic acid vapours

The decrease in selectivity factor on increasing the content of titanic dioxide shows that the reduction of the conductivity of the catalyst encourages the dehydratation reaction. However, it is not possible to interpret the increase in the selectivity factor at higher contents of titanic dioxide on this basis, for according to Fig. 2 the resistance of chromic oxide further decreases by introducing larger amounts of titanic dioxide.

Since it could be assumed that the shape of the former curve alters in the presence of formic acid vapours, changes in the conductivity of chromic

oxide catalysts containing titanic dioxide on the effect of formic acid vapours were examined. The conductivity of mixed oxides just as that of pure chromic oxide, markedly decreased on the effect of formic acid. The conductivity of chromic oxide catalyst containing a smaller amount of titanic dioxide was lower than that of the pure chromic oxide catalyst. However, when titanic dioxide of larger amount (2—3 mole %) was introduced, the conductivity of the catalyst first decreased, but after some time increased on the effect of formic acid.

In our opinion, this phenomenon can be interpreted by assuming that only a certain amount of titanic dioxide dissolves in chromic oxide and on applying a larger amount of titanic dioxide, the reduction of titanic dioxide not built-in the surface layer of chromic oxide also takes place, as a result of which the conductivity of the mixed oxide increases.

Knowing this, the increase in selectivity factor observed at higher titanic dioxide contents is already in accordance with our earlier observations.

Effect of introduction of zinc oxide on the properties of Cr_2O_3 catalyst

As it has already been mentioned, the introduction of ions of lower valence only slightly influences the conductivity of chromic oxide. *E.g.* on the effect of zinc oxide the conductivity only slightly changes. In accordance with the measurements on conductivity, small amounts of zinc oxide do not influence the selectivity at all, nor the value of activation energy. However, the introduction of larger amounts (5%) of zinc oxide markedly modified the activity of chromic oxide. This can be interpreted first of all by spinel formation, which will be dealt with later on.

Effect of introduction of potassium oxide

When potassium oxide is introduced, there is a considerable change in activity. On increasing the amount of potassium, the extent of decomposition markedly rises. Besides the activity also the selectivity changes markedly and shifts towards dehydrogenation.

With all the catalysts already described and to be mentioned later, the selectivity factor proved to increase on the effect of raising temperature, owing to the fact that the activation energy of the dehydrogenation reaction always exceeds that of the dehydratation reaction. On chromic oxide doped with potassium oxide, the selectivity factor considerably decreased with rising temperature. From this it follows that the properties of chromic oxide catalysts are influenced by potassium ions in a way differing from those described. The activation energy of the dehydrogenation reaction is already strongly reduced by 0,1 mole % of potassium oxide. Larger amounts of it

(1—2 mole %) lead to very slight values. On the contrary, the energy of activation of the dehydratation reaction strongly increases with the introduction of potassium ions. In the presence of 0,5 mole % of potassium oxide it already

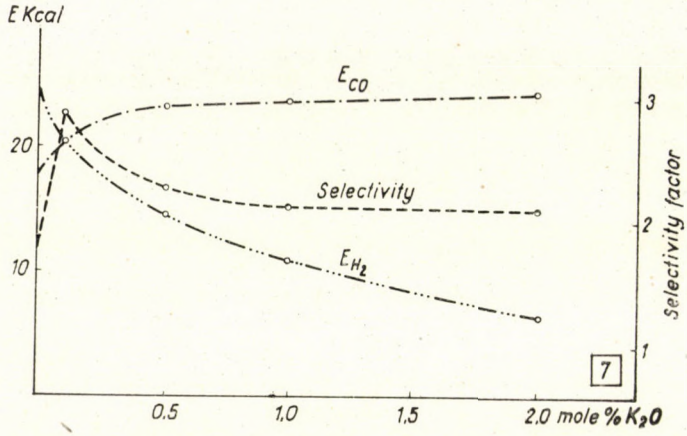


Fig. 7. Energy of activation of the dehydrogenation and dehydratation reactions and the selectivity factor at 400° on chromic oxide catalyst plotted against potassium oxide contents

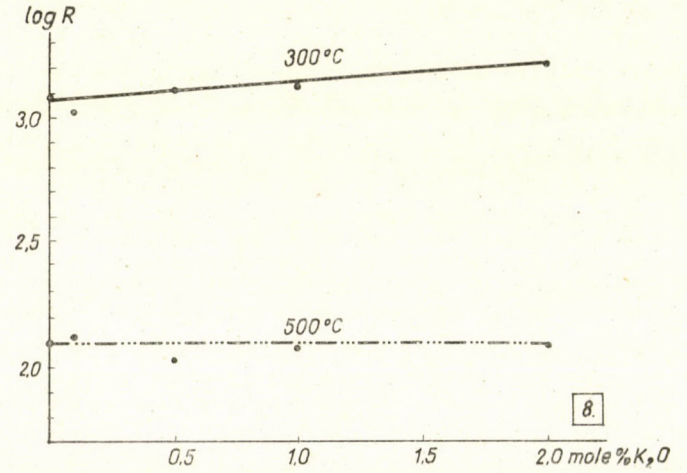


Fig. 8. Resistance of chromic oxide catalyst plotted against potassium oxide contents

exceeds the activation energy of the dehydrogenation reaction. Data of our measurements are summarized in Table I.

To interpret the effect of potassium oxide, conductivity measurements were carried out. As can be seen in Fig. 8, the conductivity of chromic oxide in air hardly changes with the introduction of potassium oxide. For sake of completeness the dependence of the conductivity on temperature has also

been investigated. Nearly the same values were obtained for the activation energies of pure chromic oxide and of that containing potassium oxide (Fig. 9).

Therefore, the changes in activity which take place on the effect of potassium ions cannot be interpreted by changes in the electric structure of chromic oxide. On the effect of formic acid, a great increase in the resistance of defect conductor chromic oxide also takes place in catalysts containing potassium oxide. The only difference is that changes in resistance appear more slowly. According to our measurements, in a reducing atmosphere the resistance of chromic oxide containing potassium oxide is of the same order

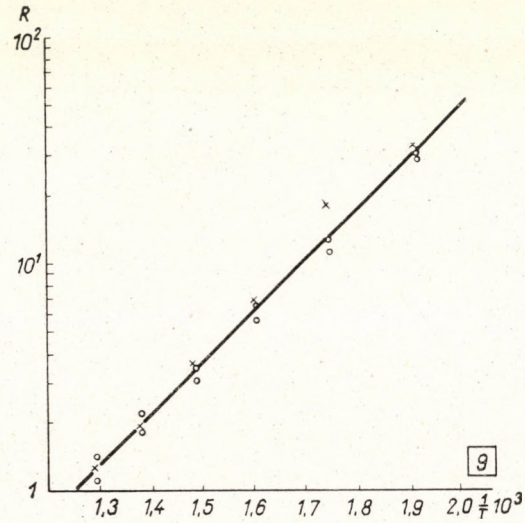


Fig. 9. Resistance of chromic oxide catalyst containing potassium oxide plotted against temperature

of magnitude, as that of pure chromic oxide, although VOLTZ and WELLER [13] had by analytical investigations pointed out that in the presence of potassium oxide the surface of chromic oxide, even in a reduced state, contains considerable amounts of excess oxygen. According to the semiconductor theory, chromic oxide containing excess oxygen should have greater conductivity. As this was not proved by our measurements on conductivity, it must be assumed that in the presence of potassium oxide the excess of oxygen present on the surface of the catalyst cannot be regarded as an oxygen excess yielding defect electrons, but presumably as potassium dichromate. This surface layer of chromate was first assumed by VOLTZ and WELLER [13] in order to interpret the effect of potassium oxide, although it could not be detected by X-ray investigations. The presumed excess of oxygen on the surface is fully supported by our measurements of conductivity. Besides our experimental observation

that the increase in resistance on the effect of formic acid, the surface reduction, takes place more slowy in catalysts with larger surface than in pure chromic oxide, supports the general experience gained from analyses that the surface reduction of the catalyst is also retarded by potassium oxide.

3. Investigations with nickel oxide catalysts

Nickel oxide belongs to P-type defect conductors. It is one of the semiconductor catalysts possessing the most interesting properties, therefore, it has been very particularly studied both from the physical and chemical points of view.

It is generally known that its electric structure can be influenced sensitively by the conditions of preparation, by applying a gas atmosphere and sintering heat. The particular sensitivity of nickel oxide explains why different authors found contradictory results, even when investigating the same model reactions.

The conductivity of nickel oxide can be markedly modified by changing the quantity and quality of introduced foreign ions and by this the number of defect electrons. Thus *e. g.* VERWEY and his co-workers [14] pointed out that while the resistance of nickel oxide sintered at 1200° is 10^6 ohm, that of nickel oxide containing 1% of lithium oxide is only 20 ohm. On the effect of the introduction of an ion with higher valence [chromium (III)], the conductivity decreases through the decrease of the defect electron concentration [15].

It was possible already in several cases to establish the correlation between the catalytic activity and the semiconductor properties of nickel oxide. However, due to the easy reducibility of the latter, similarly to other P-conductor oxides, its effect on different dehydrogenation and dehydratation reactions was scarcely investigated.

Our preliminary investigations showed that the activity of nickel oxide, particularly at higher temperature, swiftly changes, due to a surface reaction. Since the prerequisite of the determination of the activation energy is that during the measurements the activity of the surface of the catalyst be constant, it was not possible to use our method in its original form. However, we observed that nickel oxide decomposes formic acid already at a low temperature (about 300°) at a high speed, while the surface reduction at this temperature is rather slow. Besides we also observed that the surface of nickel oxide sintered at higher temperature (1000°) is reduced by formic acid considerably slower. Therefore, only the initial activities were compared on nickel oxide catalysts doped with different substances to different extents and sintered at 1000° for two hours.

As can be seen in Fig. 10, the activity of nickel oxide rises by introducing lithium oxide, and in the presence of 0,5 mole % of lithium, the decomposition rate of formic acid increases almost to three times more. The activity of nickel oxide is reduced by adding chromic oxide. However, this decrease is smaller as the conductivity and the defect electron concentration of nickel oxide sintered at 1000° is only slightly altered by chromic oxide.

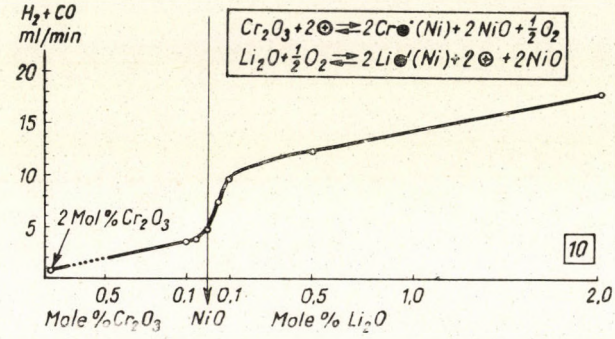


Fig. 10. Initial activity of nickel oxide catalyst plotted against lithium and chromic oxide contents, respectively

Discussion of experimental results

On the basis of our measurements of conductivity it can be stated that, although under the experimental conditions applied the conductivity of chromic oxide greatly decreased on the reducing effect of formic acid, the defect conductor nature of chromium oxide was still retained.

From investigations of the reaction rates it can also be stated that in the decomposition of formic acid the catalytic properties are markedly influenced by modifications of the electric structure and of the conductivity of P-conductor catalyst. From the increase in activity taking place on the effect of a pre-treatment in oxygen (an increase in the defect electron concentration of the surface) one may conclude that the great density of defect electrons is very favourable for the dehydrogenation reaction of formic acid. This is indicated by results obtained during the introduction of small amounts of titanic dioxide, according to which the decrease in the defect conductor character, and in the defect electron concentration of the catalyst results in the increase of the activation energy of the reaction. Similar results obtained by us with nickel oxide also support the dominating effect of defect electron density.

Our experimental results agree with those found on N-conductor oxides. On the basis of the changes of the activation energy on the effect of the modi-

fication of the electron concentration, similarly to the observations, made earlier by DOWDEN [16] and SCHWAB [17] on alloy-catalysts, the chemisorption of formic acid was considered as the rate-determining step of the dehydrogenation reaction of formic acid (*i. e.* the first of the following elementary processes):

$$HCOOH^{(g)} \rightleftharpoons HCOOH^{+(\sigma)} + \ominus \quad (4)$$

$$HCOOH^{+(\sigma)} \rightleftharpoons CO_2^{+(\sigma)} + H_2 \quad (5)$$

$$CO_2^{+(\sigma)} + \ominus \rightleftharpoons CO_2^{(g)}. \quad (6)$$

Our results obtained on defect conductor oxides are in full accordance with these, since the favourable effect of the increase in the concentration of defect electrons can also be interpreted by presuming that the surface layer rich in defect electrons considerably promotes the shift of an electron of the substrate to the catalyst.

We wish to note that recently the decomposition of differently deuterated formic acid on silver catalyst was investigated by BLOCK and KRAL [18]. Their results did not support the scheme of decomposition of formic acid previously described, nor the shift of the rate-determining electron. As the above authors state, it is obviously impossible to draw generally valid conclusions from measurements carried out on only one catalyst, but these measurements suggest to take special care when establishing the reaction mechanism and mainly when determining the effect of the electric structure of a catalyst. On the basis of the investigations by BLOCK and KRAL, one could imagine that the rate-determining step of the dehydrogenation reaction of formic acid on semiconductor oxides is also not slipping of the substrate electron over the catalyst but the splitting on one bond (C—H and O—H, respectively) of the chemisorbed formic acid molecule. Therefore, the electric structure of the catalyst exerts only an indirect effect by influencing the bonds of the chemisorbed formic acid molecule. A final decision can, however, be brought about only by also investigating the kinetic isotope effect.

From the experimental results it can also easily be stated that the selectivity of the catalyst is strongly influenced by its electric properties. It is a general observation that an increase in the concentration of defect electrons encourages the dehydrogenation, while a decrease in dehydrogenation promotes the dehydratation reaction. On comparing our results obtained on N- and P-type semiconductor oxides, we can state that *independently of the type of conductor, an increase in the conductivity of the catalyst encourages the dehydrogenation reaction, while a decrease in the conductivity promotes the dehydratation reaction.*

This observation draws the attention to the importance of the electric structure of the catalyst also in the problem of the selectivity of catalysts, scarcely investigated up to the present.

As our experiments prove, the change in the defect electron concentration of the catalyst also affects the activation energy of the formic acid decomposition. When studying the correlation between the activity and the electric structure of the catalyst, similar correlations were also found in the case of other model reactions. However, at first glance, this statement may be misunderstood, as the activation energy is influenced by the number of electrons and defect electrons, respectively, only if the reaction mechanism also changes. In spite of the fact, that (*e. g.* on nickel oxide—lithium oxide catalyst at the decomposition of dinitrogen oxide) this change of mechanism beyond any doubt takes only place very rarely with the increase in the defect electron concentration, we cannot assume that reaction mechanisms alter simultaneously with a change in the concentration of electrons and defect electrons. To clear up this contradiction, one must consider that in semiconductor oxides changes in the concentration of electrons and defect electrons, due to the introduction of foreign ions lead not only to quantitative, but also to qualitative changes. *E. g.* the introduction of an ion of lower valence into an N-conductor oxide results through the decrease of the electron number in a decrease in the electrochemical or Fermi-potential of the electrons, while the introduction of ions of higher valence raises the Fermi-potential, which later results in a modification of the temperature coefficient of the conductivity.

It was possible to establish on the previously investigated chromic oxide catalyst containing a small amount of titanic dioxide, besides the effect of concentration of defect electrons, also a closer correlation between electric structure and catalytic properties. According to Fig. 5, the activation energies of the dehydrogenation reaction and those of the electric conductivity of the catalyst plotted *versus* increasing titanic dioxide contents gave curves of similar shape.

Since the penetration of electrons into the conductor band, and the penetration of defect electrons into the valence band are processes requiring energy, the activation energy of conductivity, the activation energies of the chemical process, even when the reaction takes place according to zero order, when measured activation energies can be regarded as real ones, are only apparent ones, for they partly contain activation energies needed for the excitation of electrons and defect electrons, respectively.

Thus, the Arrhenius equation can be decomposed to the factors:

$$A = Ae^{-E/RT} = Ae^{-(E_s + E_r)/RT} = Ae^{-E_s)RT} \cdot e^{-E_r(RT} = A' e^{-E_r)RT}$$

where E is the apparent activation energy obtained directly from measurements, E_s the excitation energy of the electrons of the semiconductor catalyst, E_r the real activation energy of the rate-determining elementary chemical process. A' is in this case a factor which is no longer dependent on

temperature. Previously the apparent activation energy was decomposed only into two parts. However, it seems very likely that the above two types of activation energy can be decomposed to further components, by refining the measurements, perhaps in case of other model reactions.

In spite of the fact that in the case of the catalysts studied by us all changes in the reaction rate taking place under different conditions could be attributed to alterations of the electric properties of the catalyst (which obviously does not mean that the decomposition and selectivity of formic acid is not influenced by other properties of the catalyst), in our experiments with chromic oxide containing potassium oxide it was not possible to detect the effect of electric factors in the appreciable changes of reaction rates and activation energies, respectively. It seems probable that in this case the changes in the catalytic properties of chromium oxide can be ascribed, in accordance with earlier theories, to the increase in the cation concentration of the surface [19].

SUMMARY

The catalytic behaviour of chromic and nickel oxides, respectively, on the dehydrogenation and dehydratation reactions of formic acid was studied. The lowering of the defect electron concentration of chromic oxide had a decreasing effect on the activity of catalyst, while increasing the energy of activation. Similar conclusions could be drawn on comparing the initial activities of nickel oxide doped by lithium oxide and chromic oxide. Further, it was pointed out that the reduction of the conductivity of catalysts encourages dehydrogenation, while its increase promotes dehydratation. The catalytic and electric properties of chromic oxide contaminated by small amounts of potassium oxide also were studied in detail. The results were also discussed in comparison to earlier measurements.

LITERATURE

1. Szabó, Z. G., Solymosi, F.: Acta Chim. Hung. **25,** 145 (1960).
2. Mayer, W.: Z. Elektrochemie **50,** 274 (1944).
3. Bevan, D. M., Schelten, J. P., Anderson, J. S.: J. Chem. Soc. **1948,** 1729.
4. Hauffe, K., Block, J.: Z. phys. Chem. **198,** 232 (1951).
5*a*. Weller, S., Voltz, S. E.: Z. phys. Chem. **198,** 232 (1951).
5*b*. Weller, S., Voltz, S. E.: Z. phys. Chem. N. F. **5,** 100 (1955).
6. Chaplin, R., Griffith, R. H., Marsh, J. D. F.: Proc. Rov. Soc. A **224,** 419 (1954).
7. Voltz, S. E., Weller, S. W.: J. Am. Chem. Soc. **75,** 5227 (1953).
8. Voltz, S. E., Weller, S. W.: J. Phys. Chem. **59,** 566 (1955).
9. Voltz, S. E., Weller, S. W.: J. Am. Chem. Soc. **76,** 1566 (1954).
10. Voltz, S. E., Weller, S. W.: J. Am. Chem. Soc. **75,** 5231 (1953).
11. Szabó, Z. G., Solymosi, F., Batta, I.: Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **11,** 147 (1959).
12. Weisz, P. B., Prater, C. D., Rittenhause, K. D.: J. Chem. Phys. **21,** 2235 (1953).
13. Voltz, S. E., Weller, S. W.: J. Phys. Chem. **59,** 569 (1955).
14. Verwey, E. W., et al: Philips Res. Rep. **5,** 173 (1950).
15. Hauffe, K., Block, J.: Z. Phys. Chem. **196,** 438 (1950).
16. Dowden, D. A., Reynolds, P.: Discuss. Faraday Soc. **8,** 184 (1950).
17. Schwab, G. M.: Trans. Faraday Soc. **42,** 689 (1946).
18. Block, J., Kral, H.: Z. Elektrochemie **63,** 182 (1959).
19. Eucken, A., Heuer, K.: Z. phys. Chem. **196,** 40 (1950).

ÜBER DEN ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DEN ELEKTRISCHEN UND KATALYTISCHEN EIGENSCHAFTEN VON DEFEKTLEITEROXIDEN

Z. G. SZABÓ und F. SOLYMOSI

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität, Szeged)

Eingegangen am 21. März 1960

Zusammenfassung

Das katalytische Verhalten des Chromoxids und des Nickeloxids in den Dehydrierungs- und Dehydratationsreaktionen der Ameisensäure wurde studiert. Die Aktivität des Katalysators wurde durch die Verminderung der Defektelektronenkonzentration des Chromoxids herabgesetzt, während die Aktivierungsenergie dadurch erhöht wurde. Ähnliche Folgerungen konnten beim Vergleich der Anfangsaktivitäten eines Nickeloxids, das durch Zugaben von Lithiumoxid und Chromoxid ergänzt wurde, gezogen werden. Es wurde ferner festgestellt, daß die Abnahme der Leitfähigkeit der Katalysatoren den Verlauf der Dehydrierungsreaktion, ihre Zunahme aber den der Dehydratationsreaktion begünstigt. Die katalytischen und elektrischen Eigenschaften eines mit geringen Mengen Kaliumoxid verunreinigten Chromoxidkatalysators ausführlich ebenfalls studiert. Die Ergebnisse werden auch im Vergleich mit den früheren Messungsangaben der Verfasser ausführlich besprochen.

СВЯЗЬ МЕЖДУ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ И КАТАЛИТИЧЕСКИМИ ОСОБЕННОСТЯМИ ДЕФЕКТПРОВОДЯЩИХ ОКИСЛОВ

З. Г. САБО и Ф. ШОЛЬМОШИ

(Институт неорганической и аналитической химии Университета, г. Сегед.)

Поступило 21 марта 1960 г.

Резюме

Авторы изучали каталитическое действие окисей хрома и никеля на реакции дегидрогенизации и дегидратации муравьиной кислоты. Уменьшение концентрации дефектэлектронов у окиси хрома снижало активность катализатора, и увеличивало энергию активации. Аналогичные выводы можно сделать и при сравнении начальной активности окиси никеля, присаженной окисью лития и хрома. Кроме этого авторы показали, что снижение проводимости катализаторов содействует реакции дегидрогенизации, а ее повышение — реакции дегидратации. Авторы также детально изучали каталитические и электрические особенности окиси хрома, загрязненной малым количеством окиси калия, потом они обсуждают полученные результаты, сопоставляя их также и с более ранними измерениями.

Prof. Dr. Zoltán G. Szabó
Dr. Frigyes Solymosi
Szeged, Beloiannisz tér 7

UNTERSUCHUNG DER KINETIK DER KATALYTISCHEN HYDRIERUNG IN FLÜSSIGER PHASE, II.*

DIFFUSION DES GELÖSTEN WASSERSTOFFES ZUR KATALYSATOROBERFLÄCHE

F. NAGY, D. MÓGER und I. NYITRAY

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

Eingegangen am **25.** April 1960

In unserer vorangehenden Mitteilung [1] haben wir die Teilvorgänge der Hydrierung in flüssiger Phase durch das Schema

$$\begin{array}{l} X_g \xrightarrow{1} X_f \xrightarrow{2} X_{f-a} \xrightarrow{3} X_a \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \Big| \xrightarrow{6} XY_a \xrightarrow{7} XY_{f-a} \xrightarrow{8} XY_f \\ Y_f \xrightarrow{4} Y_{f-a} \xrightarrow{5} Y_a \end{array} \tag{1}$$

dargestellt (1), wo X, Y und XY den Wasserstoff, das Substrat bzw. das Produkt bezeichnen; die Indizes g, f, a und $f-a$ beziehen sich der Reihe nach auf die Gas-, Flüssigkeits- und Adsorptionsphase bzw. auf die Flüssigkeitsschicht in unmittelbarer Berührung mit der Katalysatoroberfläche.

Bezüglich des 1. Teilvorganges, der Absorption des Wasserstoffes, haben wir festgestellt, daß die Auflösungsgeschwindigkeit des Wasserstoffes (w_1) unter Rühren formal durch die Geschwindigkeitsgleichung einer Reaktion erster Ordnung beschrieben werden kann:

$$w_1 = k_1 v (x_f^0 - x_f) \tag{2}$$

wo k_1 die Geschwindigkeitskonstante der Absorption, v das Volumen der Lösung, x_f^0 und x_f die Gleichgewichts- bzw. die augenblickliche Gaskonzentration sind.

Weiterhin haben wir in Zusammenhang mit dem Absorptionsvorgang festgestellt, daß sich das Flüssigkeitsvolumen in zwei Teile zerlegt denken läßt, in den Oberflächenraum und in den Innenraum. Die Flüssigkeit im Oberflächenraum sättigt sich praktisch augenblicklich bis zur Gleichgewichtsgaskonzentration, die dem gegebenen Gasdruck und der Temperatur entspricht, so daß die Lösungsgeschwindigkeit des Gases durch die Austauschgeschwindigkeit der Flüssigkeit im Oberflächenraum bestimmt wird. Diesem Mechanismus entsprechend bedeutet k_1 die Geschwindigkeitskonstante der Absorption, jenen Teil des Flüssigkeitsvolumens v, der in der Zeiteinheit durch den Oberflächenraum tritt und dort gesättigt wird.

* Mitteilung I: Acta Chim. Hung. **25,** 99 (1960).

In vorliegender Mitteilung befassen wir uns mit den Teilvorgängen 2 und 3, d. h. der Diffusion des Wasserstoffes durch die an der Katalysatoroberfläche haftenden Flüssigkeitsschicht, und der Adsorption des Wasserstoffes.

In Gegenwart einer benetzenden Flüssigkeit umhüllt die Katalysatorenkörnchen eine haftende Flüssigkeitsschicht, durch die die gelösten Gasmoleküle die Katalysatoroberfläche mittels Diffusion erreichen. Es ist aus den Untersuchungen der Überspannung der Wasserstoffabscheidung bekannt [2], daß im Falle von Elektroden aus Pt, Pd und Ni die eigentliche Adsorption des Wasserstoffes nicht geschwindigkeitsbestimmend ist. Daher läßt sich mit Recht voraussetzen, daß die Adsorption auch bei der katalytischen Hydrierung wesentlich schneller verläuft als die übrigen Teilvorgänge, bzw. daß in Abwesenheit einer Reaktion die Geschwindigkeit der Aufnahme des gelösten Wasserstoffes durch den Katalysator durch die Diffusion bestimmt wird.

Auf Grund einer Ableitung von W. G. LEWITSCH kann der Diffusionsgrenzstrom (i_D) an einer rotierenden, kreisscheibenförmigen Elektrode bei anodischer Polarisation durch folgenden Ausdruck beschrieben werden:

$$i_D = \frac{Q \cdot z \cdot F \cdot \omega^{1/2} \cdot D^{2/3} \cdot c}{1{,}61 \cdot \nu^{1/6}} \tag{3}$$

wo Q die Oberfläche der Elektrode, F die Faraday-Zahl, z die Ladungszahl der abgeschiedenen Ionen bzw. der aus Molekülen entstehenden Ionen, ω die Drehzahl, D die Diffusionskonstante, c die Konzentration des gelösten Ions bzw. Moleküls im Inneren der Flüssigkeit und schließlich ν die kinematische Viskosität der Lösung sind.

Auf Grund dieser Beziehung haben AIKASJAN und FEDOROWA [4] die Diffusionskonstante des gelösten Wasserstoffes in Lösungen von verschiedenem pH mittels glatter und platinierter Platinelektroden bestimmt. Durch ihre Untersuchungen wiesen sie einerseits die Richtigkeit obiger Gleichung nach und anderseits stellten sie fest, daß der Diffusionsgrenzstrom im Falle von glatten und platinierten Elektroden der gleiche ist.

Diese Feststellung weist im Zusammenhang mit der Gleichung (3) darauf hin, daß die Oberfläche der haftenden Flüssigkeitsschicht *(Q)*, die für die Diffusion in Betracht kommt, an glatten und platinierten Platinelektroden die gleiche ist, d. h., daß die haftende Flüssigkeitsschicht den Unebenheiten der Elektrodenoberfläche nicht folgt.

Tabelle I

t, °C	20,0	30,0	40,0	50,0
$D \cdot 10^5$ cm^2 sec^{-1}	2,97	4,52	6,20	9,00

Wir haben die Diffusionskonstante des gelösten Wasserstoffes in 0,1n H_2SO_4 bei verschiedenen Temperaturen nach der Methode von AIKASJAN und FEDOROWA bestimmt [5]. Die Meßresultate sind in Tabelle I zusammengestellt.

Nach dem Gesetz von BOLTZMANN für Vorgänge, die einer Aktivierungsenergie bedürfen, ist

$$D = D_0 e^{-\frac{u_D}{RT}} \tag{4}$$

Aus den Meßresultaten und obiger Gleichung ergibt sich die Aktivierungsenergie der Wasserstoffdiffusion in 0,1n H_2SO_4 zu

$$u_D = 6{,}6 \text{ kkal.} \tag{5}$$

Bei der Ableitung der Gleichung (3) verwendet LEWITSCH zur Berechnung der Dicke (δ) der haftenden Flüssigkeitsschicht folgenden, bei turbulenter Strömung gültigen Zusammenhang:

$$\delta = 1{,}61 \, D^{2/3} \cdot \nu^{1/6} \cdot \omega^{-1/2} \tag{6}$$

Es steht aber nicht fest, ob dieser Zusammenhang auch dann gültig ist, wenn nicht die Elektrode rotiert, sondern die Lösung gerührt wird. Die hydrodynamischen Verhältnisse sind nämlich in diesem Fall wesentlich verwickelter. Wir haben deshalb den Diffusionsstrom des Wasserstoffes auch an einer ruhenden, platinierten Platinelektrode, unter den bei der katalytischen Hydrierung üblichen Rührbedingungen bestimmt.

Wenn wir eine Elektrode in eine Lösung von konstanter Wasserstoffkonzentration tauchen und anodisch oder kathodisch polarisieren, so ist die stationäre Stromstärke (i):

$$-i = 2 \, F \cdot \frac{dn}{d\tau} \tag{7}$$

wo $\frac{dn}{d\tau}$ die durch Diffusion gelieferte Wasserstoffmenge in der Zeitenheit bedeutet.

Im stationären Zustand ist weiterhin

$$\frac{dn}{d\tau} = k_2 (x_f - x_{f-a}) \tag{8}$$

wo x_f und x_{f-a} die Wasserstoffkonzentration im Inneren der Lösung bzw. in der haftenden Flüssigkeitsschicht an der Katalysatoroberfläche und k_2 die Geschwindigkeitskonstante des Diffusionsvorganges angibt.

Nach (7) und (8) beträgt die Stärke des polarisierenden Stromes

$$-i = 2\,F \cdot k_2\,(x_f - x_{f-a}) = k_2'\,(x_f - x_{f-a})\,. \tag{9}$$

Die Konzentrationen x_f und x_{f-a} können in Kenntnis der Elektrodenpotentiale der Meßelektrode und einer in die gleiche Lösung tauchenden Wasserstoffhilfselektrode aus der Nernstschen Gleichung berechnet werden. Wenn wir nämlich als Vergleichselektrode eine Wasserstoffelektrode von

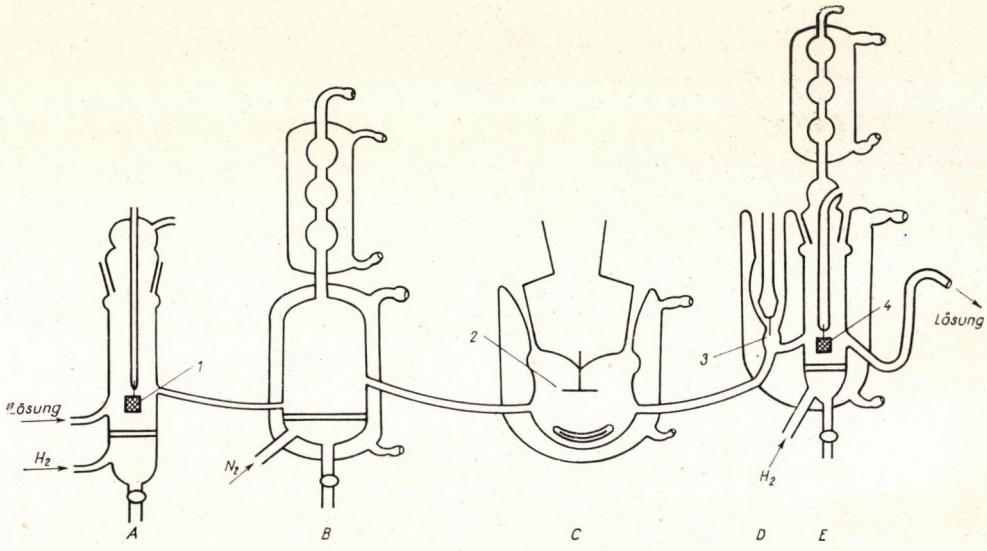


Abb. 1

Im Gefäß *A*, in der die Lösung mit Wasserstoff gesättigt wird, ist gleichzeitig die Stromhilfselektrode 1 untergebracht. Im Gefäß *B* läßt sich die Wasserstoffkonzentration durch Änderung der Stickstoffzufuhr in verschiedenem Maße verringern. Gefäß *C* enthält die eigentliche Meßelektrode 2 und den in Glas geschmolzenen Eisenstab der mittels eines außen umlaufenden Magneten als Rührer verwendet werden kann. Im Gefäß *D* befindet sich Elektrode 3, mit deren Hilfe die Wasserstoffkonzentration der aus dem Gefäß *C* auslaufenden Lösung bestimmt werden kann. Im Gefäß *E* wird die Lösung wieder mit Wasserstoff gesättigt. Hier befindet sich die zur Messung der EMK dienende Vergleichselektrode 4. Das elektrische Schaltschema der Einrichtung ist aus Abb. 2 ersichtlich

1 atm Gesamtdruck in der gleichen Lösung verwenden, ist die gemessene EMK (E, E_a):

$$-E = \frac{RT}{2\,F} \ln \frac{P}{1 - P_v} \tag{10}$$

wo P_v den Dampfdruck der Lösung bei der Temperatur T, und P den, der Konzentration x_f entsprechenden Wasserstoffdruck bedeutet.

Unter Berücksichtigung des Henryschen Gesetzes

$$x_f = HP \tag{11}$$

wird, wenn wir E in mV messen

$$P = (1 - P_v) \exp_{10} \left(\frac{10{,}1}{T} E \right)$$

$$x_f = H (1 - P_v) \exp_{10} \left(- \frac{10{,}1}{T} E \right) \tag{12}$$

$$x_{f-a} = H (1 - P_v) \exp_{10} \left(- \frac{10{,}1}{T} E_a \right)$$

Auf Grund der behandelten Meßprinzipien haben wir eine Apparatur angefertigt, die zur Bestimmung des Diffusionsstromes von Wasserstoff an

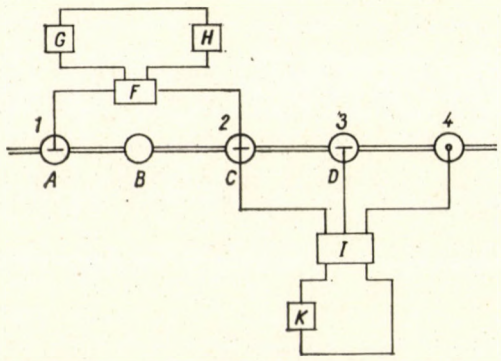


Abb. 2

F : Kommutator, *G :* Generator regelbaren, stabilisierten Stromes, *H :* Milliamperemeßgerät, *I :* Umschalter, *K :* Röhrenvoltmeter oder Kompensationsmeßgerät

Die gleichmäßige Strömungsgeschwindigkeit der Lösung sicherten wir mittels eines Boyleschen Gefäßes, den stetigen Wasserstoff- bzw. Stickstoffgasstrom mittels Flüssigkeitsmanostaten. Als Lösung verwendeten wir 0,1n H_2SO_4, den Wasserstoff und den Stickstoff reinigten wir auf die übliche Art. Die Gefäße *A*, *B*, *C* und *D* hielten wir auf gleicher Temperatur, indem wir in ihren Mänteln Wasser aus einem Ultrathermostaten zirkulieren ließen. Die eigentliche Meßelektrode war eine Kreisscheibe von 2 cm Durchmesser und 0,1 mm Dicke aus platiniertem Platin. E_a und E waren die Potentialunterschiede zwischen den Elektroden 4—2 bzw. 4—3.

einer platinierten Platinelektrode bei verschiedenen Versuchsbedingungen geeignet ist (Abb. 1).

Zuerst prüften wir die Gültigkeit der Gleichung (9) bzw. (8) derart, daß wir E_a und E im stationären Zustand, bei konstanter Temperatur, gegebener Turenzahl des Rührers (n), in Lösungen, die mit Wasserstoff in verschiedenem Maße gesättigt waren und schließlich unter Veränderung des Polarisationsstromes bestimmten. Die Meßresultate sind in Tabelle II und auf Abb. 3 wiedergegeben.

Tabelle II

$t = 20{,}0°$ C; $n = 200$/Min.

$i \cdot$ mA	E_a, mV				$x_{0-a} \cdot 10^4$, Mol/l			
—1,0	15,8	13,6	10,6	6,5	2,20	2,86	3,78	5,00
—0,8	18,0	15,8	12,4	7,8	2,01	2,20	3,14	4,52
—0,6	20,8	18,5	14,1	8,9	1,61	1,94	2,74	4,14
—0,4	24,8	21,6	16,2	10,3	1,18	1,51	2,31	3,70
—0,2	29,3	25,7	18,8	11,8	0,84	1,09	1,90	3,28
0,0	40,5	31,0	22,3	13,8	0,34	0,72	1,44	2,81
0,2	—	42,0	26,1	15,8	—	0,30	1,06	2,20
0,4	—	—	32,6	18,2	—	—	0,63	1,98
0,6	—	—	—	21,2	—	—	—	1,56
0,8	—	—	—	25,2	—	—	—	1,13
1,0	—	—	—	31,8	—	—	—	0,67
	E, mV				$x_0 \cdot 10^4$, Mol/l			
—1,0	34,4	27,8	20,6	12,9	0,55	0,93	1,64	3,01
—0,8	35,4	28,3	20,8	13,1	0,50	0,89	1,60	2,96
—0,6	36,5	29,0	21,2	13,2	0,46	0,84	1,56	2,93
—0,4	37,7	29,6	21,6	13,4	0,42	0,80	1,52	2,88
—0,2	39,0	30,3	21,9	13,6	0,38	0,76	1,48	2,84
0,0	40,5	31,0	22,3	13,8	0,34	0,72	1,44	2,80
0,2	—	31,8	22,7	14,0	—	0,68	1,39	2,75
0,4	—	—	23,1	14,1	—	—	1,35	2,73
0,6	—	—	—	14,3	—	—	—	2,70
0,8	—	—	—	14,5	—	—	—	2,65
1,0	—	—	—	14,7	—	—	—	2,58
$\frac{k_2' \cdot 10^{-3}}{\frac{l \cdot mA}{Mol}}$	5,41	5,46	5,38	5,32				

Nach Abb. 3 kann Gleichung (8) bzw. (9) als richtig betrachtet werden. Weiterhin bestimmten wir auf ähnliche Art k_2 bei verschiedenen Turenzahlen und Temperaturen. Die Meßresultate sind in Tabellen III und IV sowie auf Abb. 4 dargestellt. (Die Löslichkeitsdaten des Wasserstoffes haben wir der bereits angeführten Mitteilung [5] entnommen.)

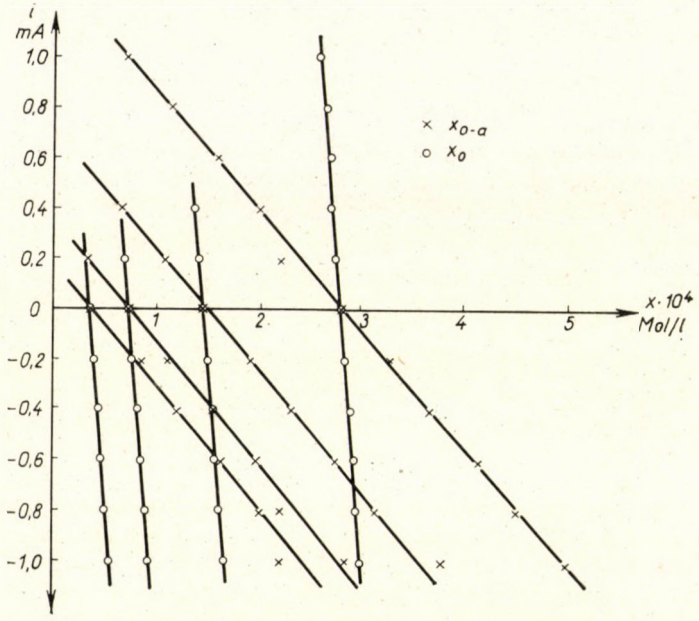


Abb. 3

Tabelle III

$t = 20{,}0°$ C

n l/min	50	100	150	200	250	300
$k_2 \cdot 10^5$ l/sec	1,37	2,18	2,68	2,79	2,84	2,86

Tabelle IV

$n = 200$/min

t,°C	20,0	30,0	40,0	50,0
$H \cdot 10^4$, Mol/l. atm	8,64	7,73	7,32	7,20
$(1 - P_v)$, atm	0,970	0,951	0,923	0,871
$k_2 \cdot 10^5$, l/sec	2,79	3,36	3,87	4,48

Aus Abb. 4 ist ersichtlich, daß die Geschwindigkeitskonstante des Diffusionsvorganges (k_2') mit zunehmender Turenzahl des Rührers einem Grenzwert zustrebt. Die Gleichung (6) von LEWITSCH für die Dicke der Diffusionsschicht ist also in diesem Falle unbrauchbar. Nach dieser Gleichung ist nämlich

$$k_2 = \frac{Q \cdot D^{2/3} \cdot \omega^{1/2}}{1{,}61\, \nu^{1/2}} \qquad (13)$$

und k_2 müßte sich mit der Quadratwurzel der Rührerturenzahl ($\omega = 2\pi n$) ändern. Wie aus Abb. 5 ersichtlich, besteht dieser Zusammenhang nur bis zu einer gewissen Rührgeschwindigkeit. Die Ungültigkeit der Gleichung (13) zeigt sich auch in der Temperaturabhängigkeit von k_2. Nach dem Boltzmann-

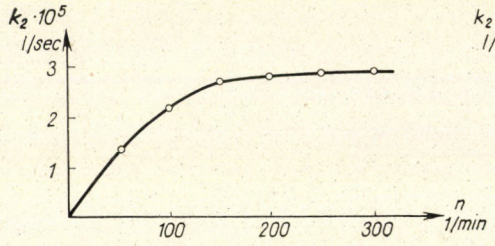


Abb. 4

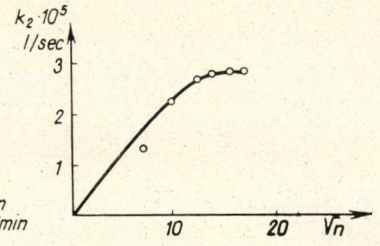


Abb. 5

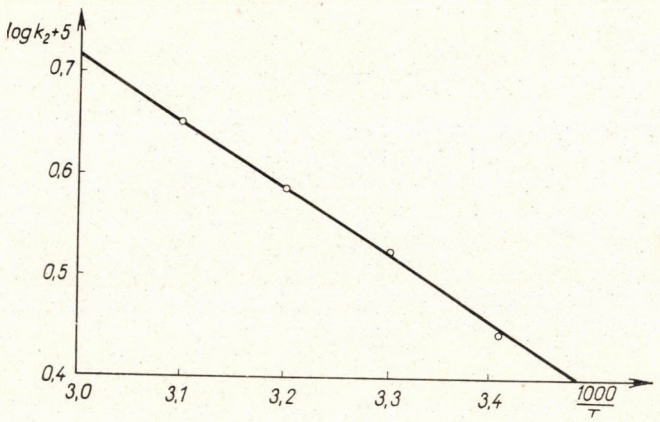


Abb. 6

schen Gesetz ist nämlich

$$k_2 = k_2^{\circ} \, e^{-\frac{u_2}{RT}} \tag{14}$$

Der logarithmischen Form dieser Gleichung,

$$\log k_2 = \log k_2^0 - \frac{u_2 \log e}{P} \frac{1}{T} \tag{15}$$

entsprechend sind die Meßwerte auf Abb. 6 dargestellt. Hiernach ist

$$u_2 = 2{,}98 \text{ kkal.} \tag{16}$$

Im Falle der Gültigkeit von Gleichung (13) ist die Aktivierungsenergie von k_2 unter Berücksichtigung von (5)

$$u_2 = \frac{2}{3} u_D \approx 4{,}5 \text{ kkal}, \tag{17}$$

da die Temperaturabhängigkeit von $\nu^{1/6}$ vernachlässigt werden kann. Aus dem Vergleich der Ausdrücke (16) und (17) ist ersichtlich, daß die wahre Aktivierungsenergie des Diffusionsvorganges wesentlich geringer ist, als dies im Falle der Gültigkeit von Gleichung (13) zu erwarten wäre.

Auf Grund der angeführten Versuchsergebnisse läßt sich feststellen, daß der Vorgang, der den gelösten Wasserstoff zur Oberfläche der platinierten Platinelektrode befördert, tatsächlich ein Diffusionsvorgang ist. Wenn nicht die Elektrode rotiert, sondern die Lösung gerührt wird, so lassen sich mit der Änderung der Rührerturenzahl zwei Gebiete unterscheiden. *a)* Bei niedrigeren Turenzahlen ändert sich die Geschwindigkeitskonstante des Diffusionsvorganges linear mit der Quadratwurzel der Turenzahl, wie es der Gleichung von LEWITSCH entspricht. Die Aktivierungsenergie des Vorganges beträgt $^2/_3$ der Aktivierungsenergie der Diffusion, d. h. in 0,1n H_2SO_4 — 4,5 kkal. *b)* Bei höheren Turenzahlen ändert sich die Geschwindigkeitskonstante des Diffusionsvorganges nur noch wenig mit der Turenzahl. Die Gleichung von LEWITSCH ist ungültig, die Aktivierungsenergie des Vorganges ist geringer als 2/3 der Aktivierungsenergie der Diffusion, d. h. in 0,1n H_2SO_4 — 2,98 kkal.

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante des Diffusionsvorganges ist im Falle von wäßrigen Suspensionen gepulverter Katalysatoren wesentlich schwieriger, da die Geschwindigkeit der Gasaufnahme auch durch die Absorption beeinflußt wird. Wenn wir nämlich Wasserstoff in der Katalysatorsuspension absorbieren, so läßt sich für den Mechanismus des Vorganges aus Schema (1) folgendes Teilschema schreiben:

$$X_g \xrightarrow{1} X_f \xrightarrow{2} X_{f-a} \xrightarrow{3} X_a \tag{18}$$

In unserer Mitteilung I haben wir im Zusammenhang mit dem Mechanismus der Gasabsorption festgestellt, daß das Flüssigkeitsvolumen in zwei Räume, in den Oberflächenraum und den Innenraum aufgeteilt werden kann. Diesem Mechanismus entsprechend kann man dem Vorgang der Gasabsorption in Katalysatorsuspensionen durch folgendes Schema beschreiben:

$$\begin{array}{ccccccc} X_g & \xrightarrow{\infty} & (X_f)_f & \xrightarrow{(w_2)_f} & (X_{f-a})_f & \xrightarrow{(w_3)_f} & (X_a)_f \\ & & \downarrow{\scriptstyle w_1} & & & & \\ & & (X_f)_i & \xrightarrow{(w_2)_i} & (X_{f-a})_i & \xrightarrow{(w_3)_i} & (X_a)_i \end{array} \tag{19}$$

wo w die Geschwindigkeit der verschiedenen Teilvorgänge, die Indizes f und i den Oberflächenraum und den Innenraum bezeichnen.

Nach diesem Schema läßt sich die Geschwindigkeit $\frac{dN}{d\tau}$ der Gasaufnahme durch folgendes Gleichungssystem angeben:

$$\frac{dN}{d\tau} = w_1 + (w_2)_f$$
$$v_i \frac{dxf}{d\tau} = w_1 - (w_2)_i \tag{20}$$

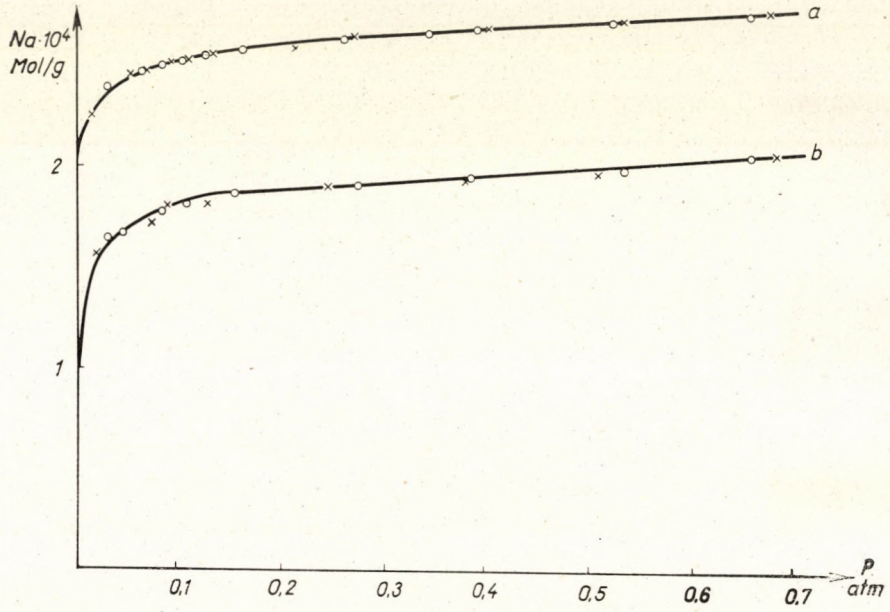


Abb. 7

Weiterhin ist unter Verwendung von (2) und (8)

$$\frac{dN}{d\tau} = k_1 v(x_f^0 - x_f) + (k_2')_f (x_f^0 - x_{f-a})$$
$$v_i \frac{dxf}{d\tau} = k_1 v(x_f^0 - x_f) - (k_2')_i (x_f - x_{f-a}) \tag{21}$$

Wenn wir die Geschwindigkeitskonstante des Diffusionsvorganges auf 1 g des Katalysators beziehen und mit k_2 bezeichnen, kann $(k_2')_f$ und $(k_2')_i$ folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$(k_2')_f = k_2 m \tag{22}$$
$$(k_2')_i = k_2 m_i \tag{23}$$

wo m_f und m_i die Menge des Katalysators im Oberflächenraum und im Innenraum bezeichnen.

Die Messung der Wasserstoffsorption führten wir an einem auf $BaSO_4$-Träger aufgetragenen Palladiumkatalysator aus [6]. Zuerst bestimmten wir die Wasserstoffkapazität des Katalysators trocken, bei 20°C. (Abb. 7, Kurve *a;* x: aus Adsorptions-, +: aus Desorptionsmessungen berechnet.) Bekanntlich vermag das Palladium auch eine gewisse Menge Wasserstoff zu lösen, die sich schwer entfernen läßt. Deshalb haben wir den einmal bereits mit Wasserstoff gesättigten Katalysator während einer Stunde bei 20° C mit einer Dif-

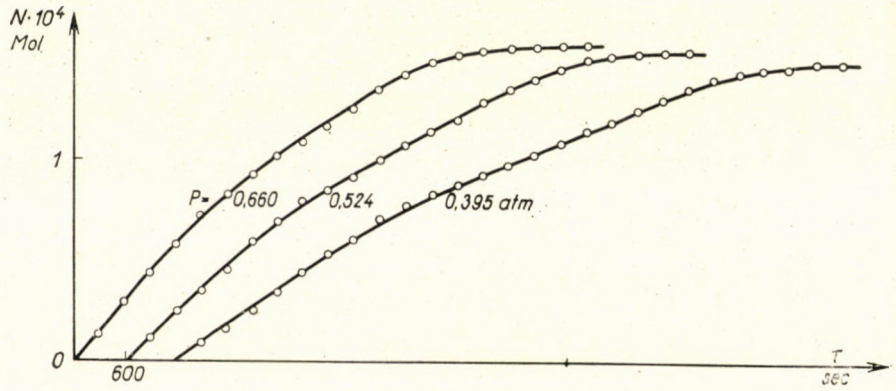


Abb. 8

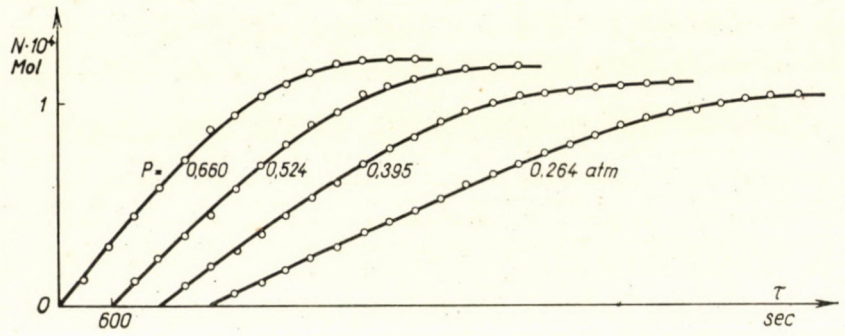


Abb. 9

fusionspumpe abgesaugt und hierauf die Adsorptionsfähigkeit wieder bestimmt (Abb. 7, Kurve *b*). Aus dem Vergleich der Kurven *a* und *b* der Abb. 7 geht hervor, daß sich durch Absaugen bei 20° C nur etwa 2/3 des adsorbierten Wasserstoffes entfernen lassen. Wenn wir bei 400—500° C evakueiren, erhalten wir wieder eine Adsorptionsisotherme, die der Kurve *a)* der Abb. 7 entspricht.

Wir haben weiterhin die Sorptionsgeschwindigkeit des Wasserstoffes in einer Suspension von 0,5 g Katalysator in 50 ml Wasser bei verschiedenen Drücken, bei 20° C und einer Rührerturenzahl von 200/min gemessen. Die Meßergebnisse sind für anfangs wasserstofffreien Katalysator auf Abb. 8, für

Wasserstoffhaltigen Katalysator auf Abb. 9 zusammengestellt. (Die Abszissen der einzelnen Kurven sind gegeneinander um je 10 min verschoben.)

Die exakte Lösung des Gleichungssystems (21) ist recht schwerfällig, da sich die Adsorptionsisotherme durch keine einfache analytische Funktion angeben läßt. Bei Drücken über 0,1 atm begehen wir jedoch keinen großen Fehler, wenn wir in Anbetracht der Adsorptionsisotherme der Abb. 7 und der vorangegangenen Bemerkungen über die Adsorptionsgeschwindigkeit folgende Näherung verwenden

$$x_{f-a} = x_a \approx 0 \quad \text{für} \quad N_a \leq 0{,}8\, N_a^0 \tag{24}$$

wo N_a und N_a^0 die aufgenommene Gasmenge zum gegebenem Zeitpunkt bzw. beim Gleichgewicht sind.

Durch die Näherung (24) wird das Gleichungssystem (21) zu

$$\begin{aligned} \frac{dN}{d\tau} &= k_1\, v(x_f^0 - x_f) + (k_2')_f\, x_f^0 \\ v_i \frac{dx_f}{d\tau} &= k_1\, v(x_f^0 - x_f) - (k_2)_i\, x_f^0 \end{aligned} \qquad N_a \leq 0{,}8\, N_a^0 \tag{25}$$

und unter Verwendung der Beziehungen (22) und (23) zu

$$\begin{aligned} \frac{dN}{d\tau} &= k_1\, v(x_f^0 - x_f) + k_2\, m_f\, x_f^0 \\ v_i \frac{dx_f}{d\tau} &= k_1\, v(x_f^0 - x_f) - k_2\, m_i\, x_f \end{aligned} \qquad N_a \leq 0{,}8\, N_a^0 \tag{26}$$

umgewandelt.

In unserer Mitteilung I haben wir festgestellt, daß bei turbulentem Rühren

$$\frac{v_f}{v} \approx 10^{-2} \text{ und daher } \frac{v_i}{v} \approx 1 \text{ ist.} \tag{27}$$

Durch Anwendung von (27) gestaltet sich das Gleichungssystem (26) schließlich folgendermaßen:

$$\begin{aligned} \frac{dN}{d\tau} &= k_1\, v(x_f^0 - x_f) + k_2\, m_f\, x_f^0 \\ \frac{dx_f}{d\tau} &= k_1(x_f^0 - x_f) - \frac{k_2\, m_i}{v}\, x_f \end{aligned} \tag{28}$$

Die Lösung dieses Systems für $x_f(0) = 0$ und $x_f^0 = \text{konst}$ ist

$$\frac{x_f}{x_f^0} = \frac{k_1\, v}{k_1\, v + k_2\, m_i} \left\{1 - \exp\left(-\frac{k_1\, v + k_2\, m_f}{v}\, \tau\right)\right\}; \; N_a \leq 0{,}8\, N_a^0. \tag{29}$$

Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, daß die Gaskonzentration in einer gewissen Zeit τ_s einen stationären Wert x_f^s erreicht:

$$x_f^0 = \frac{k_1 v}{k_1 v + k_2 m_i} x_f^0 ; \quad \tau > \tau_s ; \quad N_a \leq 0{,}8\, N_a^0 . \tag{30}$$

Die stationäre Geschwindigkeit der Gasaufnahme beträgt nach den Gleichungen (28) und (30):

$$\left(\frac{dN}{d\tau}\right)_s = k_2 m_i \left\{\frac{m_f}{m_i} + \frac{k_1 v}{k_1 v + k_2 m_i}\right\} x_f^0 ; \quad \tau > \tau_s ; \quad N_a \leq 0{,}8\, N_a^0 . \tag{31}$$

Nach (31) läßt sich die Geschwindigkeitskonstante k_2 des Diffusionsvorganges aus der stationären Geschwindigkeit der Gasaufnahme nur in Kenntnis von k_1, m_f und m_i berechnen.

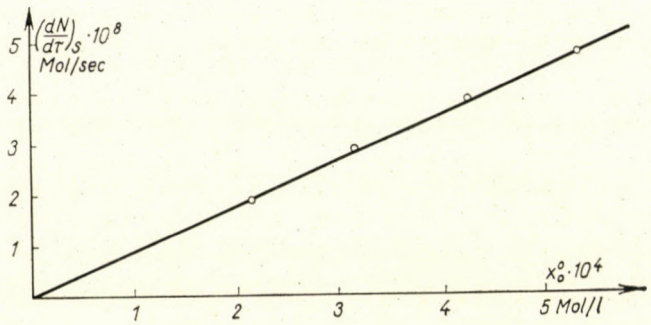


Abb. 10

Diese Größen lassen sich aber nicht getrennt bestimmen, daher müssen wir uns auf größenordnungsmäßige Schätzungen beschränken.

Aus den Sorptionsgeschwindigkeiten der Abb. 8 und 9 kann man feststellen, daß im Falle des anfänglich wasserstofffreien Katalysators an den $N - \tau$ Kurven zwei geradlinige Abschnitte zu erkennen sind. Der steilere Abschnitt ist auch dann vorhanden, wenn der Katalysator bereits ursprünglich Wasserstoff enthalten hat: demnach entspricht dieser Abschnitt der Aufnahme des adsorbierten Wasserstoffes. Weiterhin ist ersichtlich, daß die stationäre Gasaufnahmegeschwindigkeit, der Gleichung (31) entsprechend, der Gleichgewichtskonzentration des gelösten Wasserstoffes proportional ist (Abb. 10).

Wie bereits erwähnt, läßt sich auf Grund der Gleichung (31) k_2 nur größenordnungsmäßig abschätzen. Zur Berechnung verwenden wir den Wert für die Geschwindigkeitskonstante der Absorption, den wir unter ähnlichen Bedingungen in der in Mitteilung I behandelten Arbeit bestimmt haben. Setzen wir weiterhin voraus, daß die Suspension die Katalysatorkörnchen

infolge der Rührwirkung in gleichmäßiger Verteilung enthält, d. h. daß unter Berücksichtigung der Beziehung (27)

$$\frac{vf}{v_i} \approx \frac{vf}{v} \approx \frac{mf}{m_i} \approx 10^{-2} \tag{32}$$

ist. Die bei der Berechnung verwendeten Daten sind in Tabelle V enthalten. Die spezifische Oberfläche des Katalysators (Ω) haben wir durch Gasdurchlässigkeitsmessungen bestimmt [7].

Tabelle V

t, °C	n l/min	m g	cm²/g	k_1 1/sec	H Mol/l. atm	$\frac{dN}{d\tau} s/x_f^0$ 1/sec
20,0	200	0,5	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	$8{,}11 \cdot 10^{-4}$	$9{,}1 \cdot 10^{-5}$

Aus Gleichung (31) erhalten wir daher mittels der Daten der Tabelle V

$$k_2 \approx 8 \cdot 10^{-4} \text{ 1/sec} . \tag{33}$$

Die Geschwindigkeitskonstante des Diffusionsvorganges ist bei der Platinelektrode von 2 cm Durchmesser, in 0,1n H_2SO_4, bei 20° C und einer Rührerturenzahl von 200/min laut Tabelle III: $k_2 = 2{,}79 \cdot 10^{-5}$ 1/sec, d. h. auf die Oberflächeneinheit bezogen

$$\frac{k_2}{12{,}6} = 2{,}3 \cdot 10^{-6} \text{ 1 cm}^{-2} \text{ sec}^{-1} . \tag{34}$$

Im Falle des Palladiumkatalysators ist

$$\frac{k_2}{5 \cdot 10^2} = 1{,}6 \cdot 10^{-6} \text{ 1 cm}^{-2} \text{ sec}^{-1} . \tag{35}$$

Durch Vergleich der beiden Werte läßt sich feststellen, daß die Geschwindigkeitskonstante je Oberflächeneinheit des Diffusionsvorganges an der Platinelektrode und am Katalysator der Größenordnung nach übereinstimmen.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Transport des gelösten Wasserstoffes zur Katalysatoroberfläche ist ein Diffusionsvorgang, über dessen Geschwindigkeitskonstante k_2 folgendes festgestellt wurde:

1. Die Geschwindigkeitskonstante des Vorganges ist in Wasser und 0,1n H_2SO_4 bei einer Rührerturenzahl von 200 min auf die Oberflächeneinheit bezogen gleich, und von der Größenordnung 10^{-6} 1 cm^{-2} sec^{-1}.

2. Ist der Katalysator eine platinierte Platinelektrode, so lassen sich je nach der Rührerturenzahl zwei Gebiete unterscheiden.

a) Bei niedriger Turenzahl ist die Geschwindigkeitskonstante der Quadratwurzel der Turenzahl proportional und die Aktivierungsenergie des Vorganges ist gemäß der Lewitschschen Gleichung 2/3 der Aktivierungsenergie der Diffusion; in 0,1n H_2SO_4 beträgt sie 4,5 kkal.

b) Bei höheren Turenzahlen ändert sich die Geschwindigkeitskonstante mit der Turenzahl nur wenig, die Gleichung von LEWITSCH ist ungültig, die Aktivierungsenergie ist geringer als 2/3 der Aktivierungsenergie der Diffusion; in 0,1n H_2SO_4 beträgt sie 3 kkal.

LITERATUR

1. NAGY, F., MÓGER, D., PETHŐ, Á.: Acta Chim. Hung. **25,** 99 (1960).
2. FRUMKIN, A. N., BAGOTZKIJ, V. S., JOFA, E. A., KABANOV, B. N.: Кинетика электродных процессов (Kinetik von Elektrodprozessen) (Moskau) 1952.
3. LEWITSCH, V. G.: Ж. физ. хим. (J. Phys. Chem.) **18,** 335 (1944).
4. AIKASJAN, E. A., FEDOROWA, A. I.: Докл. Акад. Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) **86,** 1137 (1952).
5. VÉRTES, GY., NAGY, F.: Magyar Kém. Foly. **65,** 150 (1960).
6. NAGY, F., MÓGER, D.: Acta Chim. Hung. **21,** 159 (1959).
7. ERDEY-GRÚZ, T., PROSZT, J.: Fizikai-kémiai praktikum (Physikalisch-chemisches Praktikum) (Budapest) 1959 (ungarisch).

INVESTIGATIONS OF THE KINETICS OF THE CATALYTIC HYDROGENATION IN THE LIQUID PHASE, II.

Diffusion of Dissolved Hydrogen to the Catalyst Surface

F. NAGY, D. MÓGER and I. NYITRAY

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

Received April 27, 1960

Summary

The transport of dissolved hydrogen to the catalyst surface is a diffusion process, the rate constant of which (k_2) was characterized by following observations:

1. The rate constant of this process, referred to unit surface, is in water and in 0,1 *N* H_2SO_4 at a stirrer velocity of 200 r. p. m. quite identical, and of the order of magnitude of 10^{-6} 1 cm^{-2} sec^{-1}.

2. In the case of using a platinated platinum electrode as catalyst, two domains may be distinguished, according to the values of r. p. m.:

a) at a low r. p. m., the rate constant is proportional to the square root of r. p. m., and the activation energy of the process ranges 2/3 of the activation energy of the diffusion, according to the Levitch equation; in 0,1 *N* H_2SO_4 it ranges 4,5 kkal;

b) at a high r. p. m., the rate constant is hardly affected by changes in r. p. m., the Levitch equation does not hold, the activation energy ranges below 2/3 of the activation energy of diffusion; in 0,1 *N* H_2SO_4 it equals 3 kkal.

КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ, II.

Диффузия растворенного водорода на поверхность катализатора

Ф. НАДЬ, Д. МОГЕР и И. НИТРАИ

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

Поступило 27. апреля 1960 г.

Резюме

Поступление растворенного водорода на поверхность катализатора является диффузионным процессом, в связи с постоянной скорости (κ_2) которого авторы установили следующее:

1. Постоянная скорости процесса в водном и сернокислом растворе 0,1 н, в случае скорости перемешивания в 200/мин, относительно единицы поверхности одинаково является величиной порядка 10^{-6} лит./см$_2$. сек.

2. Если катализатором является платинированный платиновый катализатор, тогда в зависимости от скорости перемешивания можно различить два диапазоны:

а) В случае перемешивания с меньшим числом оборотов, постоянная скорости прямо пропорциональна квадратному корню числа оборотов, а энергия активации процесса соответственно зависимости Левича составляет $^2/_3$ части энергии активации диффузии, т. е. в H_2SO_4 0,1 н равна 4,5 ккал.

б) В случае более высокого числа оборотов постоянная скорости только незначительно изменяется с коростью перемешивания, зависимость Левича не действительна, энергия активации меньше $^2/_3$ части энергии активации диффузии; в H_2SO_4 0,1 н равна 3 ккал.

Dr. Ferenc Nagy
Dezső Móger
István Nyitray

Budapest XIV., Hungária körút 114

UNTERSUCHUNG DER KINETIK DER KATALYTISCHEN HYDRIERUNG IN FLÜSSIGER PHASE, III.*

EINFLUSS DER TEILVORGÄNGE AUF DIE GESCHWINDIGKEIT DER GASAUFNAHME

F. NAGY und I. TELCS

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

Eingegangen am 25. April 1960

In unseren Mitteilungen I und II [1, 2] befaßten wir uns von den Teilvorgängen der katalytischen Hydrierung in flüssiger Phase mit der Geschwindigkeit der Gasabsorption, der Wasserstoffdifusion und der Adsorption (Teilvorgänge 1, 2 und 3). Wir haben auf Grund der Ergebnisse der Untersuchungen über die Wasserstoffüberspannung festgestellt, daß die Adsorption des Wasserstoffes viel schneller verläuft als die Diffusion zur Katalisatoroberfläche, so daß von den untersuchten Vorgängen als geschwindigkeitsbestimmende Vorgänge nur die Absorption und Diffusion des Wasserstoffes in Frage kommen. Im folgenden untersuchen wir, wie sich die Geschwindigkeit der Gasaufnahme gestaltet, wenn die Absorption oder die Diffusion geschwindigkeitsbestimmend ist.

Unseren Untersuchungen nach werden die Teilvorgänge der Hydrierung in flüssiger Phase durch folgendes Schema dargestellt:

$$\left.\begin{array}{l} X_g \xrightarrow{1} X_f \xrightarrow{2} X_{f-a} \xrightarrow{3} X_a \\ \\ Y_f \xrightarrow{4} Y_{f-a} \xrightarrow{5} Y_a \end{array}\right| \xrightarrow{6} XY_a \longrightarrow Y_{f-a} \xrightarrow{8} XY_f \qquad (1)$$

wo X, Y und XY den Wasserstoff, das Substrat und das Produkt bedeuten, und die Indizes g, f, a und $f-a$ auf die Gas-, Flüssigkeits- und Adsorptionsphase sowie auf den unmittelbar an der Katalysatoroberfläche haftenden Flüssigkeitsfilm hinweisen. Die Geschwindigkeiten (w) der Teilvorgänge 1 und 2 sind

$$w_1 = k_1 v(x_f^0 - x_f) \qquad (2)$$

$$w_2 = k_2 m(x_f - x_{f-a}) \qquad (3)$$

wo k_1 und k_2 die Geschwindigkeitskonstanten des Absorptions- bzw. Diffusionsteilvorganges, v das Volumen der Flüssigkeitsphase, m die Katalysatormenge,

* Mitteilung II: Acta Chim. Hung. **25**, 177 (1960).

x die Wasserstoffkonzentration in der entsprechenden Phase und x_f^0 die Wasserstoffkonzentration der gesättigten Lösung sind.

Wir drücken die Aufnahmegeschwindigkeit zwecks besserer Übersichtlichkeit und Berechenbarkeit im stationären Zustand aus. Wir verwenden weiterhin die Resultate der Untersuchungen von SOKOLSKIJ und Mitarbeitern [3], wonach bei der Hydrierung das Elektrodenpotential des Katalysators während der Reaktion um 60—300 mV positiver ist als der Gleichgewichtswert. Wie bereits erwähnt, verläuft die Adsorption des Wasserstoffes rasch, so daß die Polarisation der Elektrode der Konzentrationspolarisation des Wasserstoffes in dem unmittelbar an der Katalysatoroberfläche haftenden Flüssigkeitsfilm zuzuschreiben ist. Der Gleichung von NERNST gemäß verursacht die Abnahme des Gleichgewichtsdruckes des Wasserstoffes um eine Größenordnung bei 20° C eine Polarisation von etwa 29 mV. Wenn wir also die Potentialänderung von 60—300 mV auf das Potential einer bei 1 atm Wasserstoffdruck gesättigten Elektrode beziehen, so ergibt sich der Gleichgewichtspartialdruck im Flüssigkeitsfilm an der Katalysatoroberfläche zu 10^{-2} — 10^{-10} atm. Hiernach begehen wir keinen großen Fehler, wenn wir in Gleichung (3)

$$x_{f-a} \approx 0 \tag{4}$$

setzen.

In Mitteilung I befaßten wir uns mit dem Absorptionsvorgang, und stellten fest, daß der Flüssigkeitsraum in zwei Teile: in den Oberflächenraum und in den Innenraum aufgeteilt werden kann. Die unmittelbare Gasaufnahme erfolgt im Oberflächenraum, und die hier befindliche Flüssigkeit ist mit Wasserstoff gesättigt. Dem Innenraum wird der gelöste Wasserstoff durch die vom Rührer verursachte Strömung zugeführt. Nach dem Schema 1 und den Gleichungen (1)—(4) beträgt demnach die stationäre Geschwindigkeit der Gasaufnahme $(dN/d\tau)_s$:

$$\left(\frac{dN}{d\tau}\right)_s = k_1 v(x_f^0 - x_f) + k_2 m_f x_f^0$$
$$k_1 v(x_f^0 - x_f) = k_2 m_i x_f \tag{5}$$

wo m_0 und m_i die Katalysatormenge im Oberflächenraum und im Innenraum bedeuten. Nach dem Gleichungssystem (5) ist

$$\left(\frac{dN}{d\tau}\right)_s = k_2 m_i x_f^0 \left(\frac{m_f}{m_i} + \frac{k_1 v}{k_1 v + k_2 m_i}\right) \tag{6}$$

Die stationäre Geschwindigkeit der Gasaufnahme läßt sich mittels Gleichung (6) berechnen, wenn der Absorptionsvorgang oder der Diffusionsvorgang geschwindigkeitsbestimmend ist, also im Falle

a) (Absorptionsgebiet), wenn

$$k_1 v \ll k_2 m_i \tag{7}$$

und *b)* (Diffusionsgebiet), wenn

$$k_1 v \gg k_2 m_i \tag{8}$$

ist.

Die stationäre Geschwindigkeit der Gasaufnahme ist in den einzelnen Gebieten nach (6)—(8):

$$\text{a)} \left(\frac{dN}{d\tau}\right)_s \approx (k_1 v + k_2 m_f)\, x_f^0 \qquad k_1 v \ll k_2 m_i \tag{9}$$

$$\text{b)} \left(\frac{dN}{d\tau}\right)_s \approx k_2 (m_0 + m_f)\, x_f^0 ; \qquad k_1 v \gg k_2 m_i . \tag{10}$$

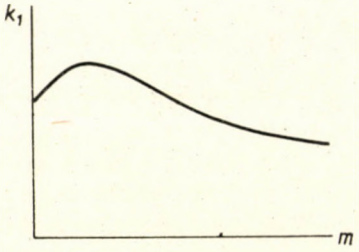


Abb. 1

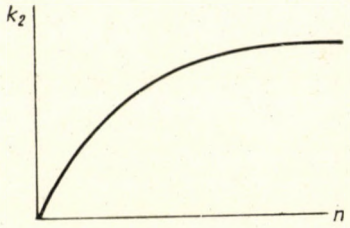


Abb. 2

Auf Grund der Gleichungen (9) und (10) untersuchen wir nun, wie die stationäre Geschwindigkeit der Gasaufnahme in den beiden Gebieten von der Intensität des Rührens und der Katalysatormenge abhängt. Das Absorptionsgebiet tritt offensichtlich nur bei geringer Rührintensität auf. In Mitteilung I und II stellten wir fest, daß sich unter diesen Bedingungen k_1 mit der Rührerturenzahl linear und mit der Katalysatormenge der Kurve der Abb. 1 entsprechend ändert. Über k_2 haben wir in Mitteilung II festgestellt, daß es sich mit der Rührerturenzahl gemäß dem Kurventyp der Abb. 2 ändert.

Unter Verwendung dieser experimentellen Tatsachen läßt sich aus Gleichung (9) feststellen, daß die stationäre Geschwindigkeit der Gasaufnahme im Absorptionsgebiet sowohl von der Rührintensität als auch von der Katalysatormenge abhängt. Diesen Zusammenhang zeigt Abb. 3, auf der angenommen wird, daß die Verteilung des Katalysators gleichmäßig sei und somit m_f der Gesamtmenge des Katalysators proportional ist.

Aus der entsprechenden Kurve der Abb. 3 ist ersichtlich, daß die Änderung der stationären Geschwindigkeit der Gasaufnahme mit der Katalysatormenge

ein Maximum und ein Minimum aufweist. Auf diese Art lassen sich also die Versuchsergebnisse von CSŰRÖS und ERDEY-GRÚZ [4] deuten, die bei Katalysatoren verschiedener Typen und bei verschiedenen Substraten beobachteten daß sich die Geschwindigkeit der Hydrierung (die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme) unter Rühren mit der Katalysatormenge nach einer Kurve ändert, die ein Maximum und ein Minimum durchläuft.

Im Diffusionsgebiet ist nach Gleichung (10) die stationäre Geschwindigkeit der Gasaufnahme der Katalysatormenge proportional, da $m_f + m_i = m$.

Mit der geschwindigkeitsbestimmenden Rolle der Teilvorgänge der katalytischen Hydrierung in flüssiger Phase haben sich JELOWITSCH und SCHABROWA eingehend befaßt [5]. Ihrer Auffassung nach lassen sich — je

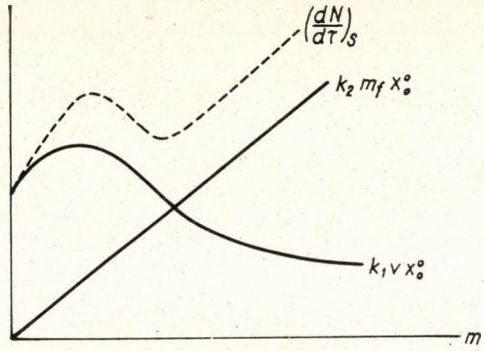


Abb. 3

nachdem, ob der Diffusionsvorgang des Wasserstoffes oder die chemische Reaktion selbst geschwindigkeitsbestimmend sind — zwei Gebiete unterscheiden: das Diffusionsgebiet und das kinetische Gebiet.

Hiernach seien die Kriterien der beiden Gebiete folgende:

Diffusionsgebiet: die stationäre Geschwindigkeit der Gasaufnahme ist von der Rührintensität abhängig und ändert sich mit der Katalysatormenge nicht linear. Die Aktivierungsenergie des Vorganges beträgt 2—3 kkal.

Kinetisches Gebiet: die stationäre Geschwindigkeit der Gasaufnahme ist unabhängig von der Rührintensität und ändert sich proportional der Katalysatormenge. Die Aktivierungsenergie beträgt 6—8 kkal.

Wenn wir die Kriterien von JELOWITSCH mit den unseren vergleichen, so sehen wir, daß die Kriterien des kinetischen Gebietes von JELOWITSCH in Wirklichkeit auch die des Diffusionsgebietes sind. Die Aktivierungsenergie betreffend möchten wir bemerken, daß sich die Aktivierungsenergie nach den Messungen von SOKOLSKIJ und Mitarbeitern [3] auch im kinetischen Gebiet von JELOWITSCH je nach der Beschaffenheit der Verbindung und des Katalysators zwischen 3 und 8 kkal. bewegt. Auf Grund des bisher

gesagten läßt sich behaupten, daß die JELOWITSCHschen Kriterien des kinetischen Gebietes nicht ausreichen, um festzustellen, ob wirklich die chemische Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist, oder nicht. Besonders wichtig ist in dieser Beziehung die bereits erwähnte Feststellung von SOKOLSKIJ, nach welcher das Elektrodenpotential während der Reaktion dem Gleichgewichtspotential gegenüber um 60—300 mV positiv verschoben ist. Eine derartige Polarisation bedeutet nämlich, daß der dem adsorbierten Wasserstoff entsprechende Gleichgewichtsdruck $10^{-2} - 10^{-10}$ atm beträgt, gegenüber dem Druck von 1 atm über der Flüssigkeit. In diesem Fall hat, — wenn die Absorptionsgeschwindigkeit nur genügend groß ist, der Diffusionsvorgang 99% oder mehr seiner maximalen Geschwindigkeit erreicht.

Die maximale Geschwindigkeit ist nämlich

$$(w_2)_m = k_2 m x_f^0$$

und in Anbetracht dessen, was wir über den Gleichgewichtsdruck des Wasserstoffes bemerkt haben

$$\frac{x_{f-a}}{x_f^0} \approx 10^{-2} - 10^{-10}$$

und daher

$$\left(1 - \frac{w_2}{(w_2)_m}\right) 100 = (1 - 10^{-8})\ \%$$

d. h., wenn das Elektrodenpotential bereits um 60 mV positiver ist als das Gleichgewichtspotential, so hat der Diffusionsvorgang seine Maximalgeschwindigkeit erreicht.

Daher kann man feststellen, daß die Geschwindigkeit der katalytischen Hydrierung in flüssiger Phase — wie immer wir auch die Rührintensität steigern — durch die Geschwindigkeit der Diffusion des Wasserstoffes zur Katalysatoroberfläche bestimmt wird, d. h. der Vorgang verläuft im Diffusionsgebiet. Dem ist es zuzuschreiben, daß man auf Wasserstoff bezogen gewöhnlich die Reaktionsordnung eins findet. Nach Gleichung (10) ist nämlich die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme der Sättigungskonzentration des Wasserstoffes, und diese wiederum nach dem Henryschen Gesetz, der ersten Potenz des Wasserstoffdruckes proportional. (Das gleiche bezieht sich laut Gleichung (9) auch auf das Absorptionsgebiet.) Dementsprechend müssen wir, wenn wir die Wirkung verschiedener Parameter auf die Geschwindigkeit des Hydriervorganges untersuchen wollen, vor allem die Wirkung dieser Parameter auf Teilvorgang 2, auf die Geschwindigkeit der Diffusion des Wasserstoffes zur Katalysatoroberfläche bestimmen.

Die Bestimmung der optimalen Bedingungen der Reaktion ist nur eines der Ziele der katalytischen Untersuchungen. Sehr wichtig ist auch

die Aufklärung des Wirkungsmechanismus des Katalysators, des Mechanismus und der energetischen Verhältnisse der eigentlichen Reaktion, damit wir die Auswahl des Katalysators und die Steigerung seiner Aktivität planmäßig durchführen können. Hierzu müssen wir im Falle der katalytischen Hydrierung die Kinetik des Teilvorganges 6, der eigentlichen chemischen Reaktion aufklären, d. h. feststellen, wie die verschiedenen Parameter die Geschwindigkeit dieses Teilvorganges beeinflussen. Von diesem Standpunkt aus ist das Problem das gleiche wie bei der kinetischen Untersuchung der Kontaktvorgänge zwischen Gasphase und fester Phase.

Wenn die Adsorption bzw. Desorption von Wasserstoff, Substrat und Produkt gegenüber der Oberflächenreaktion rasch verläuft, so können wir mit der Kinetik von LANGMUIR—HINSHELWOOD in erster Näherung annehmen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Oberflächenkonzentration der Komponenten proportional sei. Es ist indes bekannt, daß Wasserstoff an den üblichen Hydrierkatalysatoren hauptsächlich atomar adsorbiert wird, so daß in Anbetracht der großen Stabilität (geringen Reaktionsfähigkeit) des H_2 Moleküls, die Reaktion vermutlich zwischen Wasserstoffatomen und Substrat verläuft. Dementsprechend besteht die Wirkung des Katalysators erstens darin, daß er an der Oberfläche anstelle der inaktiven H_2 Moleküle sehr reaktionsfähige Wasserstoffatome aufweist. In diesem Fall läßt sich die chemische Reaktion der Hydrierung in folgende Teilreaktionen zerlegen (wobei wir die Wasserstoffatome als freie Radikale betrachten)

$$\begin{aligned} H\cdot + Y &\xrightarrow{k'_6} HY\cdot \\ HY\cdot + H\cdot &\xrightarrow{k''_6} H_2Y \end{aligned} \tag{11}$$

Von obigen Reaktionen ist offensichtlich die erste geschwindigkeitsbestimmend, da die zweite zwischen zwei freien Radikalen verläuft, so daß

$$\begin{aligned} k''_6 &\gg k'_6 \\ w_6 &= k'_6 [H\cdot]_a \cdot y_a \end{aligned} \tag{12}$$

wo $[H\cdot]_a$ die Oberflächenkonzentration der Wasserstoffatome und y_a die des Substrats sind. Die Wasserstoffatome entstehen durch die Dissoziation der adsorbierten Wasserstoffmoleküle, daher ist

$$\begin{aligned} (H_2)_a &\rightleftarrows 2(H\cdot)_a \\ [H\cdot]_a &= \sqrt{Kx_a}\,, \end{aligned} \tag{13}$$

wo k die Dissoziationskonstante bedeutet

Durch Einsetzen von (13) wird Gleichung (12) zu

$$w_6 = k'_6 \sqrt{K}\sqrt{x_a}\, y_a \tag{14}$$

x_a und y_a sind nicht unmittelbar meßbar, daher nehmen wir auf die übliche Art in erster Näherung an, daß sie den adsorbierten Mengen proportional und voneinander unabhängig seien, d. h. im Falle des Adsorptionsgleichgewichts ist

$$\begin{aligned} x_a &= \beta_1 f(x_{f-a}) \\ y_a &= \beta_2 g(y_{f-a}) \end{aligned} \tag{15}$$

wo β_1, und β_2 Proportionalitätskonstanten, f und g den Adsorptionsisothermen entsprechende Funktionen sind.

Aus Gleichungen (14) und (15) ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeit

$$w_6 = k_6' \sqrt{K \beta_1}\, \beta_2 [f(x_{f-a})]^{1/2} g(y_{f-a}) \tag{16}$$

Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, daß man zur Bestimmung der Kinetik der chemischen Reaktion die Geschwindigkeit des Vorganges, und seine Abhängigkeit von x_{f-a}, y_{f-a} sowie den übrigen gewünschten Parametern (Temperatur, Art des Katalysators usw.) kennen muß. Die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion läßt sich leicht bestimmen, wenn wir den Vorgang unter stationären Bedingungen durchführen. In diesem Fall ist nämlich die Geschwindigkeit der Teilvorgänge untereinander gleich, und daher

$$\left(\frac{dN}{d\tau}\right)_S = w_6 \tag{17}$$

Die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion kann also aus der Geschwindigkeit der Gasaufnahme unter stationären Bedingungen bestimmt werden. Viel schwieriger ist jedoch die Bestimmung von x_{f-a} und y_{f-a}. Unter gewöhnlichen Bedingungen läßt sich nämlich die Konzentration nur im Inneren der Lösung, also x_f und y_f bestimmen. Was den Wasserstoff betrifft, so haben wir bereits in dieser Mitteilung festgestellt, daß im allgemeinen die Diffusion des Wasserstoffes der langsamste Vorgang ist, daher die Gleichheit von x_f und x_{f-a} nicht einmal annäherungsweise angenommen werden darf. Zur Bestimmung von x_{f-a} kann man aber die Messung des Elektrodenpotentials heranziehen. Wie schon erwähnt, verläuft die Adsorption des Wasserstoffes so rasch, daß das Elektrodenpotential des Katalysators dem — durch die Wasserstoffkonzentration des unmittelbar am Katalysator haftenden Flüssigkeitsfilmes bestimmten — Gleichgewichtspotential entspricht. Demnach ist, wenn wir als Vergleichselektrode eine Wasserstoffelektrode von 1 atm Gesamtdruck in der gleichen Lösung verwenden, auf Grund der Nernstschen Gleichung (s. Mitteilung II):

$$x_{f-a} = H(1 - P_v) \exp\left(-\frac{2F}{RT} E\right), \tag{18}$$

wo H die Henrysche Konstante des Wasserstoffs in gegebener Lösung und bei der gegebenen Temperatur, P_v der Dampfdruck der Lösung und E die gemessene Potentialdifferenz sind.

Aus Gleichung (18) läßt sich x_{f-a} in Kenntnis von H, P_v, T und E berechnen.

Was y_{f-a} betrifft, müssen wir folgendes beachten. In stationärem Zustand ist die Geschwindigkeit der Teilvorgänge gleich, d. h.

$$w_2 = w_4 = k_2\, m(x_f - x_{f-a}) = k_4\, m(y_f - y_{f-a}). \tag{19}$$

Die Diffusionskonstante gelöster Stoffe bewegt sich in der gleichen Größenordnung, so daß nach obiger Gleichung der Maximalwert der Konzentrationsverminderung in der haftenden Schicht infolge der Diffusion des Substrats

$$\frac{y_f - y_{f-a}}{y_f} \cong \frac{x_f^0}{y_f} \tag{20}$$

ist, d. h., daß z. B. in reinem Wasser bei 20° C und 1 atm Wasserstoffdruck, wenn $y_f = 0{,}1$ Mol/l ($x_f^0 = 10^{-4}$ Mol/l):

$$\frac{y_f - y_{f-a}}{y_f} \cdot 100 = 0{,}8\%. \tag{21}$$

Wir begehen also keinen großen Fehler, wenn wir bei einer Substratkonzentration von 0,1 Mol/l, oder mehr

$$y_{f-a} = y_f \tag{22}$$

setzen.

Unter Berücksichtigung der Beziehungen (18) und (22) gestaltet sich die Gleichung (16) der Reaktionsgeschwindigkeit folgendermaßen:

$$w_6 = k_6' \sqrt{K\beta_1} \cdot \beta_2 \cdot g(y_f) \left[f\left\{ \mathrm{H}(1 - P_v) \exp\left(-\frac{2F}{RT} E \right) \right\} \right]^{1/2} \tag{23}$$

Die Gestalt der Funktion f betreffend haben wir keinen näheren Anhaltspunkt, da sie der Gleichung (15) entsprechend nicht mit der meßbaren Adsorptionsisotherme des Wasserstoffes identisch ist, sondern nur die Abhängigkeit der Menge der adsorbierten Wasserstoffmoleküle von der Konzentration des gelösten Wasserstoffes ausdrückt. Setzen wir also als vorläufige Annäherung voraus, daß die Funktion f die Form einer Freundlichschen Adsorptionsisotherme aufweist, d. h. daß

$$f(x_{f-a}) = \beta_3 (x_{f-a})^\gamma \tag{24}$$

wo β_3 und γ Konstanten sind ($0 < \gamma < 1$).

Unter Berücksichtigung von Gleichung (24) wird Gleichung (23) zu

$$w_6 = k_6' \sqrt{K\beta_1} \cdot \beta_2 \cdot \beta_3 \, H^\gamma (1 - P_v)^\gamma \cdot g(yf) \, e^{-\frac{2\gamma F}{RT} E} \tag{25}$$

d. h.

$$w_6 = k_6 \, g(yf) \, e^{-\frac{2\gamma F}{RT} E} \tag{26}$$

wo

$$k_6 = k_6' \sqrt{K\beta_1} \, \beta_2 \beta_3 \, H^\gamma (1 - P_v)^\gamma \text{ ist.} \tag{27}$$

Im stationären Fall ist also die Geschwindigkeit der Gasaufnahme aus Gleichungen (17) und (26)

$$\left(\frac{dN}{d\tau}\right)_S = w_6 = k_6 \, g(yf) \, e^{-\frac{2\gamma F}{RT} E} \tag{28}$$

Gleichung (28) deutet auf eine interessante Analogie. Die Geschwindigkeit eines Elektrodenvorganges hängt vom Elektrodenpotential folgendermaßen ab [6]:

$$i_k = i_k^0 \, e^{+ \alpha \frac{2\nu F}{RT} \varphi} \tag{29}$$

wo i_k die Geschwindigkeit (Stromstärke) des kathodischen Vorganges, φ das Elektrodenpotential, α eine Konstante ($0 < \alpha < 1$) und ν die Zahl der Ladungsänderungen sind.

Aus einem Vergleich der Gleichungen (28) und (29) ist ersichtlich, daß die Geschwindigkeit der katalytischen Hydrierung nach dem gleichen mathematischen Ausdruck von Elektrodenpotential abhängt, wie ein Elektrodenvorgang. Diese Analogie kann aber gegebenenfalls auch rein formal sein, da es nicht wahrscheinlich ist, daß die Reduktion von Bindungen, besonders der Typen $\rangle C = C \langle$ und $-C \equiv C-$, durch unmittelbare Elektronenanlagerung vor sich ginge. Bei einer Anzahl von Hydrierungen, wie z. B. von Nitrogruppen, erscheint die Analogie gar nicht mehr formal, da bei diesen Verbindungen eine Elektronenaufnahme (die Bildung von Ionen) schon möglich ist.

Gleichung (28) erlaubt eine bessere Einsicht in die Kinetik und in den Mechanismus der eigentlichen chemischen Reaktion der katalytischen Hydrierung. Sie ist außerdem geeignet, einen Vergleich der Aktivität verschiedener Katalysatoren und der Reduktionsfähigkeit der einzelnen Substrate quantitativ zu gestalten. Die Messung der Geschwindigkeit der Gasaufnahme allein ist hierzu auch bei stationären Bedingungen nicht hinreichend, da diese Geschwindigkeit, wie bereits erwähnt, in erster Linie durch die Geschwindigkeit der Diffusion des Wasserstoffes zur Katalysatoroberfläche bestimmt

wird, die von solchen äußeren Umständen (z. B. der Rührintensität) abhängt, welche auf die eigentliche chemische Reaktion nicht einwirken.

Demnach müssen wir, wenn wir im Falle der katalytischen Hydrierung in flüssiger Phase die eigentliche Oberflächenreaktion untersuchen wollen, außer der Geschwindigkeit des Vorganges im stationären Zustand auch das Elektrodenpotential messen. Die Verwirklichung des stationären Zustandes ist ziemlich umständlich. Wenn wir aber als Katalysator eine zusammenhängende Elektrode verwenden, so läßt sich die sog. Elektrohydrierung [7], d. h. die elektrolytische Reduktion bequem ausführen. In diesem Fall ist auch die Messung des Elektrodenpotentials einfach, und wenngleich die Konzentration des Substrates nicht streng konstant ist, so darf sie in guter Näherung doch als konstant betrachtet werden. Im Falle der Elektrohydrierung ist nämlich die Stromstärke i, wenn Strom nur in der Hydrierung verbraucht wird

$$i = 2F\left(\frac{dN}{d\tau}\right)_S \tag{30}$$

Bei genügend kleiner Stromstärke ist die in der Reaktion verbrauchte Substratmenge auch bei einer Ausgangsmenge von 0,01 Mol noch vernachlässigbar, da 1 mA $\approx 0{,}5 \cdot 10^{-8}$ Mol/sec entspricht. Die durch die Diffusion des Substrats verursachte Konzentrationsverringerung ist in diesem Fall auch vernachlässigbar, da $k_2 \approx k_4$ und $k_2 \approx 10^{-6}$ 1/cm²/sec, so daß bei einer Substratkonzentration von 0,1 Mol/l und einer Stromdichte von 1 mA/cm²

$$\begin{gathered} -i = 2F\,k_4(y_f - y_{f-a}) \\ \frac{y_f - y_{f-a}}{y_f} \cdot 100 \approx 5\% \end{gathered} \tag{31}$$

ist.

Ein weiterer Vorteil der Elektrohydrierung besteht darin, daß man statt eines Gasvolumens eine Stromstärke mißt, deren Änderung um 1—2 Größenordnungen bequem in der gleichen Einrichtung und mit dem gleichen Meßinstrument erzielt werden kann. Eine derartige Änderung des Meßbereiches läßt sich volumetrisch nur schwer erreichen, und auch dann nicht in einer einzigen Apparatur. Dagegen ergibt sich die Frage, ob die Elektrohydrierung und die Hydrierung mit gasförmigem Wasserstoff identisch sind. Diesbezüglich müssen wir uns folgendes überlegen: In wäßrigen Lösungen sind H^+ und OH^- Ionen stets vorhanden, so daß der Gleichgewichtsvorgang

$$1/2\ H_2 \rightleftarrows H^+ + e \tag{32}$$

an Wasserstoffelektroden, die in solche Lösungen tauchen, immer verläuft, und in Anbetracht der geringen Überspannung des Wasserstoffes an Elektroden, die als Hydrierkatalysatoren dienen, wahrscheinlich auch rasch genug ist, um das Gleichgewichtspotential einzustellen. Besonders bei der bereits

erwähnten Reduktion von C=C und C≡C Bindungen, wo eine unmittelbare Elektronenaufnahme nicht wahrscheinlich ist, läßt sich mit Recht voraussetzen, daß dieser Vorgang (32) das Elektrodenpotential bestimmt. Es ist also sehr naheliegend anzunehmen, daß bei der Elektrohydrierung mit geringer Stromdichte das Elektrodenpotential das der an der Oberfläche herrschenden Wasserstoffkonzentration entsprechende Gleichgewichtspotential sei ebenso, wie bei der Hydrierung mit gasförmigem Wasserstoff.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde auf Grund der Untersuchung der Teilvorgänge der katalytischen Hydrierung in flüssiger Phase festgestellt, daß je nach den Rührbedingungen entweder die Lösung des Wasserstoffes in der Flüssigkeit oder die Diffusion des Wasserstoffes zur Katalysatoroberfläche der geschwindigkeitsbestimmende Teilvorgang ist.

Es wurde ein Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit der eigentlichen Oberflächenreaktion und dem Elektrodenpotential des Katalysators abgeleitet, das formal identisch mit der Geschwindigkeitsgleichung eines Elektrodenvorganges ist.

LITERATUR

1. Nagy, F., Móger, D., Pethő, Á.: Acta Chim. Hung. **25,** 99 (1960).
2. Nagy, F., Móger, D., Nyitray, I.: Acta Chim. Hung. **25,** 177 (1960).
3. Sokolskij, D. V.: Вестник Акад. Наук Казах. ССР. (Nachrichten Akad. Wiss. Kasach. SSR), No. **8,** 66 (1954);
   Sokolskij, D. V.: Труды Инст. Хим. Акад. Наук Казах. ССР. (Arbeiten d. Chem. Inst. Akad. Wiss. Kasach. SSR) **2,** 3 (1958).
4. Csűrös, Z.: Magyar Tud. Akad. Kémiai Oszt. Közl. **2,** 217, 369 (1952);
   Erdey-Grúz, T., Szabó, J.: Acta Chim. Hung. **1,** 47 (1951).
5. Jelowitsch, S. I., Schabrowa, T. M.: Теоретические основы гидрирование жиров. (Theoretische Grundlagen der Fetthydrierung). (Moskau) 1948;
6. Frumkin, A. N., Bagotzkij, V. S., Jofa, Z. A., Kabanov, B. N.: Кинетика электродных процессов. (Kinetik von Elektrodenprozessen) (Moskau) 1952.
7. Schligin, A. I.: Труды сов. по электрохим. Акад. Наук СССР. (Arbeiten d. Elektrochem. Ges. Akad. Wiss. UdSSR) 1953. 22.

INVESTIGATIONS OF THE KINETICS OF THE CATALYTIC HYDROGENATION IN THE LIQUID PHASE, III.

Influence of Partial Processes on the Rate of Gas Uptake

F. NAGY and I. TELCS

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

Received May 5, 1960

Summary

On the basis of the investigation of the partial processes of the catalytic hydrogenation in the liquid phase it was found that the rate-determining process is, according to the conditions of stirring, either the dissolving of hydrogen by the liquid or the diffusion of hydrogen to the catalyst surface.

A correlation was evolved between the rate of the surface reaction proper, and the electrode potential of the catalyst. This correlation is formally identical with the rate equation of an electrode process.

КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ, III.

Влияние отдельных этапов процесса на скорость поглощения газа

Ф. НАДЬ и И. ТЕЛЧ

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

Поступило 5. мая 1960 г.

Резюме

На основании исследования скорости отдельных этапов процесса каталитической гидрогенизации в жидкой фазе, авторы установили, что в зависимости от условий перемешивания этапом, определяющим скорость процесса, является либо растворения водорода в жидкости, либо диффузия водорода на поверхность катализатора.

Выведена зависимость между скоростью настоящей поверхностной реакции и электродным потенциалом катализатора, которая формально оказалась аналогичной скоростному уравнению электродного процесса.

Dr. Ferenc NAGY
Iván TELCS
Budapest XIV. Hungária körút 114

ÉTUDE THERMOGRAVIMÉTRIQUE ET AUX RAYONS X DE LA DÉCOMPOSITION DE L'HEXACHLOROPLATINATE D'AMMONIUM, I.

ÉTUDE DE LA RÉDUCTION PAR L'HYDROGÈNE. OBTENTION DE PLATINE PAR VOIE SÉCHE À 150°

G. PANNETIER, J.-L. ABEGG et N. GEORAVOVITCH

(Laboratoire de Chimie X de la Faculté des Sciences de Paris)

Reçu le 14 juillet 1960

I. Introduction

Les faits les plus courants jouissent toujours du préjugé favorable. On les imagine connus et expliqués une fois pour toutes. Cependant quand on cherche à préciser certains de leurs aspects on constate que leur description présente bien des lacunes, des imprécisions et souvent même des contradictions.

C'est ainsi qu'il est bien connu qu'on peut préparer du platine par réduction en atmosphère d'hydrogène de l'hexachloroplatinate d'ammonium. Cette réaction est signalée dans «le dictionnaire de Chimie de Wurtz» et MOISSAN [1] dans son Traité de Chimie Minérale rappelle que «la décomposition de ce sel par l'hydrogène conduit au métal au rouge sombre». Ce fait est employé industriellement dans la séparation des métaux de la mine du platine et MOISSAN cite un certain nombre d'auteurs [2 à 5] qui se servent de la réduction pyrogénée de ce sel pour obtenir le métal lui-même. On a cependant la surprise de constater, à la lecture de cette littérature, qu'aucun auteur ne précise les conditions expérimentales auxquelles correspond le terme de «rouge sombre».

On s'aperçoit d'autre part sur les Traités Modernes [6 à 8] que très peu d'expérimentateurs ont cherché à préciser les conditions de la réduction en métal de l'hexachloroplatinate d'ammonium. SEUBERT [9] signale en 1881 qu'on peut préparer du platine «en réduisant d'abord de l'hexachloroplatinate d'ammonium par de l'hydrogène à 180°, en lavant le produit obtenu et finalement en calcinant la masse spongieuse ainsi préparée.» Un peu plus tard, en 1926, LEVI et HAARDT [10] obtiennent de la mousse de platine en chauffant ce même sel dans un courant d'hydrogène à 320°. Personne avant 1932 ne s'est inquiété de savoir s'il existait une température en dessous de laquelle la réduction cessait d'avoir une vitesse mesurable. Seul VALLET [11] s'est vraiment penché sur ce problème et a cherché à préciser les conditions dans lesquelles s'opérait la réduction hydrogénée du Platine (IV)hexachlorure d'ammonium. En employant la balance à compensation hydrostatique de M.

GUICHARD, il a étudié la variation de masse d'un échantillon de ce sel au cours d'un chauffage progressif de 100° par heure. L'hexachloroplatinate reste dans un lent courant d'hydrogène sous la pression atmosphérique. Il constate que la décomposition se fait en deux stades: «le premier qui se produit entre 120° et 200° correspond à la perte de quatre atomes de chlore par mole de sel initial suivant·

$$(NH_4)_2PtCl_6 + 2\,H_2 \rightarrow 4\,HCl + \underbrace{Pt + 2\,NH_4Cl} \qquad (I)$$

Le deuxième stade correspondrait à la volatilisation du chlorure d'ammonium résultant de la réaction (I) et s'effectuerait au dessus de 200° avant 375° C».

Pour autant qu'on en puisse juger et de ce que l'on sait de la vitesse avec laquelle certains équilibres sont atteints, une étude faite avec une élévation thermique linéaire de 100° par heure, doit certainement présenter des écarts sensibles avec la réalité.

D'autre part, et c'est au fond là, un peu, l'origine du travail que nous décrivons dans ce texte, nous avons constaté en préparant de la mousse de platine par une semblable méthode qu'il était impossible de reproduire d'une préparation à l'autre un catalyseur ayant une activité reproductible dans un test déterminé et cela malgré nos précautions pour reproduire dans chaque préparation le même produit. Des différences même minimes dans les conditions d'obtention du métal conduisent à des produits d'activités très diverses.

Or d'une part, les développements de la technique permettent actuellement de suivre avec infiniment plus de précision qu'il y a un quart de siècle les variations de poids d'un échantillon en fonction du temps.

D'autre part, les rayons X fournissent un moyen précis de reconnaissance des phases en présence dans un milieu hétérogène. Nous aurions eu tort de négliger ce moyen d'investigation.

II. Dispositifs expérimentaux

Ce mémoire aura donc pour but d'exposer les résultats auxquels nous a conduit l'étude de la réduction par l'hydrogène de l'hexachloroplatinate d'ammonium.

a) *Mesure des masses.*

Pour suivre en fonction du temps les variations de poids d'un échantillon, nous avons utilisé une balance EYRAUD—UGINE [12, 13] (fig. 1) dont les indications sont couplées avec un millivoltmètre enregistreur (*). L'un et

* Millivoltmètre potentiomètre électronique type MECI Speedomax modèle 62356.

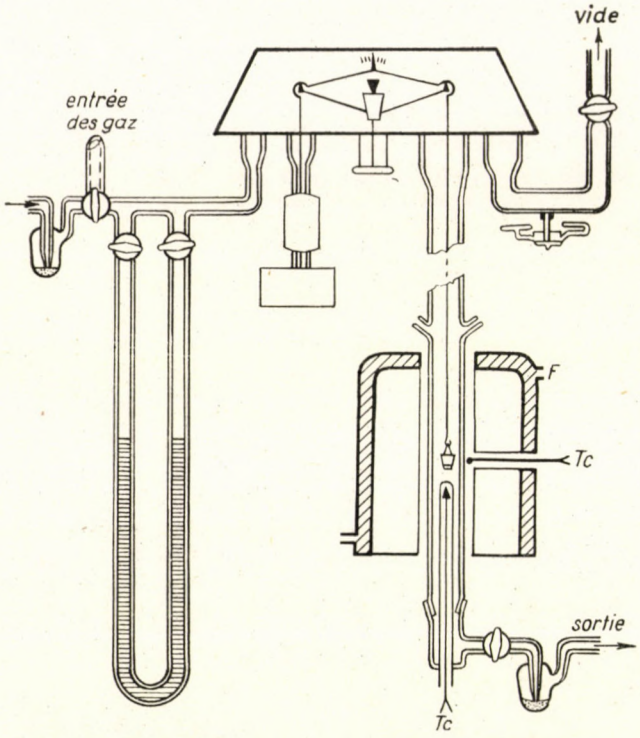


Fig. 1. Mesure des masses. Balance Eyraud—Ugine

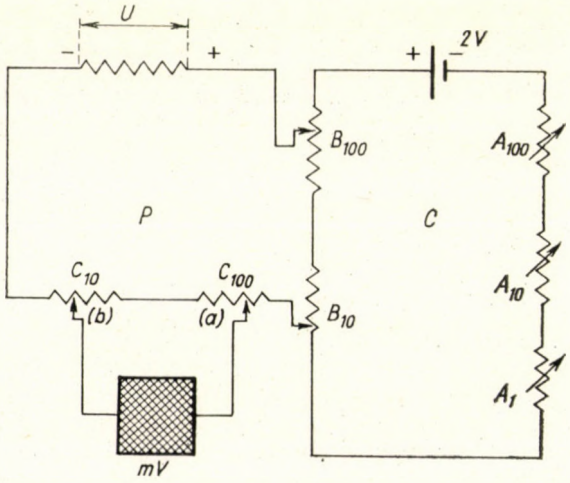


Fig. 2.

A_{100} B_{100} C_{100} de 100 en 100 jusqu'à 1100
A_{10} B_{10} C_{10} de 10 en 10 jusqu'à 110
A_1..... de 1 en 1 jusqu'à 11
U d. d. p. créée par le courant d'équilibre de la balance aux bornes de l'amplificateur

l'autre de ces appareils sont suffisamment connus pour que nous n'en décrivions ni le fonctionnement ni les réglages et les étalonnages.

Notons cependant que la d. d. p. de l'amplificateur de la balance est opposée au circuit de compensation C (fig. 2) qui permet au lieu d'avoir sur l'enregistreur la totalité de la tension du dispositif de la balance, de n'en conserver que la différence d'avec une tension fixe mais variable à la demande. Le circuit principal P débite alors dans une série de résistances formant diviseur de tension. Il suffit de prélever une différence de potentiel entre deux points (a) et (b) de ce circuit et de les relier aux bornes d'entrée de l'une des voies de l'enregistreur pour, en jouant à la fois sur les résistances de C et sur les résistances de P comprises entre (a) et (b) pour obtenir toutes les gammes de sensibilité et d'enregistrement de variation de poids à partir de tel poids choisi arbitrairement comme zéro de l'échelle.

Dans le montage commercialisé de la balance Eyraud—Ugine, la nacelle contenant la substance à étudier est à quelque trente centimètres en dessous du plateau de droite de la balance. Bien que des précautions aient été prises pour éviter que le rayonnement du four qui entoure l'échantillon ne crée des dilatations mécaniques dans le carter de la balance, des perturbations sont inévitables. Nous avons préféré placer l'échantillon et son chauffage à environ 110 à 120 centimètres du fléau de la balance; ceci se traduit simplement par un allongement de la gaine de protection du fil de suspension; cela a un effet direct sur la tenue des rodages (les raccords ne sont plus chauffés — les lubrifiants ne sont plus fluidisés) et sur l'efficacité d'un vide quand on est amené à le faire.

La balance est raccordée à un groupe de pompage à vide à deux étages, avec filtre à air liquide permettant d'obtenir facilement 10^{-4} mm de Hg et mieux dans l'enceinte de la balance. On peut, par un jeu convenable de robinets, placer toute l'atmosphère de la balance sous une pression controlable d'un gaz quelconque. Lorsqu'un fluide y est introduit sous la pression atmosphérique, on peut introduire le gaz dans le carter de la balance et le laisser sortir par la partie inférieure de la colonne contenant l'échantillon et sa suspension réalisant ainsi un écoulement dynamique très lent controlable à l'entrée et à la sortie par des comptes-bulles à phtalate de butyle. A une ou deux bulles par seconde l'écoulement ne perturbe pas la pesée et facilite la diffusion du réactif gazeux dans le produit contenu dans la nacelle.

b) *Mesure et contrôle des températures*

Pour mesurer la température de l'échantillon, nous aurions pu noyer un thermocouple en son centre, en remonter les fils jusqu'au plateau de la balance et nous arranger au moyen de fils souples à les raccorder à l'enregistreur. Mais, outre qu'il y a toujours une très légère réaction des fils de raccordement

sur la sensibilité de la balance et sur sa fidélité, ce montage est assez délicat et sa manipulation pleine de difficultés.

Or l'étude préalable de la distribution des températures le long de l'axe du four montre qu'au voisinage de son centre et pour une alimentation électrique déterminée les variations de température sont faibles et que ce paramètre est pratiquement constant sur une longueur sensiblement double ou triple

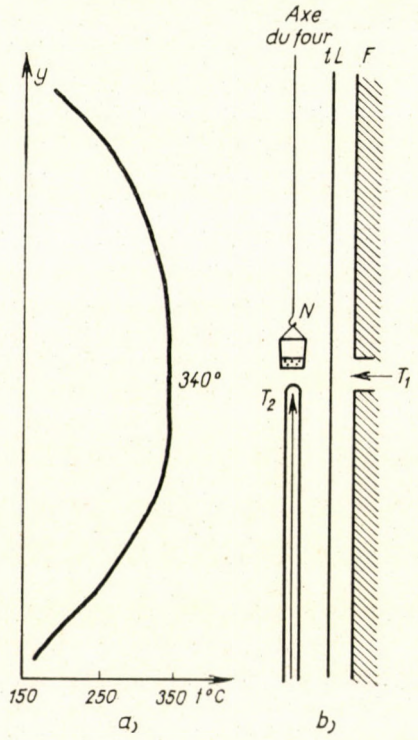


Fig. 3. a) répartition des températures dans l'axe du four; *b)* position de la nacelle et des couples T_1 et T_2 par rapport à la courbe de répartition des températures
N: nacelle, t. L.: tube laboratoire, F: four, T_1: Thermocouple de régulation, T_2: Thermocouple de mesure

de la hauteur de la nacelle. Nous avons donc placé la nacelle dans la partie supérieure de la région du four où la température est stationnaire; juste au-dessous dans le volume où la température est encore la même se trouve la soudure chaude du couple qui nous sert à repérer la température de l'échantillon. Sur la fig. 3 nous avons représenté pour une température de 340° au point moyen de l'échantillon et à l'échelle donnée par les dimensions de la nacelle, la valeur du gradient de température dans le four de part et d'autre de la position du creuset.

Ceci nous a conduits à admettre que la température de l'échantillon était celle de la soudure du thermocouple placée dans une gaine suivant l'axe du tube comme il est indiqué dans la fig. 3. Il reste entre la soudure du couple et le fond de la nacelle environ 5 à 8 mm nécessaires aux divers débattements de la capsule.

L'étude que nous nous proposons consistant essentiellement à étudier les variations de poids d'un échantillon en fonction de la température, la température de la nacelle doit pouvoir être commandée suivant un cycle

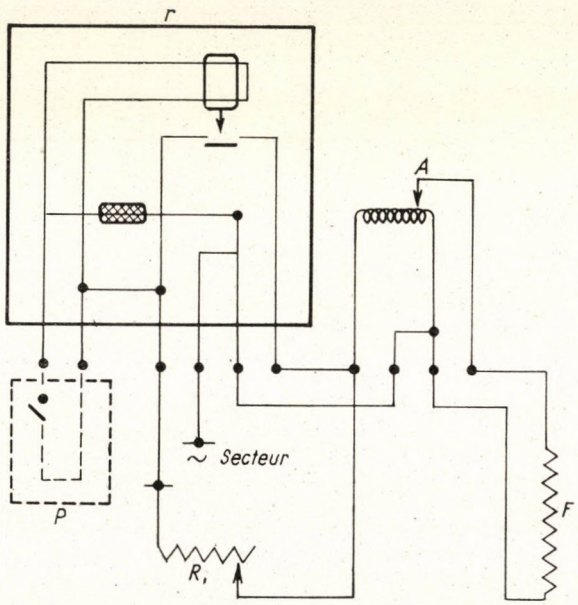


Fig. 4. Schéma du réglage de la température du four par «tout ou peu»
F: four, r: relais, A: alternostat, R: rhéostat permettant l'alimentation du four quand le relais est coupé, P: potentiomètre avec programmateur commandé par le couple réglant la t° du four F

thermique imposé. La régulation du four se fait à l'aide d'un couple logé entre l'extérieur du tube laboratoire et l'intérieur du four, à la hauteur du point moyen de la nacelle. Ce couple attaque directement un enregistreur associé à un programmateur;* cet ensemble commande à son tour et suivant les impulsions imposées par le programmateur un relai placé sur le circuit d'alimentation du four. Le schéma de ce montage classique connu sous le nom de «par tout ou peu» est décrit dans la fig. 4. Il suffit de quelques expériences préalables pour trouver par tatonnement le voltage approximatif à figurer sur l'autotransformateur pour faciliter le réglage du programmateur.

* Enregistreur Philips PR 2200 A-21. Programmateur Philips PR 7211 avec tambour PR 7208.

c) *Diagramme de rayons X*

Enfin les diagrammes de rayons X dont nous utiliserons les résultats sont des diagrammes de poudres Debye—Scherrer obtenus par une technique désormais traditionnelle.

III. Préparation du platine(IV)-hexachlorure d'ammonium

Nous aurions pu préparer de l'hexachloroplatinate d'ammonium en traitant par du chlorure d'ammonium de l'acide hexachloroplatinique du commerce [14]. Cependant H_2PtCl_6 est hygroscopique et il est difficile de partir d'un produit dont on connait exactement la teneur en platine.

L'acide hexachloroplatinique du commerce est d'autre part assez facilement un produit de récupération de déchets de platine, il peut contenir des impuretés. Comme nous avons besoin d'un point de départ bien défini, nous avons préféré remonter au platine métal.

Le platine (IV)-hexachlorure d'ammonium que nous avons utilisé est préparé à partir de platine pur à $9999^0/_{000}$ de la façon suivante: 1 gr de Pt est dissous dans 40 cc d'eau régale [3 HCl ($d = 1{,}19$) + 1 HNO_3 ($d = 1{,}39$)] pure pour analyses que l'on fait bouillir doucement. Une seule attaque est insuffisante à dissoudre tout le platine; le résidu solide est repris de nouveau par 40 cc d'eau régale que l'on évapore à sec; de nouveau ce qui reste est repris par 30 cc d'acide chlorhydrique pour éviter la formation de composés nitrés dus à l'attaque par l'eau régale. On évapore cette solution jusqu'a l'obtention d'un liquide visqueux bien rougeâtre. On dilue alors par 30 cc d'eau distillée et on refroidit la solution acide ainsi obtenue à 0°. On y ajoute une solution sensiblement normale de chlorure d'ammonium qui renferme 20% en excès de chlorure d'ammonium stoechiométrique pour faire précipiter l'acide sous forme de $PtCl_6Am_2$. De cette façon tout l'acide hexachloroplatinique devrait être précipité. Le précipité jaune de $PtCl_6Am_2$ se forme rapidement. On laisse décanter. Il reste en surface un liquide jaune or qui contient encore du platine. Pour obtenir une meilleure précipitation, on ajoute 42 cc d'alcool à 95°. On laisse reposer 2 à 3 heures; on filtre mais on n'arrive pas à supprimer totalement la couleur du filtrat qui retient encore une certaine quantité du Platine primitif (ce dernier peut être repris dans une autre opération de récupération). Il convient de noter que le chlorure d'ammonium étant peu soluble dans l'alcool, on en précipite un peu en même temps que le platine IV-hexachlorure d'ammonium. Ceci explique que dans nos diagrammes: poids en fonction de la température, la base de départ de nos variations de poids soit, non pas le poids initial qui peut être du $PtCl_6Am_2$ mélangé avec un peu de AmCl, mais le poids du culot résiduel de platine après que la réduction et les divers traitements conduisant au métal, aient été faits.

Quant au précipité jaune de $PtCl_6Am_2$, après avoir été recueilli sur un filtre il est lavé avec un peu d'alcool. Conservé a l'air ce précipité est pratiquement exempt d'eau et d'alcool au bout de 24 heures.

IV. Protocole expérimental

Toutes les expériences faites avec la balance Eyraud—Ugine ont été conduites de la façon suivante: après suspension de la nacelle préalablement pesée et mise en place du tube laboratoire et du four, on procède à l'étalonnage de la gamme de variations de poids que l'on a choisie; l'étalonnage s'inscrit lui-même sur la feuille de l'enregistreur; on a alors les Δm intermédiaires

correspondant aux poids des cavaliers ou des poids ajoutés sur l'un des plateaux de la balance. (Il est quelquefois intéressant à la fin d'une expérience de vérifier cet étalonnage.) On possède alors la correspondance entre les ΔE en millivolts qui s'inscrivent sur l'enregistreur et les Δm. Nous nous sommes presque toujours arrangés pour travailler dans une zone de variations des d. d. p. de l'amplificateur de la balance où les Δm sont presque une fonction linéaire des ΔE.

L'étalonnage terminé, on fait le vide dans la balance et on introduit très doucement l'hydrogène dans l'appareil en suivant la vitesse d'introduction à l'aide d'un manomètre à mercure; arrivé à la pression atmosphérique, le débit est réglé à une ou deux bulles par seconde.

L'étalonnage est fait avec de l'air dans la balance; lorsqu'on introduit de l'hydrogène, sans avoir chauffé l'échantillon, bien entendu, une légère déflection se produit correspondant à une poussée d'Archimède différente sur les divers éléments de la balance. Dans certaines circonstances, nous avons été amenés à tenir compte de cette poussée pour la détermination des variations de poids.

Le cycle de température imposé à l'échantillon a pratiquement toujours été choisi linéaire avec une montée assez lente d'environ 15 à 25° par heure sans jamais dépasser 30° par heure; à titre exceptionnel et pour dégrossir certaines expériences des montées linéaires de température à 50° par heure ont quelquefois été utilisées; nous n'avons jamais retenu les résultats ainsi obtenus que comme des indications. Dans certaines circonstances, précisées ultérieurement, nous avons été amenés à couper les montées de température par des paliers à la température constante où la progression avait été arrêtée. Ceci est très facilement obtenu simplement en arrêtant le programmateur.

Au début de nos expériences, il nous est arrivé d'utiliser comme masse d'hexachloroplatinate d'ammonium en expérience des quantités variant de 500 à 250 mg. Les résultats étaient mauvais; la variation de poids se faisait par saccades avec de petits paliers très voisins les uns des autres, comme si le réactif gazeux — ici l'hydrogène — avait des difficultés pour diffuser dans la masse de l'échantillon ou devait chasser au préalable un produit gazeux résultant d'une attaque antérieure partielle.

Par contre les discontinuités ne se produisaient plus avec des masses plus faibles n'excédant pas 150 mg. Aussi toutes nos expériences ont-elles été faites avec des échantillons dont la masse initiale est comprise entre 75 et 125 mg.

Dans tous les traitements la réduction est toujours poussée — sauf indication contraire — jusqu'au stade platine métallique. Du poids final de platine — déduit du poids primitif de l'échantillon soigneusement évalué à une balance de précision et de la variation de poids mesurée à la balance Eyraud—Ugine (et toujours recoupé par une nouvelle pesée directe en fin d'expériences sur une balance de précision) — on peut remonter à l'hexachloroplatinate et par

conséquent connaître exactement dans l'échantillon de départ quel est éventuellement le poids de chlorure d'ammonium mélangé à $PtCl_6Am_2$. La proportion d'AmCl mélangé à l'hexachloroplatinate a d'ailleurs toujours été très faible, inférieure à 1% du poids de $PtCl_6Am_2$.

V. Résultats

Avec les moyens que nous venons de décrire un très grand nombre d'expériences ont été faites dans des conditions variées. Nous pourrions exposer chacune d'entre elles l'une après l'autre. Nous mettrions ainsi chaque fois en évidence les conclusions provisoires que nous pouvons en déduire et qui, soit confirment telle hypothèse résultant d'une expérience précédente, soit réduisent à néant telle autre conclusion qui avait pu cadrer avec un autre test.

Il nous a au contraire, semblé préférable pour des questions de concision, de déposer tout de suite la conclusion définitive à laquelle conduisent tous les faits recueillis. Nous avons fait suivre celle-ci de l'exposé des résultats qui nous y ont amenés et des vérifications auxquelles nous nous sommes livrés.

En fait, le mécanisme de réduction de l'hexachloroplatinate d'ammonium proposé par VALLET est valable. La première phase de l'action de l'hydrogène est bien une réduction suivant:

$$(NH_4)_2PtCl_6 + 2\,H_2 \rightarrow \underbrace{Pt + 2\,ClNH_4} + 4\,HCl\,.$$

Mais alors que cet auteur la voyait entre 120 et 200° C, elle se fait dès 100° ±5° avec une vitesse parfaitement mesurable; il suffit à 110° de quelques minutes pour qu'elle soit totale. Dès 100°, sous l'influence de l'hydrogène qui a diffusé dans l'hexachloroplatinate, ce dernier est réduit; l'acide chlorhydrique est entrainé par le courant de l'hydrogène; quant au chlorure d'ammonium formé «in situ», à 100° il est trop peu volatil pour s'éliminer. Il reste «sur place» dans l'ancienne formation solide qui lui a donné naissance. Le produit primitif qui était d'un beau jaune d'or est alors devenu noir et il correspond en poids au mélange stoechiométrique Pt, 2 $ClNH_4$. Si on laisse le produit sous courant d'hydrogène, la tension de vapeur de NH_4Cl est à 100—110° beaucoup trop faible pour que l'on observe un changement quelconque de poids. Par contre à 150°, elle n'est plus suffisamment faible au point que l'on ne puisse pas déplacer le chlorure d'ammonium; on réussit à l'éliminer en l'entrainant petit à petit avec l'hydrogène, mais ce déplacement est très long; on peut utiliser d'ailleurs un autre gaz pour le faire, l'hydrogène n'étant pas indispensable. Les chiffres indiqués ici par Vallet pour déplacer le chlorure d'ammonium sont, par contre, totalement aberrants. Au lieu de se placer entre 200 et 375° C comme il le préconisait pour préparer le platine métal, on peut très rapidement

à 175° C enlever tout le chlorure d'ammonium provenant de la réduction en employant un simple courant d'hydrogène ou d'azote; on peut même enlever ce sel dès 125—135° C en faisant simplement un bon vide sur le résultat de la réduction; on sublime alors le chlorure d'ammonium qui se dépose sur les parties froides de l'appareillage.

Voyons maintenant comment nous sommes parvenus à ces conclusions. La courbe de chauffage lent sous atmosphère d'hydrogène, maintenu à la pression atmosphérique d'un bout à l'autre du traitement d'un échantillon d'hexachloroplatinate d'ammonium accuse un poids constant jusqu'à $100° \pm 5°$. A cette température s'amorce une perte de poids très rapide, qui, lorsqu'on chauffe linéairement la substance avec une vitesse de 20°/heure, est terminée au bout d'un quart à une demi-heure. Il s'élimine simultanément de l'acide chlorhydrique, puis le poids reste constant jusqu'à 150°. Si à 150°, on maintient constante la température il faut une trentaine d'heures pour amener l'échantillon primitif à ne plus être que du platine. La perte de poids est plus rapide si la température est élevée à 160° ou à 180°. La présence d'un palier de poids entre 100—115° et 150° que l'on peut prolonger pour autant que la température n'excède pas 145° semblerait vouloir dire que l'action du réducteur se fait en deux temps avec formation d'un composé intermédiaire. En réalité, il n'en est rien. En effet, si au dessus de 145—150° on remplace l'hydrogène par l'azote on obtient la même diminution de masse et on peut comme avec l'hydrogène et en mettant plus ou moins de temps tendre vers le platine métallique. Au dessus de 100°, une fois la réduction faite, l'hydrogène ne sert plus que de véhicule.

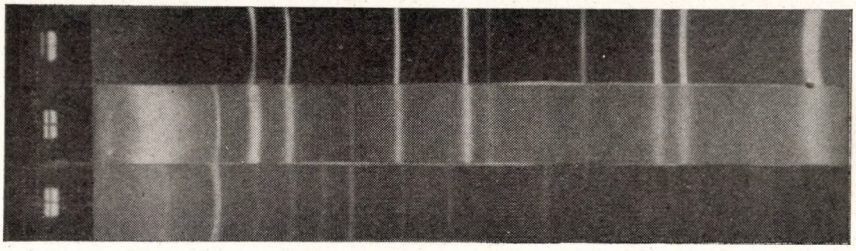


Fig. 5

On pourrait croire, du fait de l'existence d'un palier consécutif à la réduction par l'hydrogène à 100° que la molécule d'hexachloroplatinate donne naissance à une combinaison moléculaire de platine et de chlorure d'ammonium, de formule $Pt \cdot 2\,NH_4Cl$. Ce serait celle-ci qui serait simplement instable au dessus de 150° et qui se dissocierait en Pt spongieux et chlorure d'ammonium lorsqu'on chaufferait au dessus de 150°. La réalité est tout autre: en effet,

s'il s'agissait d'un produit d'association moléculaire le vide serait sans effet, si l'on ne dépassait pas la température d'instabilité de 150°. Or dès 130°, si on fait le vide sur l'échantillon préalablement totalement réduit, on constate que le poids diminue, que l'échantillon évolue vers le platine. Simultanément du chlorure d'ammonium apparaît sur les parties froides du tube laboratoire.

L'hydrogène réduit donc dès 100° l'hexachloroplatinate d'ammonium et le chlorure d'ammonium qui se forme n'ayant pas une tension de vapeur suffisante demeure simplement piégé dans l'ancienne structure totalement démolie du sel primitif. L'examen aux Rayons X de la poudre noire obtenue en dessous de 150° confirme ces résultats (fig. 5). Le spectre de poudre de Debye—Scherrer obtenu avec ce produit renferme à la fois les raies du platine et du chlorure d'ammonium. Les raies du Pt sont d'ailleurs floues indiquant ainsi qu'on se trouve en présence de Pt mal cristallisé. Cette mauvaise cristallisation est simplement l'indice de l'insertion dans la maille du Pt du chlorure d'ammonium.

VI. Conclusions. Préparation du platine par voie sèche à 125°

Nous avons précisé dans cette rédaction et le mécanisme et les limites de température suivant lesquelles se faisait la réduction par l'hydrogène du Platine(IV)-hexachlorure d'ammonium. Ce problème avait déjà été étudié en 1932 par Vallet; mais si ce dernier avait eu l'intuition de ce mécanisme de réduction, les preuves qu'il en avait apporté étaient incomplètes et insuffisantes; les moyens dont il disposait ne lui avaient pas permis d'autre part de donner des limites précises aux conditions de telles expériences. Ces points sont désormais précisés. Mais, fait tout aussi important, notre travail montre que l'on peut obtenir du platine métallique bien défini dès la température de 125—150°; la technique est fort simple; il suffit de réduire à 125—150° l'hexachloroplatinate d'ammonium par l'hydrogène. Le temps de contact peut être plus ou moins long suivant l'épaisseur et le tassement sous lequel se présente le sel; il peut varier de quelques minutes à plusieurs heures suivant la plus ou moins facile diffusion de l'hydrogène. Il suffit pour que la réduction soit complète que le produit obtenu soit uniformément réduit à l'état de poudre noire. On obtient ainsi un mélange de métal et de chlorure d'ammonium qu'il suffit de chauffer ensuite à 125—150° sous un vide de 10^{-4} mm de Hg pour éliminer par sublimation le chlorure.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont démontré que la réduction par l'hydrogène de l'hexachloroplatinate d'ammonium était complète dès 100° suivant:

$$(NH_4)_2PtCl_6 + 2\ H_2 \rightarrow 4\ HCl + Pt + 2\ NH_4Cl\,.$$

La réduction se fait avec élimination de gaz chlorhydrique. Le chlorure d'ammonium qui en résulte aussi reste «*in situ*». On ne peut l'éliminer soit qu'en faisant le vide poussé et en chauffant au moins à 125—150° pour aider à sa sublimation, soit qu'en chauffant au dessus de 150° (175° serait une bonne valeur de la température) si on le laisse dans un courant gazeux à la pression atmosphérique. Les limites de température en dessous desquelles ces phénomènes n'ont pas une vitesse mesurable ont été déterminées.

BIBLIOGRAPHIE

1. MOISSAN, H.: Traité de Chimie Minérale, Métaux, T. 5, page 717 et 780.
2. CLAUS, J.: prakt. Chem. **32,** 479 (1844).
3. BIRNHAUM: An. Chem. Pharm. Lieb. **1866,** 139.
4. CAREY-LEA: Jahresb. **1864,** 290.
5. GIBBS: Jahresb. **1864,** 290.
6. PASCAL, P.: Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tome XIX, p. 666.
7. MELLOR: A Comprehensive treatise of Inorganic Chemistry, T. XVI, p. 316.
8. Gmelings Handbuch der anorganischen Chemie, 68, Teil A 1 398 (1951) et Teil C Lieferung 2 p. 216 (1940).
9. SEUBERT, K.: Liebigs Ann. **207,** 11 (1881).
10. LEVI, G. R., HAARDT, R.: Atti Linc. [6], 3, 96 (1926).
11. VALLET P.: C. R. **195,** 1074 (1932).
12. EYRAUD, CH., EYRAUD, I.: Cat. 50ème Exp. Soc. Franç. Phys. 1953, p. 163.
13. GOTON, ROL.: Thèse, Lyon, 1955.
14. DOBEREINER: Arch. Pharm. **14,** 274 (1838).

THERMOGRAVIMETRIC AND X-RAY STUDIES OF THE DECOMPOSITION OF AMMONIUM HEXACHLOROPLATINATE, I.

Investigation of the Reduction by Hydrogen. Formation of Platinum by the Dry Method at 150°

G. PANNETIER, J. L. ABEGG and N. GEORAVOVITCH

(Laboratory of Chemistry — 10 — of the Faculty of Sciences, Paris)

Received July 14, 1960

Summary

It was found that the reduction by hydrogen of ammonium hexachloroplatinate takes place completely from 100° upwards, according to the equation

$$(NH_4)_2PtCl_6 + 2\ H_2 \rightarrow 4\ HCl + Pt + 2\ NH_4Cl\,.$$

During this reduction, gaseous hydrochloric acid is liberated. The formed ammonium chloride remains "in situ" as well, and it is possible to eliminate it, either by heating in vacuum to at least 125—150° in order to facilitate sublimation, or by heating at ordinary pressure, in a gas stream to over 150° (175° would be the optimum temperature). Also the temperature limits were established below which these phenomena do not attain perceptible rates.

ИЗУЧЕНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ГЕКСАХЛОРОПЛАТИНАТА АММОНИЯ ПРИ ПОМОЩИ ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ И РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ, I.

Исследование восстановления водородом. Образование платины сухим путем при 150°-ах

Г. ПАННЕТИЕ, Ж. Л. АБЕГ и Н. ЖЕОРАВОВИЧ

(Химическая Лаборатория 10 Университета, г. Париж.)

Поступило: 14 июля 1960 г.

Р е з ю м е

Авторы показали, что проведенное при помощи водорода восстановление гексахлороплатината аммония начиная с 100°-ов происходит полностью согласно следующему уравнению:

$$(NH_4)_2PtCl_6 + 2\,H_2 \rightarrow 4\,HCl + Pt + 2\,NH_4Cl$$

Восстановление происходит при одновременном освобождении газообразной соляной кислоты. Образующийся хлористый аммоний остается также «in situ», и возможно его удалить или нагреванием до 125—150°-ов в сильном вакууме с целью возгонки, или нагреванием выше 150°-ов при атмосферном давлении, в газовом потоке (175° было бы соответствующей температурой). Авторы определили температурные пределы, ниже которых указанные явления не достигают заметной скорости.

Prof. Guy Pannetier
Jean-Louis Abegg
Mlle Nathalie Georavovitch

12, rue Cuvier, Paris Vème

ÉTUDE THERMOGRAVIMÉTRIQUE DE LA DÉCOMPOSITION DE L'HEXACHLORO-PLATINATE D'AMMONIUM, II.*

ÉTUDE DE LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE EN ATMOSPHÈRE D'AZOTE, D'OXYGÈNE, D'AIR OU SOUS VIDE

G. PANNETIER, N. GEORAVOVITCH et J.-L. ABEGG

(Laboratoire de Chimie X de la Faculté des Sciences de Paris)

Reçu le 14 juillet 1960

I. Introduction

Tout autant que la réduction par l'hydrogène le comportement de l'hexachloroplatinate d'ammonium dans d'autres atmosphères comme dans l'azote, l'oxygène, l'air ou sous vide ne semble pas avoir été étudié de façon très précise [1]. La préparation de la mousse de platine par décomposition à l'air de ce sel est cependant une technique décrite depuis fort longtemps, mais tous les textes qui en parlent le font de façon purement qualitative. Certains auteurs parlent, pour y arriver, «de le calciner au rouge», mais ils ne précisent ni la température, ni la durée du processus. Aucune mesure ne concerne non plus l'état du platine ainsi obtenu. Cependant on trouve quelques recommandations intéressantes. WOLLASTON [2] fut par exemple l'un des premiers à insister sur la nécessité «de calciner le chloroplatinate à une température aussi basse que possible pour empêcher une agglomération qui ralentit beaucoup le processus»; TAYLOR et BURNS [3] précisent que pour préparer de la mousse de platine ils chauffent l'hexachloroplatinate d'ammonium «d'une façon modérée» sans aucune autre indication. ARCHIBALD [4] qui prépare ce sel avec grand soin pour obtenir un produit pur devant servir à la détermination de la masse atomique du platine, constate que «dans certains cas, ce sel commence à se décomposer légèrement dès 185°».

Plus récemment, DUVAL [5] a étudié la décomposition de l'hexachloroplatinate d'ammonium à l'aide d'une thermobalance Chevenard. Il constate que la dissociation commence à 181°; elle est d'abord lente jusqu'à 273°, période pendant laquelle prennent naissance, d'après cet auteur les platodichlorodiammines cis et trans; à partir de 273° elle s'accélère pour prendre une allure explosive. A 407°, toujours d'après Cl. Duval la dissociation est terminée. NICOLAIEV et RUBINSTEIN [6] ont étudié cette décomposition par l'analyse thermique différentielle et constatent que le premier effet thermique commence à 215° et représente le départ de deux molécules de chlore. Toutes

* Traité I: Acta Chim. Hung. **25**, 205 (1960).

ces études se rapportent à une décomposition par la chaleur en présence d'air et mis à part VALLET [7] personne ne s'est intéressé à la décomposition thermique de ce sel dans d'autres atmosphères. Comme nous l'avons rappelé précédemment cet auteur est le seul qui se soit préoccupé de fixer les conditions dans lesquelles s'encadre la réactivité de l'hexachloroplatinate d'ammonium. Dans la même Note où il décrit la réduction de ce sel par l'hydrogène, il étudie également la stabilité et le comportement de $PtCl_6(NH_4)_2$ dans un courant d'azote. Dans ce cas, la décomposition commence à 250°; elle est d'abord lente, puis devient très rapide entre 380° et 430°, température à laquelle la réaction prend fin.

Pour les mêmes raisons qui nous ont fait reprendre l'étude de la réduction du Platine(IV)hexachloroplatinate d'ammonium (masse trop importante de l'échantillon, qui empêche la diffusion de se produire — vitesse de chauffage surtout trop élévée, qui empêche les équilibres de s'établir) nous avons jugé opportun de reprendre l'étude de la décomposition de Am_2PtCl_6 sous atmosphère d'azote. Il convenait puisque nous possédions l'outil de travail d'étendre la détermination des conditions de stabilité aux atmosphères d'oxygène et d'air. Nous avons voulu voir, en outre, s'il y avait une différence fondamentale dans le mécanisme de cette décomposition suivant qu'elle se passe en atmosphère neutre, oxydante ou réductrice.

II. Techniques et résultats expérimentaux

La mesure des masses, le contrôle et l'établissement des températures, la préparation de l'hexachloroplatinate d'ammonium ont été déjà décrits [1]. Précisons seulement que toutes nos décompositions ont été faites avec une montée linéaire de température de 40 à 50°/heure. Ces expériences nous ont permis de définir une température de début de décomposition, qui, dans nos conditions expérimentales correspond au moment où l'on peut apprécier une perte de masse sur la courbe de décomposition (Tableau I)

Tableau I

Gaz	O_2 °C	Air °C	Vide °C	N_2 °C
Température de début de décomposition	220	240	250	270

L'examen des enregistrements poids-température-temps nous montre que dans tous les cas, quelle que soit l'atmosphère dans laquelle a lieu la décomposition, celle-ci se poursuit d'une manière continue, sans point anguleux et sans qu'il soit possible de mettre en évidence aucun palier. Le stade final de la décomposition est dans tous les cas du platine, dont le poids permet un contrôle rigoureux des pesées.

III. Comparaison des résultats obtenus avec ceux de la réduction sous hydrogène

En comparant ces résultats avec ceux déjà précédemment exposés [1] nous constatons tout d'abord que les températures d'amorçage de la décomposition bien que d'un ordre de grandeur comparable à celles obtenues sous courant

d'hydrogène, sont nettement plus élevées que dans ce dernier cas (100°). D'autre part, le mécanisme de la réaction est totalement différent. Dans le cas de l'hydrogène, nous passons par un stade à poids constant, résultat de la réduction par l'hydrogène de la molécule de départ. L'édifice de l'hexachloroplatinate d'ammonium a été détruit; quatre atomes de chlore partent à l'état d'acide chlorhydrique et les deux molécules de chlorure d'ammonium restent «in situ»; leur tension de vapeur étant trop faible, elles demeurent avec le platine; tout se passe du point de vue pondéral comme si l'on avait affaire à un produit intermédiaire de formule brute Pt, 2 $ClNH_4$. Ce n'est qu'un examen approfondi qui montre que le chlorure d'ammonium n'est pas lié au platine.

Par contre, dans le cas d'atmosphères non réductrices ou sous vide, il ressort des enregistrements qu'il n'y a aucune discontinuité entre la molécule initiale de $PtCl_6(NH_4)_2$ et le stade final du traitement: le platine à l'état métallique. On retrouve dans les parties froides du tube laboratoire du chlorure d'ammonium: par conséquent que ce soit en présence d'air, d'oxygène ou d'azote ou sous vide, la décomposition se fait toujours suivant un schéma simple:

$$(NH_4)_2PtCl_6 \rightarrow Pt + 2\ Cl_2 + 2\ NH_4Cl\,.$$

Ce dernier ne dépend pas du gaz mis en présence de l'hexachloroplatinate ou des circonstances de sa diffusion dans ce solide. Il est même probable que ce serait ce qui se produirait avec l'hydrogène si la stabilité de l'édifice n'était compromise avant par le départ des atomes de chlore sous forme d'acide chlorhydrique.

IV. Comparaison avec les résultats antérieurs

Pour la décomposition à l'air nous n'avons retrouvé ni la température de 185° indiquée par ARCHIBALD [4] ni celle de 181° trouvée par DUVAL. La valeur que nous donnons (240°) se rapproche plus de celle de NIKOLAIEV et RUBINSTEIN (215°).

Par contre, en ce qui concerne la décomposition sous azote, nous sommes en bon accord avec les travaux pourtant déjà anciens de VALLET [7] et avec son hypothèse d'une dissociation de la molécule en trois morcaux: le platine, du chlore et du chlorure d'ammonium.

V. Conclusion

Il résulte de l'étude des divers comportements précédents de la molécule de Platine(IV)hexachlorure d'ammonium qu'une caractéristique essentielle de celle-ci est sa fragilité. Celle-ci est peut-être moins sensible quand on ne

conjugue pas à la fois l'effet de la température et d'un réactif chimique commun comme l'hydrogène, mais à 100—175° plus haut qu'à la température où la molécule est réduite par l'hydrogène, si on la chauffe sous azote ou sous oxygène, l'édifice cristallin est détruit et il ne reste que du platine. Cette décomposition se fait simplement et il ne semble pas, contrairement à ce qui a pû être écrit que l'on passe par des stades intermédiaires.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié la décomposition thermique de l'hexachloroplatinate d'ammonium en atmosphère d'azote, d'oxygène, d'air ou sous vide. Dans chaque cas la température à laquelle le phénomène prend une vitesse décelable a été soigneusement déterminée; elle est de 120° à 170° plus élevée en moyenne qu'avec l'hydrogène. C'est un pur phénomène de décomposition thermique sans formation de produit intermédiaire; la molécule éclate en chlore gazeux, en chlorure d'ammonium qui se sublime et en platine.

BIBLIOGRAPHIE

1. PANNETIER, G., ABEGG, J. L., GEORAVOVITCH, N.: Acta. Chim. Hung. **25,** 205 (1960).
2. WOLLASTON, W. H.: Phil. Trans. **103,** 114 (1813).
3. TAYLOR, H. S., BURNS, R. M.: J. Am. Chem. Soc. **43,** 1277 (1921).
4. ARCHIBALD, F. H.: Proc. Edim. Roy. Soc. **29,** 721 (1909).
5. DUVAL, CL.: Analyt. Chim. Acta **3,** 103 (1948).
6. NIKOLAIEV, A. V., RUBINSTEIN, A. M.: Изв. сектор. платины и друг. блог. метал. Ж. общ. и неорг. хим. Акад. Наук СССР. (Izvest. Sektor. Platiny i drug. blog. metal. J. obsh. i neorg. khim. A. N. SSSR.) n° 21, 126 (1948).
7. VALLET: C. R. Acad. Sc. **195,** 1074 (1932).

THERMOGRAVIMETRIC AND X-RAY STUDIES OF THE DECOMPOSITION OF AMMONIUM HEXACHLOROPLATINATE, II.

Study of the Thermic Decomposition Taking Place in a Nitrogen or Oxygen Atmosphere, or in Air, or in Vacuum

G. PANNETIER, N. GEORAVOVITCH et J. L. ABEGG

(Laboratory of Chemistry — 10 — of the Faculty of Sciences, Paris)

Received July 14, 1960

Summary

The thermic decomposition of ammonium hexachloroplatinate was studied in a nitrogen and oxygen atmosphère, in air and in vacuum, respectively. In each case the temperature was carefully established at which the phenomenon attains a perceptible rate; from 120° to 170° the mean rates were ranging over those observed in hydrogen. The phenomenon proved to be a pure thermic decomposition without the formation of any intermediates; the molecule splitted into gaseous chlorine, platinum and ammonium chloride which latter sublimed.

ИЗУЧЕНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ГЕКСАХЛОРОПЛАТИНАТА АММОНИЯ ПРИ ПОМОЩИ ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ И РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ, II.

Изучение термического разложения, происходящего в азотной и кислородной атмосферах, в воздухе или в вакууме

Г. ПАННЕТИЕ, Н. ЖЕОРАВОВИЧ и Ж. Л. АБЕГ

(Химическая Лаборатория 10 Университета, г. Париж.)

Поступило 14 июля 1960 г.

Резюме

Авторы изучали термическое разложение гексахлороплатината аммония в азотной и кислородной атмосферах, в воздухе и в вакууме. В каждом случае тщательно определили температуру, при которой указанное явление достигает заметной скорости; с 120° по 170° скорость вообще выше, чем в случае водорода. Это явление оказалось чистым термическим разложением, происходящим без образования промежуточного продукта; молекула разлагается на газообразный хлор, платину и хлористый аммоний, который сублимирует.

Prof. Guy Pannetier
Mlle Nathalie Georavovitch
Jean-Louis Abegg

12, rue Cuvier, Paris Vème

ÜBER DEN ALKALIFEHLER DER GLASELEKTRODE, I.

DIE FRAGE DER DEUTUNG DES ALKALIFEHLERS

B. LENGYEL, B. CSÁKVÁRI und Z. BOKSAY

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

Eingegangen am 31. August 1960

Mit der Deutung des Alkalifehlers der Glaselektrode haben sich viele Autoren befaßt. In dieser Hinsicht sollen an erster Stelle die Theorien von DOLE [1] und NIKOLSKIJ [2] erwähnt werden. Beide Autoren gingen von der Auffassung aus, daß zwischen der Lösung und der Quellschicht der Glasoberfläche ein Ionenaustausch vor sich geht, dessen Bestehen durch klassische und radioaktive Methoden von mehreren Forschern bestätigt werden konnte [3—8]. Zur Ableitung des Potentials bzw. des Einflusses von Wasserstoff- und Alkaliionen hat DOLE die statistisch-mechanische, NIKOLSKIJ die thermodynamische Methode verwendet. Schließlich gelangten beide Autoren zu demselben Ergebnis:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln (a_{H^+} + k a_{Na^+}) , \tag{1}$$

wobei k nach NIKOLSKIJ die Ionenaustauschkonstante

$$k = \frac{a_{H^+} N_{Na^+}}{a_{Na^+} N_{H^+}} \tag{2}$$

bedeutet, worin a_{H^+} und a_{Na^+} die entsprechenden Ionenaktivitäten in der Lösung, N_{H^+} und N_{Na^+} den Molenbruch des betreffenden Ions in der Oberflächenschicht des Glases bedeuten (NIKOLSKIJ betrachtet die Aktivitätskoeffizienten der am Ionenaustausch teilnehmenden Ionen in der Oberflächenschicht als 1), während E_0 eine von den Aktivitäten unabhängige Konstante ist.

In der Theorie von DOLE hat k den Wert

$$k = \frac{\beta_{Na^+}}{\beta_{H^+}} e^{\frac{Q_{Na^+} - Q_{H^+}}{RT}} , \tag{3}$$

worin Q_{Na^+} und Q_{H^+} die zum Phasenübertritt notwendigen Energieunterschiede und β_{Na^+} und β_{H^+} Konstanten bedeuten. Der Wert von k wurde von NIKOLSKIJ und TOLMATSCHEWA [3] aus der Potentialkurve der HCl—NaOH Titration

bestimmt, während der Unterschied der Übertrittsenergien von DOLE aus dem Temperaturkoeffizienten des Alkalifehlers berechnet wurde.

Gleichung (1) ergibt mit den Messungen übereinstimmende Werte. Die Gleichung ist zwar in Grenzfällen, d. h. in reinem wasserstoff- bzw. alkalifunktionalem Gebiet richtig, in den sogenannten Übergangsgebieten aber — wo sowohl die Wasserstoff- als auch die Natriumionen die Ausbildung des Elektrodenpotentials beeinflussen — können keine entsprechenden Werte erzielt werden. Nach NIKOLSKIJ und TOLMATSCHEWA kann dieser Fehler der Gleichung (1) sogar 19 mV erreichen.

In neueren theoretischen Arbeiten wurde versucht, den Alkalifehler der Glaselektrode möglichst exakt zu berechnen. Durch die verallgemeinerte Theorie von NIKOLSKIJ [9] wurde die Ionenaustauschhypothese weiter entwickelt. Es wurde angenommen, daß im Glase verschieden stark gebundene Wasserstoffionen vorhanden seien. Es konnte folgende Gleichung abgeleitet werden:

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln \sum_{i=1} \frac{a_i \beta_i}{a_{H^+} + a_i k a_{Na^+}}, \tag{4}$$

worin a_i, β_i und k Konstanten bedeuten, welche für die Bindungsstärke des Wasserstoffions maßgebend sind. Nahm man drei verschieden stark gebundene Arten von Wasserstoffionen an, so konnten mit Gleichung (4) — nach NIKOLSKIJ — die Meßdaten mit einer Genauigkeit von $\pm$ 5 mV berechnet werden.

ISMAILOW und WASILJEW [10] entwickelten eine Theorie ausgehend von den Messungen von NIKOLSKIJ und TOLMATSCHEWA [3]. Diese Autoren nahmen an, daß in der Oberflächenschicht des Glases das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten der vorhandenen Ionen $\left(a_i = \frac{a_{H^+}}{a_{Na^+}}\right)$ veränderlich ist. Ihrer Meinung nach ist die Veränderlichkeit der Ionenaustauschkonstante in Gleichung (1) — welche Konstante von nun an mit K_i bezeichnet wird — auf diesen Umstand zurückzuführen. Zur Berechnung von K_i aus den Meßdaten haben diese Autoren die Gleichung (1) von NIKOLSKIJ verwendet. a_i ergab sich aus dem Quotienten von K_i und k: $a_i = \frac{K_i}{k}$, wobei k als ein Grenzfall von K_i zu betrachten ist ($a_i = 1$).

Es wurden ferner mit der Gleichung von GIBBS—DUHEM die entsprechenden Ionenaktivitätskoeffizienten (a_{H^+}, a_{Na^+}) berechnet und es konnte der Schluß gezogen werden, daß a_{H^+} stark verändert wird, wenn sich die Glasoberfläche mit Natriumionen sättigt.

Diese Autoren haben aber offenbar übersehen, daß Gleichung (1) zur Berechnung von a_i nur dann herangezogen werden kann, wenn die Aktivitätskoeffizienten der im Glase vorhandenen Ionen konstant sind.

Es wurde ferner folgender empirischer Zusammenhang zwischen dem Molenbruch der Natriumionen (N_{Na^+}) und dem Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten (a_i) gefunden:

$$N_{Na^+} = 1 + 0{,}666 \log a_i \,. \tag{5}$$

N_{Na^+} konnte aus Gleichung (2) erhalten werden:

$$N_{Na^+} = \frac{1}{1 + a_{H^+}/K_i\, a_{Na^+}} \,. \tag{6}$$

Nachdem sich aus (5) und (6) für K_i eine transzendente Gleichung ergibt, wurde von ISMAILOW und WASILJEW folgende Näherungslösung verwendet:

$$K_i = \left(\frac{9}{-\log \frac{a_{H^+}}{a_{Na^+}} - 10} \right) \cdot 10^{-12} .$$

Auf diese Weise konnte die berechnete EMK mit den Meßdaten von NIKOLSKIJ und TOLMATSCHEWA auf eine Übereinstimmung von ± 5 mV gebracht werden.

Durch einige Autoren wurden empirische Gleichungen mitgeteilt [11—13], welche zur Berechnung des Alkalifehlers geeigneter sind als die bisher besprochenen, theoretisch deutbaren Zusammenhänge.

Theoretischer Teil

Auf Grund der Literaturdaten kann festgestellt werden, daß zur Deutung des Alkalifehlers keine bisher entwickelte Theorie befriedigend geeignet ist. Unserer Meinung nach kann zur Lösung der Frage am besten die Auffassung von ISMAILOW und WASILJEW führen, welche — trotz des begangenen Fehlers — richtig hervorhebt, daß sich während des Vorganges die Aktivitätskoeffizienten der am Ionenaustausch teilnehmenden Ionen mit den Ionenkonzentrationen der Ionen der Oberflächenschicht ändern.

Die Änderung der Aktivitätskoeffizienten führt offenbar daher, daß die Bindungsstärke der Ionen durch die Zusammensetzung der Oberflächenschicht, d. h. durch die Umgebung des Ions beeinflußt wird. Zu ähnlichen Erfahrungen gelangte einer von uns [14] bei der Untersuchung des elektrischen Widerstandes von $Na_2O—XO—SiO_2$ Gläsern (durch X werden Erdalkalimetalle oder deren Mischungen bezeichnet). Die beobachteten Erscheinungen wurden dadurch erklärt, daß die zweiwertigen Ionen, welche sich um das Na^+ statistisch

verteilen, die Aktivierungsenergie der letzteren beeinflussen. Dabei ist zu bemerken daß, die Natriumionen unmittelbar eigentlich von Sauerstoffionen umgeben sind, und daß sich außerhalb der Sauerstoffionen jene Kationen befinden, welche wegen ihres Einflusses auf die Ladungsverteilung der Sauerstoffatome auf die Bindungsstärke der Natriumionen einwirken. Bezeichnet man mit n_1 und n_2 die Molenbrüche von zwei zweiwertigen Ionenarten ($n_1 + n_2 = 1$) so ergibt sich die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von der Zusammensetzung zu

$$\varrho = (\varrho_1^{1/\lambda} n_1 + \varrho_2^{1/\lambda} n_2)^{\lambda},$$

wo ϱ_1 und ϱ_2 den spezifischen Widerstand des Glases bedeutet, welches nur eine Sorte von Erdalkaliionen enthält, während λ als die durchschnittliche Anzahl der in der Umgebung des Natriumions vorhandenen zweiwertigen Ionen, d. h. als die Koordinationszahl zu betrachten ist.

Im Aufbau der Oberflächenschicht der Glaselektrode muß neben den ständig vorhandenen Bestandteilen des Gerüsts in einfacheren Fällen mit der Anwesenheit von Wasserstoffionen und irgendeinem Kation, z. B. Natriumion berechnet werden. Die Eigenschaften dieser Kationen weisen wesentliche Unterschiede auf. Die Ladungsdichte ist an der Oberfläche des Natriumions nicht groß, während das Proton im allgemeinen in die Elektronenwolke von negativen Atomen tief eindringt und hiedurch die Elektronenverteilung und die Bindungsverhältnisse stark beeinflußt. Das Proton kann im Glase an verschiedene Protonenakzeptoren gebunden werden [15]. In Hinblick auf den relativ hohen Wassergehalt der Oberflächenschicht ist es aber wahrscheinlich, daß das Proton im Glas überwiegend Hydroxoniumionen bildet. Obwohl unter solchen Umständen ein tiefes Eindringen in die Elektronenwolke der Sauerstoffatome des Gerüsts nicht zu erwarten ist, kann die polarisierende Wirkung durch Brückenbindung und durch die sich auf die drei Wasserstoffionen konzentrierende positive Ladung noch immer ausgeprägter sein als die der Metallkationen mit kugelsymmetrischer Ladungsverteilung. Durch diese Wirkung verschiebt sich der Schwerpunkt der Elektronenwolke des Sauerstoffs und dadurch lockert sich die Bindung zwischen Sauerstoff und weiteren Atomen (Ionen). Das Natriumion beeinflußt naturgemäß auf ähnliche Weise die Bindungen in seiner Umgebung, aber nur in viel geringerem Maße.

Als Folge dieser Betrachtungen erschien uns die Einführung der vereinfachenden Annahme als berechtigt, daß die Bindungsstärke und folglich der Aktivitätskoeffizient des Wasserstoffions konstant sei, dessen Wert der Einfachkeit halber im folgenden als 1 angenommen wurde. Dadurch genügt es, nur die Änderung der Bindungsstärke des Natriumions bzw. die Änderung des Aktivitätskoeffizienten zu untersuchen, wenn in der Umgebung ein Natriumion gegen H_3O^+ ausgetauscht wird, oder umgekehrt.

Nehmen im Elektrodenvorgang auch Wasserstoffionen teil, so hängt das Potential wie folgt von den Wasserstoffionenaktivitäten ab:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{a'_{H^+}}, \tag{7}$$

wobei a_{H^+} die Wasserstoffionenaktivität der Lösung, a'_{H^+} die der Oberflächenschicht bedeuten und E_0 das Standardpotential ist.

Während es bei der Betrachtung des negativen Fehlers [15] zweckmäßiger war, das Potential durch die Protonenaktivität der Lösung bzw. des Glases auszudrücken, so ergibt sich im Fall des Alkalifehlers die Betrachtung der H_3O^+-Aktivität als zweckmäßiger, da bei dem Austausch mit Natriumionen, oder weiteren Kationen nicht nur Protonen, sondern auch Wassermoleküle (d. h. H_3O^+) die Phasengrenze übertreten. Im folgenden soll sich die Bezeichnung der Wasserstoffionen in (7) und den weiteren Gleichungen auf das Hydroxoniumion beziehen.

Der von den Natriumionen verursachte Alkalifehler hängt davon ab, in welcher Richtung sich das Gleichgewicht des Ionenaustausches

$$H^+_{gl} + Na^+_{lsg} \rightleftharpoons Na^+_{gl} + H^+_{lsg}$$

verschiebt. (Index *gl* bezieht sich auf das Glas, *lsg* auf die Lösung. Die Gleichgewichtskonstante des Vorganges ist:

$$K'' = \frac{a_{H^+}\, a'_{Na^+}}{a_{Na^+}\, a'_{H^+}}. \tag{8}$$

An Stelle der Aktivitäten a'_{H^+} und a'_{Na^+} der Oberflächenschicht können die Molenbrüche (n_{H^+}, n_{Na^+}) und die Aktivitätskoeffizienten (f_{H^+}, f_{Na^+}) eingeführt werden:

$$K'' = \frac{a_{H^+}\, n_{Na^+}\, f_{Na^+}}{a_{Na^+}\, n_{H^+}\, f_{H^+}}. \tag{9}$$

Aus Gleichung (9) sei der Quotient $\frac{a_{H^+}}{n_{H^+} f_{H^+}}$ ausgedrückt und in Gleichung (7) eingeführt ($n_{H^+} + n_{Na^+} = 1$ und $f_{H^+} = 1$). So erhält man für das Elektrodenpotential:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \left(a_{H^+} + \frac{K''}{f_{Na^+}} a_{Na^+} \right). \tag{10}$$

Der Ionenaustausch nach Gleichung (8) kann in zwei Elementarvorgänge getrennt werden:

$$H^+_{gl} \rightleftharpoons H^+_{lsg}, \qquad Na^+_{lsg} \rightleftharpoons Na^+_{gl}.$$

Der Zustand des völlig hydratisierten Ions der Lösung und jener der Oberflächenschicht läßt sich durch zwei Potentialminima kennzeichnen. Zum Übergang aus einem Zustand in einen anderen ist eine Aktivierungsenergie nötig, und es kann auf die zwei entgegengesetzten Vorgänge die Gleichung angewendet werden.

Die Geschwindigkeit der Abwanderung des Wasserstoffions aus der Oberflächenschicht des Glases ist

$$v_{H^+} = n_{H^+} A_{H^+} e^{-\frac{\Delta U_{H^+}}{RT}},$$

wo A_{H^+} die Aktionskonstante und ΔU_{H^+} die Aktivierungsenergie bedeuten.

Die Geschwindigkeit des entgegengesetzten Vorganges ergibt sich wie folgt:

$$v'_{H^+} = a_{H^+} n_0 A'_{H^+} e^{-\frac{\Delta U'_{H^+}}{RT}},$$

wo die Größe n_0 mit dem Molenbruch der durch Ionen besetzbaren leeren Stellen der Oberflächenschicht proportional ist, wobei diese Zahl mit Bezug auf die besetzten Stellen vernachlässigt werden kann:

$$n_0 \ll n_{H^+} + n_{Na^+}.$$

Im Falle des Gleichgewichts werden die entgegengesetzten Geschwindigkeiten einander gleich ($v_{H^+} = v'_{H^+}$) und es folgt:

$$\frac{n_{H^+}}{a_{H^+} n_0} = \frac{A'_{H^+}}{A_{H^+}} e^{-\frac{\Delta U'_{H^+} - \Delta U_{H^+}}{RT}}. \tag{11}$$

Bei Berechnung der Abwanderungsgeschwindigkeit der Natriumionen aus dem Glas muß in Betracht gezogen werden, daß die Umgebung der einzelnen Natriumionen verschieden sein kann, folglich befinden sich in der Oberflächenschicht verschieden gebundene Natriumionen, man muß daher mit verschiedenen Aktivierungsenergien rechnen.

Die Abwanderungsgeschwindigkeit der i-gebundenen Natriumionen aus der Oberflächenschicht ergibt sich zu:

$$v_{Na^+,i} = n_{Na^+,i} A_{Na^+,i} e^{-\frac{\Delta U_{Na^+,i}}{RT}}.$$

Die Zahl der Mole der pro Zeiteinheit abwandernden Natriumionen (wobei sämtliche Bindungsarten betrachtet werden), mit anderen Worten die gesuchte Geschwindigkeit ist:

$$v_{Na^+} = \sum_i n_{Na^+,i} = \sum_i n_{Na^+,i} A_{Na^+,i} e^{-\frac{\Delta U_{Na^+,i}}{RT}}.$$

Bezeichnet man das Verhältnis der i-gebundenen Ionen zu den Gesamtionen mit γ_i

$$\gamma_i = \frac{n_{Na^+,i}}{n_{Na^+}}$$

so erhält man

$$v_{Na^+} = n_{Na^+} \sum_i A_{Na^+,i}\, \gamma_i\, e^{-\frac{\Delta U_{Na^+,i}}{RT}}.$$

Die Geschwindigkeit des entgegengesetzten Vorgangs ergibt sich zu:

$$v'_{Na^+} = a_{Na^+}\, n_0\, A'_{Na^+}\, e^{-\frac{\Delta U_{Na^+}}{RT}}.$$

Aus der Gleichgewichtsbedingung ($v_{Na^+} = v'_{Na^+}$) folgt:

$$\frac{a_{Na^+}\, n_0}{n_{Na^+}} = \sum_i \frac{A_{Na^+,i}\, \gamma_i\, e^{-\frac{\Delta U_{Na^+,i}}{RT}}}{A'_{Na^+}\, e^{-\frac{\Delta U'_{Na^+}}{RT}}}. \tag{12}$$

(11) mit (12) multipliziert ergibt:

$$\frac{a_{Na^+}\, n_{H^+}}{a_{H^+}\, n_{Na^+}} = \frac{A'_{H^+}}{A_{H^+}\, A'_{Na^+}}\, e^{\frac{-\Delta U'_{H^+} + \Delta U_{H^+} + \Delta U'_{Na^+}}{RT}} \sum_i A_{Na^+,i}\, \gamma_i\, e^{-\frac{\Delta U_{Na^+,i}}{RT}}. \tag{13}$$

Durch Umformung der Gleichung (9) erhält man:

$$\frac{a_{H^+}\, n_{Na^+}}{a_{Na^+}\, n_{H^+}} = \frac{K''}{f_{Na^+}} = K. \tag{14}$$

K enthält f_{Na^+}, der unserer Annahme nach veränderlich ist und daher von der Zusammensetzung der Oberfläche abhängt. Aus der Vereinigung der Gleichungen (13) und (14) ergibt sich:

$$\frac{1}{K} = \frac{A'_{H^+}}{A_{H^+}\, A'_{Na^+}}\, e^{\frac{-\Delta U'_{H^+} + \Delta U_{H^+} + \Delta U'_{Na^+}}{RT}} \sum_i A_{Na^+,i}\, \gamma_i\, e^{-\frac{\Delta U_{Na^+,i}}{RT}}.$$

Der vor dem Summenzeichen stehende Ausdruck enthält bei unveränderter Temperatur nur Konstanten, diese sollen durch B bezeichnet werden:

$$\frac{1}{K} = B \sum_i A_{Na^+,i}\, \gamma_i\, e^{-\frac{\Delta U_{Na^+,i}}{RT}}. \tag{15}$$

Das unter dem Summenzeichen stehende $A_{Na^+,\,i}$ ist die Aktionskonstante, welche u. a. die sterischen Faktoren (von deren etwaiger Änderung abgesehen werden kann) und die Aktivierungsentropie (ΔS) enthält:

$$A_{Na^+,i} = a\, e^{\frac{\Delta S_{Na^+,i}}{R}}$$

wobei a eine Konstante ist.

Multipliziert man die Aktionskonstante mit dem Boltzmann-Faktor, in welchem infolge $\Delta U \sim \Delta H$ auch ΔH geschrieben werden kann, so erhält man eine exponentielle Funktion, welche im Exponenten die freie Aktivierungsenthalpie ($\Delta\mu$) enthält:

$$a\, e^{\frac{\Delta S_{Na^+,i}}{R}}\, e^{-\frac{\Delta H_{Na^+,i}}{RT}} = a e^{-\frac{\Delta \mu_{Na^+\,i}}{RT}} \qquad (16)$$

Die freie Aktivierungsenthalpie der Natriumionen wird — infolge ihrer polarisierenden Wirkung — durch die in der Umgebung befindlichen Wasserstoff- und Natriumionen gleichfalls beeinflußt.

Im folgenden soll versucht werden, für die als völlig ungeordnet angenommene Verteilung der in den Löchern des Netzwerks sich befindlichen Kationen die statistischen Methoden anzuwenden. In einer Oberflächenschicht von gegebener Zusammensetzung soll ein herausgegriffenes Na^+ betrachtet werden, welches über die Sphäre der Sauerstoffionen mit der Anzahl λ von Wasserstoffionen umgeben ist. Ein Teil der freien Aktivierungsenthalpie ($\Delta\mu_{H^+}$) stammt von ihnen bzw. von den polarisierten Sauerstoffatomen (Ionen), ein weiterer Teil nicht. Der letztere Anteil soll mit D bezeichnet werden. Die Größe $\Delta\mu_{H^+} - D$ soll zwischen λ Wasserstoffionen aufgeteilt werden. Dann ergibt sich der Beitrag je eines Ions zur freien Aktivierungsenthalpie zu:

$$\frac{\Delta\mu_{H^+} - D}{\lambda}$$

Auf Grund ähnlicher Betrachtungen erhält man für den Fall einer Umgebung, die aus Natriumionen besteht:

$$\frac{\Delta\mu_{Na^+} - D}{\lambda}$$

Diese Größen können als charakteristisch und konstant betrachtet werden und sie können zur Berechnung der freien Aktivierungsenthalpie von solchen Natriumionen verwendet werden, welche einzeln von i H^+ und λ—i Na^+ umgeben sind. Die gesuchte Größe ergibt sich zu:

$$\Delta\mu_{Na^+,i} = \frac{i}{\lambda}(\Delta\mu_{H^+} - D) + \frac{\lambda - i}{\lambda}(\Delta\mu_{Na^+} - D) + D$$

Bei Umformung fallen sämtliche D aus. Die exponentielle Form der Gleichung (16) ergibt sich in diesem besonderen Falle zu:

$$e^{\ln a} \cdot e^{-\frac{i}{\lambda} \cdot \frac{\Delta\mu_{H^+}}{RT}} \cdot e^{-\frac{\lambda - i}{\lambda} \cdot \frac{\Delta\mu_{Na^+}}{RT}} = \\ = e^{\frac{i}{\lambda} \cdot \frac{RT \ln a - \Delta\mu_{H^+}}{RT}} \cdot e^{\frac{\lambda - i}{\lambda} \cdot \frac{RT \ln a - \Delta\mu_{Na^+}}{RT}} \tag{17}$$

Rechnet man mit einem Durchschnittswert von λ, so bleibt in (17) i das einzige Veränderliche. Zwecks Vereinfachung soll eingeführt werden

$$F = e^{\frac{RT \ln a - \Delta\mu_{H^+}}{RT} \cdot \frac{1}{\lambda}}; \quad G = e^{\frac{RT \ln a - \Delta\mu_{Na^+}}{RT} \cdot \frac{1}{\lambda}}. \tag{18}$$

In (15) ergibt γ_i unter dem Summenzeichen die Häufigkeit der betreffenden Konfiguration. Ihr Wert beträgt auf Grund der Wahrscheinlichkeitsrechnung:

$$\gamma_i = \binom{\lambda}{i} n_{H^+}^{i} n_{Na^+}^{\lambda - i}$$

Es ist nun die Totalsumme — mit Hinblick auf (18)

$$\sum_{i=0}^{\lambda} \binom{\lambda}{i} (n_{H^+} F)^i (n_{Na^+} G)^{\lambda - i}$$

welcher Ausdruck nach dem Newtonschen Satz in Form einer sehr einfachen Funktion eingeführt werden kann:

$$\sum_{i=0}^{\lambda} \binom{\lambda}{i} (n_{H^+} F)^i (n_{Na^+} G)^{\lambda - i} = (n_{H^+} F + n_{Na^+} G)^{\lambda}. \tag{19}$$

Aus (15) und (19) erhält man:

$$\frac{1}{K} = B (n_{H^+} F + n_{Na^+} G)^{\lambda}.$$

Um die Gültigkeit dieser Gleichung überprüfen zu können, soll sie in eine lineare Funktion umgeformt werden. Unter Beachtung, daß $n_{H^+} + n_{Na^+} = 1$ ist, ergibt sich:

$$\sqrt[\lambda]{\frac{1}{K}} = \sqrt[\lambda]{B} \cdot [F + (G - F) n_{Na^+}].$$

Nach Vereinigung der Konstanten erhält man:

$$\sqrt[\lambda]{\frac{1}{K}} = \alpha\, n_{Na^+} + \beta\,. \tag{20}$$

n_{Na^+} ergibt sich aus Gleichung (14) unter Berücksichtigung, daß $n_{H^+} + n_{Na^+} = 1$ ist, zu

$$n_{Na^+} = \frac{1}{1 + a_{H^+}/K a_{Na^+}} \tag{21}$$

welchen Wert in (20) eingesetzt

$$\sqrt[\lambda]{\frac{1}{K}} = \frac{\alpha}{1 + a_{H^+}/K a_{Na^+}} + \beta \tag{22}$$

wird. Gleichung (22) enthält die Konstanten λ, α und β. Wählt man die auf die Kationen bezogene Koordinationszahl (λ) des Kations zu 8 — auf die Berechtigung dieser Wahl werden wir später noch zurückkommen — so können aus *nur zwei* experimentellen Bestimmungen des K (in zwei Lösungen von verschiedener a_{H^+} und a_{Na^+}) die Konstanten α und β aus (22) berechnet werden. Dann wird die Gleichung (22) fähig, die K Werte *einer beliebigen Lösung* zu liefern und dadurch die Berechnung des Alkalifehlers auf Grund der Gleichungen (10) und (14) zu ermöglichen.

Die Gültigkeit der Gleichungen (20) und (22) wurde auf Glaselektroden von verschiedenem Typus geprüft.

Beschreibung der Versuche

Zur Untersuchung der theoretischen Probleme der Glaselektrode wurden von einzelnen Autoren meist das Glas von HUGHES [16] und MAC INNES—DOLE [17] verwendet.

Systematische Messungen wurden von NIKOLSKIJ und TOLMATSCHEWA [3] durchgeführt. Diese Messungen weisen den Nachteil auf, daß konzentrierte Lösungen (1, 3, 5 Na^+ mol pro Liter) verwendet wurden, in welchen der sogenannte Salzfehler [18, 19] auftreten kann, wodurch die Erscheinung noch komplizierter wird. Messungen weiterer Autoren, wie z. B. LENGYEL und BLUM [20], DOLE [18], GROSS und HALPERN [21], JORDAN [11], KRATZ [22] und SCHULZ [23] konnten nicht verwendet werden, da diese Messungen sich teilweise auf verschiedene Temperaturen oder nicht auf dasselbe Glasmaterial beziehen, anderseits einander oft widersprechen.

Es erwies sich daher als notwendig, neue Messungen mit dem klassischen Mac Innes—Dole'schen Glas, insbesondere in verdünnten Alkaliionlösungen durchzuführen.

Die Untersuchungen wurden durch das Studium von alkalifunktionalen Gläsern (Typ D) und Übergangsgläsern erweitert. Zu diesem Zwecke wurden aus den von LENGYEL und BLUM [20] geprüften Gläsern diejenigen ausgewählt, welche aus der Literatur als klassische Vertreter dieser beiden Elektrodentypen bekannt sind.

Die Zusammensetzung der zur Untersuchung verwendeten Elektrodengläser ist in Tabelle I dargestellt.

Tabelle I

Zeichen des Glases	Zusammensetzung Mol %				
	Na_2O	CaO	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3
Mac Innes—Dole	21,4	6,4	72,2	—	—
Lengyel »Ds«	24	—	69	7	—
Lengyel »Da«	11	—	75	11	3

Zu den Messungen wurden eigens geschmolzene Gläser verwendet. Die notwendigen Reagenzien waren im allgemeinen p. a. Präparate, mit Ausnahme des SiO_2, welches in Form von gemahlenem Meersand bzw. eines alkalifreien präzipitierten Präparates zur Verfügung stand.

Das Einschmelzen erfolgte im Platintiegel, in einem Silitofen, bei 1400°. Aus der Schmelze wurden Röhrchen gezogen, welche in 10 cm lange Stücke geschnitten, dann das eine Ende des Röhrchens zu einer dünnwandigen Kugel aufgeblasen wurde. Der Innenraum wurde mit einem, Chloridionen enthaltenden Puffer gefüllt und als innere Ableitungselektrode eine Ag/AgCl Elektrode verwendet. Die Glaselektrode hielt man drei Tage in 0,1n HCl und drei weitere Tage in destilliertem Wasser. Mit Hilfe dieser Elektrode wurde die EMK folgender Ketten gemessen:

$$Pt/H_2/\text{Lösung}\ /\text{gesättigte KCl, } Hg_2Cl_2/Hg \qquad (I)$$

$$Ag/AgCl/\ \overset{\text{innere}}{\text{Lösung}}\ /\text{Glas/ Lösung } /H_2/Pt \qquad (II)$$

$$Ag/AgCl/\ \overset{\text{innere}}{\text{Lösung}}\ /\text{Glas/ Lösung /ges. KCl, } Hg_2Cl_2/Hg \qquad (III)$$

Kette I diente zur Bestimmung des p_H der Lösung, die Ketten II und III sind zur Messung der Potentialänderung der Glaselektrode geeignet.

Zeigt die Glaselektrode eine ideale p_H-Funktion, dann ist die EMK der Kette II konstant. Eine Abweichung vom konstanten Wert ergibt unmittelbar den Alkalifehler in mV.

Kette III lieferte den mit der Glaselektrode gemessenen scheinbaren Wert des p_H, welcher mit p'_H bezeichnet wurde.

Die Messungen wurden nach der Kompensationsmethode, mit Hilfe eines p_H-Meßgeräts Radiometer 3i, bei 20 $\pm$ 0,5° durchgeführt. Zu den Messungen wurden je 2—4 Stück Elektroden verwendet. Die Streuung übertraf in Kette II und III nicht die Genauigkeit der Messung ($p_H = \pm 0{,}02$).

Die Alkaliionenkonzentration der Pufferlösungen wurde durch Zugabe von NaOH, bzw. NaCl eingestellt. Bei den Berechnungen gelangten die mittleren Aktivitätskoeffizienten zur Verwendung.

Die unmittelbaren Meßergebnisse (p_H, p'_H bzw. Δp_H) sind in den ersten drei Kolonnen der Tabellen II, III und IV enthalten. Der Alkalifehler (Δp_H) ist in p_H Einheiten ausgedrückt.

Die zur experimentellen Bestimmung von K geeignete Gleichung erhält man aus (10) und (14):

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln (a_{H^+} + K a_{Na^+}) . \qquad (23)$$

Tabelle II

MAC INNES—DOLE Glas

p_H der Lösung	gemessen				berechnet				p'_H berechnet— p'_H gemessen
	p'_H	Δp_H	$K.10^{-12}$	n_{Na^+}	n_{Na^+}	$K.10^{-12}$	Δp_H	p'_H	
1 Mol Na^+/L, $a_{Na^+} = 0{,}66$									
9,55	9,49	0,06	64,1	0,130	0,117	56,5	0,05	9,50	+0,01
10,05	9,94	0,11	39,2	0,226	0,213	36,5	0,10	9,95	+0,01
10,59	10,40	0,19	21,4	0,355	0,348	20,8	0,19	10,40	0,00
11,10	10,81	0,29	11,44	0,487	0,492	11,65	0,29	10,81	0,00
11,67	11,20	0,47	6,32	0,660	0,666	6,30	0,47	11,20	0,00
12,07	11,42	0,65	4,47	0,772	0,775	4,44	0,65	11,42	0,00
12,35	11,54	0,81	3,70	0,845	0,836	3,46	0,79	11,56	+0,02
13,30	11,81	1,49	2,27	0,967	0,968	2,27	1,49	11,81	0,00
13,71	11,86	1,85	2,05	0,985	0,986	2,13	1,86	11,85	—0,01
0,1 Mol Na^+/L, $a_{Na^+} = 7{,}8 \cdot 10^{-2}$									
8,50	8,50	—	—	—	—	—	—	8,50	—
10,04	10,01	0,03	81,9	0,065	0,060	74,2	0,03	10,01	0,00
10,90	10,80	0,10	42,0	0,206	0,197	39,5	0,10	10,80	0,00
11,26	11,11	0,14	26,8	0,275	0,280	27,4	0,14	11,11	0,00
11,55	11,36	0,19	19,9	0,355	0,356	20,0	0,19	11,36	0,00
11,86	11,60	0,26	14,5	0,450	0,443	14,1	0,25	11,61	+0,01
12,26	11,89	0,37	9,45	0,573	0,561	9,02	0,36	11,90	+0,01
12,83	12,24	0,58	5,31	0,737	0,726	5,02	0,56	12,26	+0,02
0,01 Mol Na^+/L, $a_{Na^+} = 9{,}0 \cdot 10^{-3}$									
11,51	11,45	0,06	51,5	0,130	0,133	52,5	0,06	11,45	0,00
11,91	11,80	0,11	39,6	0,224	0,212	36,7	0,10	11,81	+0,01
Messungen von NIKOLSKIJ *und* TOLMATSCHEVA									
1 Mol Na^+/L, $a_{Na^+} = 0{,}66$									
10,40	10,26	0,14	23,2	0,277	0,296	25,4	0,15	10,25	+0,01
11,20	10,88	0,32	10,4	0,521	0,521	10,42	0,32	10,88	0,00
11,64	11,19	0,45	6,32	0,645	0,651	6,49	0,46	11,18	—0,01
12,00	11,38	0,62	4,81	0,760	0,752	4,60	0,60	11,40	+0,02
12,81	11,72	1,09	2,63	0,918	0,919	2,65	1,09	11,72	0,00
13,08	11,75	1,33	2,52	0,952	0,950	2,40	1,31	11,77	+0,02
13,28	11,81	1,47	2,27	0,974	0,976	2,27	1,47	11,81	0,00
13,61	11,85	1,76	2,13	0,983	0,984	2,16	1,77	11,84	—0,01
14,00	11,86	2,14	2,07	0,994	0,993	2,10	2,14	11,86	0,00

Tabelle III

LENGYEL »Ds« Glas

p_H der Lösung	gemessen				berechnet				p'_H berechn.- p'_H gemessen
	p'_H	Δp_H	K	n_{Na^+}	n_{Na^+}	K	Δp_H	p'_H	
1 Mol Na^+/L, $a_{Na^+} = 0{,}66$									
1,56	1,46	0,10	$1{,}08 \cdot 10^{-2}$	0,206	0,205	$1{,}07 \cdot 10^{-2}$	0,10	1,46	0,00
2,80	2,63	0,16	$1{,}07 \cdot 10^{-3}$	0,308	0,302	$1{,}04 \cdot 10^{-3}$	0,16	2,03	0,00
3,61	3,40	0,21	$2{,}31 \cdot 10^{-4}$	0,383	0,383	$2{,}31 \cdot 10^{-4}$	0,21	2,40	0,00
4,66	4,33	0,33	$3{,}76 \cdot 10^{-5}$	0,533	0,511	$3{,}45 \cdot 10^{-5}$	0,31	4,35	+0,02
5,56	5,12	0,44	$7{,}34 \cdot 10^{-6}$	0,637	0,640	$7{,}40 \cdot 10^{-6}$	0,44	5,12	0,00
8,04	6,58	1,46	$3{,}84 \cdot 10^{-7}$	0,967	0,965	$3{,}85 \cdot 10^{-7}$	1,46	6,58	0,00
9,80	6,70	3,10	$3{,}03 \cdot 10^{-7}$	0,999	0,999	$2{,}98 \cdot 10^{-7}$	3,09	6,71	+0,01
11,10	6,73	4,37	$2{,}82 \cdot 10^{-7}$	1,000	1,000	$2{,}95 \cdot 10^{-7}$	4,39	6,71	—0,02
12,00	6,74	5,26	$2{,}76 \cdot 10^{-7}$	1,000	1,000	$2{,}95 \cdot 10^{-7}$	5,29	6,71	—0,03
13,8	6,74	7,06	$2{,}77 \cdot 10^{-7}$	1,000	1,000	$2{,}95 \cdot 10^{-7}$	7,09	6,71	—0,03
0,1 Mol Na^+/L, $a_{Na^+} = 7{,}8 \cdot 10^{-2}$									
1,08	1,03	0,05	$1{,}28 \cdot 10^{-1}$	0,107	0,120	$1{,}46 \cdot 10^{-2}$	0,06	1,03	+0,01
3,58	3,44	0,14	$1{,}28 \cdot 10^{-3}$	0,275	0,288	$1{,}36 \cdot 10^{-3}$	0,15	3,43	+0,01
5,78	5,44	0,34	$2{,}53 \cdot 10^{-5}$	0,543	0,536	$2{,}46 \cdot 10^{-5}$	0,33	5,45	—0,01
8,11	7,20	0,91	$7{,}09 \cdot 10^{-7}$	0,877	0,881	$7{,}04 \cdot 10^{-7}$	0,93	7,18	—0,02
10,25	7,61	2,63	$3{,}07 \cdot 10^{-7}$	0,998	0,998	$3{,}00 \cdot 10^{-7}$	2,63	7,61	0,00
12,80	7,65	5,15	$2{,}87 \cdot 10^{-7}$	1,000	1,000	$2{,}95 \cdot 10^{-7}$	5,16	7,64	—0,01
0,01 Mol Na^+/L, $a_{Na^+} = 9{,}0 \cdot 10^{-3}$									
1,70	1,65	0,05	$2{,}67 \cdot 10^{-1}$	0,107	0,106	$2{,}62 \cdot 10^{-1}$	0,05	1,65	0,00
3,90	3,79	0,11	$4{,}06 \cdot 10^{-3}$	0,225	0,237	$4{,}35 \cdot 10^{-2}$	0,12	3,78	—0,01
4,86	4,70	0,16	$6{,}82 \cdot 10^{-4}$	0,308	0,320	$7{,}21 \cdot 10^{-4}$	0,17	4,69	—0,01
6,17	5,90	0,27	$6{,}46 \cdot 10^{-5}$	0,462	0,464	$6{,}51 \cdot 10^{-5}$	0,27	5,90	0,00
8,45	7,74	0,71	$1{,}63 \cdot 10^{-6}$	0,805	0,796	$1{,}54 \cdot 10^{-6}$	0,69	7,76	+0,02
9,25	8,22	1,03	$6{,}08 \cdot 10^{-7}$	0,907	0,906	$6{,}05 \cdot 10^{-7}$	1,03	8,22	0,00
11,03	8,53	2,50	$3{,}17 \cdot 10^{-7}$	0,997	0,997	$3{,}03 \cdot 10^{-7}$	2,47	8,56	+0,03

Rechnet man mit $\lambda = 8$* und trägt man $\sqrt[8]{1/K}$ gegen n_{Na^+} auf [die Werte des Letzteren ergeben sich aus (21)], so erhält man, wie zu erwarten

* Es wurde aus der Zusammensetzung des Glases und aus der Anzahl der Natrium- (und mit diesen äquivalenten Calciumionen) in einem Volumen berechnet, welches ein willkürlich gewähltes Na^+ und die unmittelbar benachbarten Kationen enthält. Die gesuchte Koordinationszahl ist die auf diese Weise erhaltene Zahl minus 1. Der gewogene Mittelwert der auf diese Weise für die verschiedenen Gläser erhaltenen Zahlen ergibt sich zu 8. Es ist noch zu bemerken, daß zwischen n_{Na^+} und $\sqrt[\lambda]{1/K}$ der lineare Zusammenhang auch im Falle von verschiedenen Werten für λ ($6 \leq \lambda \leq 12$) besteht. Die Bestimmungsmöglichkeit von λ aus den Messungen wäre daher ungenau.

Tabelle IV

LENGYEL »Da« Glas

p_H der Lösung	gemessen				berechnet				p'_H berechnet— p'_H gemessen
	p'_H	Δp_H	K	n_{Na+}	n_{Na+}	K	Δp_H	p'_H	
1 Mol Na^+/L, $a_{Na^+} = 0{,}66$									
0,95	0,06	0,89	1,15	0,855	0,866	1,10	0,87	0,08	+0,02
1,88	1,17	1,71	1,01	0,980	0,980	1,00	1,71	1,17	0,00
3,62	0,20	3,42	0,956	1,000	0,996	0,985	3,43	0,19	—0,01
4,67	0,20	4,47	0,956	1,000	1,000	0,985	4,48	0,19	—0,01
8,09	0,19	7,90	0,978	1,000	1,000	0,985	7,90	0,19	0,00
0,1 Mol Na^+/L, $a_{Na^+} = 7{,}8 \cdot 10^{-2}$									
0,31	0,20	0,11	1,82	0,224	0,225	1,82	0,11	0,20	0,00
0,93	0,61	0,32	1,50	0,484	0,494	1,47	0,30	0,63	+0,02
1,35	0,84	0,51	1,28	0,692	0,686	1,25	0,50	0,85	+0,01
4,66	1,13	3,53	0,952	1,000	1,000	0,985	3,54	1,12	—0,01
8,30	1,13	7,17	0,952	1,000	1,000	0,985	7,18	1,12	—0,01
0,01 Mol Na^+/L, $a_{Na^+} = 9 \cdot 10^{-3}$									
0,82	0,77	0,05	2,02	0,107	0,107	2,02	0,05	0,77	0,00
1,20	1,10	0,10	1,82	0,206	0,209	1,85	0,10	1,10	0,00
1,61	1,41	0,20	1,60	0,369	0,372	1,62	0,20	1,41	0,00
1,92	1,60	0,32	1,45	0,520	0,512	1,42	0,31	1,61	+0,01
2,21	1,75	0,46	1,29	0,654	0,653	1,30	0,46	1,75	0,00
2,70	1,93	0,77	1,09	0,831	0,832	1,10	0,77	1,93	0,00
3,09	1,99	1,10	1,05	0,922	0,922	1,05	1,10	1,99	0,00
4,86	2,04	2,82	1,02	0,985	0,998	1,01	2,81	2,05	+0,01
6,27	2,06	4,21	0,967	1,000	1,000	0,985	4,22	2,05	—0,01
8,73	2,06	6,67	0,967	1,000	1,000	0,985	6,68	2,05	—0,01
10,00	2,06	7,94	0,967	1,000	1,000	0,985	7,95	2,05	—0,01
11,40	2,06	9,34	0,967	1,000	1,000	0,985	9,35	2,05	—0,01
0,001 Mol Na^+/L, $a_{Na^+} = 9{,}7 \cdot 10^{-4}$									
1,02	1,02	—	—	—	—	—	—	1,02	—
1,70	1,66	0,04	1,98	0,091	0,094	2,05	0,04	1,66	0,00
2,24	2,12	0,12	1,83	0,236	0,233	1,80	0,11	2,13	+0,01
2,47	2,30	0,17	1,62	0,324	0,323	1,67	0,17	2,30	0,00
3,53	2,85	0,68	1,15	0,791	0,791	1,15	0,68	2,85	0,00
5,07	3,01	2,06	1,01	0,991	0,991	1,00	2,06	3,01	0,00
8,33	3,02	5,31	0,982	1,000	0,999	9,85	5,31	3,02	0,00
10,02	3,02	7,00	0,984	1,000	1,000	9,85	7,00	7,00	0,00

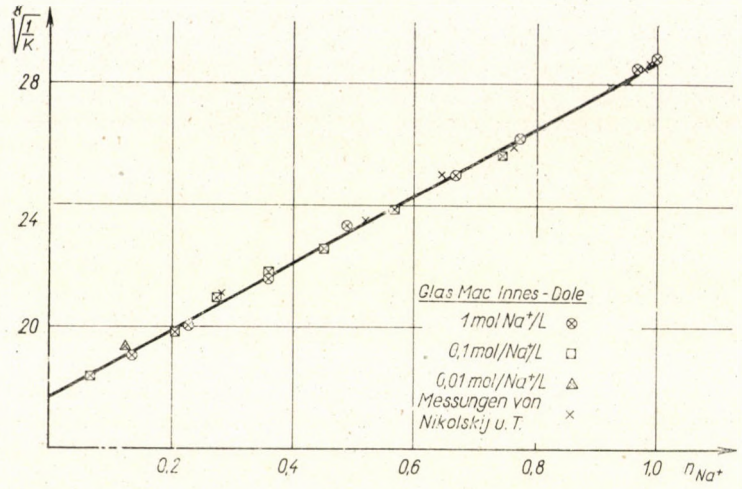

$\sqrt[8]{\frac{I}{K}}$
28
24
20
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0
n_{Na^+}
Glas Mac Innes - Dole
1 mol Na^+/L
0,1 mol/Na^+/L
0,01 mol/Na^+/L
Messungen von Nikolskij u. T.

Abb. 1

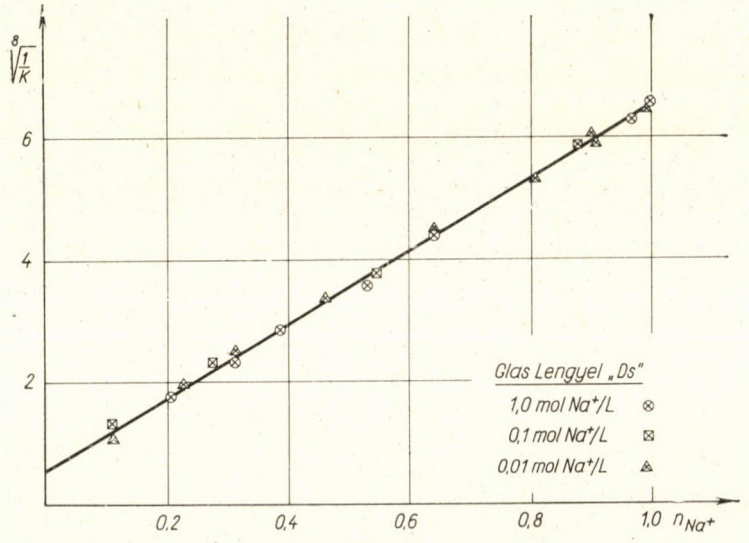

$\sqrt[8]{\frac{I}{K}}$
6
4
2
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0
n_{Na^+}
Glas Lengyel „Ds"
1,0 mol Na^+/L
0,1 mol Na^+/L
0,01 mol Na^+/L

Abb. 2

war, tatsächlich eine Gerade (siehe Abb. 1, 2 und 3). Die aus den Geraden bestimmbaren, für das Glas charakteristischen Konstanten sind in Tabelle V zusammengefaßt.

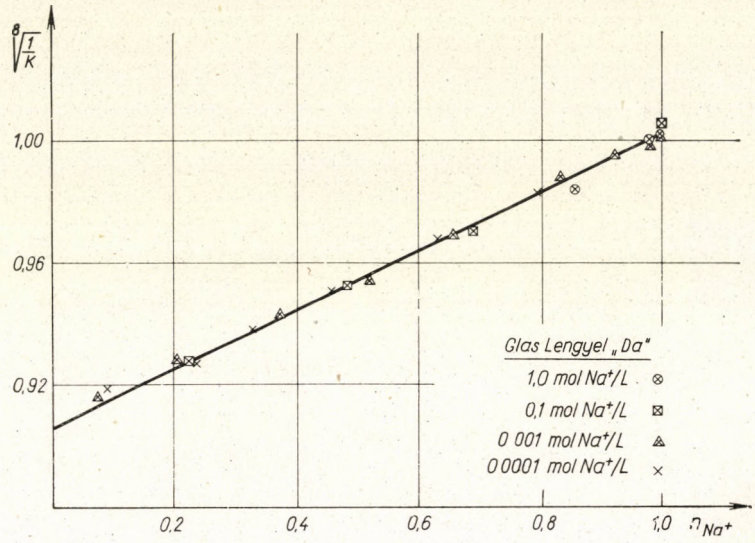


Abb. 3

Tabelle V

Zeichen des Glases	α	β
MAC INNES—DOLE	11,1	17,8
LENGYEL »Ds«	6,0	0,55
LENGYEL »Da«	$9{,}6 \cdot 10^{-2}$	0,906

In Kenntnis von α, β, und λ kann der veränderliche K für eine ***beliebige*** Lösung (a_{H^+}, a_{Na^+}) berechnet werden und somit ist der Alkalifehler ableitbar. Die zur Berechnung notwendigen zwei, je zwei Unbekannten enthaltenden Gleichungen

$$n_{Na^+} = \frac{1}{1 + a_{H^+}/K a_{Na^+}}$$

$$\alpha\, n_{Na^+} + \beta = \sqrt[8]{\frac{1}{K}}$$

sind aber weder für n_{Na^+} noch für K lösbar. Man kann jedoch ein beliebig genaues Resultat mit Hilfe des Iterationsverfahrens erhalten. Die Itera-

tion wurde so lange fortgesetzt, bis zwei nacheinander folgende Resultate eine geringere Abweichung als 1% zeigten.

In Tabellen II, III und IV sind die mit Hilfe von den K-Werten nach Gleichung (21) berechneten Δp_H und p'_H enthalten. Diese können nun mit den Meßresultaten verglichen werden. Wie ersichtlich, beträgt der Unterschied zwischen dem berechneten und gemessenen p'_H-Werten höchstens $\pm 0{,}03$ p_H-Einheiten. Aus Tabelle II kann ferner auch festgestellt werden, daß die Gleichung innerhalb der obigen Fehlergrenze auch auf die Messungen von NIKOLSKIJ und TOLMATSCHEWA [3] in 1 molaren Na^+ Lösungen verwendet werden kann.

ZUSAMMENFASSUNG

Zur quantitativen Deutung des Alkalifehlers wurde angenommen, daß die Bindungsstärke der am Ionenaustausch teilnehmenden H_3O^+ und Na^+ Ionen in der Oberflächenschicht des Glases von der Art und Menge der in ihrer Umgebung befindlichen Kationen abhängt, da die polarisierende Wirkung der letzteren verschieden ist. Zur Berechnung der Ionenverteilung wurden statistische Methoden angewendet und es wurden die freien Aktivierungsenthalpien der vom Glase austretenden, verschiedenartig gebundenen Ionen, sowie die Anzahl der abwandernden Ionen pro Zeiteinheit bestimmt. Nach dem Prinzip des dynamischen Gleichgewichts konnte die Gleichgewichtskonstante, ferner deren Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Oberflächenschicht, sowie vom Elektrodenpotential berechnet werden. Die Gläser können mit Bezug auf ihren Alkalifehler durch drei Konstanten gekennzeichnet werden, deren eine die auf die Kationen bezogene Koordinationszahl ist. Die berechneten und gemessenen Werte des Alkalifehlers stimmen innerhalb der angegebenen Fehlergrenze überein.

LITERATUR

1. DOLE, M.: J. Chem. Phys. **2,** 862 (1934); Acta Physicochimica URSS **10,** 707 (1939).
2. NIKOLSKIJ, B. P.: Acta Physicochimica URSS **7,** 597 (1937).
3. NIKOLSKIJ, B. P., TOLMATSCHEVA, T. A.: Ж. Физ. Хим. J. (phys. Chem.) **10,** 504, 513 (1937).
4. HAUGGARD, G.: J. phys. Chem. **45,** 148 (1941).
5. HENSLEY, W. I., LONG, A. O., WILLARD, J. E.: J. Amer. Chem. Soc. **70,** 3146 (1948).
6. NIKOLSKIJ, B. P., MATJEROWA, E. A.: Ж. Физ. Хим. (J. phys. Chem.) **25,** 1335 (1951).
7. LONG, A. O., WILLARD, J. E.: Industr. Engng. Chem. **44,** 916 (1952).
8. ISMAILOW, N. A., WASILJEW, A. G.: Докл. Акад. Наук СССР. (Ber. Acad. Wiss. UdSSR.) **95,** 579 (1954).
9. NIKOLSKIJ, B. P.: Ж. Физ. Хим. (J. phys. Chem.) **27,** 724 (1953).
10. ISMAILOW, N. A., WASILJEW, A. G.: Ж. Физ. Хим. (J. phys. Chem.) **29,** 2145 (1955); **30,** 1500 (1956).
11. JORDAN, D. O.: Trans. Faraday Soc. **34,** 1305 (1938).
12. POWNEY, I., JORDAN, D. O.: J. Soc. Chem. Ind. **56,** 133 (1937).
13. EISEMANN, G. RUDIN, D. O., CASBY, J. U.: Science **126,** 831 (1957).
14. BOKSAY, Z.: Über den elektrischen Widerstand des Glases. Cand. Diss. (1959).
15. BOKSAY, Z. CSÁKVÁRI, B., LENGYEL, B.: Z. Physik. Chem. **207,** 223. (1957); Magyar Tud. Akad. Kémiai Oszt. Közl. **8,** 385 (1957).
16. HUGHES, W. S.: J. Chem. Soc. **1928,** 491.
17. MAC INNES, D. A., DOLE, M.: J. Amer. Chem. Soc. **52,** 29 (1930).
18. DOLE, M.: J. Amer. Chem. Soc. **54,** 2120, 3095 (1937).
19. AMIS, E. S., GABBARD, J. L.: J. Amer. Chem. Soc. **59,** 557 (1937).
20. LENGYEL, B., BLUM, E.: Trans. Faraday Soc. **30,** 461 (1934).
21. GROSS, P., HALPERN, O.: J. Chem. Phys. **2,** 136 (1934).
22. KRATZ, L.: Die Glaselektrode und ihre Anwendungen. (Dietrich Steinkopf, Frankfurt/Main) 1950.
23. SCHULZ, M. M.: Уч. зап. ленингр. госп. унив. (Arb. Leningr. Univ.) **13,** 80 (1953).

ON THE ALKALI ERROR OF THE GLASS ELECTRODE, I.

The problem of interpretation of the alkali error

B. LENGYEL, B. CSÁKVÁRI and Z. BOKSAY

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

Received August 31, 1960

Summary

To interpret the alkali error, the authors presume that the bond strength of the ions H_3O^+ and Na^+ participating in the ion exchange between the solution and the glass depends on the quality and quantity of the cations in the surface layer of the glass positioned in the proximity of these ions, as these cations have a different polarisation capacity. Statistical methods were applied for establishing the distribution of ions. The activation energies of the ions of various bonds leaving the glass, together with the number of ions leaving the glass in unit time were determined. On applying the principle of dynamical equilibrium, the equilibrium constant was determined, and its correlation with the composition of glass surface and with the electrode potential established. From the point of view of the alkali error, glasses are characterized by three constants, one of which is the coordination number of cations referred to each other. The measured and calculated values of the alkali error showed a fair accordance within the error limits.

ЩЕЛОЧНЫЙ ДЕФЕКТ СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА, I.

Объяснение щелочного дефекта

Б. ЛЕНДЕЛ, Б. ЧАКВАРИ и З. БОКШАИ

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

Поступило 4. ноября 1959 г.

Резюме

Для количественного понимания щелочного дефекта авторы предполагают, что в поверхностном слое стекла сила связи ионов H_3O^+ и Na^+, участвующих в ионообмене между раствором и стеклом, зависит от качества и количества катионов, расположенных в окружности этих ионов, вследствие их различной поляризующей способности. Применяя для распределения ионов статистические методы, авторы определили энергию активации выступающих из стекла различно связанных ионов, и число выступающих в единицу времени ионов. Применяя принцип динамического равновесия приводят постоянную равновесия, а также ее связь с составом поверхности и электродным потенциалом. С точки зрения щелочного дефекта стекло характеризуется тремя постоянными, из которых одной является координационное число отнесенных друг к другу катионов. Измеренные и расчетные величины щелочного дефекта — в пределах погрешности — хорошо совпадают.

Prof. Dr. Béla LENGYEL
Béla CSÁKVÁRI
Zoltán BOKSAY

Budapest VIII. Múzeum körút 6—8.

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója — Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor
A kézirat beérkezett: 1960. IX. 26. — Terjedelem: 9,75 (A/5) ív, 54 ábra

1960.52143 — 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.

INDEX

ANORGANISCHE UND ANALYTISCHE CHEMIE — INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY — НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

PUNGOR, E. und ZAPP, E. É.: Beiträge zur Untersuchung der Bildung einiger Metallkomplexe durch Hochfrequenztitration. — *Пунгор, Э.* и *Цапп, Э. Э.:* Замечания в связи с испытанием образования некоторых металлических комплексов, произведенным при помощи высокочастотной титриметрии 133

PANNETIER, G., ABEGG, J. L. et GEORAVOVITCH, N.: Chimie Minérale. Étude thermogravimétrique et aux rayons X de la décomposition de l'hexachloroplatinate d'ammonium, I. Étude de la réduction par l'hydrogène. Obtention de platine par voie sèche à 150°. — *Паннетие, Г., Абегг, Ж. Л.* и *Жоравович, Н.:* Неорганическая химия 205

PANNETIER, G., GEORAVOVITCH, N. et ABEGG, J. L.: Chimie Minérale. Étude thermogravimétrique de la décomposition de l'hexachloroplatinate d'ammonium, II. Étude de la décomposition thermique en atmosphère d'azote, d'oxygène, d'air ou sous vide. — *Паннетие, Г., Жоравсвич, Н.* и *Абегг, Ж. Л.:* Неорганическая химия 219

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

SZABÓ, Z. G. and SOLYMOSI, F.: Investigations on the Catalytic Decomposition of Formic Acid as a Function of the Defect Structure of Electron Conductor Titanic Dioxide. — *Сабо, З. Г.* и *Шольмоши, Ф.:* Исследование каталитического разложения муравьиной кислоты в зависимости от дефектной структуры электронопроводной двуокиси титана 145

SZABÓ, Z. G. and SOLYMOSI, F.: Correlation between the Electric and Catalytic Properties of Defect Conductor Oxides. — *Сабо, З. Г.* и *Шольмоши, Ф.:* Связь между электрическими и каталитическими особенностями дефект-проводящих окислов 161

NAGY, F., MÓGER, D. und NYITRAY, I.: Untersuchung der Kinetik der katalytischen Hydrierung in flüssiger Phase, II. Diffusion des gelösten Wasserstoffes zur Katalysatoroberfläche. — *Надь, Ф., Могер, Д.* и *Нитрай, И.:* Кинетическое исследование каталитической гидрогенизации в жидкой фазе, II. Диффузия растворенного водорода на поверхность катализатора 177

NAGY, F. und TELCS, I.: Untersuchung der Kinetik der katalytischen Hydrierung in flüssiger Phase, III. Einfluss der Teilvorgänge auf die Geschwindigkeit der Gasaufnahme. — *Надь, Ф.* и *Телч, И.:* Кинетическое исследование каталитической гидрогенизации в жидкой фазе, III. Влияние отдельных этапов процесса на скорость поглощения газа 193

LENGYEL, B., CSÁKVÁRI, B. und BOKSAY, Z.: Über den Alkalifehler der Glaselektrode, I. Die Frage der Deutung des Alkalifehlers. — *Лендел, Б., Чаквари, Б.* и *Бокшаи, З.:* Щелочный дефект стеклянного электрода, I. Объяснение щелочного дефекта 225

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

L. ERDEY, S. MÜLLER, G. SCHAY

AC

R. BOGNÁR, GY. BRUCKNER, Á. 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 25. 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.

GESCHWINDIGKEITSZUSAMMENHÄNGE ADIABATISCHER REAKTIONEN, II.*

EINFACHE, EINSEITIG VERLAUFENDE GASREAKTIONEN BEI KONSTANTEM DRUCK

G. ALMÁSY

(Ungarisches Erdöl- und Erdgasforschungsinstitut, Veszprém)

Eingegangen am 17. Dezember 1959

In der Mitteilung I [1] beschrieben wir die Temperatur—Zeit Zusammenhänge adiabatischer Reaktionen in Systemen von konstantem Volumen. Dies ist der Fall bei Gasreaktionen, die sich in einem geschlossenen Raum abspielen, weiterhin — mit guter Annäherung — bei Reaktionen in flüssiger Phase. Keinesfalls kann jedoch konstantes Volumen bei Gasreaktionen von konstantem Druck angenommen werden, da sich in diesen Fällen das Volumen infolge der Temperatur- und Molzahländerung während der Reaktion ändert.

Von den grundlegenden Zusammenhängen ist die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur und von der Konzentration, weiterhin die Funktion Temperatur—Konversion auch bei konstantem Druck gültig. Bei der letzteren wird sinngemäß statt der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen dieselbe bei konstantem Druck, und statt Energieänderung Enthalpieänderung berücksichtigt, also der Zusammenhang (13) der Mitteilung I angewendet. Die Definition der Reaktionsgeschwindigkeit und der Zusammenhang zwischen Konzentration und Temperatur müssen jedoch modifiziert werden.

Zusammenhang zwischen Konzentration und Temperatur

Die bei konstantem Druck gültigen Zusammenhänge sind aus der Zustandsgleichung der idealen Gase zu erhalten. Danach ist

$$V = \Sigma n_i \frac{RT}{P} \tag{1}$$

Auf den Ausgangszustand bezogen:

$$V_1 = \Sigma n_{i,1} \frac{RT_1}{P_1} \tag{2}$$

* Mitteilung I: Acta Chim. Hung. **24**, 197 (1960).

Mittels der Definition von c_A

$$n_A = c_A \Sigma n_i \frac{RT}{P} \tag{3}$$

und

$$n_{A,1} = c_{A,1} \Sigma n_{i,1} \frac{RT_1}{P_1} \tag{4}$$

Die Konversion ist durch

$$x = \frac{n_{A,1} - n_A}{n_{A,1}} \tag{5}$$

definiert, und nach Einsetzen von (3) und (4) erhalten wir

$$c_A = c_{A,1} \cdot \frac{T_1}{T} \cdot \frac{P}{P_1} \cdot \frac{\Sigma n_{i,1}}{\Sigma n_i} (1 - x) \tag{6}$$

Laut stöchiometrischer Überlegungen ist

$$\Sigma n_i = \Sigma n_{i1} - x \cdot n_{A,1} \frac{\Sigma \nu_i}{\nu_A} \tag{7}$$

also

$$\frac{\Sigma n_i}{\Sigma n_{i,1}} = 1 - x \frac{n_{A,1}}{\Sigma n_{i,1}} \cdot \frac{\Sigma \nu_i}{\nu_A} \tag{8}$$

Führen wir die Abkürzung ein:

$$\beta = \frac{n_{A,1}}{\Sigma n_{i,1}} \cdot \frac{\Sigma \nu_i}{\nu_A} \tag{9}$$

β ist ein das Maß der Molzahländerung kennzeichnender Zahlenwert, die relative Molzahländerung bei voller Konversion.

Bei Molzahlabnahme ist $\beta > 0$,

bei Molzahlzunahme ist $\beta < 0$,

und bei Reaktionen ohne Molzahländerung $\beta = 0$.

Benützen wir β, so ergibt sich:

$$\frac{\Sigma n_i}{\Sigma n_{i,1}} = 1 - \beta x \tag{10}$$

Nach den Zusammenhängen (6) und (10) gilt:

$$c_A = c_{A,1} \frac{T_1}{T} \cdot \frac{P}{P_1} \cdot \frac{1 - x}{1 - \beta x} \tag{11}$$

Mittels der Gleichung (I/15):

$$c_A = c_{A,1} \frac{T_1}{T} \cdot \frac{P}{P_1} \cdot \frac{T - T^*}{(1 - \beta) T_1 + \beta T - T^*} \tag{12}$$

Die Bezeichnung

$$\gamma = 1 - (1 - \beta) \frac{T_1}{T^*} \tag{13}$$

eingeführt und konstanten Druck angenommen, gilt:

$$c_A = c_{A,1} \frac{T_1}{T} \cdot \frac{T - T^*}{\beta T - \gamma T^*} \tag{14}$$

Reaktionsgeschwindigkeit

Die Reaktionsgeschwindigkeit einer beliebigen chemischen Reaktion

$$\nu_A A + \nu_B B + \ldots \rightarrow \nu_R R + \nu_S S + \ldots$$

ist durch die zeitliche Änderung der Zahl der Mole eines der teilnehmenden Stoffe in der Volumeneinheit infolge der Reaktion zu kennzeichnen, dividiert durch die stöchiometrische Zahl des betreffenden Stoffes [2].

Es gilt also in Systemen mit konstantem Volumen und ohne Konzentrationsgradient:

$$\nu_A \cdot r = \frac{dn_A}{V\,dt} \tag{15}$$

Der Definition der Konzentration

$$c_A = \frac{n_A}{V} \tag{16}$$

entsprechend läßt sich die Definitionsgleichung (15) auch folgendermaßen schreiben:

$$v_A \cdot r = \left(\frac{dc_A}{dt}\right)_V \tag{17}$$

wonach die Reaktionsgeschwindigkeit die zeitliche Veränderung der molaren Menge in der Volumeinheit jenes Stoffes ist, der sich nach der stöchiometrischen Gleichung in einer Mol Menge bildet, in einem System *von konstantem Volumen*.

Es soll jedoch bemerkt werden, daß die Definitionen (15) und (17) nur in jenen Fällen gültig sind, in welchen im System *kein Konzentrationsgradient* auftritt, wo also die Konzentration an jedem Punkt des Systems die gleiche ist. Im entgegengesetzten Fall spielen auch Strömung und Diffusion eine Rolle, deren Wirkung in den obigen Definitionen nicht berücksichtigt wurde. Die Reaktionsgeschwindigkeit nach der Definition (17) wäre bei stationärem Zustand eines kontinuierlich arbeitenden Reaktors jedenfalls Null, da an einer beliebigen Stelle des Systems die zeitliche Veränderung der Konzentration Null ist.

Es ist also eine Definition zu suchen, die neben der zeitlichen Veränderung der Konzentration auch die Stoffströmungen durch Diffusion und Konvektion in Betracht zieht.

Als Definitionsgleichung der Reaktionsgeschwindigkeit im Falle einer homogenen Reaktion wird die Stoffbilanz, bezogen auf das — durch DAMKÖHLER beschriebene — differentielle Volumen des reagierenden Systems, betrachtet [3].

$$v_A \cdot r = \frac{\partial c_A}{\partial t} - \operatorname{div}\left(D_A \cdot \operatorname{grad} c_A - c_A \cdot \frac{\vec{G}}{\varrho}\right) \tag{18}$$

Der Zusammenhang (15) beschreibt die Reaktionsgeschwindigkeit sowoh in, in der Zeit (diskontinuierlichen) und im Raum (stationären kontinuierlichen), wie auch in, in der Zeit und im Raum gleichfalls veränderlichen Systemen eindeutig. Die Gleichung (18) gibt im Grenzfall, bei Reaktionen ohne Konzentrationsgradient und Volumveränderung, die Definition (I/1) der Reaktionsgeschwindigkeit, die im Falle eines konstanten Volumens angenommen wurde:

$$v_A \cdot r = \left(\frac{dc_A}{dt}\right)_V \tag{17}$$

Bei stationären, strömenden Systemen ist das erste Glied der rechten Seite des Zusammenhanges (18) gleich Null. Ist weiterhin die Diffusion vernach-

lässigbar, ist also:

$$\left| c_A \cdot \frac{\vec{G}}{\varrho} \right| \gg \left| D_A \cdot \operatorname{grad} c_A \right| \tag{19}$$

so vereinfacht sich der Zusammenhang (18) folgendermaßen:

$$v_A \cdot r = \operatorname{div} \left(c_A \cdot \frac{\vec{G}}{\varrho} \right) \tag{20}$$

Im Falle von Strömung in einer Richtung — in Richtung senkrecht zur Strömung gleiche Konzentration, Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit angenommen — ergibt sich der Zusammenhang:

$$v_A \cdot r = \left(\frac{dc_A}{dl} \right)_V \cdot \frac{G}{\varrho} \tag{21}$$

Derselbe ist durch Verwendung der Definition

$$v = \frac{G}{\varrho} = \frac{dl}{d\tau} \tag{22}$$

dem Zusammenhang (I/2) entsprechend:

$$v_A \cdot r = \left(\frac{dc_A}{d\tau} \right)_V \tag{23}$$

Ist in jedem Punkt des Systems die Zusammensetzung die gleiche, der Konzentrationsgradient also 0, so vereinfacht sich der Zusammenhang (18) folgendermaßen:

$$v_A \cdot r = \frac{dc_A}{dt} + c_A \operatorname{div} \vec{v} \tag{24}$$

Nach Überlegungen der Strömungslehre ist

$$\operatorname{div} \vec{v} = \frac{dV}{V dt} \tag{25}$$

Die Zustandsgleichung des idealen Gases ist:

$$V = \Sigma n_i \frac{RT}{P} \tag{26}$$

Mittels der Gleichungen (25) und (26) ist bei konstantem Druck:

$$c_A \cdot \operatorname{div} \vec{v} = \frac{c_A}{T} \cdot \frac{dT}{dt} + \frac{c_A}{\Sigma n_i} \cdot \frac{d\Sigma n_i}{dt} \tag{27}$$

Auf Grund der Enthalpiebilanz der adiabatischen Reaktionen ist

$$T = T^* + \frac{n_A}{n_{A,1}} (T_1 - T^*) \tag{28}$$

Daraus ist

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_1 - T^*}{n_{A,1}} \cdot \frac{dn_A}{dt} \tag{29}$$

Den aus der Definitionsgleichung von c_A folgenden Ausdruck

$$\left(\frac{dc_A}{dt}\right)_V = \frac{dn_A}{V\,dt} \tag{30}$$

und den Ausdruck (28) in (29) eingesetzt, ergibt sich

$$\frac{c_A}{T} \cdot \frac{dT}{dt} = \frac{T - T^*}{T} \cdot \left(\frac{dc_A}{dt} \cdot\right)_V \tag{31}$$

Durch Anwendung von (17) ist

$$\frac{c_A}{T} \cdot \frac{dT}{dt} = \frac{T - T^*}{T} \cdot \nu_A \cdot r \tag{32}$$

Das zweite Glied der rechten Seite des Zusammenhanges (27) läßt sich durch den aus stöchiometrischen Überlegungen hergeleiteten Ausdruck

$$\frac{d\Sigma n_i}{dn_A} = \frac{\Sigma \nu_i}{\nu_A} \tag{33}$$

und durch die Zusammenhänge (30) und (17) umformen:

$$\frac{c_A}{\Sigma n_i} \cdot \frac{d\Sigma n_i}{dt} = \frac{n_A}{\Sigma n_i} \cdot \frac{\Sigma \nu_i}{\nu_A} \cdot \nu_A \cdot r \tag{34}$$

Durch Anwendung von (5), (9), (10) und (13):

$$\frac{c_A}{\Sigma n_i} \cdot \frac{d\Sigma n_i}{dt} = \frac{\beta (T - T^*)}{\beta T - \gamma T^*} \cdot \nu_A \cdot r \tag{35}$$

Wird (32) und (35) in (27) eingesetzt:

$$c_A \cdot \operatorname{div} \vec{v} = \frac{(2\beta T - \gamma T^*)(T - T^*)}{T(\beta T - \gamma T^*)} \cdot \nu_A \cdot r \tag{36}$$

und das wieder in (24), so erhalten wir für diskontinuierliche Reaktionen folgenden, bei konstantem Druck gültigen Ausdruck:

$$\left(\frac{dc_A}{dt}\right)_P = \frac{-\beta T^2 + 2\beta T T^* - \gamma T^{*2}}{T(\beta T - \gamma T^*)} \cdot \nu_A \cdot r \tag{37}$$

Auf ähnliche Weise kann auch der Zusammenhang von Konzentration und Zeit für stetige, stationäre Systemen bei konstantem Druck abgeleitet werden.

Im stationären Zustand — wenn wir die Diffusion vernachlässigen, die Bedingung (19) also erfüllt wird — vereinfacht sich der Ausdruck (18) folgendermaßen:

$$\nu_A \cdot r = \operatorname{div}(c_A \cdot \vec{v}) = c_A \operatorname{div} \vec{v} + \vec{v} \operatorname{grad} c_A \tag{38}$$

Das zweite Glied der rechten Seite des Zusammenhanges (38) ist bei eindimensionalem System:

$$\vec{v} \operatorname{grad} c_A = \vec{v} \frac{dc_A}{dl} \tag{39}$$

Den Zusammenhang (22) verwendet:

$$\vec{v} \operatorname{grad} c_A = \frac{dc_A}{d\tau} \tag{40}$$

Aus (38) erhalten wir (40) und aus den, bei konstantem Druck gültigen (36) eingesetzt, nach entsprechender Umformung für ein stationäres, stetiges System den folgenden Ausdruck:

$$\left(\frac{dc_A}{d\tau}\right)_P = \frac{-\beta T^2 + 2\beta T T^* - \gamma T^{*2}}{T(\beta T - \gamma T^*)} \cdot \nu_A \cdot r \tag{41}$$

Der Ausdruck der Reaktionsgeschwindigkeit ist also auch bei konstantem Druck und bei veränderlichem Volumen in diskontinuierlichen und kontinuierlichen, stationären Systemen der gleiche, falls in die Zusammenhänge sinngemäß die Reaktionszeit bzw. die durch (22) definierte Verweilzeit eingesetzt wird.

Allgemeine Geschwindigkeitsgleichung adiabatischer Reaktionen

Infolge der Änderung der Funktion Konzentration—Temperatur, weiterhin wegen der Ableitung der Konzentration nach der Zeit weicht der allgemeine Geschwindigkeitszusammenhang natürlich von dem bei Systemen von konstantem Volumen gültigen ab. Analog dazu ist:

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_P = \left(\frac{dT}{dc_A}\right)_P \cdot \left(\frac{dc_A}{dt}\right)_P \tag{42}$$

Nach Zusammenhang (14) ist:

$$\left(\frac{dT}{dc_A}\right)_P = \frac{1}{c_{A,1} T_1} \cdot \frac{T^2 \cdot (\beta T - \gamma T^*)^2}{-\beta T^2 + 2\beta T T^* - \gamma T^{*2}} \tag{43}$$

Wird (37) und (41) in (42) eingesetzt, so ist mit Verwendung von (14):

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_P = \frac{\nu_A \cdot r}{c_A} (T - T^*) \tag{44}$$

Setzen wir die Reaktionsgeschwindigkeit durch Zusammenhänge (4) und (9) der Mitteilung I ein, so ergibt sich:

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_P = \frac{B \cdot \nu_A}{c_A} (T - T^*) \cdot f(c) \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{45}$$

Die integrierten Geschwindigkeitszusammenhänge adiabatischer Gasreaktionen bei konstantem Druck

Setzen wir in den Zusammenhang (45) die der Kinetik entsprechende Funktion $f(c)$ ein, drücken wir den Wert c mit Hilfe des Zusammenhanges (14) mit der Temperatur aus, so erhalten wir eine Gleichung, die integriert die Zeit—Temperatur Zusammenhänge des gegebenen Reaktionstyps ergibt.

Reaktion von Nullordnung

Auf Grund der Zusammenhänge (14) und (45) und des Zusammenhanges (5) der Mitteilung I ist

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_P = \frac{B \cdot \nu_A}{c_{A,1}} \cdot \frac{T(\beta T - \gamma T^*)}{T_1} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{46}$$

Integriert:

$$\frac{B \cdot \nu_A}{c_{A,1}} \cdot t = \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{T_1}{T^*} \cdot \exp\left(\frac{\beta}{\gamma} \cdot \frac{E}{RT^*}\right) \cdot \left| \mathrm{Ei}\left(\frac{E}{RT} - \frac{\beta}{\gamma}\frac{E}{RT^*}\right) - \mathrm{Ei}\left(\frac{E}{RT_1} - \frac{\beta}{\gamma} \cdot \frac{E}{RT^*}\right)\right| \tag{47}$$

Reaktion erster Ordnung

Aus dem Zusammenhang (6) der ersten Mitteilung, und aus den Zusammenhängen (14) und (45) ist

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_P = B \cdot \nu_A (T - T^*) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{48}$$

Integriert:

$$B \cdot \nu_A \cdot t = \mathrm{Ei}\left(\frac{E}{RT_1}\right) - \mathrm{Ei}\left(\frac{E}{RT}\right) - \exp\left(\frac{E}{RT^*}\right)\left|\mathrm{Ei}\left(\frac{E}{RT_1} - \frac{E}{RT^*}\right) - \mathrm{Ei}\left(\frac{E}{RT} - \frac{E}{RT^*}\right)\right| \tag{49}$$

(49) ist mit dem für adiabatische Reaktionen erster Ordnung bei konstantem Volumen gültigen Zusammenhang gleich. Die Identität dieser beiden Zusammenhänge ist auch durch logische Überlegungen einzusehen. Während der bei konstantem Druck verlaufenden Volumänderung ändert sich nämlich die Konzentration umgekehrt proportional, bei Reaktionen erster Ordnung ist also die Geschwindigkeit dem Volumen umgekehrt proportional.

Im ganzen System ist somit die Menge des reagierenden Stoffes und der freigesetzten Wärme vom Volumen unabhängig. Die Differenz der spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen bzw. Druck zeigt sich in expliziter Form in Zusammenhang (49) nicht, bei den praktischen Berechnungen wird sie jedoch durch die verschiedenen Werte von T^* einbezogen.

Reaktion zweiter Ordnung

A) Reaktion gleicher Moleküle

Aus dem Zusammenhang (7) der ersten Mitteilung und aus den Zusammenhängen (14) und (45) ist

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_P = B \cdot \nu_A \cdot c_{A,1} \frac{T_1 (T - T^*)^2}{T(\beta T - \gamma T^*)} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{50}$$

Integriert:

$$B \cdot \nu_A \cdot c_{A,1} \cdot t = \frac{T^*}{T_1} \cdot \left\{ \left[\left(\frac{E}{RT^*} + 2 \right) \beta - \gamma \right] \cdot \left[\mathrm{Ei} \left(\frac{E}{RT_1} \right) - \mathrm{Ei} \left(\frac{E}{RT} \right) \right] + \right.$$
$$+ \left[\left(\frac{E}{RT^*} - 2 \right) \beta - \left(\frac{E}{RT^*} - 1 \right) \gamma \right] \cdot \exp \left(\frac{E}{RT^*} \right) \cdot \left[\mathrm{Ei} \left(\frac{E}{RT_1} - \frac{E}{RT^*} \right) - \right. \tag{51}$$
$$\left. \left. - \mathrm{Ei} \left(\frac{E}{RT} - \frac{E}{RT^*} \right) \right] \right\} - \frac{T}{T_1} \cdot \frac{\left(2 - \frac{T}{T^*} \right) \beta - \gamma}{1 - \frac{T}{T^*}} \cdot \left[\exp \left(\frac{E}{RT_1} \right) - \exp \left(\frac{E}{RT} \right) \right]$$

B) Reaktion verschiedener Moleküle

Aus dem Zusammenhang (8) der Mitteilung I, und aus den Zusammenhängen (14) und (45) ist

$$\left(\frac{dT}{dt} \right)_P = B \cdot \nu_A \cdot c_{B,1} \cdot \frac{T (T - T_A^*) (T - T_B^*)}{T (\beta T - \gamma_B T_B^*)} \exp \left(- \frac{E}{RT} \right) \tag{52}$$

Darin bedeutet T_A^* die Temperatur bei voller Konversion des Stoffes A unter adiabatischen Bedingungen, T_B^* die gleiche des Stoffes B. Weiterhin ist

$$\gamma_B = 1 - (1 - \beta) \frac{T_1}{T_B^*} \tag{53}$$

Aus der Gleichung (52)

$$B \cdot \nu_A \cdot c_{A,1} \cdot t = \frac{1}{T_1} \int_{T_1}^{T} \frac{T (\beta T - \gamma_B T_B^*) \exp \left(\frac{E}{RT} \right)}{(T - T_A^*) (T - T_B^*)} dT \tag{54}$$

Die Integrierung an der rechten Seite des Zusammenhanges (54) kann nötigenfalls durchgeführt werden, sie ist jedoch langwierig und liefert ein schwerfällig zu behandelndes Ergebnis. Aus diesen Gründen verzichten wir auf ihre Mitteilung.

Bezeichnungen:

D = Diffusionskonstante, $\mathrm{cm^2\ sec^{-1}}$,
P = Druck des Systems,
β = s. Definition nach Zusammenhang (9),
γ = s. Definition nach Zusammenhang (13).

Übrige Bezeichnungen siehe in Mitteilung I

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird eine Definitionsgleichung der Reaktionsgeschwindigkeit angegeben, die sowohl bei Gasreaktionen bei konstantem Volumen, wie auch bei konstantem Druck allgemein gültig ist. Auf dieser Grundlage, in Analogie zu den bei Systemen von konstantem Volumen gültigen Zusammenhängen, wird die Ableitung der Zusammenhänge der Temperatur und Reaktionszeit bzw. Verweilzeit für einfache, in einer Richtung ablaufende *isobare* adiabatische Reaktionen bei verschiedener Reaktionsordnungen vorgeführt.

LITERATUR

1. ALMÁSSY, G.: Acta Chim. Hung. **24**, 197 (1960).
2. EUCKEN, A.: Lehrbuch der chemischen Physik, II/I. S. 398. (Akad. Verl. Ges., Leipzig) 1950.
3. EUCKEN-JAKOB: Der Chemie Ingenieur, III/1, S. 366. (Akad. Verl. GMBH., Leipzig) 1937.

RATE CORRELATIONS OF ADIABATIC REACTIONS, II.

Simple, Unilaterally Occurring Gas Reactions under Constant Pressure

G. ALMÁSY

(Hungarian Oil and Gas Research Institute, Veszprém)

Received December 17, 1959

Summary

An equation is presented for the definition of reaction rate, equally valid for gas reactions at constant volume and for those under constant pressure. On this basis, to the analogy of the correlations found in systems of constant volume, the correlations of temperature and reaction time, and residence time, respectively, for isobaric simple, unilateral adiabatic reactions were established with various orders of reaction.

ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТЕЙ АДИАБАТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, II.

Простые, протекающие в одном направлении газовые реакции при постоянном давлении

Г. АЛЬМАШИ

(Венгерский Научно-Исследовательский Институт нефти и природного газа, Веспрем)

Поступило 17. декабря 1959 г.

Резюме

Автор для определения скорости реакции дает уравнение, одинаково действительно для газовых реакций, происходящих при постоянном давлении и постоянном объеме. На этом основании, аналогично зависимостям, действительным в системах постоянного объема, выводит зависимости между температурой и временем реакции, или временем пребывания для простых, происходящих в одном направлении изобарных адиабатических реакций, в случае различных порядках реакции.

Gedeon ALMÁSY; Veszprém, Wartha Vince u. 2—6.

BAND CONTOURS OF THE INFRARED VAPOUR SPECTRA OF SOME DIHALOGENOBENZENE MOLECULES

GY. VARSÁNYI

(Department for Physical Chemistry, Technical University, Budapest, and Central Research Institute for Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest)

Received December 18, 1959

Introduction

Owing to the indefinite nature of the problem, it is impossible to determine vibrational force constants from experimentally established vibrational frequencies of polyatomic molecules in a strictly exact way, as in general $\frac{3n(3n+1)}{2}$ forces constants belong to $3n - 6$ normal frequencies. It is possible, however, to reduce the number of force constants by various approximation methods. In this way, by introducing certain simplifications, the problem can be converted into a definite one. In certain cases, the introduction of the valence force model or the more general force model proved to be particularly successful. But even in these cases the problem could only be solved when molecule possessed symmetry elements of an adequate number, and thus the secular equation system to be solved was separable into equation systems of lower grade. When it is impossible to carry out calculation due to the low grade of symmetry, conclusions as regards the force constants of the derivate can also be drawn by the gradual substitution of the atoms of the basic molecule of known force constants. For this purpose, the experimental vibrational frequencies of the derivate must obviously correspond to the normal modes derived from the basic molecula proper. On the basis of the infrared and Raman intensities, the polarisation intensities measured in the Raman spectra, and the band contours of the infrared vapour spectra, it is possible to coordinate the adequate frequencies to the single normal modes. Without the knowledge of the vibrational eigenfunctions, the symmetry conditions yield only qualitative informations on the basis of the eventual selection rules and analogies. These may be complemented by polarisation data. However, rather great errors of measurement occur in the determination of the latter. Thus, definitive data can be obtained from the band contours, in the case of an adequate symmetry.

The bands of the infrared vapour spectrum of a symmetric rotor disclose two types of rotation structures, depending on the fact as to whether the

vibrational transition moment is parallel to the figure axis or perpendicular to it (parallel and perpendicular bands). An asymmetric rotor with a plane of symmetry and with at least one twofold axis in this plane may show three types of bands according to the fact whether its transition moment is parallel to the axis of rotation of the minimum moment of inertia, of the moderate moment of inertia or of the maximum moment of inertia (bands A, B and C). The separate registration of the rotation lines of the bands of multiatomic molecules, *i. e.* of molecules of generally high moments of inertia would only be possible at an extremely high resolving power. Therefore, one must be satisfied, as a rule, by establishing and interpreting the envelope curves of the bands [1].

All the dihalogenobenzene molecules belong to the type of asymmetric rotors. Besides, the mixed substituted o- and m-dihalogenobenzenes do not possess twofold axis at all. Thus, special considerations are needed in distinguishing bands A and B of these compounds. However, these considerations proved to be fertile with these molecules in respect to the determination of the direction of the transition moment and in this way, to the coordination of frequencies to single normal vibrations.

The indirect purpose of the calculations carried out by us was the approximative determination of the force constants of the single bonds of the molecules. Further, as the force constants are in first approximation proportional to bond strengths, new data could be obtained as regards the theory of covalent bond.

Terms of the asymmetric rotor

The rotational term of the symmetric rotor is expressed by the equation

$$T_r = BJ(J+1) + (A-B)K^2 \tag{1}$$

neglecting the terms expressing the centrifugal stretching. Molecules possessing at least one threefold axis or manyfold symmetry proved to be symmetric rotors. In this case two of the three principal moments of inertia are identical, and only the moment of inertia around the manyfold axis of symmetry as around an axis of rotation is different. When this latter is smaller than both the former, a prolate type rotor, when however it is greater, then an oblate type rotor is present. In equation (1), A is a rotational constant inversely proportional to the moment of inertia around the figure axis, B is a rotational constant inversely proportional to the moment of inertia around any axis perpendicular to the figure axis ($B = h/8\,\pi^2\,cI$), J the nutational quantum number expressing the nutation of the axis of symmetry around the angular momentum of rotation, and K the quantum number of the rotation around

the figure axis. The angular momentum is equal to $(h/2\pi)\sqrt{J(J+1)}$ whilst the projection of the angular momentum of the figure axis equals $Kh/2\pi$.

It is impossible to express the terms of the asymmetric rotor as explicit formulae by wave mechanical methods. The terms are usually derived from the terms of the symmetric rotor. While however, the energy is only affected there by the absolute value (and not the sign) of K (as K^2 occurs in equation (1)), energy is splitted in the case of an asymmetric rotor according to all possible values of K [2].

One of the relatively simple methods of approximating the terms of the asymmetric rotor is a graphic method based on considering the molecule as a transition of two symmetric rotors [2]. The rotational constants of both symmetric rotors are equal to the highest and lowest rotational constants A and C of the discussed asymmetric rotor. However, in one case A and in the other one C refers to the figure axis.

Thus, one is a prolate type, while the other an oblate type rotor. Accordingly, both symmetric rotors chosen as limit cases only differ from the discussed asymmetric rotor in the value of rotational constant B, as in the prolate type rotor $B = C$, while in the oblate type $B = A$, and the real value of B ranges between both limit values. Also in the case of the asymmetric rotor it holds that the absolute value of the total angular moment, expressed in units of $h/2\pi$, is equal to $\sqrt{J(J+1)}$. When the molecule is placed in such a position that its axis of rotation of the minimum moment of inertia should point to the direction of axis x and that of the maximum moment of inertia to the direction of axis z, the quantum conditions prescribe that the absolute value of the sum of the vectorial components p_x and p_z of the angular momentum should be equal to $\sqrt{J(J+1)}$ or $\sqrt{(J+1)\,(J+2)}$. The projection of the angular momentum to any of the rotational axes, expressed in units $h/2\pi$, is also in the case of an asymmetric rotor equal to the quantum number of the rotation around the corresponding axis. Let us now denote by K the quantum number of rotation of the prolate type rotor chosen as limit value, and that of the oblate type rotor by L. Thus, the mentioned quantum condition is equivocal to $K + L = J$ or $K + L = J + 1$. The terms of the asymmetric rotor can be obtained by establishing the weighted averages of the terms of both symmetric rotors pertaining to identical J values in the order of increasing term values, on considering the values of B also. This is carried out by introducing the notation $x = \dfrac{A - B}{A - C}$, multiplying the terms of the prolate type of rotor by x, those of the oblate type of rotor by $(1 - x)$, and adding the obtained values. It must be considered, however, that the terms of symmetric rotors are — excepting $K = 0$ — doubly degenerated and thus, on calculating the averages, one should take them doubly, with the except of $K = 0$. As the terms of the prolate type rotor increase with rising K values ($A > B$), while those

of the oblate type rotor diminish ($A < B$), only the quantum numbers K of the middle members of the sequence, of which the average values are taken, are equal. The term of one of the symmetric rotor pertaining to $K = 0$ should, however, be coupled with the term of another rotor pertaining to the maximum value of L, when calculating the average. For denoting the terms, the quantum number J, and as second index the serial number of the terms pertaining to identical J values are used, from $-J$ to J, or instead, the K and L values, respectively, of the prolate and oblate type rotors, respectively, are given. As the maximum absolute value of K is equal to J, the sequence of the indexes of the minimum terms at a given J value will be denoted as $J_{0,J}$, $J_{1,J}$, $J_{1,J-1}$, $J_{2,J-1}$ etc., or according to the other way of notation: J_{-J}, $J_{-(J-1)}$, $J_{-(J-2)}$ etc. To facilitate perspicuity, the notation with two indexes will be used here. It can be seen that the sum of both indexes ranges either J or $J + 1$. Let us introduce the index $J_{K,L}$, for the general notation of the term, where L is equal to either $(J-K)$ or to $(J-K+1)$. Thus, the general term formula obtained by graphic interpolation reads

$$T_r = x\,[CJ(J+1) + (A - C)\,K^2] + (1 - x)\,[AJ(J+1) + (C - A)\,L^2] \qquad (2)$$

This formula is explicit, but is only of an approximative nature. Formulae strictly valid for the terms can only be derived in an implicit form, such as the expression modified by KING, HAINER and CROSS [3]:

$$T_r = \frac{1}{2}(A + C)\,J\,(J+1) + \frac{1}{2}(A - C)\,E_\tau \qquad (3)$$

where E_τ is a quantity depending on the rotational constants A, B, and C, further of J, disclosing at a given J value that of $(2J + 1)$, corresponding to the $(2J + 1)$ variation of rotational (K and L) quantum numbers, in that the values E_τ are equal to the radicals of a secular determinant of the $(2J + 1)$-eth order. The dependence on the three rotational constants is expressed by two asymmetry parameters b and $\varkappa$, of which

$$b = \frac{C - B}{2A - B - C} \quad \text{and} \quad \varkappa = \frac{2B - A - C}{A - C}$$

In the case of a prolate type rotor $b = 0$, $\varkappa = -1$, whilst with an oblate type rotor $b = -1$ and $\varkappa = 1$.

In certain cases, up to $J = 3$, simple formulae were obtained for the rotational terms. However, these results can also be precisely attained by the approximative term formula expressed by equ. (2).

Selection rules of the infrared spectra of asymmetric rotors

The selection rules of the infrared spectra of multiatomic molecules can easily be surveyed, from the aspect of the rotational structure of bands also, on the basis of symmetry conditions. One may start with the general rule that in the case when the axes of rotation of the molecule are, at the same time, also axes of symmetry, the eigenfunction product of the fundamental and the excited rotational state of the rotation around the axis in the direction of the transition moment should be symmetrical, whilst the function products of the rotations around the axes perpendicular to the former should be asymmetrical. In the case of a symmetrical rotor, the function product of the rotation around the figure axis will be symmetrical when $\Delta K = np$, in the case of a p-fold axis, where n is an integer, zero included and it will be asymmetrical, in turn, if $\Delta K \neq np$. Accordingly, when the transition moment is lying in the direction of the figure axis, the quantum number K would either not change at all, or it would change by integer multiples of p, or in the case of a transition moment perpendicular to it, by values differing from these numbers. However, on the basis of a more exact investigation of the rotational eigenfuctions, the selection rules must be more rigorous in that, in the case of a transition moment in the direction of the figure axis $\Delta K = 0$, while in case of a moment of perpendicular direction $\Delta K = \pm 1$.

In the asymmetric rotor at the most twofold axes may occur. Owing to the nature of the rotor movement, neither of the axes can be preferred by the denotion figure axis. Thus, quantum number K can be coordinated not only to the rotation around a chosen axis but rotations around all the three axes can be characterized, each by a quantum number K and L, respectively. The eigenfunction products are only symmetrical when the value of ΔK and ΔL, respectively, pertaining to the rotation around the corresponding axis is an even number, and they are antisymmetrical in the case when ΔK and ΔL are odd numbers. Accordingly, in each transition the ΔK and ΔL values pertaining to one of the axes must be even, while those pertaining to both other axes must be odd numbers. In the present case the selection rules are not taken more rigorously. However, there are marked differences in the intensities of the lines pertaining to the single transitions, in that the line pertaining to $\Delta K = 2$ is much weaker than that pertaining to $\Delta K = 0$, and those pertaining to increasing even numbers disclose intensities which decrease still quicker. The case is similar with odd ΔK values where the line pertaining to $\Delta K = 1$ shows the highest intensity.

The selection rules of asymmetric rotors are easy to survey in case of two-index term symbols. According to the original definition, both indexes, *i. e.* the prolate and oblate type rotors as limit cases give the quantum numbers K and L, respectively, *i.e.* those belonging in this order to the rotations around

the axis of the minimum and maximum moment of inertia, respectively. By these indices, it is possible to directly observe the symmetry of the rotational transitions in respect to the axis of the minimum and maximum moment of inertia. This, however, at the same time determines the symmetry of the third axis as well. Namely, when for two axes perpendicular to each other the rotational eigenfunction is symmetrical, it is easy to understand that the function should be symmetrical also for the third axis. When, however, it is symmetrical only for one axis and antisymmetrical for the other, then it must also be antisymmetrical for the third axis. Finally, when it is antisymmetrical for both mentioned axes, then it must be symmetrical for the third axis.

Accordingly, the selection rules are as follows.

1. When the transition moment lies in the direction of the axis of the minimum moment of inertia (A band), ΔK is even and ΔL is odd, on using an index $J_{K,L}$. 2. When the direction of the transition is that of the axis of the maximum moment of inertia (C band), then ΔK is odd and ΔL is even. 3. When the transition moment lies in the direction of the axis of the medium moment of inertia (B band), both quantum numbers alter by an odd number.

Intensity of rotational lines

The intensity of one of the rotational lines of the vibrational band can be given by the formula

$$I = CF(K, J)\, \nu\, g(K, J) \exp(T_r hc/kT)^{(2)} \tag{4}$$

where C is a transition probability constant independent of the rotation state, $F(K, J)$ a probability constant depending on the changes of rotational state and proportional to the square of the transition moment summed up for all spatial directions, ν the frequency of the photon responsible for the transition, g a statistical weight equal to $2J + 1$ in case of $K = 0$ and to $2(2J + 1)$ in case of $K \neq 0$ (as already mentioned, the energy is only affected by the absolute value of K, thus all the terms excepting $K = 0$ are doubly degenerated), and the exponential term, the Boltzman factor depending on the energy and the temperature. For symmetrical rotors, the following rigorous formulae were derived for factor F by HÖNL and LONDON [4], then by DENNISON [5]:

In the case of a parallel band (when the transition moment is parallel to the figure axis, *i. e.* when according to the selection rules $\Delta K = 0$, and the lines pertaining to these transitions are classified as the so-called q subbranches):

$$\text{in case of } \Delta J = +1 \text{ (branch } R\text{)} \quad F = \frac{(J+1)^2 - K^2}{(J+1)(2J+1)} \tag{5a}$$

$$\text{in case of } \Delta J = 0 \quad \text{(branch } Q\text{)} \quad F = \frac{K^2}{J(J+1)} \tag{5b}$$

$$\text{in case of } \Delta J = -1 \text{ (branch } P\text{)} \quad F = \frac{J^2 - K^2}{J(2J+1)} \tag{5c}$$

When the transition moment is perpendicular to the figure axis (perpendicular band), $\Delta K = \pm 1$ (subbranches r and p, respectively):

$$\text{Branch } R \quad F = \frac{(J+2 \pm K)(J+1 \pm K)}{(J+1)(2J+1)} \tag{6a}$$

$$\text{Branch } Q \quad F = \frac{(J+1 \pm K)(J \mp K)}{J(J+1)} \tag{6b}$$

$$\text{Branch } P \quad F = \frac{(J-1 \mp K)(J \mp K)}{J(2J+1)} \tag{6c}$$

On the double signs, the upper one refers to subbranch r while the lower one to subbranches p. In the subbranches r the intensity of the line pertaining to $K = 0$ should be multiplied by 2, as, even if the ground state is not degenerated, the excited rotational term is already doubly degenerated. In the other transitions, the degenerated stage of the excited state does not lead to further degeneration, since, at a value of $K = \pm 1$, positive values of K can only combine with positive ones, while negative K values only with negative ones, zero included. On using formulae (6), the statistical weight equals $g_J = 2J + 1$.

It is impossible to derive explicit formulae for the intensities of the rotational lines of the asymmetric rotor, just as it is impossible to do the same for the terms. For the determination of intensities, KRAMERS and ITTMANN [6] evolved a method. This is, however, even in the case of low values of J very lengthy and complicated. Recently, CROSS, HAINER and KING [7] published calculations in detail for various K values, up to $J = 12$, while SCHWENDEMAN and LAURIE [8] extended the accuracy of calculations to seven valid digits, on using computing machines. However, in the case of polyatomic molecules of high moments of inertia also lines of J quantum numbers much over $J = 12$ appear at marked intensities. As the complicated nature of the calculation rapidly increases with the raise of J values, a rigorous calculation cannot practically be carried out. Many attempts were made to evolve approximative methods of calculation. Of these, that suggested by RANDALL, DENNISON and associates [9] is the most useful, due to its relative simplicity

and not too great inaccuracy. In this method, the formulae (5) and (6) of the symmetric rotor are accepted with the modification that, depending on the quantum numbers K and L characterizing the rotational state of the asymmetric rotor, the K values in formulae (5) and (6) are substituted by the quantum numbers K and L of the asymmetric rotor, *i. e.* the molecule is considered in some cases as a prolate type, whilst in other cases as an oblate type rotor. In the case of K values adjacent to J, the angular momentum of rotation forms with the smallest inertia axis a small angle. Thus, the most essential component of total rotation will be the rotation around the minimum inertia axis, and the movement of the molecule approximates that of the prolate type symmetric rotor. In the case of low values of K, which accordingly yield L values adjacent to J, the angular momentum of rotation will form a small angle with the maximum inertia axis. The rotation of the molecule will be in this case similar to that of the oblate type symmetric rotor, respectively, thus when the angular moment forms a small angle with one of the axes, that type of neglection will be most permissible which takes both other axes of the ellypsoid of inertia as equal, and thus considers the molecule as a symmetric rotor. At moderate values of K and L, the most essential component of the rotation will be the rotation around the middle inertia axis, and the molecule can be considered as a transition between both types of symmetric rotor.

In connection with the molecule of water, RANDALL, DENNISON and co-workers found that the rigorously calculated intensities are fairly approximated by applying in the case of *e. g.* $J = 10$ and $K > 5$ the intensity formulae of the prolate type, and at $K < 3$ that of the oblate type rotor, and between both values using the mean values calculated on the basis of both symmetric rotors. In this latest domain, the accordance of values is less good. The fact that for the most part of the whole domain of values of quantum number K these authors calculated with the prolate type rotor, corresponds to the fact that the water molecule approximates, rather the prolate type than the oblate type rotor, in that rotation constant B is nearer to C than to A ($\varkappa < 0$). In other words, this means that when, as also in the case of the water molecule, both greater moments of inertia stand nearer to each other, the difference between these moments can be neglected even in that case when the angular moment forms a relatively larger angle with the smallest inertia axis (*e. g.* $K=J/2$).

The applied branch formulae

On starting from (2), separate branch formulae were to be evolved for each subbranch. As asymmetric rotors are in question, most of the subbranches split into further components. These can be discussed as follows.

Subbranches Rr: In the subbranches *Rr* $\Delta J = 1$ and $\Delta K = 1$ (in the case of an oblate type rotor $\Delta L = 1$). Depending on the use of the formulae of intensities and terms of the prolate and oblate type rotor, respectively, we calculated with subbranches Rr_P and Rr_O, respectively. Further splittings follow from the other quantum number (of L in the case of the prolate, and of K in that of the oblate type rotor). Let us denote the ground state by $''$ and the excited state by $'$. Then in subbranch *Rr*, *in the case of a prolate type rotor* $K' = K'' + 1$. The other quantum number belonging to K'' will be $J'' - K''$ or $J'' - K'' + 1$, while that pertaining to K' will be $J' - K'$ or $J' - K' + 1$. As $J' = J'' + 1$, the value of the other quantum number pertaining to K' will be $J'' - K''$ or $J'' - K'' + 1$. According to the combinations of these terms $\Delta L = 0 \pm 1$. In the former case, the subbranch occurs in bands *C* (a parallel band for oblate type rotors as L is the rotational quantum number of the oblate type rotor), and in the case of $\Delta L = \pm 1$ it occurs in bands *B* (here both K and L change with odd numbers, thus the rotational function product is antisymmetrical for the minimum and maximum inertia axes as symmetry axes, and consequently symmetrical as regards the third axis, *i. e.* the transition moment lies in the direction of the middle inertia axis).

In the case of $L'' = L' = J'' - K''$

$$\Delta\tilde{\nu} = x\{[C(J''+1)(J''+2) + (A-C)(K''+1)^2] - [CJ''(J''+1) + (A-C)K''^2]\} +$$
$$+ (1-x)\{[A(J''+1)(J''+2) + (C-A)(J''-K'')^2] - [AJ''(J''+1) +$$
$$+ (C-A)(J''-K'')^2]\} = x[2C(J''+1) + (A-C)(2K''+1] + (1-x)[2A(J''+1)]$$

On substituting the value of x:

$$\Delta\tilde{\nu} = 2B(J''+1) + (A-B)(2K''+1) \tag{7a}$$

It can readily be understood that the same results are obtained when $L'' = L' = J'' - K'' + 1$. This means at the same time that the intensity of the subbranch lines denoted by Rr_P *C* should be considered as having a doubled statistical weight, due to the degeneration.

In the case of $L'' = J'' - K''$ and $K' = L'' + 1 = J'' - K'' + 1$:

$$\Delta\tilde{\nu} = x\{2C(J''+1) + (A-C)(2K''+1)\} + (1-x)\{2A(J''+1) +$$
$$+ (C-A)[2(J''-K'') + 1]\} = 2C(J''+1) + (A-C)(2K''+1)$$
$$(Rr_P\ B\ I) \tag{7b}$$

In the case of $L'' = J'' - K'' + 1$ and $L' = L'' - 1 - J'' = K''$ (omitting the signs $''$):

$$\Delta\tilde{\nu} = x\{2C(J+1) + (A-C)(2K+1)\} + (1-x)\{2A(J+1) + \\ + (A-C)[2(J-K)+1]\} = 2(2B-C)(J+1) + (A+C-2B)(2K+1)$$

$$(Rr_P\ B\,\mathrm{II}) \qquad (7c)$$

It can be seen that similar formulae will also be obtained for the oblate type rotor, with the difference that K will be substituted by L, and the constants A and C will be exchanged with each other. In the case of $\Delta L = 1$, on the basis of an analogous consideration $\Delta K = 0$ or ± 1. In the former case the branch occurs in band A, while in the latter one in band B (Rr_0A, $Rr_0\,B\,\mathrm{I}$ and $Rr_0\,B\,\mathrm{II}$ will be, in turn, the subbranches).

Rp subbranches: In the present case $\Delta J = 1$ but $\Delta K = -1$ and $\Delta L = -1$. In the case of a prolate type rotor $L' = J'' - K'' + 2$ or $J'' - K'' + 3$.

In the case of $L'' = J'' - K''$ and $L' = J'' - K'' + 2$ the value of $\Delta L = 2$, *i. e.* an even number. Thus, the function product will be symmetrical in respect to the greatest inertia axis, and also this subbranch will appear in band C.

$$\Delta\tilde{\nu} = x\{2C(J+1) + (A-C)(-2K+1)\} + (1-x)\{2A(J+1) + \\ + (C-A)[4(J-K)+4]\} = 2(2C-B)(J+1) + \\ (3B-A-2C)(2K-1) - 2C \qquad (8a)$$

ΔL is similarly 2 in the transition $L'' = J'' - K'' + 1 \rightarrow L' = J'' - K'' + 3$. The formula of the subbranch appearing in band C is as follows:

$$\Delta\tilde{\nu} = x\{2C(J+1) + (A-C)(-2K+1)\} + (1-x)\{2A(J+1) + \\ + (C-A)[4(J-K)+8]\} = 2(2C-B)(J+1) + \\ (3B-A-2C)(2K-1) - 2(2B-C) \qquad (8b)$$

At a given J and K, a constant difference exists between the lines of both subbranches: $4(B-C)$ cm^{-1}. As in polyatomic molecules the rotational constants are of the order of magnitude of 10^{-1} to 10^{-2} cm^{-1}, and the infrared spectrograph possesses, in general, no satisfactory resolving power in the domain of vibrational spectra, the two subbranches can be replaced by the arithmetical mean values, obviously by doubled statistical weights. Thus, the formula of the combined subbranch denoted as $Rp_P\,C$ will be:

$$\Delta\tilde{\nu} = 2(2C-B)(J+1) + (3B-A-2C)(2K-1) - 2B \qquad (8c)$$

When the value of L alters by odd numbers, two further subbranches are obtained in the transitions $L'' = J'' - K'' \rightarrow L' = J'' - K'' + 3$ and $L'' = J'' - K'' + 1 \rightarrow L' J'' - K'' + 2$:

$$\Delta\tilde{\nu} = 2\,(3\,C - 2B)\,(J + 1) + (4\,B - A - 3\,C)\,(2\,K - 1) \quad (Rp_P\ B\ \mathrm{I}) \quad (8d)$$

$$\Delta\tilde{\nu} = 2\,C\,(J + 1) + (2\,B - A - C)\,(2\,K - 1) \quad (Rp_P\ B\ \mathrm{II}) \quad (8e)$$

Subbranches Qr: Here $\Delta J = 0$ and $\Delta K = 1$ and, on considering, an oblate type rotor $\Delta L = 1$, while with a prolate type rotor $L' = J'' - K'' - 1$ or $J'' - K''$. When ΔL is an even number or zero, the subbranch appears in band C. Derived in the transition $\Delta L = 0$ in a similar manner:

$$\Delta\tilde{\nu} = (A - B)\,(2\,K + 1) \quad (Qr_P\ C\ \mathrm{I}) \quad (9a)$$

In the case of $\Delta L - 2$:

$$\Delta\nu = 4\,(B - C)\,(J + 1) + (2\,C + A - 3\,B)\,(2\,K + 1) + 2\,(C - B) \quad (Qr_P C\ \mathrm{II}) \quad (9b)$$

When L changes by odd numbers, the subbranch is to be found in bands B, in the given case $\Delta L = -1$. Two types of transition are possible: $L'' = J'' - K'' \rightarrow L' = J'' - K'' - 1$ and $L'' = J'' - K'' + 1 \rightarrow L' = J'' - K''$. In the former case:

$$\Delta\tilde{\nu} = 2\,(B - C)\,(J + 1) + (A + C - 2\,B)\,(2\,K + 1) + 2\,(C - B) \quad (9c)$$

while in the second case:

$$\Delta\tilde{\nu} = 2\,(B - C)\,(J + 1) + (A + C - 2\,B)\,(2\,K + 1) \quad (9d)$$

The difference between both values is $2(C - B)$, independent of the value of J and K. As this difference is similarly small value, the arithmetic means may be used in place of both subbranches:

$$\Delta\tilde{\nu} = 2\,(B - C)\,(J + 1) + (A + C - 2B)\,(2K + 1) + (C - B) \quad (Qr_P B) \quad (9e)$$

Subbranches Rq: Here $\Delta J = 1$ and $\Delta K = 0$, and on calculating with an oblate type rotor $\Delta L = 0$. Let us derive the branch formula also in this case for the prolate type rotor. In the given case, $L' = J'' - K'' + 1$ or $J'' - K'' + 2$. The value of L may only change by odd numbers as $\Delta K = 0$ means that rotational function product is symmetrical for the smallest inertia

axis. If it would also be symmetrical according to a change of L by even numbers, for the greatest inertia axis, then a symmetry would exist, by necessity, for the third axis as well, and thus no transition would be possible at all. Aceordingly, $\Delta L = 1$. Two types of transition are possible: $L'' = J'' - K'' \rightarrow L' = J'' - K'' + 1$ or $L'' = J'' - K'' + 1 \rightarrow L' = J'' - K'' + 2$.

In the former case:

$$\Delta\tilde{\nu} = 2C(J+1) + 2(B-C)K + (B-C) \tag{10a}$$

while in the second case:

$$\Delta\tilde{\nu} = 2C(J+1) + 2(B-C)K + (C-B) \tag{10b}$$

The difference between both values is $2(B-C)$, thus both subbranches may be substituted by their arithmetical means:

$$\Delta\tilde{\nu} = 2C(J+1) + 2(B-C)K \qquad (Rq_P) \tag{10c}$$

As mentioned above, the function product is symmetrical for the smallest inertia axis. Accordingly, subbranch Rq_P occurs in the bands A.

Subbranches Qq: In these subbranches $\Delta J = 0$ and $\Delta K = 0$, while in the case of an oblate type rotor ΔL is similarly zero. On calculating with a prolate type rotor, ΔL should be an odd number, according to the aforementioned, in connection with subbranches Rq. Thus, the possible transitions may be

$$L'' = J'' - K'' \rightarrow L' = J'' - K'' + 1 \text{ or } L'' = J'' - K'' + 1 \rightarrow L' = J'' - K''.$$

$$\Delta\tilde{\nu} = \pm 2(C-B)(J+1) + (B-C)(2K+1) \qquad (Qq_P) \tag{11}$$

All the derivated formulae can be applied in the already mentioned manner to oblate type rotors, on exchanging the constants A and C, and by replacing K by L. By this, however, the discussion of all possible subbranches is not finished. On considering that at satisfactorily high J quantum numbers the subbranches Pp, Pr, Qp and Pq, respectively, represent the corresponding mirror images of the subbranches Rr, Rp, Qr and Rq, respectively, we must be satisfied by calculating only the half band forms. *This is only permissible on the simplifying condition that the changes in the rotational constants with the changes of the vibrational state are neglected.* Otherwise, this neglection was already carried out in deriving all the other branch formulae as well. The form of the experimental bands points to the fact that this neglection is essentially a rather rough one, as the bands are more or less asymmetric ones. Since, however, the change of the three rotational constants with the excitation

of the vibration is, on the large, proportional to each other, the branches bend, in respect to the symmetrical one, to the same direction, and consequently the maximum distances of interest from our point of view remain unchanged.

The afore-mentioned five types of subbranches present half of the bands *A*, *B* and *C*. However, in formula (11) of the subbranch *Qq* only one of the signs should be considered, as the other sign yields the mirror image of the former value. The applied formulae of subbranches are summarized in Table I.

Table I

$$\Delta\tilde{\nu}_{RrPG} = 2B(J+1) + (A-B)(2K+1)$$
$$\Delta\tilde{\nu}_{RrPB\,\mathrm{I}} = 2C(J+1) + (A-C)(2K+1)$$
$$\Delta\tilde{\nu}_{RrPB\,\mathrm{II}} = 2(2B-C)(J+1) + (A+C-2B)(2K+1)$$
$$\Delta\tilde{\nu}_{RPPC} = 2(2C-B)(J+1) + (3B-A-2C)(2K-1) - 2B$$
$$\Delta\tilde{\nu}_{RPPB\,\mathrm{I}} = 2(3C-2B)(J+1) + (4B-A-3C)(2K-1)$$
$$\Delta\tilde{\nu}_{RPPB\,\mathrm{II}} = 2C(J+1) + (2B-A-C)(2K-1)$$
$$\Delta\tilde{\nu}_{QrP\,B} = 2(B-C)(J+1) + (A+C-2B)(2K+1) + (C-B)$$
$$\Delta\tilde{\nu}_{QrPC\,\mathrm{I}} = (A-B)(2K+1)$$
$$\Delta\tilde{\nu}_{QrPC\,\mathrm{II}} = 4(B-C)(J+1) + (2C+A-3B)(2K+1) + 2(C-B)$$
$$\Delta\tilde{\nu}_{R_{iP}} = 2C(J+1) + 2(B-C)K$$
$$\Delta\tilde{\nu}_{QqP} = 2(C-B)(J+1) + (B-C)(2K+1)$$
$$\Delta\tilde{\nu}_{Rr_0A} = 2B(J+1) + (C-B)(2L+1)$$
$$\Delta\tilde{\nu}_{Rr_0B\,\mathrm{I}} = 2A(J+1) + (C-A)(2L+1)$$
$$\Delta\tilde{\nu}_{Rr_0B\,\mathrm{II}} = 2(2B-A)(J+1) + (A+C-2B)(2L+1)$$
$$\Delta\tilde{\nu}_{Rp_0A} = 2(2A-B)(J+1) + (3B-2A-C)(2L-1) - 2B$$
$$\Delta\tilde{\nu}_{Rp_0B\,\mathrm{I}} = 2(3A-2B)(J+1) + (4B-3A-C)(2L-1)$$
$$\Delta\tilde{\nu}_{Rp_0B\,\mathrm{II}} = 2A(J+1) + (2B-A-C)(2L-1)$$
$$\Delta\tilde{\nu}_{Qr_0B} = 2(B-A)(J+1) + (A+C-2B)(2L+1) + (A-B)$$
$$\Delta\tilde{\nu}_{Qr_0A\,\mathrm{I}} = (C-B)(2L+1)$$
$$\Delta\tilde{\nu}_{Qr_0A\,\mathrm{II}} = 4(B-A)(J+1) + (2A+C-3B)(2L+1) + 2(A-B)$$
$$\Delta\tilde{\nu}_{Rq_0} = 2A(J+1) + 2(B-A)L$$
$$\Delta\tilde{\nu}_{Qq_0} = 2(A-B)(J+1) + (B-A)(2L+1)$$

Method for calculating the intensities

In the case of polyatomic molecules, J values much over 100 should also be considered. Thus, it is impossible to carry out a rigorous calculation of intensities. In the present calculations, the method of RANDALL, DENNISON and associates was applied, with the further simplification that the domain of mean value formation was omitted, and thus, the domains of application of the intensity formulae for the prolate and oblate type rotors were in contact with each other. This was necessary as, while for RANDALL and his co-workers it was possible to determine the borders of the transition domain on the basis of the experimental data of a well-resolved far infrared pure rotational spectrum, we could only operate with a vibrational-rotational spectrum of an essentially complicated structure. To overcome the inaccuracy due to this fact, the intensities calculated by the formulae of the symmetrical rotor were compared to the intensities of the corresponding lines of the Schwendeman—Laurie Table. The quotients of these two values yielded a correction

factor q. Extrapolation to values of J over 12 is made possible by the fact that the terms of intensity summarized in formulae (5) and (6) are at satisfactorily great J values the functions of only the quotient K/J (denoted in the following as S). The same also holds for the line intensities of the assymmetric rotor calculated with rigorous methods. When the value of J is satisfactorily great, 1 and 2 in formulae (5) and (6) can be neglected besides J. On dividing by J^2 the numerators and denominators of all the formulae, and introducing the variable S, the following simple formulae are obtained:

Branch Rq:

$$F = \frac{1 - S^2}{2} \tag{12a}$$

Branch Qq:

$$F = S^2 \tag{12b}$$

Branch Pq:

$$F = \frac{1 - S^2}{2} \tag{12c}$$

Branches Rr and Rp:

$$F = \frac{(1 \pm S)^2}{2} \tag{12d}$$

Branches Qr and Qp:

$$F = 1 - S^2 \tag{12e}$$

Branches Pr and Pp:

$$F = \frac{(1 \mp S^2}{2} \tag{12f}$$

Thus, at the same S value:

$$F_{\text{asymm.}} = q(S)\, F_{\text{symm.}} \tag{13}$$

where q is a constant independent of J and only depending on S. As the factor q approximates the unit in most subbranches in the greatest part of the domain of S values, the calculation can be essentially simplified by calculating the intensity of the single lines by the formulae of the symmetric rotor, and multiplying by the factor Q referring to the subbranch in question, only the integrated intensity of all the lines of the subbranch. By this modification :

$$\int_{Js}^{J} \int_{0}^{J'} F_{\text{asymm.}}\, dK\, dJ = \int_{Js}^{J} \int_{0}^{J'} qF_{\text{symm.}}\, dK\, dJ = \int_{0}^{J'} Q(s)\, JF'_{\text{symm.}}\, dJ \tag{14}$$

where s is that limit value of S where calculation with the given (prolate or oblate type) rotor should be interrupted and the other one should be used, while J' is the maximum value at which still considerable intensities are obtained, and the term $F'_{\text{symm.}}$ can be defined as follows:

$$F'_{\text{symm.}} = \int_{s}^{1} F_{\text{symm.}} \, dS$$

The factor Q is obviously a function of s, although it is, just as q, independent of J.

The correlation (14) presents a possibility for calculating also arithmetically the total intensities of the single subbranches by formulae (12). We were, however, interested in the calculation of the envelop curves of the bands in place of the total intensity of the single subbranches, rather than in the total intensity of the lines falling to the same points. According to our observations, the factor Q deviates from unit to a greater extent mainly in those subbranches where the total intensity is, in general, much below that of the other subbranches. Thus, we followed the simple method of establishing the envelope curve of the single subbranches on the basis of formulae (5) and (6), also taking into consideration the statistical weight g in formula (4) and the Boltzmann factor. Then the factors Q were determined on the basis of the rigorously calculated intensities in the Schwendeman—Laurie Tables, and the values of ordinates of the curves were multiplied by these factors. This method is an approximative one, and its use in more exact calculations is only permissible if in the more intensive subbranches the value of Q only slightly deviates from unit. This is explained as follows. Although the factors q of the single lines do not depend on J, no errors would be committed in calculating $F_{\text{asymm.}}$ by neglecting the fact that at the same wave number, various J values belong to various q values. As, however, in formula (4), both g and the Boltzmann factor are values depending on J, this fact cannot be entirely neglected. As the vibration bands extend only to a relatively small wave number region, the frequency ν in formula (4) was considered as constant, *i. e.* it was neglected.

The values s characteristic of one type of molecules were established according to KRAMERS and ITTMANN, by the formula given in their paper:

$$s_K = \frac{2}{\pi} \operatorname{arc\,tg} \sqrt{\frac{B - C}{A - B}} \tag{15a}$$

and for the oblate type rotor, respectively:

$$s_L = \frac{2}{\pi} \operatorname{arc\,tg} \sqrt{\frac{A - B}{B - C}} \tag{15b}$$

On applying formulae (5) and (6), the F values in subbranches Rr, Rp and Qr were divided by 4 according to the four possibilities discussed above (the subbranches RrC, RrA, RpC, RpA and QrB were considered with doubled weights, thus there the F values were divided only by 2). The intensities of the subbranch Qq, in turn, were also divided only by 2, as in formula (11) one of the signs was considered solely.

The envelop curve of the single subbranches was obtained by adding the curves of the subbranches pertaining to identical J values. Since these subbranches were considered as continuous curves, it was necessary to take into account also the density of lines in the subbranches, on the basis of the branch formulae. This was carried out, in that the intensities of the single subbranches were referring to abscissa (wave number) units arbitrarily chosen for each molecule. Thus *e. g.* when the distance of lines was three units in the subbranches, the ordinata values of the envelop curve of the subbranch were divided by three.

In Table II, the wave numbers of all lines of marked intensity are given for $J = 10$ and $\varkappa = 0{,}5$, on the basis of formulae (7)—(11) for the case of $A = 3$, $B = 1{,}5$ and $C = 1$ cm^{-1}, when $s_K = {}^1/_3$ and $s_L = {}^2/_3$, respectively, together with the values of intensity calculated with the rigorous method, and by the approximative method of the symmetric rotors, also denoting in the latter case, in which subbranch the line in question was classified.

Table II

$\Delta\tilde{\nu}$				
0,0	Rp_PB I *4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 :* 128 + 96 + 68 + 46 + 27 + 14 + 5	383	41 + 85 + 76 + 52 + 32 + 16 + 5 + + (R2,8 — 1,11 : 2 + R3,7 — 2,10 : 8)	317
0,5	Qq_P *10* : 1909	1909	1907	1907
1,5	Rp_PC *10* : 9 + Qq_P *9* : 1546 + Qq_O *10* : 1909	3464	8 + 1539 + 1852	3399
2,5	Rp_PC *9* : 27 + Qq_P *8* : 1222	1249	24 + 1209	1233
3,0	Rp_PB II *10* : 5	5	5	5
3,5	Rp_PC *8* : 55 + Qq_P *7* : 936	991	48 + 915	963
4,5	Rp_PC *7* : 91 + Qq_P *6* : 688 + Qq_O *9* : 1546	2325	82 + 655 + 1366 + (R 3,7 — 1,10: 2)	2106
5,0	Rp_PB II *9* : 14	14	16	16
5,5	Rp_PC *6* : 136 + Qq_P *5* : 477	613	125 + 423 + (R 4,6 — 2,9: 9)	557
6,5	Rp_PC *5* : 191 + Qq_P *4* : 306	497	186 + 219	405
7,0	Rp_PB II *8* : 27	27	32	32
7,5	Rp_PC *4* : 255 + Qq_OA I *7* : 258 + Qq_O *8* : 1222	1735	253 + 112 + 866 + (R 3,8 — 2,10: 55)	1286
8,5	Qr_OA I *8* : 182	182	77 + (R 2,9 — 1,11: 26)	103
9,0	Rp_PB II *7* : 46	46	52 + (R 3,8 — 0,11: 2)	54
9,5	Qr_OA I *9* : 96	96	45 + (R 3,7 — 2,9: 110)	155
10,5	Qr_OC I *3* : 468 + Qq_O *7* : 936	1404	(454) + (R 5,5 — 3,8: 8 + R 4,7—2,10: 1 + R 2,8 — 1,10: 57)	520
11,0	Rp_PB II *6* : 68	68	77	77
11,5		—	(R 1,9 — 0,11: 26)	26

Table II (continued)

$\Delta\tilde{\nu}$				
12,5	Qr_oB *9:* 191	191	392	392
13,0	Rp_PB II *5:* 96	96	120	120
13,5	Qr_PC I *4:* 430	430	315 + (*R* 5,6 — 3,9: 2)	317
14,5	Qr_PB *8:* 363	363	769	769
15,0	Rp_PB II *4:* 128 + *RroB* II *7:* 777	905	(264) + (*R* 4,7 — 1,10: 5)	269
15,5	*QroA* II *9:* 96	96	45	45
16,5	*QrPC* I *5:* 382 + *QroB* *7:* 515	897	294 + 913 + (*R* 7,3 — 5,6: 1 + *R* 6,5 — 4,8: 2)	1210
17,0	*RroB* II *8:* 864	864	544	544
17,5	*QrPB* *3:* 936	936	1078	1078
19,0	*RroB* II *9:* 955	955	786	786
19,5	*QrPB* *4:* 859 + *QrPC* I *6:* 325	1184	1140 + 263 + (*R* 7,4 — 5,7: 1 + *R* 4,6 — 1,10: 2)	1406
20,5	*QroA* II *8:* 182	182	75	75
21,0	*RroB* II *10:* 1050	1050	996 + (*R* 5,6 — 2,9: 7)	1003
21,5	*QrPB* *5:* 763	763	953	953
22,5	*QrPC* I *7:* 258 + *RroA* *10:* 2100	2358	215 + 2152 + (*Q* 2,8 — 1,10: 7)	2374
23,5	*QrPB* *6:* 649 + *RroA* *9:* 1909	2558	790 + 2066 + (*R* 6,4 — 4,7: 2 + *Q* 2,9 — 3,7: 29)	2887
24,0	*RroB* I *10:* 1050	1050	996	996
24,5	*QrPC* II *3:* 468 + *RroA* *8:* 1727	2195	127 + 1998	2125
24,5	*QrPB* *7:* 515 + *QrPC* I *8:* 182 + *QrPC* II *4:* 430 + *RroA* *7:* 1554 + *QroA* II *7:* 258	1939	614 154 + 269 + 1481 + 66	2584
26,0	*RqP* *4:* 1909	1909	1446	1446
26,5	*QrPC* II *5:* 382	382	291 + (*R* 5,5 — 2,9: 5)	296
27,0	*RqP* *5:* 1745	1745	1752 + (*R* 6,5 — 3,8 : 2)	1754
27,5	*QrPB* *8:* 363 + *QrPC* II *6:* 325	688	426 + 262	688
28,0	*RqP* *6:* 1546 + *RroB* I *9:* 955	2501	1552 + 787	2339
28,5	*QrPC* I *9:* 96 + *QrPC* II *7:* 258	354	82 + 215	297
29,0	*RqP* *7:* 1310	1310	1316	1316
29,5	*QrPB* *9:* 191 + *QrPC* II *8:* 182	373	222 + 154	376
30,0	*RqP* *8:* 1036	1036	1042	1042
30,5	*QrPC* II *9:* 96	96	82 + (*Q* 5,6 — 3,7: 23)	105
31,0	*RqP* *9:* 727	727	730	730
31,5		—	(*Q* 0,10 — 3,8: 6)	6
32,0	*RqP* *10:* 382 + *RroB* I *8:* 864	1246	384 + 560	944
35,5		—	(*Q* 6,4 — 8,3: 2)	2
36,0	*RrPB* I *3:* 476 + *RroB* I *7:* 777 + *Rqo* *10:* 382	1636	(379) + 428	807
37,5		—	(*Q* 4,6 — 6,5: 8)	8
38,5		—	(*Q* 4,6 — 2,9: 3 + *Q* 4,7 — 1,9: 19)	22
39,0	*Rqo* *9:* 727	727	815 + (*Q* 0,10 — 3,7: 1)	816
40,0	*RrPB* I *4:* 546	546	377	377
40,5		—	(*Q* 7,4 — 5,5: 4)	4
41,5		—	(*R* 6,4 — 3,8: 2)	2
42,0	*Rqo* *8:* 1036	1036	882	882
43,0		—	(*Q* 4,6 — 1,9: 11)	11
43,5	*RrPC* *3:* 952	952	658 + (*Q* 3,8 — 5,5: 8)	666
44,0	*RrPB* I *5:* 618	618	489	489
45,0	*Rqo* *7:* 1310	1310	707	707
46,5	*RrPC* *4:* 1091	1091	1045	1045
47,0	*RpoB* II *10:* 5	5	11	11
48,0	*RrPB* I *6:* 696	696	604 (*Q* 4,7 — 1,10: 1)	605
49,0	*RpoB* II *9:* 14	14	36	36
49,5	*RrPC* *5:* 1236	1236	1440 + (*Q* 5,6 — 7,3: 4)	1444

Table II (continued)

$\Delta\tilde{\nu}$				
50,0		—	(*R* 6,4 — 3,9: 1)	1
50,5		—	(*Q* 9,2 — 7,3: 1)	1
51,0	*RrpB* II *3*: 476 + *RpoB* II *8*: *28* 504		(120) + (*Q* 2,8 — 5,5: 23)	143
51,5	*RpoA 10*: 9	9	6	6
52,0	*RrpB* I *7*: 777	777	713	713
52,5	*RrpC 6*: 1391	1391	1542 + (*Q* 8,2 — 6,5: 2 + *Q* 6,5 — 3,7: 4)	1548
53,0	*RrpB* II *4*: 546	546	321	321
54,0		—	(*Q* 2,9 — 5,6: 2)	2
55,0	*RrpB* II *5*: 618	618	485	485
55,5	*RrpC 7*: 1554	1554	1662 + (*Q* 7,4 — 9,1: 1 + *Q* 2,8 — 5,6: 19)	1682
56,0	*RpoB* I *10*: 5 + *RrpB* I *8*: *28* 864	869	10 + 821	831
56,6	*RpoA 9*: 27	27	17 + (*Q* 6,4 — 4,7: 7)	24
57,0	*RpoB* II *6*: 696	696	604	604
58,5	*RrpC 8*: 1727	1727	1800 + (*Q* 5,6 — 1,9: 1)	1801
59,0	*RrpB* II *7*: 777	777	713	713
59,5		—	(*Q* 2,9 — 5,5: 2)	2
60,0	*RrpB* I *9*: 955	955	930 + (*Q* 6,5 — 3,8: 2)	932
61,0	*RrpB* II *8*: 864	864	821	821
61,5	*RrpC 9*: 1909 + *RpoA 8*: 55	1964	1952 + 40 + (*Q* 4,6 — 7,4: 1)	1993
63,0	*RrpB* II *9*: 955	955	930	930
63,5		—	(*R* 3,7 — 5,6: 27)	27
64,0	*RrpB* I *10*: 1050 + *RpoB* I *9*: 14	1064	1042 + 29	1073
64,5	*RrpC 10*: 2100	2100	2114 + (*R* 0,10 — 3,8: 1)	2115
65,0	*RrpB* II *10*: 1050	1050	1042 + (*Q* 4,6 — 7,3: 1)	1043
66,0		—	(*Q* 4,7 — 7,4: 1)	1
67,0		—	(*Q* 6,4 — 3,7: 6)	6
67,5		—	(*R* 3,8 — 6,6: 3)	3
68,5		—	(*R* 6,4 — 8,3: 6)	6
69,5		—	(*R* 4,7 — 6,6: 11 + *Q* 4,7 — 7,3: 1)	12
70,5		—	(*R* 4,6 — 6,5: 13)	13
71,5		—	(*R* 1,9 — 4,7: 6)	6
72,0	*RpoB* I *8*: 28	28	31	31
73,5		—	(*R* 5,5 — 7,4: 8 + *R* 1,10 — 4,8: 1)	9
74,5		—	(*R* 5,6 — 7,5: 8 + *Q* 6,4 — 3,8: 2)	10
78,5		—	(*R* 2,8 — 5,6: 19)	19
79,5		—	(*R* 6,5 — 8,4: 6)	6
80,0		—	(*R* 3,7 — 6,6: 9)	9
80,5		—	(*R* 2,9 — 5,7: 2)	2
83,5		—	(*R* 7,3 — 9,2: 4)	4
84,5		—	(*R* 7,4 — 9,3: 4)	4
85,5		—	(*R* 3,7 — 6,5: 7)	7
87,0		—	(*R* 2,9 — 5,6: 2)	2
88,5		—	(*R* 8,2 — 10,1: 2)	2
89,5		—	(*R* 8,3 — 10,2: 2)	2
90,0		—	(*R* 4,6 — 7,5: 2)	2
91,5		—	(*R* 1,9 — 5,6: 1)	1
93,0		—	(*R* 3,8 — 6,5: 3)	3
93,5		—	(*R* 9,1 — 11,0: 1)	1
94,5		—	(*R* 9,2 — 11,1: 1 + *R* 4,6 — 7,4: 2 + *R* 4,7 — 7,5: 2)	5
96,0		—	(*R* 5,5 — 8,4: 1)	1
99,0		—	(*R* 4,7 — 7,4: 2)	2
99,5		—	(*R* 5,5 — 8,3: 1)	1
100,5		—	(*R* 2,8 — 6,5: 1)	1
101,5		—	(*R* 5,6 — 8,4: 1)	1
105,0		—	(*R* 5,6 — 8,3: 1)	1

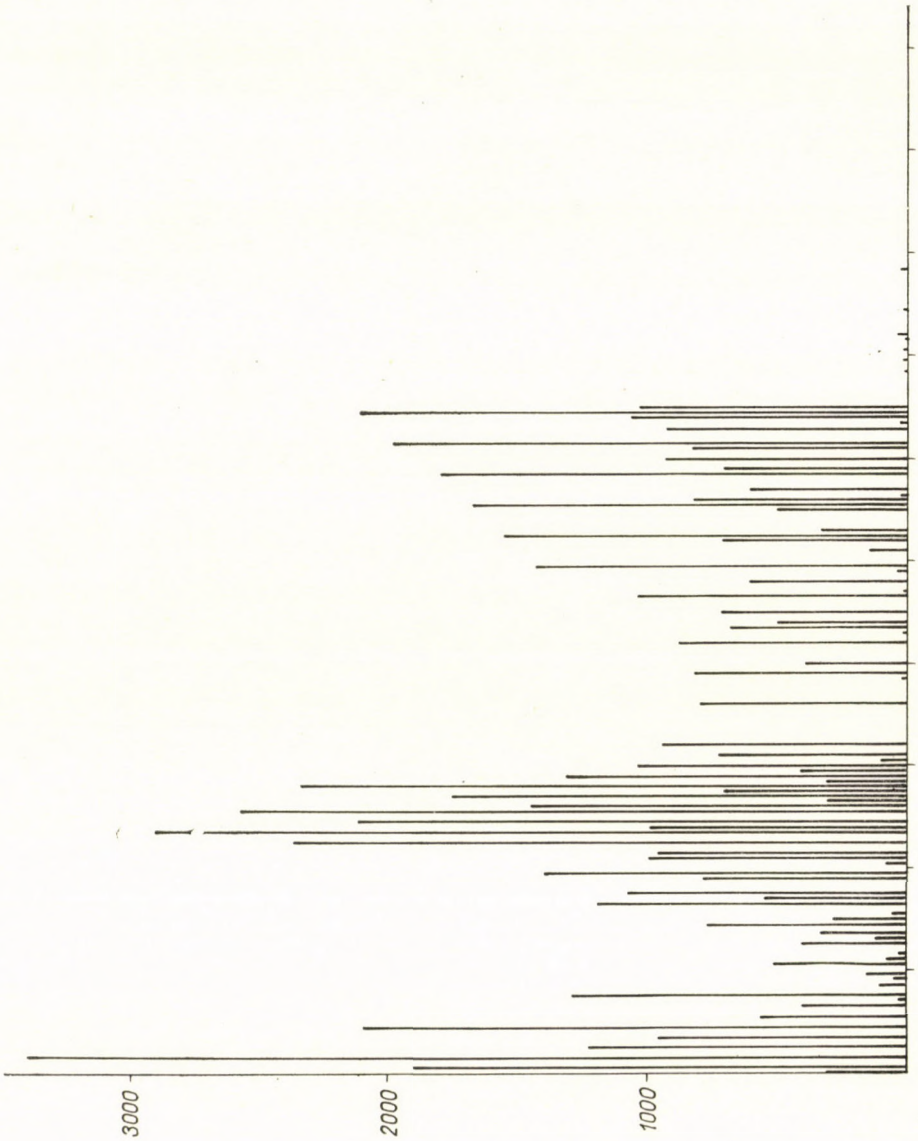


Fig. 1a

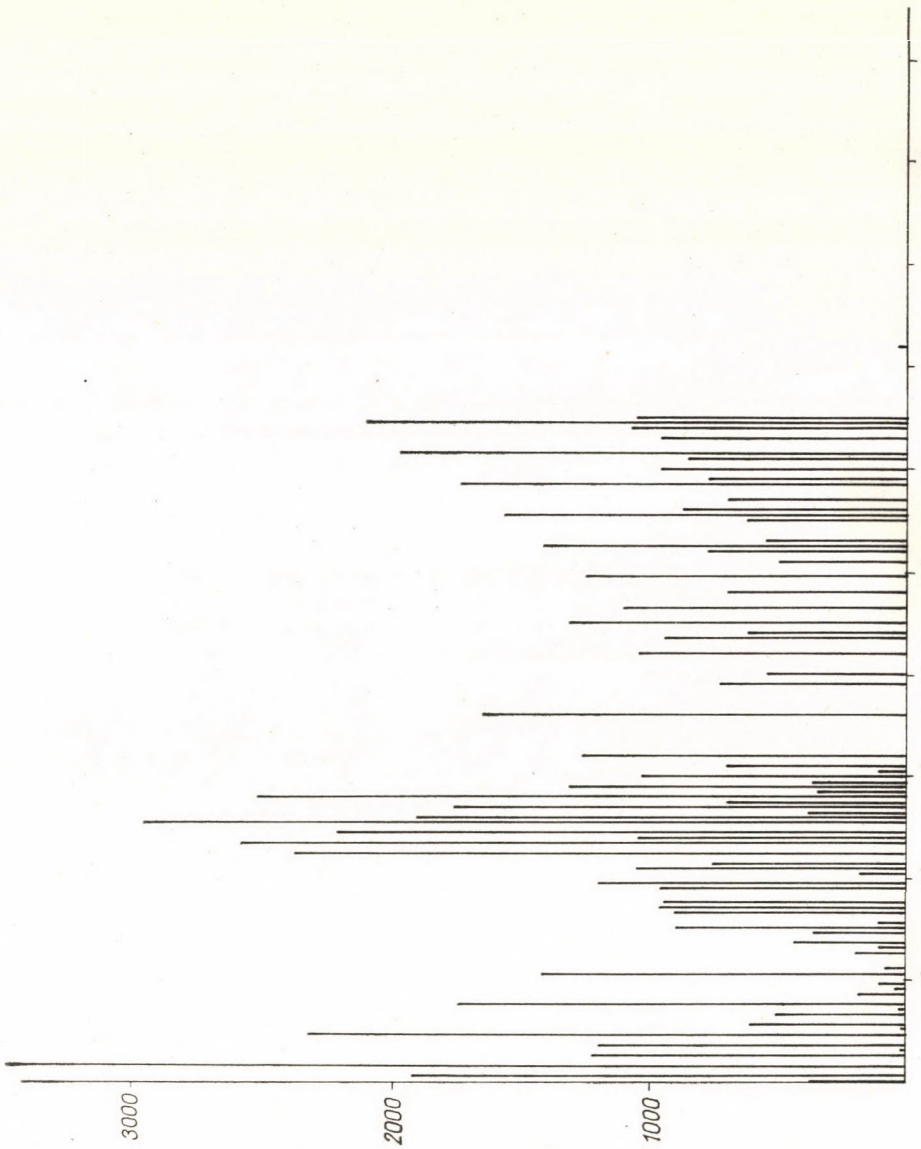


Fig. 1b

As it appears from Table II, in a few cases greater deviations of intensities occur with the values $S \approx s$. In the first column of the Table, the wave numbers of the line are given, expressed in individual wave number units. Then, the classification of the line or of the lines falling to the same follows together with the subbranch symbol of the symmetric place and with the underlined quantum number K'' and L'', respectively, pertaining to the line. Next come

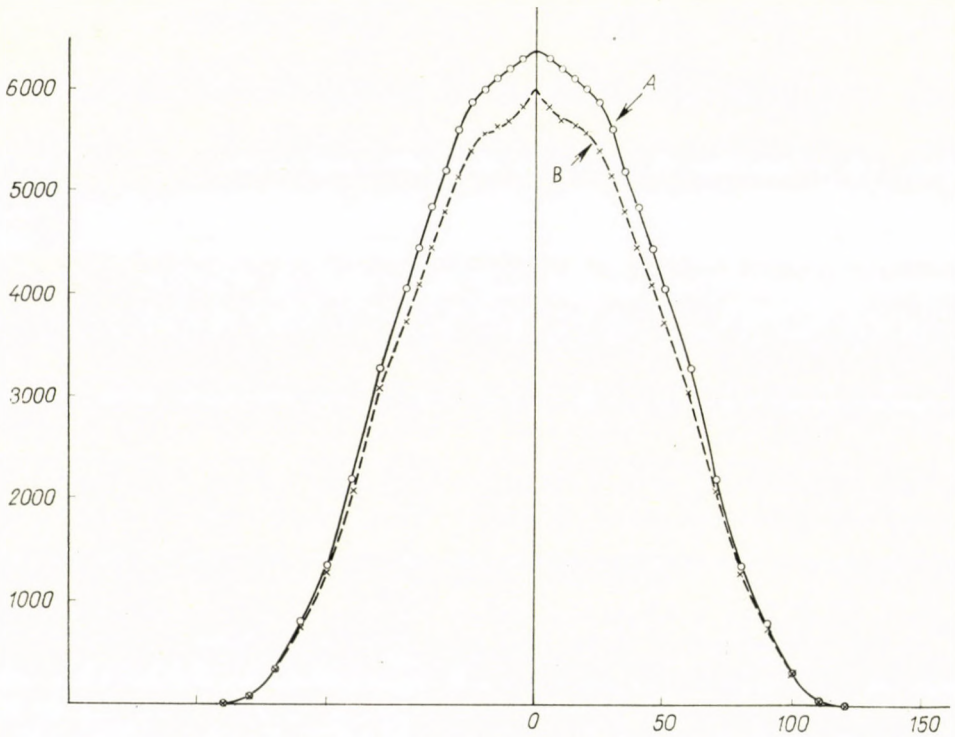


Fig. 1c. A: approximate, B: precise

the intensity values calculated by formulae (5) and (6), multiplied by 100 and by the statistical weight g (*i. e.* neglecting the Boltzmann factor). In the case of several lines falling to the same place the total intensity is also shown. On the right side of Table II, the intensities calculated by the rigorous method are given in the same order as on the left side, followed by the intensities (in parentheses) of the lines which cannot be classified into any of the subbranches considered (because ΔK or ΔL range over unit or because the K or L value pertaining to them range below the chosen sJ value).

Also the classification of these lines is given in parentheses, together with the quantum numbers K and L pertaining to the main branch and to the

ground and excited states.* The last column of Table II shows the total intensity (calculated rigorously) of the lines falling to the same point. The wave numbers of the lines were similarly calculated by formula (2).

Fig. 1a shows the envelop curves calculated by the symmetric rotor approximation, Fig. 1b the lines with rigorously calculated intensities, while Fig. 1c the envelop curves calculated to a spectral slit width of 2 cm^{-1}, considering also the mirror images of the lines. It can be seen that both curves disclose the same shape and intensity. This points out that on calculating intensities by approximative methods, no essential errors in the envelop curve are committed by neglecting the factors Q.

In the following, the application of the described method is shown for some molecule models, on comparing the theoretically calculated band contours with experimental data.

Infrared band contours of m-difluorobenzene

The moments of inertia and the rotational constants of the m-difluorobenzene molecule were calculated on the basis of the bond distances measured by electron diffraction. The bond distances are C—C: 1,39 A, C—H: 1,06 A and C—F: 1,31 A. The center of gravity of the molecule is, on the symmetry axis, at a distance of 0,96 A from one of the C atoms similarly on the symmetry axis, and at a distance of 1,82 A from the other C atom. The minimum inertia axis is perpendicular to the symmetry axis, while the maximum, as in all planar molecules, perpendicular to the plane. The moment of inertia calculated around this axis, similarly to all planar molecules, is equal to the sum of the other two moments of inertia. The calculated moments of inertia are: $I_A = 132{,}9$ mole A^2, $I_B = 285.5$ mole A^2 and $I_C = 418{,}7$ mole A^2. From these the rotational constants are: $A = 0{,}1268$ cm^{-1}, $B = 0{,}0590$ cm^{-1} and $C = 0{,}0403$ cm^{-1}, in fair approximation yielding the ratio 3 : 1,5 : 1. From this follows that $\varkappa = -0{,}5$ and, on the basis of formula (15): $s_K = {}^1/_3$ and $s_L = {}^2/_3$. As an abscissa unit, it seems practical to choose 0,04 cm^{-1}. Namely, in this case it becomes easier to treat the branch formulae, as $A = 3$, $B = 1{,}5$ and $C = 1$. At room temperature, the term hc/kT in the exponent of the Boltzmann factor multiplied by the conversion factor of abscissa unit, chosen arbitrarily, approximately equals 2.10^{-4}.

As an example, the wave numbers, intensity factors and intensities of the calculated lines for the values $J = 5$ and $J = 100$ are disclosed in Table III. It can be seen that all the lines of the subbranch $Rp_PB\,I$ by chance fall

* In contrast to that, the line which occurs in two different subbranches of the symmetric rotor, is given in parentheses.

Table III

a) *Prolate type rotor*

J''	K''	RrC	RrB I	RrB II	RpC	RpB I	RpB II	QrB	QrC I	QrC II	Rq	Qq	F_{RrC}	F_{Rp}	F_{Qr}	F_{Rq}	FQ_q	T''	$1/B''$	I_{Rr}	I_{Rp}	I_{Qr}	I_{Rq}	I_{Qq}
5	2	25,5	22	29				10,5	7,5	13,5	14	3,5	55		40	97	27	45	1,010	599		436	1057	294
5	3	28,5	26	31	3,5	0	7	12,5	10,5	14,5	15	2,5	68	9	30	82	60	55	1,011	740	98	326	892	653
5	4	31,5	30	33	2,5	0	5	14,5	13,5	15,5	16	1,5	83	5	17	61	107	68	1,014	901	54	184	662	1161
5	5	34,5	34	35	1,5	0	3				17	0,5	100	1,5		33	167	82	1,017	1082	16		357	1807
100	33	403,5	336	471				167,5	100,5	234,5			45		44			14555	18,45	490		479		
100	34	406,5	340	473	67,5	0	135	169,5	103,5	235,5	236	66,5	45	11	44	89	23	14689	18,90	479	117	468	947	245
100	40	424,5	364	485	61,5	0	123	181,5	121,5	241,5	242	60,5	47	9	42	85	32	15720	23,25	424	78	363	735	277
100	50	454,5	404	505	51,5	0	103	201,5	151,5	251,5	252	50,5	57	7	37	76	49	17675	34,4	333	41	216	444	286
100	60	484,5	444	525	41,5	0	83	221,5	181,5	261,5	262	40,5	64	4	32	65	71	19730	51,8	258	16	124	252	276
100	70	514,5	484	545	31,5	0	63	241,5	211,5	271,5	272	30,5	72	2,5	25	52	97	22035	82,3	176	6	61	127	237
100	80	544,5	524	565	21,5	0	43	261,5	241,5	281,5	282	20,5	81	1,0	18	35	127	24550	136	120	1	27	52	188
100	90	574,5	564	585	11,5	0	23	281,5	271,5	291,5	292	10,5	90	0,2	9	21	160	27245	234	77	—	8	18	137
100	99	601,5	600	603	2,5	0	5	299,5	298,5	300,5	301	1,5	99	—	1,0	4	194	29752	385	52	—	1	2	101
100	100	604,5	604	605	1,5	0	3				302	0,5	100	—		2	198	30150	420	48	—	—	1	95

b) *Oblate type rotor*

J''	L''	RrA	RrB I	RrB II	RpA	RpB I	RpB II	QrB	QrA I	QrA II	Rq	Qq	F_{Rr}	F_{Rp}	F_{Qr}	F_{Rq}	F_{Qq}	T''	$1/B''$	I_{Rr}	I_{Rp}	I_{Qr}	I_{Rq}	I_{Qq}
5	3	14,5	22	7				9,5	3,5	15,5			68		30			49	1,00	748		330		
5	4	13,5	18	9	36,5	44	29	7,5	4,5	10,5	24	4,5	83	5	17	61	107	40	1,00	913	55	187	671	1177
5	5	12,5	14	11	31,5	36	27	5,5	5,5	5,5	21	1,5	100	1,5		33	167	32	1,00	1100	17		363	1837
100	67	235,5	336	135				166,5	67,5	265,5	405	100,5	70		28	56	89	14585	18,5	761		294	608	967
100	68	234,5	332	137	571,5	672	471	164,5	68,5	260,5	402	97,5	71	3,0	27	55	92	14419	17,9	797	34	303	618	1033
100	70	232,5	324	141	561,5	656	467	160,5	70,5	250,5	396	91,5	72	2,5	25	52	97	14090	16,8	862	30	299	622	1160
100	80	222,5	284	161	511,5	576	447	140,5	80,5	200,5	366	61,5	81	1,0	18	35	127	12580	12,4	1311	16	292	567	2058
100	90	212,5	244	181	461,5	496	427	120,5	90,5	150,5	336	31,5	90	0,2	9	21	160	11270	9,55	1895	4	189	442	3369
100	99	203,5	208	199	416,5	424	409	102,5	99,5	105,5	309	4,5	99	—	1,0	4	194	10252	7,78	2558	—	26	103	5010
100	100	202,5	204	201	411,5	416	407	100,5	100,5	100,5	306	1,5	100	—		2	198	10150	7,63	2634	—		53	5220

to the same place. The intensity factors F in Table III are the hundredfold values of the data calculated by formulae (5) and (6). On multiplying the intensities calculated in this way by the statistical weights g and by the Boltzmanns-factor, values over ten thousands are often obtained for the intensities. In our calculations, all lines were considered, the intensity of which attained unit. Under such conditions, one should calculate the data of about 20 000 lines, *i. e.* the table would contain 20 000 lines. However, it did not seem necessary to calculate so many values in detail. Thus, instead of calculating the data of all the lines, gradually certain lines were chosen with rising J values for calculation, and the interstitial values were obtained by interpolation.

Note to Table III

In the columns F_{Rr}, F_{Rp} and F_{Qr}, the results obtained by formulae (6) were divided by two, as these subbranches appear partly in bands B, partly in bands C and A, respectively, in the case of prolate and oblate type rotor. Thus, the values presented in these columns denote the intensities referring to band B and the corresponding parallel band, respectively. In contrast to that, the values given in columns F_{Rq} and F_{Qq} are multiplied by two, representing the data by formulae (5) as, in general, $2J + 1$ was taken as a statistical weight. $1/B$ is the reciproc value of the Boltzmann factor.

The Q factors of the single subbranches, for $J = 10$ and $J = 11$, obtained by comparising with the data of the Schwendeman—Laurie Table, are as follows:

Rr_PC: 1,08, Rr_PB I: 0,90, Rr_PB II: 0,88, Rp_PC: 1,2, Rp_PB I: 0,78, Rp_PB II: 1,6, Qr_PB: 1,25, Qr_PC I: 0,78, Qr_PC II: 0,8, Rq_P: 1,0, Qq_P: 0,96, Rr_OA: 1,12, Rr_OB I: 0,75, Rr_OB II: 0,72, Rp_OA: 0,88, Rp_OB I: 0,96, Rp_OB II: 3,6, Qr_OB: 2,6, Qr_OA I: 0,44, Qr_OA II: 0,44, Rq_O: 1,12 and Qq_O: 0,82.

It can be seen that greater deviations from unit occur only in four subbranches: Rp_OB II, Qr_OB, Qr_OA I and Qr_OA II. The envelop curves of subbranches multiplied by factors Q are shown in Fig. 2. Some of the subbranches are so weak that only the ordinate values increased by 1—2 orders of magnitude could be plotted in Fig. 2. Also, the theoretical band contours obtained by the addition of subbranches are disclosed in Fig. 2.

It is still not possible to compare the theoretical band forms theoretically calculated in the mentioned way with the bands of vapour spectra established by spectrographic investigation, due to the finite slit width of the spectrographs. In the case of a symmetrical optic, the image of a theoretically sharp spectrum line is an isosceles triangle, the base of which is equal to the twofold value of the spectral slit width. Although in modern spectrographs, and in the extensively used infrared spectrographs the spectral slit width is not constant, it ranges in the average 2 cm^{-1} in the region of the structure investigations of organic molecules, *i. e.* from 600 to 1800 cm^{-1}. This means that at the place of the originally sharp spectral line, the measured intensity is also affected

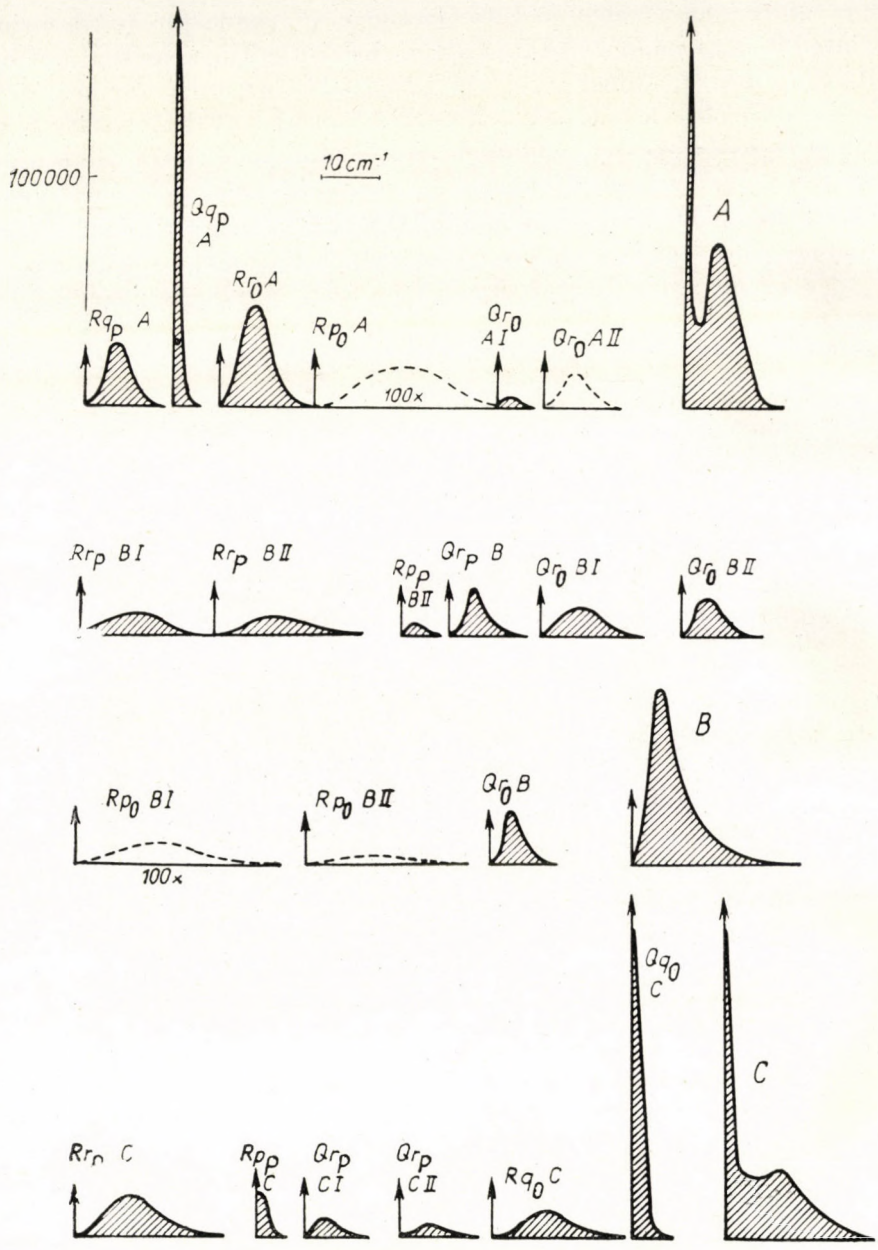

100000
10 cm⁻¹
Qq P A
Rr 0 A
Rq P A
Rp 0 A
Qr 0 A I
Qr 0 A II
100×
A
Rr P B I
Rr P B II
Rp P B II
Qr P B
Qr 0 B I
Qr 0 B II
Rp 0 B I
Rp 0 B II
Qr 0 B
100×
B
Qq 0 C
C
Rr P C
Rp P C
Qr P C I
Qr P C II
Rq 0 C

Fig. 2

by the adjacent details of spectra. According to the theoretical triangle characteristics, the finite slit width can be considered at the given slit width value in such a way that the intensity calculated for the point 0,4 cm^{-1} far from the calculated point is multiplied by 0,8, that calculated for the points at distances of 0,8, 1,2 and 1,6 cm^{-1}, respectively, by 0,6, 0,4 and 0,2, respectively, and the products added to the intensities calculated for the chosen points (Fig. 3).

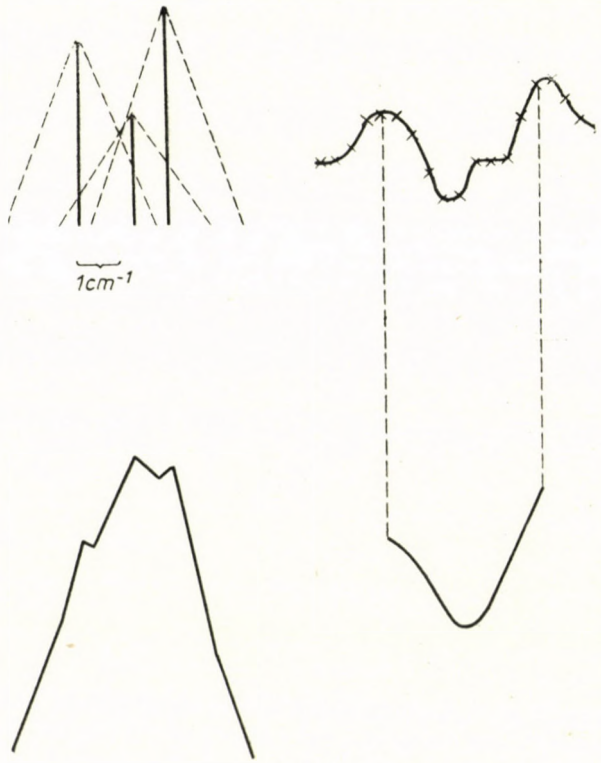


Fig. 3

Obviously, it is similarly possible to take points nearer to each other, *i. e.* more densely. In our calculations, just as mentioned above, the points were taken at distances of 0,4 cm^{-1}, *i. e.* of 10 abscissa units. Particular attention was to be paid to subbranch Rp_PB I, the lines of which fall to one point. The total intensity of the whole subbranch equals almost 200 000. As this subbranch is to be find at abscissa value zero and its mirror image is similarly there, it was necessary to multiply the intensity by 2, and obviously, also by factor Q, which resulted in the value of 310 000. However, on considering the finite slit width, we only considered points at a distance of each ten abscissa units. This still means that, although the absolute intensity does not seem to be of

interest for us in determining the band forms, only each tenth line was considered (it was previously mentioned that the intensity of the single subbranches was referring to lines located each ten abscissa unit from the other). Accordingly, only the tenth value of the intensity of the subbranch Rp_PB I compressed to one sole line could be considered. Fig. 4 shows the bands calculated for a spectral slit width of 2 cm^{-1}, while Fig. 5 presents the infrared band contours

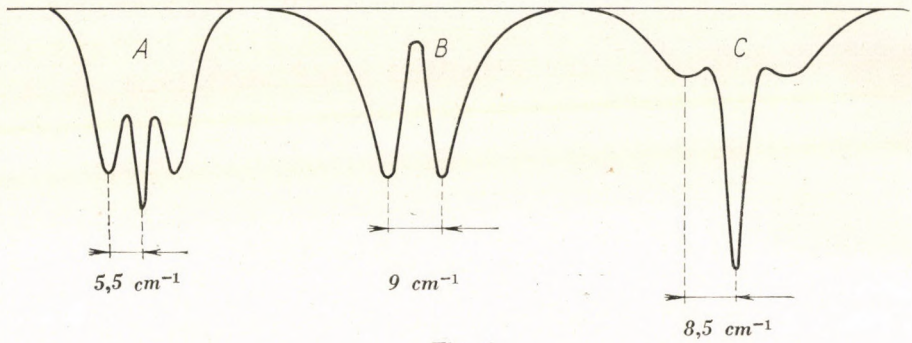


Fig. 4

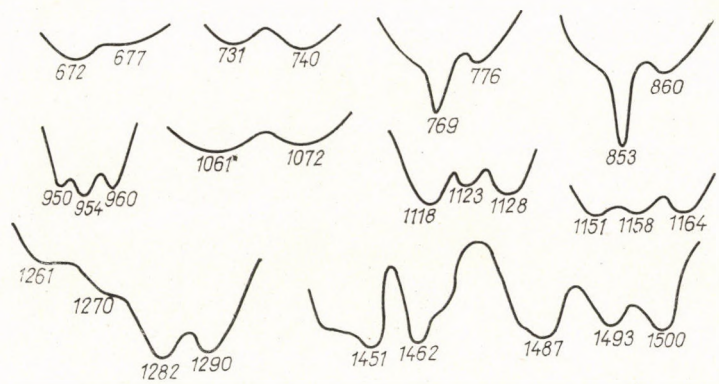


Fig. 5. Infrared contours of gaseous 1,3-difluorobenzene

experimentally established by FERGUSON, COLLINS and NIELSEN [10]. It can be seen that not only the band forms, but also the distances of partial maxima in the theoretical and experimental bands are in fair accordance.

Infrared band contours of o- and m-bromofluorobenzene

In dihalogenobenzenes substituted in ortho and meta positions by two different halogens, the plane of the molecule is the sole element of symmetry. Of the three inertia axes, only one can be preferred on the bases of the symmetry conditions, namely that perpendicular to the plane of the molecule.

Accordingly, the bands C occurring in the spectrum are typical ones, while the other bands, the transition moments corresponding to which lie in the plane of the molecule, present themselves more or less as transitions between bands A and B.

Our aim was to approximately determine the angle between the transition moment and the axis of minimum moment of inertia, on the basis of the form of such "hybride" bands. The component of the vibrational moment lying in the direction of one of the axes is obtained by multiplying the moment by the cosine of the angle formed with the axis in question. Thus, in a general case, the vibrational moment lying in the plane of the molecule has components both in axis A and in axis B. As in the intensity formulae the square of the transition moment occurs, the contour of the hybride band corresponding to the transition can be derived from bands A and B by multiply-

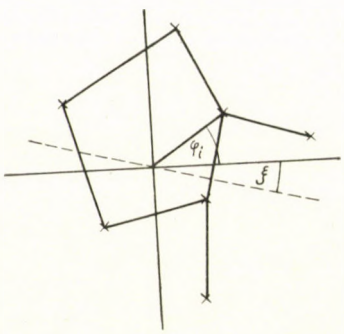


Fig. 6

ing these bands by the square of the cosine of the angle between the axis in question and the transition moment. This calculation was carried out for three notable cases, namely when the transition moment forms, with the axis of minimum moment of inertia, an angle of 30°, 45° and 60°, respectively. In these cases the bands A and B were averaged with weights of 3 : 1, 1 : 1 and 1 : 3, respectively.

First it was necessary to determine the direction of the axis with the minimum moment of inertia. Let us place the molecule in an arbitrary system of coordinates, locating the center of gravity of the molecule into the origo. Let us denote the angle between a chosen inertia axis and the axis x of the given system of coordinates by ξ (Fig. 6), and the angle of the direction of an $i$eth mass point referring to the axis x of the given system of coordinates by φ_i. In this case, the distance of the $i$eth mass point from the chosen inertia axis will be $r_i \sin(\varphi_i + \xi)$, thus the moment of inertia belonging to the chosen axis:

$$I = \Sigma m_i r_i^2 \sin^2(\varphi_i + \xi) \tag{16}$$

Now let us find the angle ξ, at which the moment of inertia will show a minimum value. On differentiating (16):

$$\frac{dI}{d\xi} = \Sigma 2\, m_i r_i^2 \sin(\varphi_i + \xi)\cos(\varphi_i + \xi) = \Sigma\, m_i r_i^2 \sin 2(\varphi_i + \xi) =$$
$$= \Sigma\, m_i r_i^2 (\sin 2\varphi_i \cos 2\xi + \cos 2\varphi_i \sin 2\xi) = 0$$

Now, on dividing this equation by $\cos 2\xi$:

$$\Sigma\, m_i r_i^2 (\sin 2\varphi_i + \cos 2\varphi_i \operatorname{tg} 2\xi) = 0$$

$$\operatorname{tg} 2\xi = -\frac{\Sigma\, m_i r_i^2 \sin 2\varphi_i}{\Sigma\, m_i r_i^2 \cos 2\varphi_i} \tag{17}$$

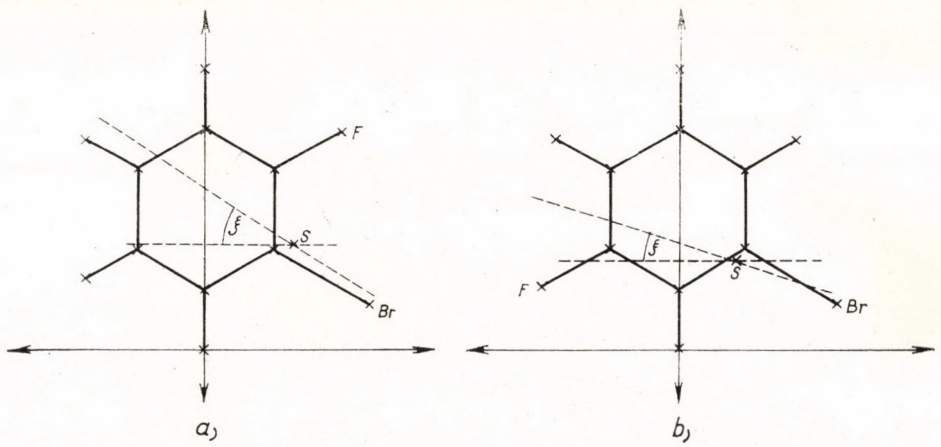


Fig. 7. a) o-Bromo-fluorobenzene, b) m-Bromo-fluorobenzene

o-Bromo-fluorobenzene : On placing the hydrogen atom in ortho-position with respect to bromine in the origo of the system of coordinates, the coordinates of the center of gravity will be 1,535 and 1,845 A, while the angle between the axis of minimum moment of inertia and the horizontal line 32,67° (Fig. 7). The three moments of inertia are $I_A = 179{,}79$ mole A^2, $I_B = 508{,}55$ mole A^2 and $I_C = 688{,}34$ mole A^2. The rotational constants calculated from these will be $A = 0{,}0938$ cm^{-1}, $B = 0{,}03316$ cm^{-1} and $C = 0{,}0245$ cm^{-1}, resulting in a ratio of approximately 1: 1,3 : 4 of the three rotational constants. On choosing 0,024 cm^{-1} as abscissa unit, the rotational constants will equal $A = 4$, $B = 1{,}3$ and $C = 1$. From these: $s_K = {}^1/_5$, $s_L = {}^4/_5$ and $\varkappa = -0{,}8$. At room temperature, hc/kT multiplied by the factor of the chosen abscissa unit: $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ cm. The envelop curves of the subbranches of o-bromofluorobenzene, together with the band forms theoretically calculated, are shown

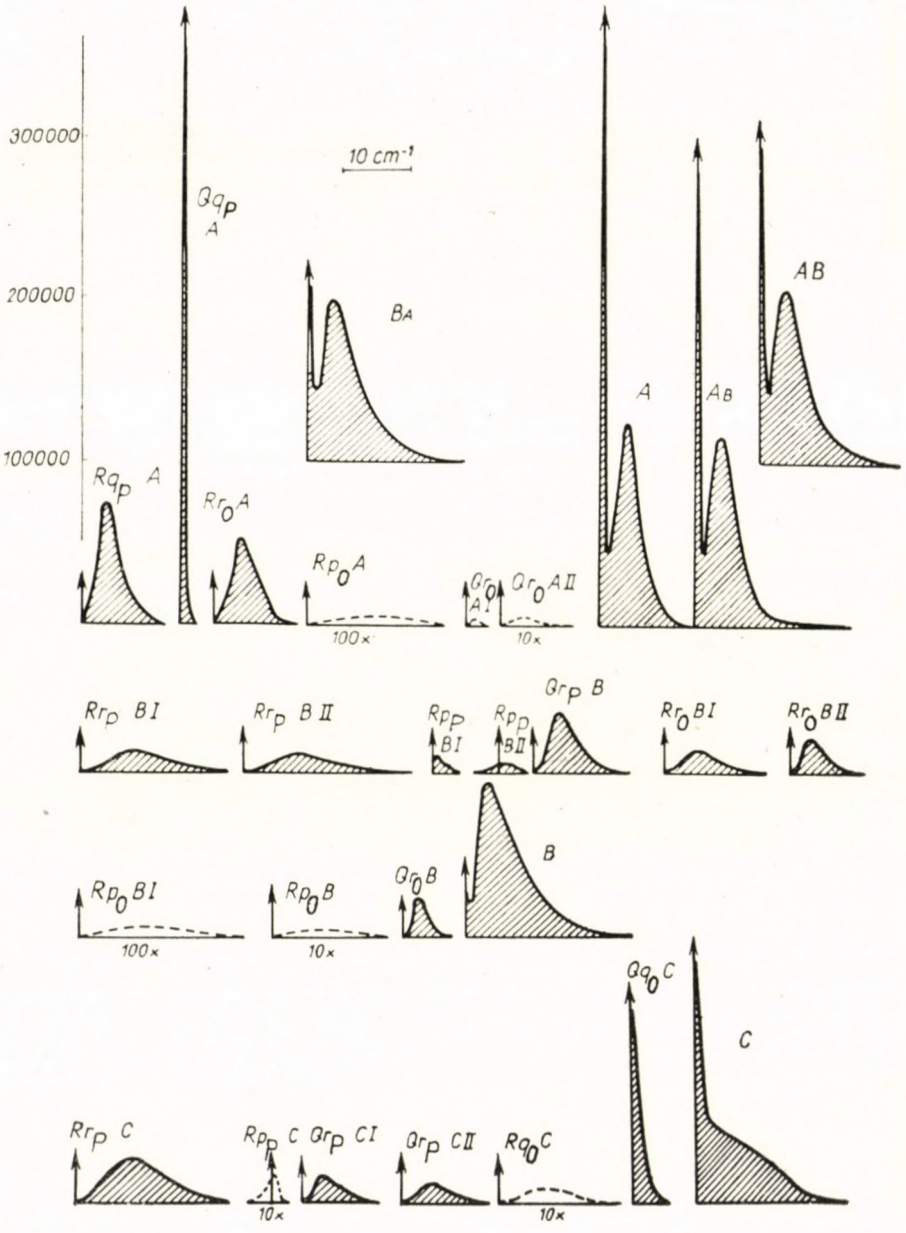

300000
200000
100000
10 cm⁻¹
Qq_P A
B_A
AB
A
A_B
Rq_P A
Rr_0 A
Rp_0 A
Gr_0 A I
Gr_0 A II
100×
10×
Rr_P B I
Rr_P B II
Rp_P B I
Rp_P B II
Gr_P B
Rr_0 B I
Rr_0 B II
B
Rp_0 B I
Rp_0 B
Gr_0 B
Qq_0 C
C
Rr_P C
Rp_P C
Gr_P C I
Gr_P C II
Rq_0 C

Fig. 8

in Fig. 8. The Q factors used for the calculation of the envelop curves are as follows:

Rr_PC: 1,05, Rr_PB I: 0,95, Rr_PB II: 0,92, Rp_PC: 0,95, Rp_PB I: 0,62, Rp_PB II: 1,12, Qr_PB: 1,12, Qr_PC I: 0,92, Qr_PC II: 0,84, Rq_P: 1,00, Qq_P: 1,00, Rr_OA: 1,08, Rr_OB I: 0,74, Rr_OB II: 0,70, Rp_OA: 0,43, Rp_OB I: 1,22, Rp_OB II: 7,3, Qr_OB: 3,3, Qr_OA I: 0,28, Qr_OA II: 0,23, Rq_O: 1,40 and Qq_O: 0,78.

It appears that the factors in respect to the oblate type rotor deviate to a greater extent from unit. This can be explained by the fact that the dis-

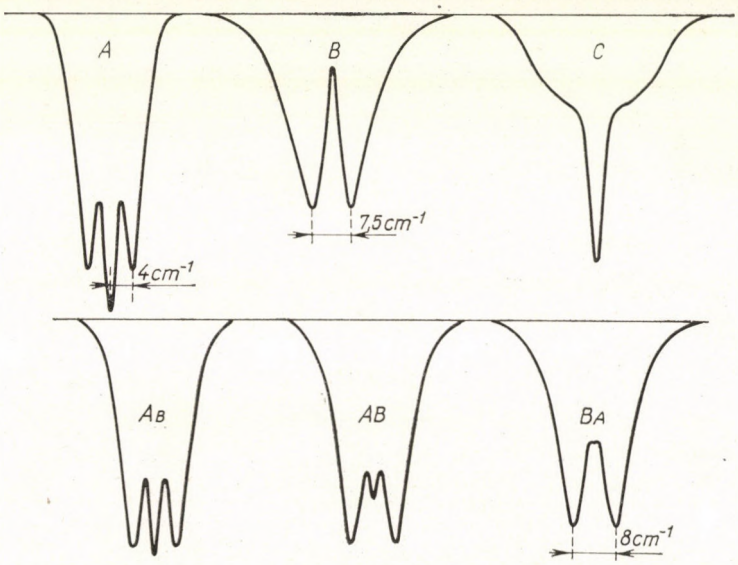


Fig. 9. o-Bromo-fluorobenzene

cussed molecule better approximates the prolate type rotor than the molecule of m-difluorobenzene. However, the error committed by using Q factors markedly differing from unit is, owing to the same cause, decreased by the fact that the subbranches of the oblate type rotor are much weaker than those pertaining to the prolate type rotor.

The theoretical form of the pure and hybride bands of o-bromofluorobenzene, taking into account the spectral slit width of 2 cm^{-1}, is presented in Fig. 9. The band denoted by A_B corresponds to the transition where the transition moment forms an angle of 30° with axis A, while band AB to that with an angle of 45° and B_A to that where this angle is 60°.

m-Bromofluorobenzene: On placing the hydrogen atom between both halogens into the origo of the system of coordinates, the coordinates of the center of gravity will range 1,04 and 1,57 A, and the angle between the

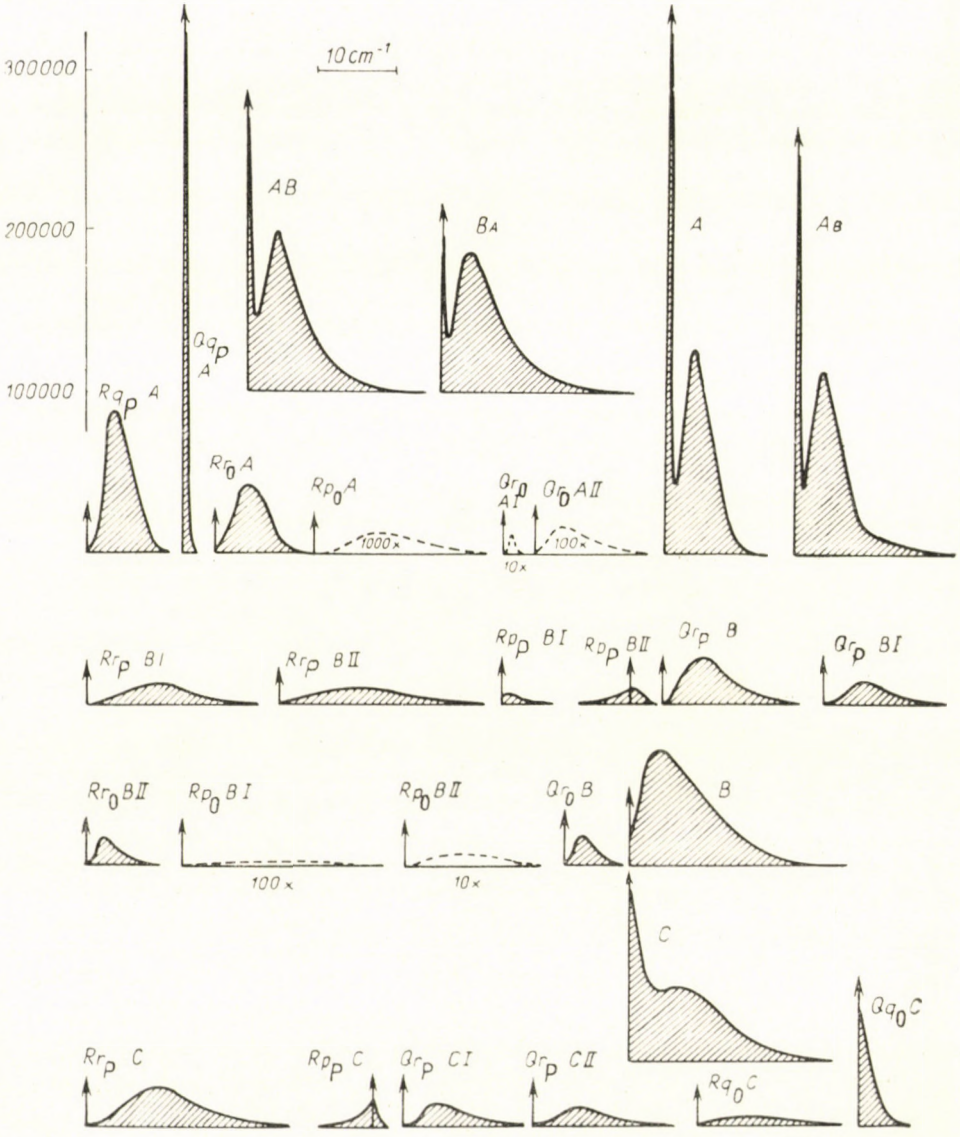

300000
200000
100000
10 cm⁻¹
AB
BA
A
AB
Qq P A
Rq P A
R r0 A
Rp0 A
1000×
Qr P AI
Qr0 AII
100×
10×
Rr P BI
Rr P BII
Rp P BI
Rp P BII
Qr P B
Qr P BI
Rr0 BII
Rp0 BI
100×
Rq0 BII
10×
Qr0 B
B
C
Qq0 C
Rr P C
Rp P C
Qr P CI
Qr P CII
Rq0 C

Fig. 10

horizontal line and the axis of minimum moment of inertia, in turn, 17,34°. The values of the three moments of inertia: $I_A = 146{,}60$ mole A², $I_B = 6{,}860$ mole A² and $I_C = 832{,}6$ mole A², while the rotational constants $A = 0{,}1150$ cm^{-1}, $B = 0{,}02456$ cm^{-1} and $C = 0{,}02024$ cm^{-1}, resulting in an approximate ratio 1 : 1,25 : 6. On choosing 0,02 cm^{-1} as abscissa unit, the rotational constants are: $A = 6$, $B = 1{,}25$ and $C = 1$, and from these: $s_K = {}^1/_7$, $s_L = {}^6/_7$ and $\varkappa = -0{,}9$. The exponent hc/kT at room temperature, multiplied by the conversion factor of the abscissa unit, is with a fair approximation 10^{-4} cm. The Q factors calculated for an asymmetry parameter of $-0{,}9$ are as follows:

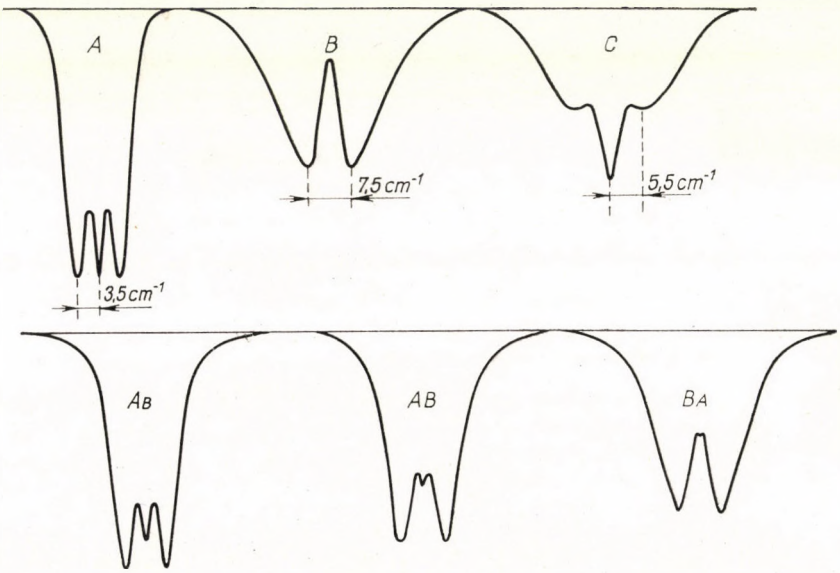


Fig. 11. m-Bromo-fluorobenzene

Rr_PC: 1,02, Rr_PB I: 0,98, Rr_PB II: 0,96, Rp_PC: 1,02, Rp_PB I: 0,75, Rp_PB II: 1,25, Qr_PB: 1,08, Qr_PC I: 0,94, Qr_PC II: 0,90, Rq_P: 1,00, Qq_P 1,00 Rr_OA: 1,08, Rr_OB I: 0,66, Rr_OB II: 0,62, Rp_OA: 0,26, Rp_OB I: 1,12, Rp_OB II: 17,2, Qr_OB: 4,6, Qr_OA I: 0,21, Qr_OA II: 0,16, Rq_O: 1,55 and Qq_O: 0,70.

The envelop curves of the subbranches and the theoretical bands are shown in Fig. 10, while the band forms calculated for finite slit widths in Fig. 11. Some details of the infrared vapour spectra established by us, together with the notations of the character of the band of both bromo-fluorobenzene isomers are presented in Fig. 12. There is a fair accordance between the distance of the partial maxima and the theoretically calculated values. On comparing the experimental and theoretical band forms, it is possible to approximately determine, in the transition pertaining to the band, the angle between the transition moment and the axis of minimum moment of inertia.

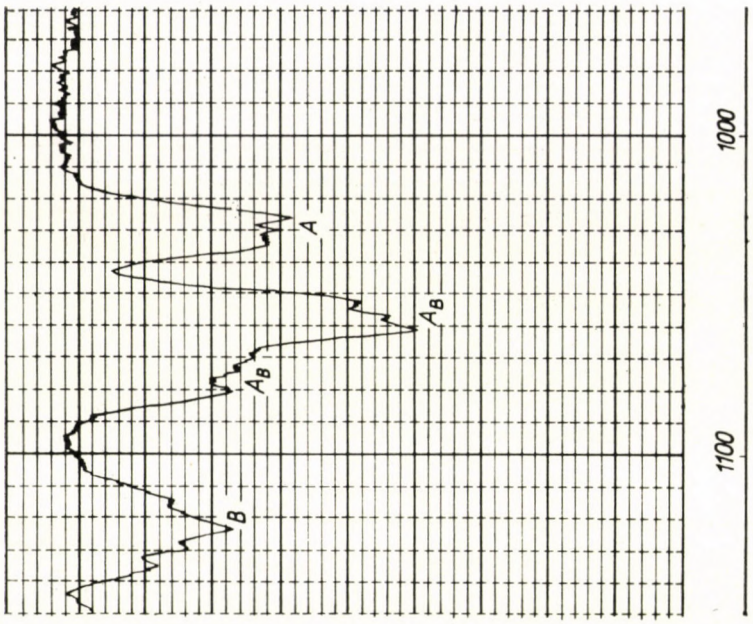


Fig. 12b. o-Bromo-fluorobenzene

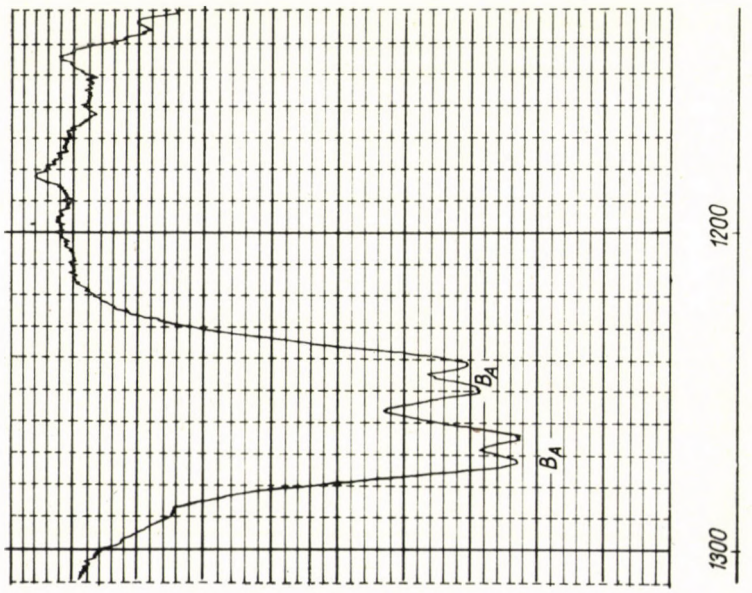


Fig. 12a. o-Bromo-fluorobenzene

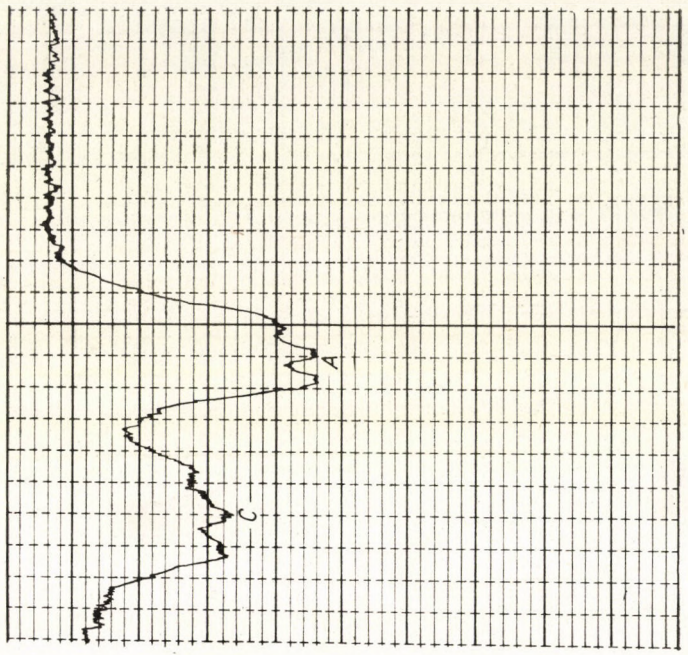


Fig. 12d. o-Bromo-fluorobenzene

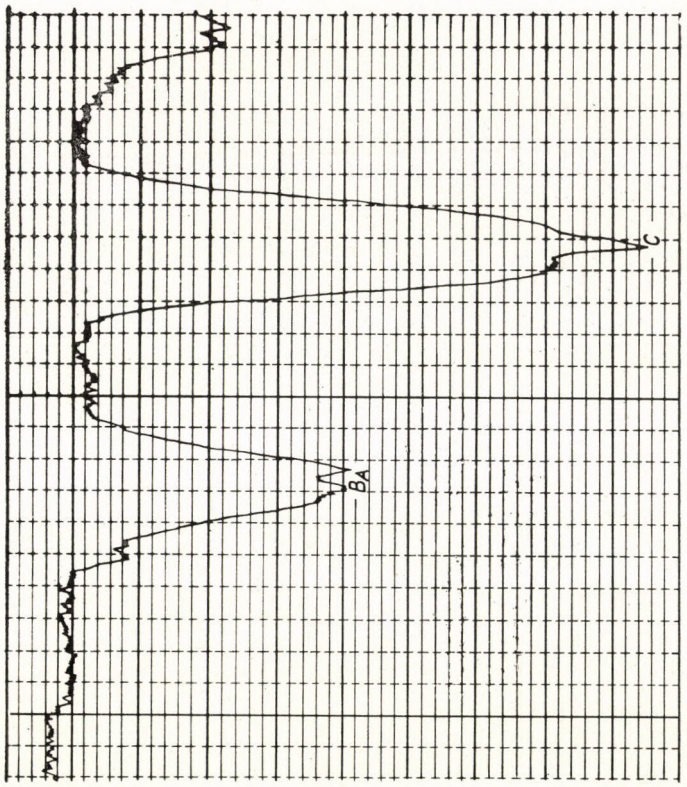


Fig. 12c. o-Bromo-fluorobenzene

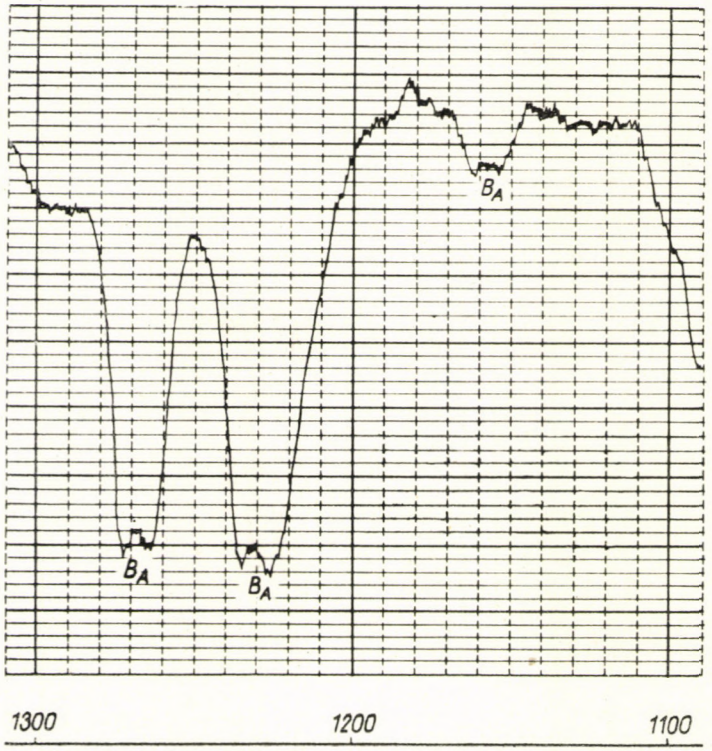


Fig. 12e. m-Bromo-fluorobenzene

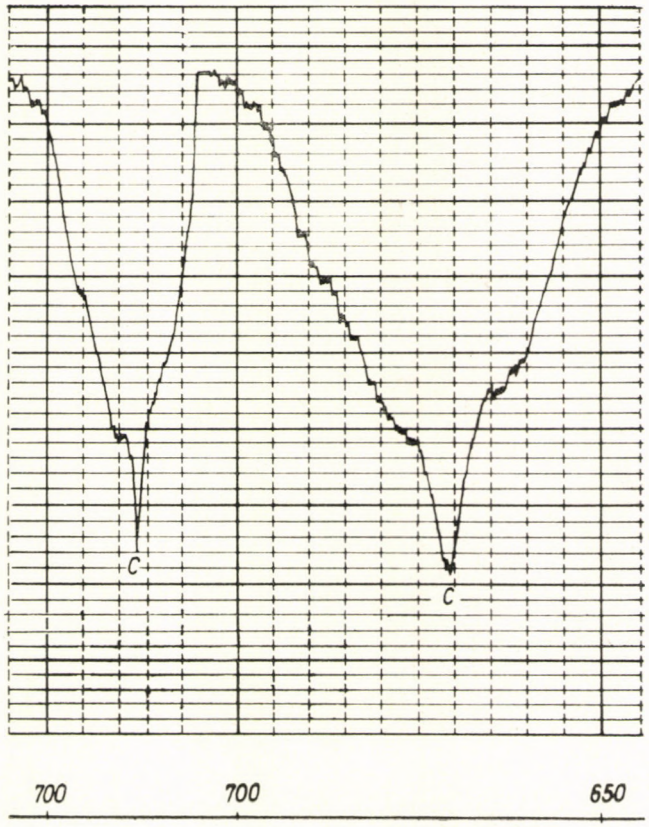


Fig. 12f. m-Bromo-fluorobenzene

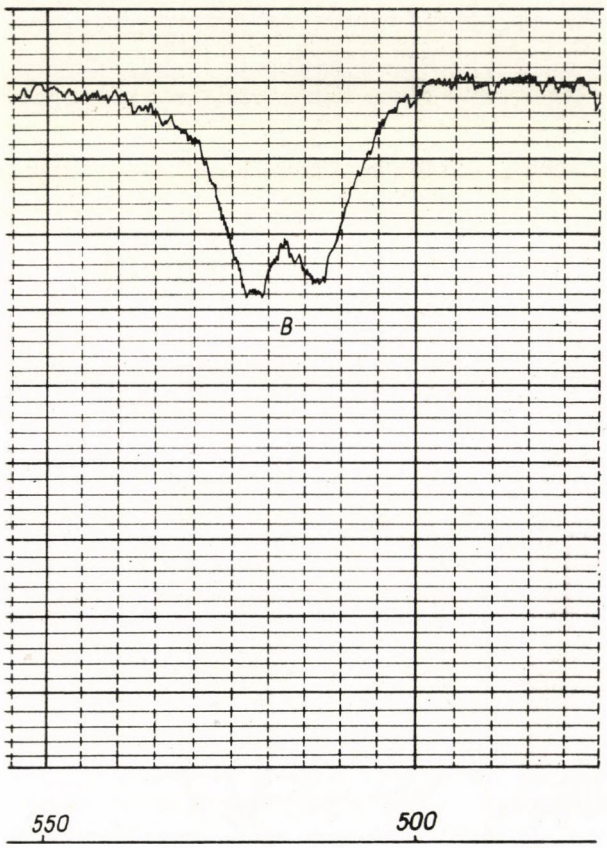


Fig. 12g. m-Bromo-fluorobenzene

SUMMARY

On classifying infrared bands, the analysis of the band forms of vapour spectra is of great help. These band forms were theoretically calculated, similarly to the method of BADGER and ZUMWALT. In the case of the rotation line of maximum intensity, also lines of intensities lower by four orders of magnitude were considered. Thus, in respect to the rather high moments of inertia, the calculations were extended up to $J = 300$. Consequently, the terms and the wave numbers and intensities, respectively of the lines could only be determined by an approximation method. Therefore the terms were obtained by calculating the weighted averages of the terms of the oblate and prolate type rotor derived from the rotation constants A and C of the molecule, on considering also constant B. This method is quite precise with low quantum numbers J. As here only the covering curve of the band is of interest, the deviations did not mean appreciable errors even in the case of higher J values. On calculating intensities, similarly to the method of RANDALL, DENNISON and co-workers, the intensity formulae of the symmetric rotors were used, while the quantum number K pertaining to the transition between both symmetric rotors was established by the formula of KRAMERS and ITTMAN. The smaller errors of this approximation method were compensated by comparing the values of the table evolved by SCHWENDEMAN and LAURIE for low quantum numbers. Subsequently, the intensities calculated for the corresponding subbranches were multiplied by the correction factor obtained for the subbranch proper. Having the knowledge of the theoretical band forms, it was possible to determine the direction of the transition moment in the infrared vapour spectrum of mixed substituted derivatives from the form of the hybride bands. The direction of the axis of the lowest moment of inertia was established by extreme value calculation.

LITERATURE

1. BADGER, R. M., ZUMWALT, L. R.: J. Chem. Phys. **6,** 711 (1938).
2. HERZBERG, G.: Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. II, pp. 42—60, 414—433, 460—484.
3. KING, G. W., HAINER, R. M., CROSS, P. C.: J. Chem. Phys. **11,** 27 (1943).
4. HÖNL, H., LONDON, F.: Z. Physik **33,** 803 (1925).
5. DENNISON, D. M.: Rev. Mod. Phys. **3,** 280 (1931).
6. KRAMERS, H. A., ITTMANN, G. P.: Z. Physik **58,** 217 (1929).
7. CROSS, P. C., HAINER, R. M., KING, G. W.: J. Chem. Phys. **12,** 210 (1944).
8. SCHWENDEMAN, R. H., LAURIE, W. V.: Tables of Line Strengths for Rotational Transitions of Asymmetric Rotor Molecules (Pergamon Press).
9. RANDALL, H. M., DENNISON, D. M., GINSBURG, N., WEBER, L. R.: Phys. Rev. **52,** 160 (1937).
10. FERGUSON, E. E., COLLINS, R. L., NIELSEN, J. R.: J. Chem. Phys. **21,** 1470 (1953).

ÜBER DIE BANDENKONTUREN DES INFRAROTEN DAMPFSPEKTRUMS VON MOLEKÜLEN EINIGER DIHALOGENBENZOLE

GY. VARSÁNYI

(Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Technischen Universität, Budapest, und Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 18. Dezember 1959

Zusammenfassung

Bei der Interpretierung der infraroten Banden sind die Analysen der Bandenformen der Dampfspektren besonders zweckdienlich. Diese Formen wurden theoretisch — ähnlich der Methode von BADGER und ZUMWALT — bestimmt. Bei der Rotationslinie von maximaler Intensität wurden auch Linien berücksichtigt, die um vier Größenordnungen niedrigere Intensität besaßen. Daher mußten Verfasser — in bezug auf die bedeutenden Trägheitsmomente — ihre Berechnungen bis zu $J = 300$ erweitern. Daraus folgt, daß die Terme bzw. die Wellenlängen und Intensitäten der Banden nur mit einer annähernden Methode ermittelt werden konnten. So erhielt man die Terme durch eine mit Rücksicht auf Konstante B gewogene Mitteilung jener Terme eines abgeplatteten und verlängerten Kreisels, der sich aus

den Rotationskonstanten A und C des Moleküls ergibt. Diese Methode ist bei niedrigen J Quantenzahlen äußerst genau. Weil jedoch hier nur die Hüllungskurve der Banden interessant ist, bedeuteten die Abweichungen auch bei höheren J-Werten keine nennenswerte Fehler. Bei der Berechnung der Intensitäten bedienten sich Verfasser der Intensitätsformeln symmetrischer Kreisel, ähnlich dem Verfahren von RANDALL, DENNISON und Mitarbeitern, während die zum Übergang zwischen den beiden Kreiseln gehörende Quantenzahl K mittels der Formel von KRAMERS und ITTMANN bestimmt wurde. Die kleineren Fehler dieses annähernden Verfahrens wurden auf solche Weise kompensiert, daß man die Angaben der für niedrigere Quantenzahlen entwickelten Tabelle von SCHWENDEMAN und LAURIE mit den durch die Verfasser berechneten Werten verglich. Weiterhin wurden die für die betreffenden Nebenäste berechneten Intensitäten mit dem für den Nebenast ermittelten Korrektionsfaktor multipliziert. In Kenntnis der theoretischen Bandenformen war es möglich, die Richtung des Übergangsmomentes in den infraroten Dampfspektren der gemischt substituierten Derivate aus der Form der Hybridbanden zu ermitteln. Die Richtung der Achse des niedrigsten Trägheitsmomentes wurde durch Extremwertberechnung bestimmt.

КОНТУРЫ ПОЛОС В ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРАХ ПАРОВ МОЛЕКУЛ НЕКОТОРЫХ ДИГАЛОИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА

Дь. ВАРШАНИ

(Кафедра Физической Химии Технической Университета, Будапешт, и Центральный Исследовательский Институт Химии Акад. Наук, Будапешт)

Поступило 18 декабря 1959. г.

Резюме

При упорядочнии инфракрасных полос хорошую службу оказывает анализ контуров полос в паровых спектрах. Контуры полос нами были теоретически определены подобно методу Беджер и Замвельт (BADGER, ZUMWALT). При этом принимались в расчет и линии, интенсивность которых на четыре порядка ниже, чем максимальная интенсивность ротационной линии, по этому — смотря на довольно большой момент инерции — исчисления следовало расширять до значения $J = 300$. Из сказанного следует, что термы, т. е. волновое число и интенсивность линий можно было определить только методом приближения. Таким образом, термы были получены путем взвешенного усреднения термов удлиненного и обжатого жироскопа, полученного по ротационным константам A и C молекулы, с принятием в расчет константы B. Данный метод в случае небольших квантовых чисел J дает совершенно точные результаты, и так как нам было интересно получить лишь огибающую кривую, отклонения не внесли значительные ошибки даже при больших значениях J. При вычислении интенсивностей применялись нами также формулы интенсивностей для симметрических жироскопов, подобное методу Ренделя, Денизона и их сотрудников (RANDALL, DENNISON), и квантовое число K, принадлежащее к переходу между двух симметрических жироскопов, определялось формулой Крамерса и Итмана (KRAMERS, ITTMANN). Небольшие ошибки данного метода приближения компенсировались путем сопоставления вычисленных значений с данными таблицы, разработанной Швендеманом и Лаури (SCHWENDEMAN, LAURIE) для небольших квантовых чисел. Вычисленные для соответствующих побочных ответвлений интенсивности затем были умножены на фактор коррекции, полученный для данного побочного ответвления. Зная теоретические контуры полос, в инфракрасном спектре паров смешанно замещенных производных на основании контуров гибридных полос можно было установить направление переходного момента. Направление оси с самим меньшим моментом инерции определялось при помощи исчисления предельного значения.

Dr. György VARSÁNYI; Budapest XI. Stoczek u. 2.

UNTERSUCHUNGEN AUF DEM GEBIET DER POLAROGRAPHISCHEN KATALYTISCHEN WASSERSTOFFSTUFEN, I.

ABHÄNGIGKEIT DER STUFENHÖHE DER KATALYTISCHEN WASSERSTOFFSTUFEN VON DEM VERDÜNNUNGSGRAD DES ANGEWANDTEN PUFFERS

E. PUNGOR und GY. FARSANG

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

Eingegangen am 28. Dezember 1959

Katalytische Wasserstoffstufen können sowohl von anorganischen, als auch von organischen Verbindungen hervorgerufen werden [1]. Diese Katalysatoren setzen nach einem bisher unbekannten Mechanismus die auf der Quecksilberelektrode entstehende hohe Überspannung des Wasserstoffes herab. Der dadurch hervorgerufene Polarisationsstrom ist eben die eigentliche katalytische Wasserstoffstufe. Nachdem ziemlich viele Substanzen einen solchen Effekt aufweisen, ist die Spezifität der Stufe gering. Die Höhe der katalytischen Welle hängt von sehr vielen Faktoren ab. Eben deshalb ist es ziemlich unsicher, katalytische Ströme für analytische Zwecke — auch bei Aufnahme einer Eichkurve — anzuwenden, obwohl mehrere Arbeiten solcher Natur aus der Literatur bekannt sind [2].

Katalytische Stufen können durch

1. anorganische Substanzen,
2. stickstoffhaltige organische Verbindungen, oder
3. schwefelhaltige organische Verbindungen hervorgerufen werden.

Einige Autoren versuchten, den katalytischen Effekt zu deuten und vom theoretischen Standpunkte aus quantitativ zu behandeln, z. B. BRDIČKA [3] versuchte, eine theoretische Deutung der durch HEYROVSKÝ und BABIČKA [4] entdeckten Proteinwelle zu geben [5]. Seiner Ansicht nach ist diese Stufe eine Folge der Reduktion der —SH-Gruppe, wobei die entstandene Brönstedbase ($-S^-$) durch die Pufferkomponente des Protonendonors zu —SH regeneriert wird. Von den schwefelhaltigen Verbindungen wurde beim Cystin der in einer kobalthaltigen gepufferten Lösung entwickelte katalytische Strom durch KLUMPAR [6] ausführlich untersucht. KNOBLOCH [7] übernahm die durch BRDIČKA vorgeschlagene Annahme, erweiterte sie jedoch mit den Erwägungen von HEYROVSKÝ über den Hemmungseffekt. Seiner Ansicht nach ist die durch die Mol-Ionenbildung verlaufende H-Rekombination der gehemmte Teilvorgang. Diese Annahme wurde erfolgreich bei der Beschreibung der katalytischen Stufen des Pyridins und seiner Homologen angewandt. Nach den von MILLAR [8] mit acetylierten Derivaten des Insulins durchgeführten Unter-

suchungen ist die von BRDIČKA vorgeschlagene Annahme des katalytischen Mechanismus unrichtig, und die $-NH_2$-Gruppen des Moleküls sind für die katalytische Stufe verantwortlich. Daher wird im Falle der katalytischen Stufe die Geschwindigkeit der Protonenrekombination der NH_2-Gruppen der geschwindigkeitbestimmende Vorgang sein. Sehr eingehende Versuche wurden von STACKELBERG und Mitarbeitern [9, 10] durchgeführt, die über die katalytischen Stufen zahlreicher Verbindungen berichteten.

Es wurde ferner versucht, die Gleichung der katalytischen Stufe abzuleiten, wobei man unter Anwendung bedeutender Vereinfachungen solche Formeln erhielt, die unter gegebenen Umständen brauchbar sind. Auf diesem Gebiet erschienen bisher zwei bemerkenswerte Mitteilungen. Die eine stammt von HANUS [11], der auf kinetischer Basis eine Gleichung für die katalytische Proteinwelle ermittelte, und die Richtigkeit derselben — unter gegebenen Umständen — durch Versuche bewies. Bei seiner Arbeit benützte er die durch BRDIČKA und WIESNER, ferner durch KOUTECKI für die Kinetik der Elektrodenreaktion abgeleiteten Ergebnisse. Eine andere bedeutende Arbeit ist die Mitteilung von MAYRANOVSKY und Mitarbeitern [12], in welcher die Gleichung der katalytischen Stufe — unter der Annahme, daß im ungepufferten Gemisch ein reversibler elektrochemischer Vorgang verläuft — auf kinetischer Basis behandelt, und auf die katalytische Pyridinstufe erfolgreich angewandt wird. Auf diesem Gebiet ist noch die Tätigkeit von DELAHAY [13] zu erwähnen, der ebenfalls bei der Untersuchung der Kinetik der Elektrodenreaktionen — in bezug auf die theoretische Beschreibung der katalytischen Wellen von anorganischen Substanzen — eine besonders wichtige Arbeit leistete.

Die oben erwähnten Ableitungen können natürlich nicht verallgemeinert werden, und bisher gelang es nicht, ein quantitatives Konzept von allgemeiner Gültigkeit für die Beschreibung der katalytischen Stufen zu finden. Unserer Ansicht nach ist ein weiteres Sammeln von Angaben für ein Konzept mit allgemeiner Gültigkeit nötig, so daß man nur nach einer vielseitigen Untersuchung des Problems fähig sein wird, allgemeingültige Folgerungen zu ziehen. Daher war der Hauptzweck vorliegender Untersuchungen das Sammeln von Daten. Bei diesen Untersuchungen fanden wir zahlreiche bisher unbekannte Korrelationen. Zweck vorliegender Untersuchung war das Klären der Rolle jener Lösungsfaktoren, die die katalytische Stufe beeinflussen u. zw. auf dem Wege der quantitativen Bestimmung dieser Faktorenwirkung.

Beschreibung der Versuche

Die Polarogramme wurden mit einem Radiometergerät vom Typ PO3 aufgenommen. Eine Zelle mit einer Quecksilberanode von großer Oberfläche diente als Polarographiergefäß.

Angewandte Reagenzien:

Methylenblau Merck, analysenrein

Chinin-HCl, la Roche, puriss.,
B_1-Vitamin puriss.,
Nikotinsäureamid puriss.,
Kaliumdihydrogenphosphat, Merck, analysenrein, nach Sörensen,
Dinatriumhydrogenphosphat, Mallinckrodt, analysenrein.

Bei vorliegenden Untersuchungen wurden zweierlei Kapillaren angewandt, u. zw. im Falle des Methylenblaus eine Kapillare mit 0,433 g Hg/min. Strömungsgeschwindigkeit (in destilliertem Wasser bei 74 cm Hg-Säule bei 0 V) und mit 1,53 sec. Tropfzeit, bei allen anderen Untersuchungen dagegen eine Kapillarelektrode mit 0,221 g Hg/min. Strömungsgeschwindigkeit bei 85 cm Hg-Säule und mit 2,38 sec. Tropfzeit. Der Methylenblau-Katalysator wurde auch mit dieser Elektrode untersucht. Der pH-Wert der Phosphatpufferlösungen wurde mittels eines pH-Meters von Typ Radiometer PHM22, mit einer Glaselektrode und gesättigter Kalomelelektrode kontrolliert. Die Ausgangskonzentration der nach Sörensen bereiteten Pufferlösung betrug 1/15 Mol/l. Von dieser Lösung wurden Verdünnungen mit analytischer Genauigkeit bereitet, und die infolge der Verdünnung verschobenen pH-Werte mit einer minimalen Säure- bzw. Basenmenge genau auf den gewünschten Wert eingestellt. Bei den mit Nikotinsäureamid durchgeführten Untersuchungen wurde auch eine Britton-Robinsonsche Pufferlösung (in einer Konzentration von 0,04 Mol/l in bezug auf die einzelnen Komponenten) gebraucht. Bei der Auswertung wurde der Reststrom graphisch korrigiert.

Versuchsergebnisse

a) *Messungen mit Methylenblau*

Die Abhängigkeit der katalytischen Welle des Methylenblaus vom Verdünnungsgrad des Puffers wurde in einem breiten Gebiet der Pufferkonzentration untersucht. Bei diesen Untersuchungen wurde sowohl der pH-Wert des Puffers, wie auch die Konzentration des Methylenblaus variiert. Die Abhängigkeit des katalytischen Stromes von der Pufferkonzentration wurde bei drei pH-Werten und drei Methylenblaukonzentrationen ermittelt (u. zw. bei pH 7,0, 7,5 und 8,0; bzw. bei $9{,}9 \cdot 10^{-5}$, $9{,}9 \cdot 10^{-6}$ und $9{,}9 \cdot 10^{-7}$ Mol/l Methylenblaukonzentration).

Bei den Untersuchungen berücksichtigten wir die Vorschriften der Untersuchungen von Funktionen mit mehreren Variablen. Während der Prüfung der Wirkung einer gegebenen Variable ließen wir die als Parameter gewählten Faktoren unverändert. Unsere Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Zu gleicher Zeit geben wir eine Reihe solcher Aufnahmen, bei denen die Empfindlichkeit des Instruments während der Aufnahmen nicht verändert wurde. So ergeben die bei verschiedenen Pufferkonzentrationen ermittelten Stufen eine unmittelbar auswertbare funktionelle Relation (Abb. 1).

Aus den Angaben der Tabelle I geht hervor, daß — im Gegensatz zu den Literaturdaten — der katalytische Strom unter gewissen Bedingungen bei der Verdünnung des Puffers keine monotone Abnahme aufweist, vielmehr eine Kurve extremen Charakters liefert, weiterhin, daß sich die Stelle des Maximums bei einer entsprechenden Änderung der anderen beiden Parameter (pH bzw. Katalysatorkonzentration) in eindeutiger Weise verschiebt. Man

Tabelle I

Abhängigkeit der katalytischen Stufe des Methylenblaus vom Verdünnungsgrad des Puffers bei drei verschiedenen Methylenblaukonzentrationen, bzw. bei jeder Konzentration bei drei verschiedenen pH-Werten

a) Methylenblaukonzentration: $9{,}9 \cdot 10^{-7}$ Mol/l; Hg-Höhe: 74,0 cm

pH	Pufferverdünnung					
	1/15 m Phosphat-puffer	2×	5×	10×	20×	100×
7,0	2,50	2,94	3,20	3,37	3,20	1,42
7,5	0,50	0,82	1,10	1,35	1,37	0,80
8,0	0	0,13	0,27	0,49	0,62	0,40

b) Methylenblaukonzentration: $9{,}9 \cdot 10^{-6}$ Mol/l; Hg-Höhe: 74,0 cm

pH	Pufferverdünnung					
	1/15 m Phosphat-puffer	2×	5×	10×	20×	100×
7,0	21,50	27,60	15,60	9,40	6,05	2,00
7,5	3,30	4,42	5,60	4,75	3,30	4,50
8,0	0,10	0,30	1,37	1,60	1,15	0,63

c) Methylenblaukonzentration: $9{,}9 \cdot 10^{-5}$ Mol/l; Hg-Höhe: 74,0 cm

pH	Pufferverdünnung					
	1/15 m Phosphat-puffer	2×	5×	10×	20×	100×
7,0	140,0	85,0	29,50	11,47	7,17	3,58
7,5	25,40	24,0	15,50	5,90	3,50	2,45
8,0	5,00	4,30	4,00	3,20	2,45	—

Stromwerte in μA angegeben.

kann bemerken, daß die Erhöhung des pH-Wertes bei einer gegebenen Katalysatorkonzentration die Stelle des Maximums der Verdünnungsfunktion des Puffers nach niedrigeren Pufferkonzentrationen hin verschiebt. Bei einem gegebenen pH-Wert wird die Stelle des Maximums durch Erhöhung der Katalysatorkonzentration in Richtung niedrigerer Verdünnungsgrade des Puffers verschoben. Bei der Deutung dieser Erscheinung gelangten wir zur Annahme, daß dieselbe Erscheinung unter gewissen Umständen nicht nur beim Methylenblau, sondern auch bei den katalytischen Wellen anderer Verbindungen auftreten muß.

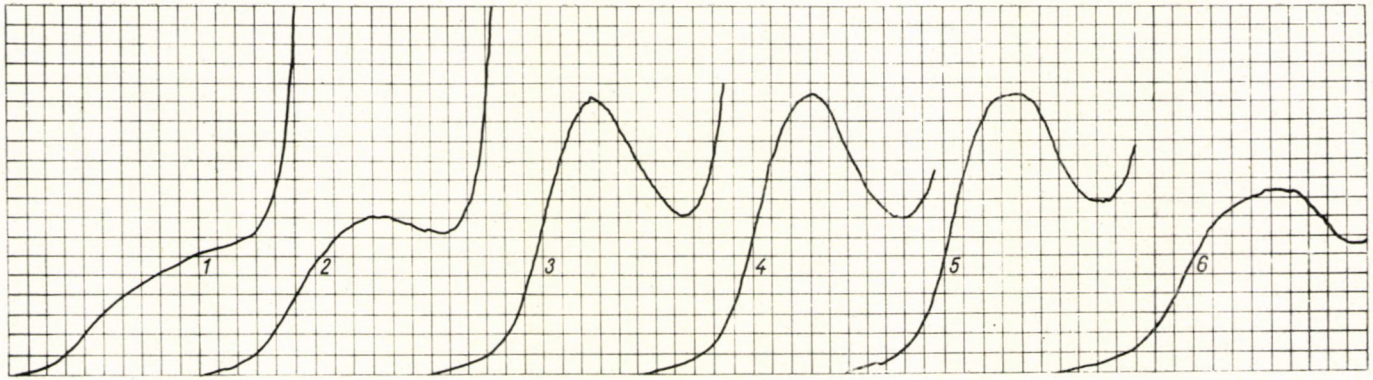


Abb. 1. Abhängigkeit der katalytischen Stufe des Methylenblaus vom Verdünnungsgrad des Puffers; pH: 8,0; Methylenblaukonzentration: $9{,}9 \cdot 10^{-6}$ Mol/l, Hg-Höhe: 74,0 cm
1 : 1/15 m Phosphatpuffer; 2: zweifache Verdünnung, 3: fünffache Verdünnung; 4: zehnfache Verdünnung; 5: zwanzigfache Verdünnung und 6: hundertfache Verdünnung

Daher wurde das Chinin als eine Verbindung mit hohem Molekulargewicht auch einer Prüfung unterworfen. Demgemäß verfügt Chinin über eine ziemlich starke Adsorptionsfähigkeit. Unsere Annahme wurde durch die mit Chinin durchgeführten Messungen unterstützt, indem auch beim Chinin Maximumfunktionen erschienen. Die besonders extreme Stromstärkewerte aufweisende Pufferverdünnungsfunktion — ermittelt bei zweierlei Chininkonzentrationen — ist in Tabelle II dargestellt.

Tabelle II

Abhängigkeit der katalytischen Stufe des Chinins vom Verdünnungsgrad des Puffers bei zwei verschiedenen Konzentrationen, in einer Sörensenschen Phosphatlösung vom pH 7,85

Ausgangskonzentration: 1/15m Phosphatpuffer; Hg-Höhe : 85 cm

Chininkonzentration Mol/l	Pufferverdünnung					
	1/15 m Puffer	2×	5×	10×	20×	50×
	Katalytischer Strom, μA					
$1{,}98 \cdot 10^{-7}$	2,51	2,77	3,16	2,77	2,50	2,33
$9{,}9 \cdot 10^{-8}$	0,31	0,97	1,41	1,43	1,45	1,47

Bei einer Chininlösung von $9{,}9 \cdot 10^{-8}$ Mol/l Konzentration weist die Kurve keine Rückbeugung auf. Bei höheren Pufferverdünnungen ist das Polarogramm leider nicht mehr gut auswertbar.

Aus vorliegenden Messungen geht hervor, daß die Stelle des Maximums auf der Kurve infolge der Abnahme der Katalysatorkonzentration gegen höhere Pufferverdünnungswerte hin verschoben wird.

Weiterhin wurden unsere Untersuchungen auch auf die katalytischen Stufen des Vitamins B_1 ausgedehnt. Bei einem Teil der angewandten Versuchsumstände ergaben sich — ähnlich den vorangehend untersuchten beiden Fällen — monoton abnehmende Funktionen. Unter Benützung der Erfahrungen vorangehender Messungen war es jedoch möglich solche Bedingungen zu finden, unter welchen die Funktion Pufferkonzentration : katalytischer Strom eine Maximumkurve lieferte. Während beim Chinin die Wirkung der Änderung der Katalysatorkonzentration auf die Stelle des Maximums untersucht wurde, behandelten wir in diesem Fall die Konzentration des Vitamins B_1 als Parameter, und ermittelte die Pufferverdünnungsfunktion extremen Charakters bei zwei verschiedenen pH-Werten. Die unter diesen Umständen erhaltenen Polarogramme sind auf Abb. 2 und 3 dargestellt.

Die Messungsergebnisse sind in Tabelle III zusammengefaßt. Die Stelle des Maximums der Funktionen erscheint hier ebenfalls bei einer höheren Pufferverdünnung, wenn die Wasserstoffionenkonzentration niedriger ist.

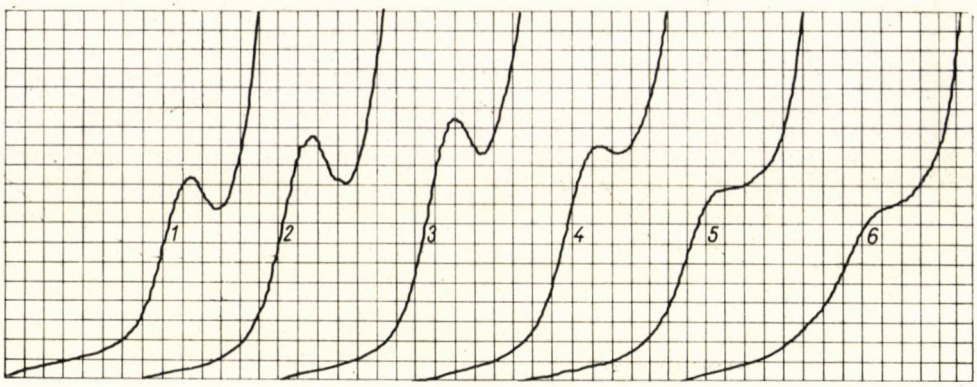


Abb. 2. Abhängigkeit der katalytischen Stufe des Vitamins B_1 vom Verdünnungsgrad des Puffers. pH: 7,85; Konzentration an Vitamin B_1: 1,85 10^{-6} Mol/l; Hg-Höhe: 85,0 cm
1: 1/15 m Phosphatpuffer; 2: zweifache Verdünnung, 3: fünffache Verdünnung, 4: zehnfache Verdünnung, 5: zwanzigfache Verdünnung und 6: fünfzigfache Verdünnung

Die Messungen mit Nikotinsäureamid wurden bei solchen pH-Werten und in einem solchen Katalysatorkonzentrationbereich durchgeführt, in dem sich der katalytische Strom mit der Verdünnung des Puffers nach einer monoton abnehmenden Funktion änderte, die Korrelation sich jedoch nicht linear gestaltete (Abb. 4). Die erwähnten Versuchsergebnisse geben vom Mechanismus der katalytischen Wirkung ein umfassendes Bild und weisen gleichzeitig auf ihre komplizierte Natur hin.

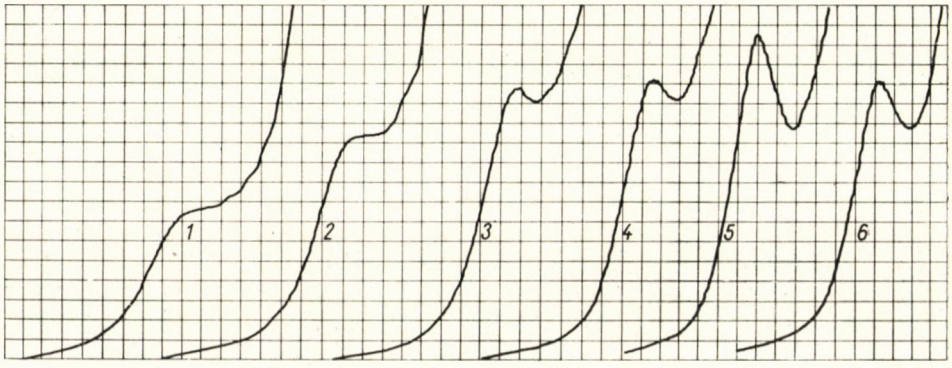


Abb. 3. Abhängigkeit der katalytischen Stufe des Vitamins B_1 vom Verdünnungsgrad des Puffers
pH: 7,50; Konzentration an Vitamin B_1: 1,85 · 10^{-6} Mol/l; Hg-Höhe: 85,0 cm
6: 1/15 m Phosphatpuffer; 5: zweifache Verdünnung, 4: fünffache Verdünnung, 3: zehnfache Verdünnung, 2: zwanzigfache Verdünnung und 1: fünfzigfache Verdünnung

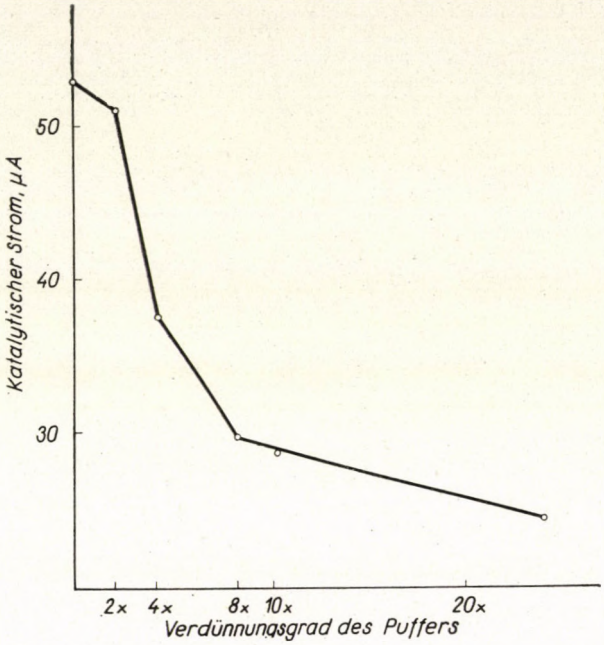


Abb. 4. Abhängigkeit des katalytischen Stromes des Nikotinsäureamids vom Verdünnungsgrad des Puffers. pH: 5,40; Konzentration an Nikotinsäureamid: $9{,}9 \cdot 10^{-5}$ Mol/l; Hg-Höhe: 85,0 cm; Anfangskonzentration des Britton-Robinsonschen Puffers: 0,4 Mol/l

Tabelle III

Abhängigkeit der katalytischen Stufe des Vitamin B_1 vom Verdünnungsgrad des Puffers, bei zwei verschiedenen pH-Werten in einem Sörensenschen Phosphatpuffergemisch

Ausgangskonzentration 1/15 m Phosphatpuffer; Konzentration an Vitamin B_1 : $1{,}98 \cdot 10^{-6}$ Mol/l; Hg-Höhe 85,0 cm

pH-Wert	Pufferverdünnung					
	1/15m Puffer	2×	5×	10×	20×	50×
	Katalytischer Strom, μA					
7,5	1,95	2,37	2,03	2,03	1,97	0,95
7,85	0,97	1,23	1,32	1,16	0,94	0,84

Auswertung der Ergebnisse

Wie in der Einleitung schon erwähnt wurde, waren wir bestrebt, im gegenwärtigen Stadium unserer Arbeit Versuchsangaben je breiterer Gebiete

zu sammeln. Bei unserer, für diesen Zweck aufgestellten Arbeitshypothese wurde für kobaltfreie Systeme angenommen,

1. daß für die Entwicklung eines katalytischen Stromes sowohl Puffer wie auch Katalysator nötig sind,

2. daß beim Variieren der Parameter der Charakter des Stromes nicht identisch bleibt, indem sich unseren Vorprüfungen gemäß eine für jeden Stromtyp kennzeichnende Relation Quecksilberhöhe: Stromstärke ergibt,

3. daß in der durch die mittlere Lebensdauer des aktiven Produktes bestimmten Elektrodenumgebung nicht nur die absolute Menge, sondern auch die relativen Werte des Protonendonors und des Katalysators vom Standpunkte der Entwicklung katalytischer Ströme eine wichtige Rolle spielen,

4. daß in der vorangehend bestimmten Lösungsschicht die Konzentration der Komponenten von der im Inneren der Lösung gemessenen Konzentration abweicht, d. h. ein Adsorptionsgleichgewicht zustande kommen kann,

5. und schließlich, daß das vorangehend erwähnte Gleichgewicht in seinem absoluten Wert durch die an der Katalyse nicht teilnehmenden Komponenten beeinflußt werden kann. Es können lediglich geringe oder gar keine relative Konzentrationsänderungen auftreten.

Von unseren, im Sinne der oben beschriebenen Arbeitshypothese durchgeführten Untersuchungen wurden in dieser Mitteilung nur jene katalytischen Wellenänderungen registriert, die mittels der Änderung der Pufferkonzentration, d. h. jener der Protondonorkomponente (bezogen auf den Katalysator) erreicht wurden. Die erhaltenen Funktionen sind Maximumkurven, was darauf hinweist, daß bei der gleichen Katalysatorkonzentration die Stromgröße durch mindestens zwei Effekte bestimmt wird. Bei höheren Pufferkonzentration wird das Verhältnis Katalysator: Puffer an der Oberfläche zu Gunsten des Puffers verschoben, dies führt zu einer Abnahme der Stufe. Bei niedrigeren Pufferkonzentrationen kann auch die Verarmung der Elektrodenumgebung neben einer Verschiebung des Verhältnisses nach der entgegengesetzten Richtung eine gewisse Rolle spielen.

Die Rolle der in der Umgebung der Elektrodenoberfläche verlaufenden Adsorption wird ebenfalls durch jene Untersuchungen unterstützt, die im Zusammenhang mit der Dissoziationskonstante des an der Oberfläche gebundenen Katalysators durchgeführt wurden [14]. Unsere, mit dem von KNOBLOCH untersuchten Nikotinsäureamid durchgeführten Prüfungen führten zu ähnlichen Ergebnissen. Obwohl in letzterem Falle keine Maximumkurve erhalten wurde, wies die Funktion eine gekrümmte Form auf, im Gegensatz zu den Behauptungen KNOBLOCHS. Dies mag darauf zurückgeführt werden, daß das Konzentrationsverhältnis Puffer: Nikotinsäure von jenem der Knoblochschen Versuche abwich.

Für die wertvollen Diskussionen im Zusammenhang mit vorliegender Arbeit sprechen Verfasser Herren HANUS, KNOBLOCH und KOUTECKY ihren aufrichtigen Dank aus.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Abhängigkeit der katalytischen Wasserstoffstufe von der Pufferkonzentration und vom pH-Wert wurde von den Verfassern an verschiedenen Modellsubstanzen untersucht. Nach der auf Grund der Untersuchungsergebnisse entwickelten Arbeitshypothese müssen die in der Umgebung der Elektrodenoberfläche auftretenden Konzentrationsverhältnisse bei der Bildung der katalytischen Stufe eine bedeutende Rolle spielen.

LITERATUR

1. KOLTHOFF, I. M., LINGANE, J. J.: Polarography (Interscience Publ., New York, London) 1952.
2. BREZINA, M., ZUMAN, P.: Die Polarographie in der Medizin, Biochemie und Pharmazie. (Akad. Verlagsges., Leipzig). 1956.
3. BRDIČKA, R.: Collection czechoslov. chem. Communs. **11,** 614 (1939).
4. HEYROVSKÝ, I., BABIČKA, T.: Collection czechoslov. chem. Communs. **2,** 370 (1930).
5. BRDIČKA, R.: Z. phys. Chem. Sonderheft. Juli 1958, 165.
6. KLUMPAR, I.: Collection czechoslov. chem. Communs. **13,** 11 (1948).
7. KNOBLOCH, E.: Collection czechoslov. chem. Communs. **12,** 407 (1947).
8. MILLAR, G. J.: Biochem. J. **53,** 385 (1953).
9. VON STACKELBERG, M., FASSBENDER, H.: Z. Elektrochem. **62,** 834 (1958).
10. VON STACKELBERG, M., HAUS, W., JENSCH, W.: Z. Elektrochem. **62,** 839 (1958).
11. HANUS, V.: Chem. zvesti **8,** 702 (1954).
12. MAIRANOWSKY, S. G.: Докл. Акад. Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) **114,** 1272 (1957).
13. DELAHAY, P., STIEHL, G. L.: J. Am. chem. Soc. **74,** 3500 (1952).
14. PUNGOR, E., ROKOSINYI, H. E.: Acta Chim. Hung. **22,** 69 (1960).

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF POLAROGRAPHIC CATALYTIC HYDROGEN WAVES, I.

Dependence of Height of Catalytic Hydrogen Waves on the Degree of Dilution of the Applied Buffer

E. PUNGOR and GY. FARSANG

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

Received December 28, 1959

Summary

The dependence of the catalytic hydrogen wave on the buffer concentration and on the pH value was studied by the authors with several model substances. According to the working presumption evolved on the basis of the experimental results, the conditions of concentration in the vicinity of the electrode surface are supposed to participate in the formation of the catalytic wave proper.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ВОДОРОДНЫХ ВОЛН, I.

Зависимость высоты каталитических водородных волн от концентрации применявшегося буфера

Э. ПУНГОР и ДЬ. ФАРШАНГ

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

Поступило 28. декабря 1959 г.

Р е з ю м е

Авторы изучали зависимость каталитической водородной волны от концентрации буфера и pH на нескольких модельных веществах. Согласно рабочей гипотезе, вытекающей из результатов исследований, в образовании каталитической волны должны играть роль соотношения концентрации, создающиеся в окружности поверхности электрода.

Dr. Ernő PUNGOR
György FARSANG } **Budapest VIII. Múzeum körút 4/b.**

EIN NEUES REAGENS FÜR TITRATIONEN IN WASSERFREIEN MEDIEN, I.

BESTIMMUNG VON ALKALOIDEN MITTELS DES SALZSAUREN KOMPLEXES VON CHLORALUMINIUMISOPROPYLAT

I. SIMONYI und G. TOKÁR

(Laboratorium der Vereinigten Arznei- und Nährmittelfabrik, Budapest)

Eingegangen am 24. Juli 1958, überarbeiteter Text eingegangen am 29. Februar 1960

In unserer früheren Mitteilung [1] beschäftigten wir uns mit der Wirkung von Salzsäure auf Aluminiumalkoholate. Dabei wurde festgestellt, daß auf Einwirkung von 1 Mol Salzsäure aus 1 Mol Aluminiumalkoholat Chloraluminiumalkoholat (I) und 1 Mol Alkoholat, während auf Einwirkung von 2 Molen Salzsäure der salzsaure Komplex des Chloraluminiumalkoholats (II) und 1 Mol Alkohol entstehen.

$$(RO)_3Al \xrightarrow{HCl} \underset{I}{(RO)_2Al{-}Cl} + ROH$$

$$(RO)_3Al \xrightarrow{2\,HCl} \underset{II}{(RO)_2Al{-}Cl \cdot HCl} + ROH$$

wo R = Alkyl bzw. Aryl bezeichnet.

Die salzsauren Komplexe des Aluminiumalkoholats sind in Xylol, Benzol, Chlorbenzol und Chloroform löslich. Bei der Untersuchung dieser Komplex ergab sich, daß ihre wasserfreie Chloroformlösung in einem Medium von Xylol mit Alkaloiden und Basen ähnlicher Natur einen Niederschlag bildet.

Zuerst führten wir Untersuchungen mit dem salzsauren Komplex des Chloraluminiumisopropylats und mit der Codeinbase durch. Wir beabsichtigten, mittels des erhaltenen Niederschlags experimentell zu klären, ob die Salzsäure durch das Chloraluminiumisopropylat addizioniert wird (in welchem Fall man Codeinhydrochlorid erhalten müßte) oder aber die Salzsäure als Komplex vorliegt (wobei ein Codeinsalz des salzsauren Komplexes des Chloraluminiumisopropylats gebildet werden müßte).

Auf Grund der Analysenergebnisse besteht der gebildete Niederschlag aus dem Codeinsalz (III) des salzsauren Chloraluminiumisopropylatkomplexes, wobei je ein Mol Codein mit einem Mol salzsaurem Komplex des Chloraluminiumisopropylats gekuppelt wird.

$$\underset{III}{C_{18}H_{21}O_3N \quad (RO)_2Al{-}Cl \cdot HCl}$$

Obiger Versuch wurde auch mit Chinidin als zweibasiges Alkaloid durchgeführt, wobei sich ein ähnliches Resultat ergab, indem 1 Mol Chinidin mit zwei Molen salzsaurem Komplex des Chloraluminiumisopropylats das Salz IV bildete.

$$C_{20}H_{24}O_2N_2 \qquad 2\,(RO)_2Al{-}Cl \cdot HCl$$

IV

Auf Grund obiger salzbildenden Reaktion verhält sich der salzsaure Komplex des Chloraluminiumisopropylats wie eine einbasische Säure.

In der Literatur beschäftigen sich zahlreiche Mitteilungen mit der titrimetrischen Bestimmung organischer Basen in wasserfreien Medien, wobei man meistens eine Lösung von Perchlorsäure in Eisessig [2, 3, 4, 5] oder von p-Toluolsulfonsäure in Chloroform [5, 6, 7, 8] als Säure anzuwenden pflegt.

Titrationen in wasserfreiem Medium wurden auf solche Weise vorgenommen, daß wir vom salzsauren Komplex des Chloraluminiumisopropylats mit Chloroform eine 0,1n Meßlösung bereiteten. Eine Chlorbenzollösung von Äthylorange und Dimethylgelb erwies sich als Indikator am geeignetsten. Im Äquivalenzpunkt erfolgte ein äußerst scharfer Umschlag von Zitronengelb auf Rot.

Der Faktor der Meßlösung wurde mit Codeinbase eingestellt. Der Titer der Meßlösung wies während einer Ruhezeit von zwei Monaten lediglich eine 1—2%ige Änderung auf.

Die Meßlösung des salzsauren Chloraluminiumisopropylatkomplexes (**I**) kann auf verschiedene Weise bereitet werden.

Nachdem das Chloraluminiumisopropylat selbst gegen Feuchtigkeit und Wärme weniger empfindlich ist, als sein salzsaurer Komplex und nötigenfalls auch durch Umkristallisieren gereinigt werden kann, schien es zweckdienlich, beim Bereiten des Reagens von diesem auszugehen und auf folgende Weise zu verfahren.

Das Chloraluminiumisopropylat wurde in Chloroform gelöst und die berechnete Menge trockenen Salzsäuregases eingeleitet. Der Faktor der Lösung wurde mittels der Codeinbase bestimmt, und die Lösung entsprechend verdünnt.

Nachdem die genaue Messung des Salzsäuregases ziemlich unbequem ist, kann man auch so verfahren, daß Salzsäure in einem separaten Anteil wasserfreien Chloroforms unter Kühlung absorbiert wird (es ist leicht, auf diese Weise eine 3—4%ige Lösung zu bereiten). Nach genauer Ermittlung des Salzsäuregehaltes vermischt man die Säurelösung mit einer Chloroformlösung von Chloraluminiumisopropylat bekannter Konzentration. Das so erhaltene Reagens ist trocken aufbewahrt gut haltbar. Auf Einwirkung von Feuchtigkeit fällt aus dem Reagens ein weißer, flockiger Niederschlag aus, wobei sich auch der Reagenstiter ändert. Deshalb muß man bei Erscheinen eines

Niederschlags den Titer immer neu ermitteln. Mit Rücksicht auf den niedrigen Siedepunkt und hohen Dampfdruck des Chloroforms, versuchten wir Meßlösungen mit anderen Lösungsmitteln herzustellen. Bei der Untersuchung apolarer Lösungsmittel fanden wir, daß ein Gemisch von Chloroform und Chlorbenzol 3 : 1 günstiger ist, als Chloroform allein. Die so bereitete Lösung erwies sich auch als haltbarer.

In gewissen Fällen färbt sich die Meßlösung während der Lagerung gelb, diese gelbe Farbe stört jedoch keineswegs die Titration.

Mit der vorgeschlagenen Methode erhielten wir befriedigende Resultate im Falle von Basen, die schwächer als Codein sind, wie Chinin, Chinidin, Papaverin, Atropin, Strychnin, Chelidonin und Amidopyrin. Im Äquivalenzpunkt erfolgte ein äußerst scharfer Umschlag sowohl mit Äthylorange, als auch mit Dimethylgelb.

Aus der Chloroformlösung der erwähnten Substanzen fiel während der Titration etwas Niederschlag aus, der jedoch auf Einwirkung des eingeführten Lösungsmittels allmählich in Lösung ging. Im Falle des Amidopyrins verzögerte sich die Reaktion in der Nähe des Endpunktes, daher wurde die Meßlösung langsamer zugetropft.

Die Ergebnisse vorliegender Untersuchungen sind in Tabellen I—VIII zusammengefaßt.

Tabelle I

Codein, mg	Verbrauchte Meßlösung, ml	Codein gefunden, mg	Abweichung %
148,60	4,92	147,1	—1
107,20	3,61	108,0	+0,6
98,40	3,33	99,5	+1,1
58,20	1,94	58,1	—0,2
40,60	1,35	40,4	—0,5

Tabelle II

Chinin, mg	Verbrauchte Meßlösung, ml	Chinin gefunden, mg	Abweichung, %
152,4	9,43	151,0	—0,9
115,0	7,18	116,2	+1,1
90,4	5,62	91,0	+0,6
76,2	4,67	75,6	—0,7
45,4	2,81	45,5	+0,3

Tabelle III

Chinidin, mg	Verbrauchte Meßlösung ml	Chinidin gefunden, mg	Abweichung, %
136,2	8,48	137,10	+0,6
112,1	7,01	113,4	+1,0
88,4	5,43	88,0	—0,5
63,1	3,93	63,8	+1,0
38,5	2,58	38,2	—0,8

Tabelle IV

Papaverin, mg	Verbrauchte Meßlösung, ml	Papaverin gefunden, mg	Abweichung, %
245,6	7,20	246,0	+0,4
183,2	5,35	183,0	—0,2
136,5	4,01	137,0	+0,3
101,3	2,99	102,3	+1,1
82,8	2,41	82,5	—0,3

Tabelle V

Atropin, mg	Verbrauchte Meßlösung, ml	Atropin gefunden, mg	Abweichung, %
240,60	8,25	238,90	—0,8
156,30	5,45	158,00	+0,9
136,40	4,70	136,00	—0,3
101,50	3,55	102,80	+1,2
70,00	2,44	70,60	+0,9

Tabelle VI

Strychnin, mg	Verbrauchte Meßlösung ml	Strychnin gefunden, mg	Abweichung, %
184,20	5,45	182,2	—1,0
161,10	4,85	162,1	+0,5
137,40	4,14	138,4	+0,8
100,40	3,00	100,4	0
88,80	2,68	89,75	+1,0

Tabelle VII

Chelidonin, mg	Verbrauchte Meßlösung, ml	Chelidonin gefunden, mg	Abweichung, %
190,10	5,38	189,10	—0,5
155,40	4,46	157,00	+0,9
136,00	3,82	134,20	—1,2
120,20	3,38	119,10	—1,0
96,90	2,76	97,20	+0,4

Tabelle VIII

Amidopyrin, mg	Verbrauchte Meßlösung, ml	Amidopyrin gefunden, mg	Abweichung, %
160,40	7,01	162,10	+1,0
142,20	6,20	143,10	+0,6
110,80	4,84	111,90	+1,0
101,10	4,45	102,90	+1,5
81,80	3,56	82,05	+0,4

Beschreibung der Versuche

Bereitung des salzsauren Codein-Chloraluminiumisopropylatkomplexes

1 g Codeinbase wurde in einem 250ml Erlenmeyerkolben in 5 ml Chloroform gelöst, sodann die Lösung mit 150 ml Xylol verdünnt und mit einer Chloroformlösung von 0,725 g salzsaurem Chloraluminiumisopropylatkomplex vermischt, einige Stunden stehen gelassen, der entstandene flockige Niederschlag durch einen Sinterfilter filtriert, mit Xylol mehrmals gewaschen, und in einem Exsikkator über Paraffin und Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausbeute: 1,4 g.

Ber. Codein 57,99; Cl 13,75; Al 5,13. Gef. Codein 58,4; Cl 13,6; Al 5,2%.

Bereitung des salzsauren Chinidin-Chloraluminiumisopropylatkomplexes

Wie im vorangehenden Versuch, jedoch mit dem Unterschied, daß man zu 1 g Chinidinbase 1,35 g salzsauren Chloraluminiumisopropylatkomplex zugab. Ausbeute 1,3 g.

Ber. Chinidin 43,75; Cl 18,74; Al 7,13. Gef. Chinidin 43,5; Cl 17,95; Al 7,01%.

Bereitung der Meßlösung

I. 11—12 g des salzsauren Chloraluminiumisopropylatkomplexes **(I)** wurden in einen trockenen 500 ml Kolben eingewogen, in dem man vorher 400—450 ml wasserfreies **Chloroform** eingoß. (Die als Lösungsmittel angewandten Chloroformanteile wurden vorangehend durch Behandlung mit einem Gemisch von wasserfreiem Natriumsulfat und ausgeglühtem Kaliumcarbonat 5 : 1 vom Wassergehalt befreit. Kein Stabilisierungsreagens wurde angewandt,

da unter den gegebenen Umständen keine Zersetzung wahrnehmbar war.) Das Gemisch wurde manchmal geschüttelt, und nach erfolgter Auflösung mit Chloroform bis zur Marke aufgefüllt.

II. Die Meßlösung kann jedoch auch auf folgende Weise bereitet werden. In einem 500ml Meßkolben werden 9 g Chloraluminiumisopropylat [1] in 125 ml wasserfreiem Chlorbenzol unter gelindem Erwärmen gelöst, sodann nach Abkühlen etwas Chloroform zugefügt, welches 1,825 g Salzsäure enthält. Nach gründlichem Vermischen wird die Lösung mit wasserfreiem Chloroform bis zur Marke aufgefüllt.

Der Titer der Meßlösung wurde mittels einer solchen Codeinbase eingestellt, die vorangehend acidimetrisch kontrolliert wurde.

Analysenergebnisse: Codeinbase, Schmp. 154°; Reinheit 99,8% auf Grund der Base, d. h. von pharmazeutischer Reinheit.

Anteile von 0,14—0,16 g wurden eingewogen, in je 5 ml wasserfreiem Chloroform gelöst, mit 3—4 Tropfen einer 0,2%igen Lösung Chloroform—Äthylorange vermischt, und bis zum Erscheinen einer orangeroten Farbe titriert. Nach Aufbewahren über zwei Monate in einer mit Glycerin abgedichteten Flasche mit eingeschliffenem Glasstopfen, veränderte sich der Titer der Meßlösung um 1—2%. Nachdem die Wärmeausdehnung der Meßlösung größer ist, als die des Wassers, wurde beim Ermitteln des Faktors auch die Temperatur festgestellt. Die Temperatur muß auch bei den Titrationen kontrolliert werden. Im Falle von Abweichungen sollen entsprechende Korrektionen angewandt werden.

Bestimmung von Codein, Chinin, Chinidin, Papaverin, Atropin, Strychnin, Chelidonin und Amidopyrin

Von den zu untersuchenden Substanzen wurden solche Mengen eingewogen, die ungefähr dasselbe Volumen der Meßlösung verbrauchen sollten, wie beim Ermittlen des Titers, also von Codein 0,14—0,16 g, von Chinin und Chinidin 0,10—0,14 g, von Papaverin 0,16—0,18 g. Die Substanzen wurden in je einen 50 ml Erlenmeyerkolben eingewogen, in 5 ml Chloroform gelöst, und nach Zugabe von 3—4 Tropfen einer 0,2%igen Äthylorangelösung bis zum Erscheinen einer orangeroten Farbe titriert.

1 ml 0,1n Meßlösung entspricht 2,99 mg Codein, bzw. 16,2 mg Chinin oder Chinidin, 34,2 mg Papaverin, 2,89 mg Atropin, 3,3 mg Strychnin, 3,52 mg Chelidonin bzw. 2,31 mg Amidopyrin.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde festgestellt, daß der durch Verfasser dargestellte salzsaure Komplex des Chloraluminiumisopropylats mit verschiedenen Alkaloiden ein Salz bildet. Bei dieser Salzbildung verhält sich der salzsaure Komplex des Chloraluminiumisopropylats wie eine einbasische Säure. Untersuchungen über die titrimetrische Bestimmung von Alkaloiden in wasserfreiem Medium wurden auf solche Weise vorgenommen, daß bei der Titration der Alkaloide der salzsaure Komplex des Chloraluminiumisopropylats als Säure herangezogen wurde.

Verfasser beschreiben ein Verfahren zur Bestimmung von Codein, Chinin, Chinidin, Papaverin, Atropin, Strychnin, Chelidonin und Amidopyrin mittels des salzsauren Komplexes des Chloraluminiumisopropylats.

LITERATUR

1. Tokár, G., Simonyi, I.: Magyar Kém. Foly. **63,** 172 (1957).
2. Fritz, J. S.: Anal. Chem. **22,** 1028 (1950).
3. Markunas, P. C., Riddick, J. A.: Anal. Chem. **23,** 337 (1951).
4. Seeman, W., Allen, E.: Anal. Chem. **23,** 592 (1951).

5. GYENES, I.: Magyar Kém. Lapja **10,** 12 (1955).
6. DIETZEL, R., PAUL, W.: Arch. d. Pharm. **273,** 507 (1935); **276,** 408 (1938).
7. HILLS, K. L., TRAUTNER, E. M., RODWELL, C. N.: Chem. Abstr. **40,** 431 (1946).
8. GYENES, I.: Magyar Kém. Foly. **56,** 383 (1950).

A NEW REAGENT FOR TITRATIONS IN NON-AQUEOUS MEDIA, I

Determination of Alkaloids by means of the Hydrochloride Complex of Chloro-aluminium Isopropylate

I. SIMONYI and G. TOKÁR

(Laboratory, United Pharmaceutical and Nutrition Works, Budapest)

Received July 24, 1958, revised text received February 29, 1960

Summary

It was found that the hydrochloride complex of chloro-aluminium isopropylate prepared earlier by the authors is capable of forming salts with various alkaloids. In the process of salt formation, the hydrochloride complex of chloro-aluminium isopropylate behaves as a monobasic acid. Titrimetric investigations in non-aqueous media were carried out by using on the titration of alkaloids the hydrochloride complex of chloro-aluminium isopropylate as a titrant acid.

A method is presented for the determination of codeine, quinine, quinidine, papaverine, atropine, strychnine, chelidonine and amidopyrine by means of the hydrochloride complex of chloro-aluminium isopropylate.

НОВЫЙ РЕАКТИВ ДЛЯ ТИТРОВАНИЙ В БЕЗВОДНОЙ СРЕДЕ, I.

Определение алкалоидов при помощи солянокислого комплекса изопропилата хлористого алюминия

И. ШИМОНИ и Г. ТОКАР

(Лаборатория объединенного завода фармацевтических и питательных продуктов, г. Будапешт.)

Поступило 24 июля 1958 г. Переработанная рукопись поступила 29 февраля 1960 г.

Резюме

Авторы обнаружили, что изготовленный ими солянокислый комплекс изопропилата хлористого алюминия образует с различными алкалоидами соль. Солянокислый комплекс изопропилата хлористого алюминия при солеобразовании ведет себя в качестве одноосновной кислоты. Титриметрические определения в безводной среде проводили таким образом, что при титровании алкалоидов в качестве кислоты применяли солянокислый комплекс изопропилата хлористого алюминия.

Приводят метод для определения кодеина, хинина, хинидина, папаверина, атропина, стрихнина, хелидонина и амидопирина солянокислым комплексом изопропилата хлористого алюминия.

István SIMONYI
Géza TOKÁR } Budapest X. Keresztúri út 30—38.

EIN NEUES REAGENS FÜR TITRATIONEN IN WASSERFREIEN MEDIEN, II.*

BESTIMMUNG VON ANILIN, PYRIDINDERIVATEN UND p-AMINOBENZOESÄUREESTERN MITTELS DES SALZSAUREN CHLORALUMINIUMISOPROPYLATKOMPLEXES

G. TOKÁR und I. SIMONYI

(Laboratorium der Vereinigten Arznei- und Nährmittelfabrik, Budapest)

Eingegangen am 24. Juli 1958, überarbeiteter Text eingegangen am 29. Februar 1960

In unserer vorangehenden Mitteilung berichteten wir über die Anwendung des salzsauren Chloraluminiumisopropylatkomplexes als Meßlösung bei Titrationen in wasserfreien Medien. Die Erweiterung des Anwendungsgebietes wird in vorliegender Mitteilung beschrieben.

Anilin ist, wie bekannt, eine Base mittlerer Stärke, die in einer wässeriger Lösung eine Dissoziationskonstante $k = 4{,}6 \cdot 10^{-10}$ aufweist. Nach der bisher angewandten Praxis erhält man befriedigende Resultate, wenn Anilin in einer Chloroformlösung in Anwesenheit von Dimethylgelb als Indikator mit dem salzsauren Komplex des Chloraluminiumisopropylats als Meßlösung bis zum Farbumschlag titriert wird.

Von den Alkoxydderivaten des Anilins wurden p-Anisidin (**I**) und p-Phenetidin (**II**) untersucht.



I R = CH_3–
II R = C_2H_5–

Die Dissoziationskonstante des p-Anisidins beträgt in wässerigem Medium $k = 1{,}5 \cdot 10^{-9}$, die des p-Phenetidins hingegen $k = 2{,}2 \cdot 10^{-9}$. Wir fanden, daß beide Substanzen in einer Chloroformlösung in Anwesenheit von Äthylorange als Indikator mit dem salzsauren Komplex des Chloraluminiumisopropylats als Meßlösung gut titrierbar sind. Bei der Titration bildet sich ein geringer Niederschlag, wodurch jedoch die Untersuchung keineswegs gestört wird.

Es ist aber nicht möglich, m- oder p-Chloranilin mit dieser Meßlösung zu bestimmen.

Das p-Chloranilin ist eine übliche Verunreinigung des p-Anisidins und p-Phenetidins. Nachdem mit der vorgeschlagenen Meßlösung in Anwesenheit von Äthylorange als Indikator das p-Phenetidin meßbar, das p-Chloranilin

* Mitteilung I: Acta Chim. Hung. **25**, 305 (1960).

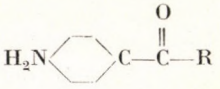
jedoch unmeßbar ist, bot sich eine Möglichkeit zur unmittelbaren Messung des Gehaltes an p-Phenetidin.

Die Gemische wurden in einer Chloroformlösung in Anwesenheit von Äthylorange als Indikator mit einer 0,1n Meßlösung titriert. Als Endpunkt der Titration wurde der erste Farbumschlag des Indikators angesehen. Unseren Untersuchungen gemäß ist das p-Phenetidin neben 2—15% p-Chloranilin mit einem Fehler von $\pm 1-2\%$ bestimmbar. Sind jedoch Mengen von p-Chloranilin über 15% gegenwärtig, so verlangsamt sich der Farbumschlag des Indikators beträchtlich, wodurch der Fehler der Messung entsprechend zunimmt.

Die Dissoziationskonstante des Pyridins in wässeriger Lösung beträgt $k = 2{,}4 \cdot 10^{-9}$, es ist also eine stärkere Base als Anilin. Trotzdem blieben alle unsere Versuche, das Pyridin mit dem salzsauren Komplex des Chloraluminiumisopropylats in Anwesenheit von Äthylorange oder Dimethylgelb als Indikator zu titrieren, völlig erfolglos.

Das 2,6-Diaminopyridin erwies sich in Chloroformlösung mit einer 0,1n Meßlösung in Anwesenheit von Äthylorange oder Dimethylgelb als titrierbar. Während der Titration bildet sich ein geringer Niederschlag, dadurch wird aber die Beobachtung des Endpunktes nicht gestört. Das Äquivalentgewicht war dem Molekulargewicht gleich.

Von den Esterderivaten der p-Aminobenzoesäure wurde zuerst der p-Aminobenzoesäureäthylester (Anästhesin) als einfachste Verbindung untersucht, die in wässeriger Lösung eine Dissoziationskonstante $k = 2{,}88 \cdot 10^{-12}$ aufweist. Es wurde versucht, eine Chloroformlösung des Anästhesins in Anwesenheit von Äthylorange bzw. Dimethylgelb als Indikator mit einer 0,1n Meßlösung zu titrieren. Auf Einwirkung von 2—3 Tropfen Reagenslösung fand jedoch ein Farbumschlag der Indikatoren statt, als ein Hinweis, daß Anästhesin unfähig ist, mit dem salzsauren Komplex des Chloraluminiumisopropylats zu reagieren. Ähnliche Resultate ergaben sich bei der Anwendung anderer apolarer Lösungsmittel.



$R = C_2H_5—$; $(C_2H_5)_2N—C_2H_4—$; $(CH_3)_2—N—C_2H_4—$

Der p-Aminobenzoesäure-diäthylaminoäthanolester (Novocain) enthält zwei, vom Standpunkte der Basizität ungleichwertige Stickstoffatome. Der basische Charakter des Novocains ist auf das Stickstoffatom der Esterseitenkette zurückzuführen. In wässeriger Lösung beträgt die Dissoziationskonstante $k = 7{,}1 \cdot 10^{-6}$. Wird eine bekannte Menge Substanz in Chloroformlösung in Anwesenheit von Äthylorange als Indikator mit 0,1n Meßlösung titriert, so ist während der Titration auf Einwirkung des Reagens in geringem

Maße eine Niederschlagbildung wahrnehmbar. Die Reaktion verlangsamt sich in der Nähe des Endpunktes. Der Farbumschlag des Indikators ist gut zu beobachten. Auf Grund der Titrationen ergibt sich das Molekulargewicht als Äquivalentgewicht, nachdem das Reagens nur mit dem Stickstoffatom der Seitenkette reagiert.

Bei Anwendung einer Perchlorsäurelösung in Eisessig beträgt das Äquivalentgewicht nur die Hälfte des Molekulargewichtes, da beide Stickstoffatome des Novocains mit Perchlorsäure gemessen werden.

Der p-Butylaminobenzoesäure-dimethylamino-äthanolester (Pantocain), sowie das analoge, nicht butylierte Derivat verhält sich dem Novocain ähnlich, jedoch mit dem Unterschied, daß im Falle des Pantocains keine Verlangsamung der Reaktion eintritt. Mit einer Eisessiglösung von Perchlorsäure sind beide Aminogruppen titrierbar.

Die oben erwähnten Verbindungen werden, wie bekannt, zweckdienlich durch Reduktion der entsprechenden Nitroderivate dargestellt. Die Chloroformlösungen der entsprechenden »Nitroester« wurden mit 0,1n Meßlösung titriert. Sowohl Äthylorange, als auch Dimethylgelb wiesen im Äquivalenzpunkt einen scharfen Farbumschlag auf.

Das vom Standpunkte des Wirkungsmechanismus gleichfalls zu dieser Gruppe gehörende Dimethylaminoaceto-2-meta-silidin (Xylocain) war in Chloroformlösung in Anwesenheit von Äthylorange oder Dimethylgelb als Indikator mit dem salzsauren Komplex des Chloraluminiumisopropylats als Meßlösung gut titrierbar. Während der Titration bildete sich ein geringer Niederschlag, der in der Nähe des Endpunktes auf Einwirkung des durch die Meßlösung eingeführten Lösungsmittels in Lösung ging.

Auf Grund unserer bisher durchgeführten Untersuchungen kann man sich die Anwendungsmöglichkeiten des salzsauren Komplexes des Chloraluminiumisopropylats als Meßlösung bei Titrationen folgendermaßen vorstellen.

Der salzsaure Komplex des Chloraluminiumisopropylats ist ein weniger aktiver Protonendonor als die Perchlorsäure. Daher kann der Komplex nur bei der Messung von solchen Basen herangezogen werden, die in wässeriger Lösung eine Dissoziationskonstante über 10^{-10} besitzen.

So ist der p-Aminobenzoesäureäthylester mit der Dissoziationskonstante $k = 2{,}88 \cdot 10^{-12}$ schon nicht mehr meßbar, ferner sind keine Stickstoffatome des Kerns sämtlicher p-Aminobenzoesäurederivaten titrierbar. Der Kernstickstoff dieser Verbindungen läßt sich jedoch mit Perchlorsäure in Eisessig bestimmen, da es möglich ist, mit dieser Meßlösung Basen von einer Dissoziationskonstante bis 10^{-14} zu titrieren.

Vorbedingung einer solchen Bestimmung ist jedoch die Löslichkeit der zu untersuchenden Base in Chloroform, Benzol, Chlorbenzol oder Xylol, da der salzsaure Komplex des Chloraluminiumisopropylats in anderen Lösungs-

mitteln nur wenig löslich ist, und daher während der Titration ausfallen kann, was auf die Messung störend einwirkt. Die Titration kann übrigens ebenfalls durchgeführt werden, falls die gebildeten Salze des salzsauren Komplexes des Chloraluminiumisopropylats löslich sind oder als Niederschläge ausgefällt werden. Im Falle eines Ausfallens ist es von besonderer Wichtigkeit, daß das Salz pulverartig sei, da ein gallertartiger Niederschlag den Indikator adsorbieren kann, wodurch die Beobachtung des Endpunktes unmöglich wird. Die Gegenwart von Aldehyd- oder Ketongruppen wirkt störend auf die Bestimmung, nachdem eine Reaktion zwischen diesen und dem Reagens einsetzt. Die Anwesenheit von aromatischen o-Oxysäureestern wirkt ebenfalls störend, da sie mit dem Reagens reagierend, fluoreszierende Chelate bilden.

Im Falle von Pyridin ist die Bestimmung deshalb undurchführbar, weil nach Verbrauch ein Drittels des erwarteten Gesamtverbrauchs an Meßlösung der Indikator eine beginnende Farbänderung aufweist. Dies ist ein Zeichen dafür, daß der Dissoziationsgrad des gebildeten Salzes in den anwendbaren verschiedenen Lösungsmitteln von unterschiedlicher Dielektrizitätskonstante unbefriedigend ist. Eine ähnliche Erscheinung war auch bei den Titrationen mit Perchlorsäure zu beobachten.

Da die mit Chloroform bereitete Meßlösung des salzsauren Komplexes des Chloraluminiumisopropylats eine größere Wärmeausdehnung besitzt als

Tabelle I

Anilin Einwaage, mg	Verbraucht, ml	Anilin gefunden, mg	Abweichung, %
30,00	3,29	30,30	+1,00
50,80	5,56	51,20	+0,80
61,20	6,63	61,00	—0,30
75,50	8,13	75,00	—0,70
86,60	9,48	87,40	+0,90

Tabelle II

p-Anisidin Einwaage, mg	Verbraucht, ml	p-Anisidin gefunden, mg	Abweichung, %
41,20	3,37	41,50	+0,7
66,50	5,35	66,00	—0,8
75,10	6,18	76,10	+1,3
90,00	7,38	90,90	+1,0
106,40	8,72	107,30	+0,8

Tabelle III

p-Phenetidin Einwaage, mg	Verbraucht, ml	p-Phenetidin gefunden, mg	Abweichung, %
40,80	2,96	40,60	—0,5
51,50	3,78	51,90	+0,8
70,10	5,16	70,80	+1,0
90,70	6,58	90,20	—0,5
100,80	7,29	100,00	—0,8

Tabelle IV

Eingewogenes Gemisch von Phenetidin und Chloranilin, mg	Phenetidin, gefunden mg	Phenetidin berechnet, mg	Abweichung, %
100,00	95,00	95,00	0
100,00	92,50	92,00	+0,5
100,00	91,20	90,00	+1,3
100,00	88,60	88,00	+0,7
100,00	86,70	86,00	+0,8

Tabelle V

2,6-Diaminopyridin Einwaage, mg	Verbraucht, ml	2,6-Diamino-pyridin gefunden, mg	Abweichung, %
20,60	1,87	20,40	—1,0
35,50	3,23	35,30	—0,6
48,80	4,52	49,40	+0,8
62,70	5,77	63,00	+0,5
75,00	6,81	74,40	—0,8

Tabelle VI

Novocain Einwaage, mg	Verbraucht, ml	Novocain gefunden, mg	Abweichung, %
65,50	2,78	64,70	—1,2
70,40	3,00	69,90	—0,7
95,60	4,15	96,75	+1,2
112,00	4,87	113,10	+1,0
121,15	5,16	120,00	—0,9
133,40	5,77	134,00	+0,5

die des Wassers, muß man die Temperatur bei Ermittlung des Faktors mittels eines an der Bürette montierten Thermometers kontrollieren, und eine Korrektion von 0,001 ml je ml und je °C vornehmen.

Die mit den untersuchten Verbindungen erhaltenen Resultate sind in Tabellen I—IX zusammengefaßt.

Tabelle VII

Pantocain Einwaage, mg	Verbraucht, ml	Pantocain gefunden, mg	Abweichung, %
71,50	2,72	73,00	+0,7
95,10	3,58	95,00	—0,1
110,60	4,21	111,60	+0,9
136,10	5,16	136,50	+0,2
148,80	5,66	149,60	+0,5

Tabelle VIII

p-Aminobenzoesäure-dimethylaminoäthanolester Einwaage, mg	Verbraucht, ml	p-Aminobenzoesäure-dimethyl-aminoäthanolester gefunden, mg	Abweichung, %
61,50	2,99	61,90	+0,7
82,40	3,95	82,00	—0,5
106,10	5,16	107,00	+0,8
121,50	5,91	122,50	+0,8
140,40	6,76	140,00	—0,3

Tabelle IX

p-Nitrobenzoesäure-dimethylaminoäthanolester Einwaage, mg	Verbraucht, ml	p-Nitrobenzoesäure-dimethylaminoäthanolester gefunden, mg	Abweichung, %
75,50	2,89	76,00	+0,7
90,10	3,43	90,10	0
110,00	4,23	111,00	+0,9
133,00	5,10	133,80	+0,6
150,40	5,70	149,60	—0,5

Beschreibung der Versuche

Reagenzien

0,1n Lösung des salzsauren Chloraluminiumisopropylatkomplexes in Chlorbenzol und Chloroform [1, 2], 0,1%ige Chloroformlösung von Äthylorange (als Indikator), 0,1%ige Chloroformlösung von Dimethylgelb (als Indikator) wasserfreies Chloroform.

Der Faktor der Meßlösung wurde mittels Codeinbase kontrolliert [1, 2] und die Meßlösung aus einer Mikrobürette zugetropft.

Vom *Anilin* wurden Anteile von 40—60 mg in einen 50 ml Erlenmeyerkolben eingewogen, in 10 ml wasserfreiem Chloroform gelöst, sodann nach Zugabe von 2—3 Tropfen der Chloroformlösung von Dimethylgelb als Indikator bis zum Erscheinen einer orangeroten Farbe titriert. Während der Titration war das Erscheinen eines geringen Niederschlags wahrnehmbar.

Vom *p-Anisidin, p-Phenetidin und 2,6-Diaminopyridin* wurden Anteile von 30—80 mg in einen Erlenmeyerkolben eingewogen, in 5—6 ml wasserfreiem Chloroform gelöst, 2—3 Tropfen einer Lösung von Äthylorange in Chloroform als Indikator zugefügt, und die Lösung bis zum Erscheinen einer orangeroten Farbe titriert. Während der Titration erschien in jedem Fall ein geringer Niederschlag, der bis zum Ende der Titration nicht in Lösung ging.

Bestimmung von p-Phenetidin neben p-Chloranilin

Vom Gemisch beider Verbindungen wurden 60—80 mg eingewogen, in 6—8 ml Chloroform gelöst, und in Anwesenheit von Äthylorange als Indikator bis zum Erscheinen einer orange Farbe titriert.

Von den *Esterderivaten der p-Aminobenzoesäure* und des *Xylocains* wurden Anteile von 0,10—0,14 g in einen 50 ml Erlenmeyerkolben eingewogen, in 5—10 ml wasserfreiem Chloroform gelöst, 2—3 Tropfen einer Lösung von Äthylorange in Chloroform als indikator zugefügt und titriert. Im Falle des Novocains wurden die letzten Anteile des erwarteten Verbrauchs ganz langsam zugeführt, weil sich die Reaktion in der Nähe des Endpunktes verlangsamt. Auf solche Weise wurde die Titration bis zum Erscheinen einer blassen Rosafarbe fortgesetzt. Im Falle von Xylocain ist es möglich, statt Äthylorange auch Dimethylgelb als Indikator anzuwenden.

Die vorliegenden Bestimmungen wurden bei natürlichem Licht durchgeführt, da bei künstlicher Beleuchtung die Beobachtung des Farbumschlags der Indikatoren unscharf ist.

Bei den oberen erwähnten Verbindungen ist das Äquivalentgewicht dem Molekulargewicht gleich.

ZUSAMMENFASSUNG

Ein Verfahren zur Bestimmung von Anilin, p-Anisidin, p-Phenetidin, 2,6-Diaminopyridin, den Esterderivaten der p-Aminobensoesäure und des Xylocains in wasserfreiem Medium mittels des salzsauren Chloraluminiumisopropylatkomplexes als Meßlösung wird von den Verfassern beschrieben.

Da das p-Chloranilin mit der vorgeschlagenen Meßlösung nicht titrierbar ist, besteht eine Möglichkeit zur Bestimmung des p-Phenetidins neben p-Chloranilin, falls die Menge der letzteren Verbindung 13% nicht überschreitet.

Mittels des salzsauren Komplexes des Chloraluminiumisopropylats ist es möglich, alle jene Basen zu bestimmen deren Dissoziationskonstanten unter 10^{-10} liegen.

LITERATUR

1. Tokár, G., Simonyi, I.: Magyar Kém. Foly. **64,** 94 (1958).
2. Simonyi, I., Tokár, G.: Magyar Kém. Foly. **64,** 151 (1958).

A NEW REAGENT FOR TITRATIONS IN NON-AQUEOUS MEDIA, II.

Determination of Aniline, of Derivatives of Pyridine and of p-Aminobenzoates by means of the Hydrochloride Complex of Chloro-aluminium Isopropylate

G. TOKÁR and I. SIMONYI

(Laboratory, United Pharmaceutical and Nutrition Works, Budapest)

Received July 24, 1958, revised text received February 29, 1960

Summary

A method is presented for the determination of aniline, p-anisidine, p-phenetidine, 2,6-diaminopyridine, further of the derivatives of p-aminobenzoic acid and xylocaine in non-aqueous media. The hydrochloride complex of chloro-aluminium isopropylate here serves as titrant.

With the suggested titrant, the mentioned compounds are titrated in a chloroformic solution, using ethylorange or dimethylyellow as indicators.

It is not possible to titrate p-chloro-aniline with this titrant. This fact can be utilised in the determination of p-phenetidine in the presence of p-chloro-aniline, provided the amount of the latter does not exceed 15%.

The hydrochloride complex of chloro-aluminium isopropylate lends itself, as a standard solution, to the titration of any bases of dissociation constants not below 10^{-10}.

НОВЫЙ РЕАКТИВ ДЛЯ ТИТРОВАНИЙ В БЕЗВОДНОЙ СРЕДЕ, II.

Определение анилина, производных пиридина и сложных эфиров п-аминобензойной кислоты солянокислым комплексом изопропилата хлористого алюминия

Г. ТОКАР и И. ШИМОНИ

(Лаборатория объединенного завода фармацевтических и питательных продуктов, г. Будапешт)

Поступило 24 июля 1958 г. Переработанная рукопись поступила 29. февраля 1960 г.

Резюме

Авторы приводят метод для определения в безводной среде анилина, п-анизидина, п-фенэтидина, 2,6-диаминопиридина, производных сложных эфиров а-аминобензойной кислоты и ксилокаина. В качестве титрованного раствора применяют солянокислый комплекс изопропилата хлористого алюминия.

Указанные соединения титруют предложенным титрованным раствором в хлороформовой среде в присутствии индикатора метилоранж или диметил-желтого.

п-Хлоранилин нельзя титровать данным титрованным раствором, что предоставляет возможность для определения п-фенэтидина в присутствии п-хлоранилина, если количество последнего не превышает 15%-ов.

При помощи солянокислого комплекса изопропилата хлористого алюминия определимы основания, постоянная диссоциации которых не меньше 10^{-10}.

Géza TOKÁR
István SIMONYI } Budapest X. Keresztúri út 30—38.

SOLANUM-ALKALOIDE, VII.*

ÜBER DEN ABBAU DES SOLASODINS, III.

ACYLIERUNGSVERSUCHE**

GY. MAGYAR

(Forschungsinstitut für die Pharmazeutische Industrie, Budapest)

Eingegangen am 9. März 1960

Aus den Mitteilungen [1—6], die sich mit dem Abbau des Solasodins befassen, geht hervor, daß die erste Stufe des Abbaues, nämlich die Bildung des O,N-Diacetats oder Propionats (**I**), gar nicht so einfach und einheitlich verläuft, wie beim Tomatidin.

Es ist eine wohlbekannte Tatsache, daß die Menge des entstandenen $\Delta^{5,16}$-Pregnadien-3 β-ol-20-on-acylats hauptsächlich von der Ausbeute des gebildeten Diacyl-solasodins abhängt.

Wegen der besonderen Wichtigkeit der ersten Stufe wurde die Acylierung des Solasodins in diesem Institut wiederholt untersucht [3, 4]. Wir waren bestrebt die Ausbeute des $\Delta^{5\ 16}$-Pregnadien-3β-ol-20-on-acetats und -propionats weiterzu erhöhen. Es wurde die Einwirkung verschiedener Säurebindungsmittel sowie verschiedener indifferenter Lösungsmittel untersucht.

Unter den geprüften zahlreichen Säurebindungsmitteln erwies sich das Triäthylamin als das beste. In vorliegender Mitteilung wollen wir auf die Vorteile dieses Säurebindungsmittels und zugleich auf die günstige Auswirkung des indifferenten Lösungsmittels hinweisen.

Das Triäthylamin bewirkte eine Erhöhung der Ausbeute des $\Delta^{5,16}$-Pregnadien-3β-ol-20-on-acylats. Unter den Lösungsmitteln entsprach besonders das Toluol, indem es eine weitere zusätzliche Ausbeutenerhöhung des $\Delta^{5,16}$-Derivates ermöglichte. Unseres Wissens nach benützte man bei den Acylierungen auf dem Gebiet der *Solanum*-Alkaloide bisher noch kein indifferentes Lösungsmittel. Diese Rolle fiel dem verhältnismäßig reichlich vorhandenen Säurebindungsmittel zu. Die Erfahrungen, die wir bei diesen Untersuchungen gesammelt haben, verwerteten wir auch bei Abbau des Tomatidins und berichteten darüber vor kurzem [7].

Als Säurebindungsmittel wendeten wir organische bzw. anorganische Basen, sowie Metalle und Anionenaustauscher an, oder aber nahmen in einem Teil der Versuche von jedem Säurebindungsmittel Abstand und entfernten in

* Mitteilung VI. GY. MAGYAR: Acta Chim. Hung. **20,** 331 (1959).

** Vorgetragen am 2. Juni 1959 am Internationalen Symposium über Chemie und Biochemie der *Solanum*-Alkaloide, Berlin.

diesem Falle die bei der Reaktion entstandene Essigsäure durch Destillation. Als organische Basen dienten Aldehyd-Kollidin (2-Methyl-5-äthyl-pyridin), 2,4,6-Kollidin, Triäthylamin, Chinolin, N-methylpiperidin und Hexamethylentetramin.

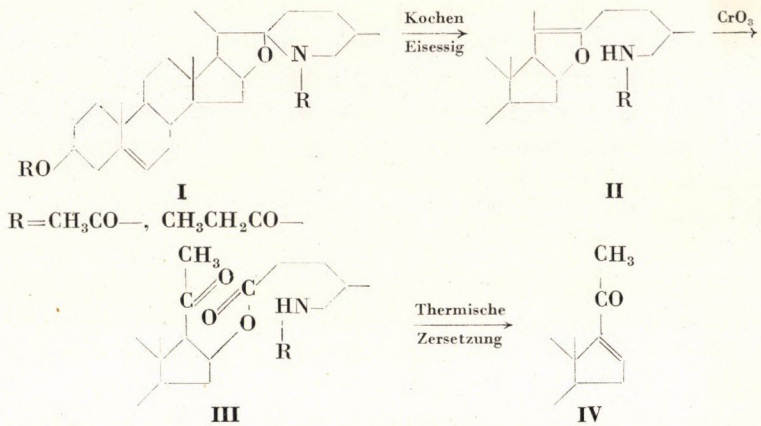
Die verwendeten anorganischen Säurebindungsmittel waren CaO, $CaCO_3$, Li_2CO_3, Na_2CO_3, Na_2HPO_4, Na_3PO_4 und NaOH.

Die Gruppe der verwendeten Metalle bildeten Cu, Al, Fe, Mg und Na.

Als Anionenaustauscher wurden Dowex 2, Amberlite IR 4B, Amberlite IR 400 und 410 benützt.

Benzol, Toluol, Xylol und Dioxan wurden als Verdünnungsmittel geprüft. Vergleichshalber wurde bei zahlreichen Versuchen — wie früher — das Säurebindungsmittel selbst als Lösungsmittel angewandt.

Bei den hier beschriebenen Versuchen wurde nach der Acylierung in derselben Weise, wie aus früheren Mitteilungen bereits bekannt, vorgegangen, u. zw. die Isomerisation (**I**→**II**) durch Erhitzen in Eisessig durchgeführt und nachher die Oxydation (**II**→**III**) mit Chromsäure in derselben Lösung vorgenommen. Zur Abspaltung der nach der Oxydation gebildeten langkettigen Estergruppe wurde das von uns schon früher angegebene [4] thermische Verfahren angewandt, welches, je nach der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches das Acetat, oder aber Propionat (**IV**) des $\Delta^{5,16}$-Pregnadien-3β-ol-20-ons lieferte.



I **II**

R=CH_3CO—, CH_3CH_2CO—

III **IV**

Bei der Triäthylamin-Toluol-Acylierungsmethode wurde die Abspaltung in einigen Versuchen auch derart durchgeführt, daß wir den benzolischen Auszug des Oxydationsgemisches mit katalytischer Menge Salzsäure mehrere Stunden erhitzten.

Aus Tabelle I geht hervor, daß die günstigste Temperatur bei 100—110° lag. Sowohl Erniedrigung [2, 9] wie auch Erhöhung [4, 11] der Temperatur hatte gleicherweise eine Verminderung der Ausbeute zur Folge. Ähnlich wirkte sich die Erniedrigung der Aldehyd-Kollidinmenge aus.

Tabelle I

Lösungsmittelfreie Versuche

Organische Basen als Säurebindungsmittel. Die Versuche wurden mit 5 g Solasodin und 70 ml Säurebindungsmittel durchgeführt. Siededauer 3 St.

Versuchs-nummer	Säurebindungsmittel	Acylierungs-temp. °C	Ausbeute %	Schmp. °C	Bemerkungen
1.	Chinolin	130	17,5	165—167	
2.	2,4,6-Kollidin	80	42	170—172	
3.	2,4,6-Kollidin	100	48	170—172	Das Produkt: $\Delta^{5,16}$-Pregnadien-3β-ol-20-on-acetat
4.	2,4,6-Kollidin	130	40	170—172	
5.	Dimethylanilin	100	29	170—172	
6.	Aldehyd-Kollidin	100	50	170—172	
7.	Triäthylamin	100	55	172—174	
8.	Pyridin	100	49,3	170—174	
9.	2,4,6-Kollidin	80	40	172—174	
10.	2,4,6-Kollidin	100	53,7	172—174	
11.	2,4,6-Kollidin	130	30	171—173	Das Produkt: $\Delta^{5,16}$-Pregnadien-3β-ol-20-on-propionat
12.	Dimethylanilin	100	15		
13.	Aldehyd-Kollidin	100	59,2	172—175	
14.	Aldehyd-Kollidin	100	45	172—174	*a)*
15.	Triäthylamin	100	55	176—178	

a) 35 ml (1 : 7) Aldehyd-Kollidin.

Die Triäthylaminmethode [8] lieferte das $\Delta^{5,16}$-Pregnadien-3β-ol-20-on-acetat mit einer höheren Ausbeute, als das Verfahren mit Aldehyd-Kollidin. Im Vergleich mit anderen Säurebindungsmitteln ist die vorige Methode deshalb vorteilhafter, weil sich der Überschuß an Triäthylamin, wegen seines ziemlich niedrigen Siedepunktes (89°), sehr leicht zurückgewinnen und ohne besonderer Reinigung zu weiteren Versuchen wiederholt verwenden läßt.

Trotzdem, daß das Propionat mit dem Aldehyd-Kollidinverfahren in einer höheren Ausbeute, als mit Triäthylamin zu gewinnen war, unterließen wir es uns mit diesem Problem näher zu beschäftigen, da das Acetat für die halbsynthetische Herstellung von Steroidhormonen ein günstigeres Ausgangsmaterial als das Propionat darstellt. Daher wollten wir eher die Herstellung des Acetatderivates gründlich studieren. Außerdem besitzt das Aldehyd-Kollidinverfahren nicht nur bei der Herstellung des Acetats, sondern auch bei der des Propionats den technologischen Nachteil, daß das überschüssige Aldehyd-Kollidin wegen seines hohen Siedepunktes nur umständlich aus dem Gemisch zu entfernen ist.

Die mit den indifferenten Lösungsmitteln durchgeführten Versuche (Tabelle II) ergaben folgende Resultate: Wurde das Solasodin mit dem Säure-

Tabelle II

Versuche mit indifferenten Lösungsmitteln

Organische Basen als Säurebindungsmittel. Die Versuche wurden mit 5 g Solasodin und 5 g Säurebindungsmittel ausgeführt. Siededauer 3 St.

Versuchs-nummer	Indiff. Lösungsm.	Säure-b.-mittel	Ausbeute %	Schmp. 0° C	Bemerkungen
1.	Benzol	Aldehyd-Kollidin	40	170—172	
2.	Toluol		47,5	172—174	
3.	Xylol		18,5	170—172	Das Produkt: 5,16 Δ-Pregnadien-3β-ol-20-on-acetat
4.	Dioxan		42	172—174	
5.	Toluol	Chinolin	38		
6.		N-Methylpiperidin	26		
7.		Dimethylanilin	13,2		
8.		Hexamethylentetramin	20,2	170—172	6 g Hexamethylen-tetramin
9.		Triäthylamin	49,4	170—172	
10.		Triäthylamin	54	172—174	Solasodin: Triäthylamin 1 : 4
11.		Triäthylamin	58		Solasodin: Triäthylamin 1 : 7

bindungsmittel (Aldehyd-Kollidin, bzw. Triäthylamin) in gleichen Verhältnissen genommen, so erhielten wir mit letzterem Stoff eine bessere Ausbeute [2, 9]. Bei Erhöhung des Volumens des Triäthylamins auf das vierfache, konnten wir eine 54%ige Ausbeute erreichen. Die zusätzliche Verwendung des indifferenten Lösungsmittels steigerte die Ausbeute von 55 auf 58%, wobei es sich in vorteilhafter Weise herausstellte, daß auch die halbe Menge des vorher benötigten Säurebindungsmittels genügend war.

Unter den anorganischen Säurebindungsmitteln erwies sich das Trinatriumphosphat als das wirksamste. Mit diesem gelang es das Acetat mit einer Ausbeute von 50—52% zu gewinnen.

Von den Metallen war das dispergierte Natrium ziemlich wirksam. Aus der Reihe der Anionenaustauscher zeigte Amberlite IR 410 eine verhältnismäßig günstige Wirkung. Metallisches Natrium lieferte das Acetat mit einer Ausbeute von 47% und Amberlite IR 410 mit 48%.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß wenn man unter Verzicht auf jedes Säurebindungsmittel das Solasodin zu einem Gemisch von Toluol-Essigsäure-

anhydrid zufügt, die bei der Reaktion entstandene Essigsäure abdestilliert und gleichzeitig den Destillationsverlust durch Zugabe eines frisch bereiteten Toluol-Essigsäureanhydridgemisches ersetzt, die Ausbeute 47% beträgt.

Beschreibung der Versuche*

$\Delta^{5,16}$-Pregnadien-3β-ol-20-on-Acetat (IV)

Eine Lösung von 5 g Solasodin (Schmp. 190—196°) in einem Gemisch von 115 ml wasserfreiem Toluol, 20 ml Essigsäureanhydrid und 35 ml Triäthylamin wurde 3 Stunden auf dem Ölbad gekocht, sodann im Vakuum (12 mm) bis zur Trockne eingeengt (6,37 g), der Rückstand mit 50 ml Eisessig kalt aufgenommen und 2 1/4 Stunden gekocht. Die so erhaltene Lösung, wie auch die Lösung von 2,5 g Chromsäureanhydrid in einem Gemisch von 30 ml Eisessig und 2 ml Wasser, wurden gleichzeitig, innerhalb 10 Minuten bei 20—25° zu 30 ml Eisessig zugetropft, dann das Gemisch eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Der Überschuß an Chromsäure wurde durch Natriumhydrogensulfitlösung zerlegt. Nach Zugabe von 250 ml Wasser wurde die Lösung mit 2 × 250 ml und 1 × 200 ml Benzol extrahiert, der benzolische Anteil mit Natriumbikarbonatlösung neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtrieren und Einengen bis zur Trockne wurde das rückständige Öl (6,14 g) 45 Minuten bei 160° erwärmt. Nach Umkristallisieren des Rückstandes aus 12 ml Methanol betrug die Ausbeute 2,5 g (58%) $\Delta^{5,16}$-Pregnadien-3β-ol-20-on-acetat, Schmp. 172—174°, $[\alpha]_D^{20} = 37{,}5°$ (c = 0,9; in Chloroform).

Nach Zerlegung des Chromsäureüberschusses mittels Natriumhydrogensulfitlösung wurde das Oxydationsgemisch auch in der Weise aufgearbeitet, daß man das über dem abgelagerten Öl befindliche Wasser dekantierte. Das rückständige Öl wurde in 10—15facher Menge Benzol gelöst und ohne die Lösung zu waschen über Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtrieren wurde die Lösung mit 0,1 ml konz. Salzsäure versetzt, 2—3 Stunden auf dem Wasserbad bis zum Sieden erhitzt und nach Eintrocknung im Vakuum der Rückstand aus 20—30 ml Methanol umkristallisiert. Das Lösen der Rückstandes geht sehr schwer vor sich. Um ein vollständiges Auflösen zu erreichen, gibt man bei Beginn mehr Lösungsmittel zu und nach erfolgtem Lösen destilliert man den Überschuß ab. Mit diesem Verfahren betrug die Ausbeute 2,35 g (54%) $\Delta^{5,16}$-Pregnadien-3β-ol-20-on-acetat (Schmp. 172—174°).

$\Delta^{5,16}$-Pregnadien-3β-ol-20-on-propionat (IV)

Es wurde 5 g Solasodin (Schmp. 190—196°) in 70 ml abs. Triäthylamin gelöst, 20 ml Propionsäureanhydrid zugegeben, dann die Lösung auf dem Ölbad 3 Stunden erhitzt. Die weitere Verarbeitung geschah ähnlich der Herstellung des Acetats. Die Ausbeute betrug 55% (Schmp. 176—179°). Bei den Versuchen mit einem festen Säurebindungsmittel wurde der vorhandene Niederschlag nach der Acylierung durch Filtrieren entfernt, sodann die Toluollösung im Vakuum zur Trockne eingeengt. Die weitere Verarbeitung wurde wie im vorangehenden Versuch durchgeführt.

Der Verfasser spricht Frau G. KÖVES für ihre wertvolle Hilfe seinen herzlichen Dank aus.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Acylierung des Solasodins mit und ohne von indifferenten Lösungsmitteln in Anwesenheit verschiedener Säurebindungsmittel untersucht. Unter Umgehung der Isolierung reiner Intermediärprodukte wurde das $\Delta^{5,16}$-Pregnadien-3β-ol-20-on-acetat, bzw. -propionat unmittelbar hergestellt. Auf Grund der Ausbeute erwies sich die Toluol—Triäthylaminlösung für die Acylierung als am geeignetsten. Das vorgeschlagene Verfahren ist bei der Halbsynthese von Steroidhormonen von praktischer Bedeutung.

* Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

LITERATUR

1. SATO, Y., KATZ, A., MOSETTIG, E.: J. Am. Chem. Soc. **73,** 880 (1951); **74,** 538 (1952).
2. BRIGGS, L. H., O'SHEA, T.: J. Chem. Soc. **1952,** 1654.
3. BITE, P., TUZSON, P.: Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **10,** 235 (1958).
4. MAGYAR, GY., LÉNÁRD, K., TUZSON, P.: Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **10,** 243 (1958); Ung. Pat. 144047 und Ung. Pat. 145036.
5. SATO, Y., LATHAM, H. G., MOSETTIG, E.: J. Org. Chem. **22,** 1496 (1957).
6. SATO, Y., IKEKAWA, N., MOSETTIG, E.: J. Org. Chem. **24,** 893 (1959).
7. MAGYAR, GY.: Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **11,** 359 (1959).
8. MAGYAR, GY., TUZSON, P.: Ung. Pat. 147322.
9. MAGYAR, GY., TUZSON, P.: Ung. Pat. 147588.

SOLANUM-ALKALOIDS, VII.

Degradation of Solasodin, III.
Attempts of Acylation

GY. MAGYAR

(Research Institute for the Pharmaceutical Industry, Budapest)

Received March 9, 1960

Summary

The acylation of solasodine in the presence of various acid binding stuffs, and in the presence or absence of indifferent solvents was studied. In the course of degradation, $\Delta^{5,16}$-pregnadiene-3β-ol-20-one acetate and propionate, respectively, were directly prepared, without the isolation of the diacyl derivative. From the amounts of yields it appears that a solution of triethylamine in toluol proved the most suitable for the acylating process. The suggested technique seems to have some practical value in respect to the semi-synthesis of steroid hormones.

АЛКАЛОИДЫ РОДА *SOLANUM*, VII.

О разложении соласодина, III.
Опыты по ацилированию

ДЬ. МАДЬЯР

(Исследовательский институт фармацевтической промышленности, г. Будапешт)

Поступило 9. марта 1960 г.

Резюме

Автор изучал ацилирование соласодина в присутствии различных кислотосвязывающих средств, в нейтральных растворителях и без них. В процессе разложения без изолирования диацильного соединения сразу непосредственно получил $\Delta^{5,16}$-прегнадиэн-3β-ол-20-он-ацетат и -пропионат. Из соотношения выходов можно установить, что для ацилирования лучше всего подходит раствор триэтиламина в толуоле. Данный прием оказывает практическую помощь для полусинтеза стероидных гормонов.

Dr. György MAGYAR; Budapest VII. Rottenbiller u. 26.

DIE DOPPELT ROTIERENDE FUNKENSTRECKE IN DER LÖSUNGSSPEKTRALANALYSE

W. GUTTMANN und G. MÜLLER-URI

(Institut für Ernährung in Potsdam-Rehbrücke der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Physikalische Abteilung des Zentralinstitutes für Gießereitechnik, Leipzig)

Eingegangen am 8. April 1960.

Für die Lösung zahlreicher spektralanalytischer Aufgaben in der Biologie und Metallurgie ist es wünschenswert, neben der Untersuchung von festen Substanzen eine Methode zur Verfügung zu haben, bei der Lösungsspektralanalysen mit mindestens derselben Genauigkeit durchgeführt werden können, wie bei den ersteren.

Der große Vorteil der Lösungsspektralanalyse liegt bekanntlich darin, daß einmal keine Schwierigkeit besteht, Testproben — in diesem speziellen Fall also Testlösungen — für jeden nur denkbar möglichen Fall herzustellen. Weiterhin gibt die Lösung stets einen Mittelwert der Zusammensetzung des zu untersuchenden Materials, der in vielen Fällen bei Untersuchungen festen Materials nicht gegeben ist. Um so störender erwies sich nun der Umstand, daß gerade bei der Lösungsanalyse mit den bisher üblichen Methoden, wie dem »Kohlenrädchen« und dem »Scheibe-Rivas-Verfahren«, Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Meßwerte gering sind. Je mehr sich in der Spektralanalyse Geräte einführen, bei denen man unter Verwendung von Sekundärelektronenvervielfachern (SEV) integrierende Messungen vornehmen kann, um so wichtiger wird es, bei Verwendung von Lösungen für die Analyse diese kontinuierlich in die Entladung einzubringen. Denn nur auf diese Weise besteht bei kleineren Meßaggregaten die Möglichkeit, Kontrollmessungen mit ein und derselben Lösung vorzunehmen, um damit zu einer optimalen Meßsicherheit zu gelangen. Aus diesem Grunde scheiden schon das »Scheibe-Rivas-Verfahren« und ähnliche Methoden aus, weil hier eine kontinuierliche Einbringung von Analysensubstanz in die elektrische Entladung nicht möglich ist.

In den letzten Jahren wurden von verschiedenen Autoren unabhängig voneinander Versuche unternommen, die Lösung in die elektrische Entladung einzusprühen. Der Gedanke lag nahe, nachdem man in der Flammenphotometrie hiermit zu günstigen Ergebnissen gekommen war. Demgemäß wurde die Apparatur auch von dem Flammenphotometer entlehnt und in entsprechender Form umgebaut. Wie in der Flammenphotometrie wurden die beiden Wege der direkten und der indirekten Zerstäubung beschritten [1]. Hierbei wurde durch eine durchbohrte Elektrode auf eine Gegenelektrode eingesprüht.

Die Ergebnisse, die mit dieser Methode gewonnen wurden, sind in der Arbeit »Vergleichende Untersuchungen über lösungsspektralanalytische Methoden« veröffentlicht [2]. Es wurden zu einer Illustrierung der Anregungsvorgänge in der Funkenstrecke verschiedene Methoden mit dem Lichtelektrometer vom Präzisionsgeräte RSV, Hechendorf/Pilsensee unter Anschluß eines Schreibers geprüft. Da diese Kurven für die weitere Entwicklung der Lösungsspektralanalyse als Vergleiche Bedeutung haben, seien einige charakteristische Aufzeichnungen an dieser Stelle nochmals wiedergegeben (s. Abb. 1).*

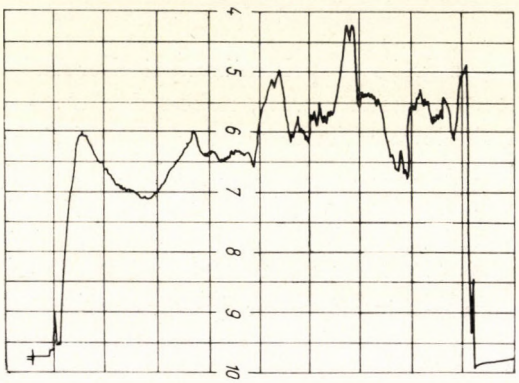


Abb. 1. Sprühverfahren mit Hilfe eines Substanzapplikators Cd-Linie bei 2288 Å, Versorgerspannung U I = 6,5; Anregung: C = 6000 pF, L = 0 mH, U = 12 000 V, p = 0,35 atü. Abszisse: Zeit; 1 Minute = 10 mm; Ordinate: relative Intensität (abhängig von der Versorgerspannung an den SEV und der Dämpfung des Schreibers)

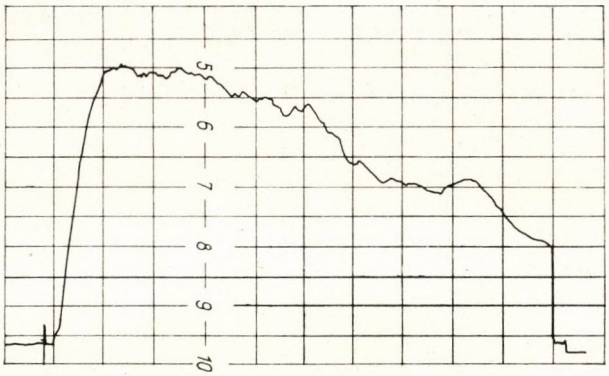


Abb. 2. Sprühverfahren, ungarisches; ungarisches Zerstäubermodell mit durchbohrten Kupferelektroden Cd-Linie. Versorgerspannung und Anregung wie bei Abb. 1, p = 0,2 atü. Abszisse und Ordinate wie bei Abb. 1

* In der Legende unter den Abbildungen werden die technische Daten angegeben. Unter «Versorgerspannung» ist die Aufteilung der Betriebsspannung bei dem verwendetem Gerät auf 11 Vervielfacherstufen zu verstehen. Die einzelnen Stufen sind noch unterteilt. Die Bezeichnung UI bezieht sich auf den ersten, die Bezeichnung UII auf den zweiten SEV im Gerät.

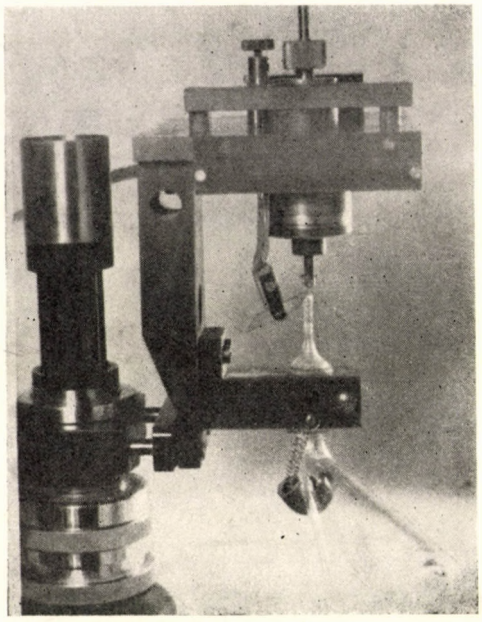


Abb. 3. Die rotierende Funkenstrecke

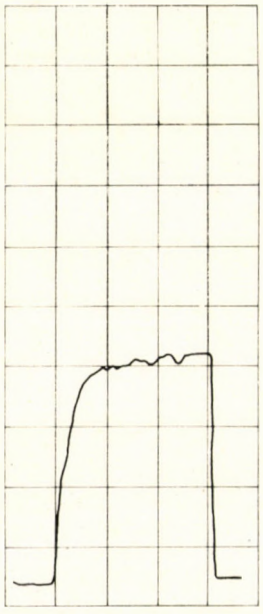


Abb. 4. Sprühverfahren mit der rotierenden Funkenstrecke
Versorgerspannung U I = 6,0, p = 0,2 atü. Alle übrigen Daten wie in Abb. 1

Wie die Kurve zeigt, war es nicht möglich, bei der Einsprühung mittels durchbohrter Elektrode einen gleichmäßigen Kurvenablauf zu erzielen. Hierbei war es gleichgültig, ob die Einstäubung durch Kohlen- oder Metallelektroden erfolgte. Auf Wunsch von Herrn E. Kocsis, Budapest, haben wir sein Zerstäubermodell [3], das uns freundlicherweise zu diesem Zwecke überlassen wurde, mit der Registriermethode getestet. Eine typische Kurve wird in Abb.

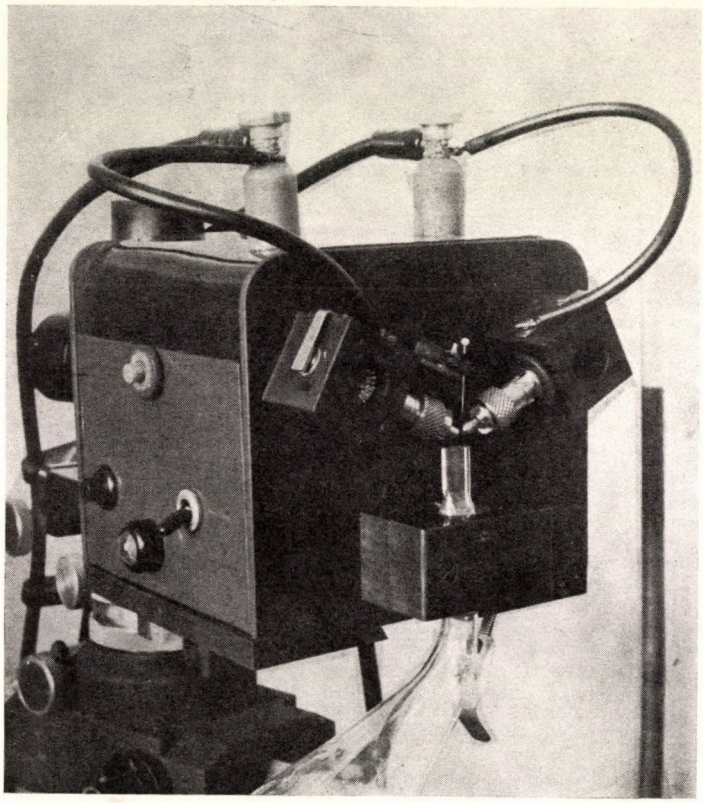


Abb. 5. Die doppelt rotierende Funkenstrecke

2 gezeigt. Die Unregelmäßigkeit im Kurvenverlauf beruht einmal darauf, daß selbst bei kleinen Drucken zu viel Lösungsmittel in die Entladung eingesprüht wird. Weiterhin kommt es zu einem unkontrollierbaren Auskristallisieren und teilweisen oder völligen Verstopfen durch auskristallisierende Substanz in der Austrittsöffnung des Zerstäubers und der durchbohrten Elektrode.

Hierfür ist charakteristisch der starke Kurvenabfall. Weiterhin kann niemals das Einbrennen des Funkens an einer bestimmten Stelle der Elektroden verhindert werden. Aus diesem Grunde entwickelten wir die rotierende Funken-

strecke [4], (s. Abb. 3). Die für diese Technik charakteristische Kurve (Abb. 4) zeigt einen ruhigeren Verlauf. Wir verwendeten bei ihr Elektrodenkappen als obere Elektroden und Elektrodenbleche als Gegenelektroden. Durch den Gebrauch der Elektrodenkappen wird die Lösungsspektralanalyse [5] äußerst wirtschaftlich. Außerdem werden hierdurch Fehler vermieden, die auftreten, wenn man kompakte Elektroden verwendet. Es ist unmöglich, eine einmal gebrauchte Elektrode mit Sicherheit von anhaftenden Spuren der Voruntersuchung zu befreien. Die Kappen werden nur zu einer einmaligen Untersuchung benutzt. Diese Arbeitsweise ist wirtschaftlich tragbar, da sich der Preis pro

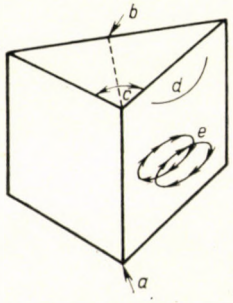


Abb. 6. Abbildung des Funkens auf dem Prisma bei der rotierenden Funkenstrecke

a = Brechende Kante, b = Kittfläche im Cornu-Prisma, c = Brechender Winkel (60°), d = Abb. der feststehenden Elektrodenkappe, e = Abb. des Drehelektrodenbleches

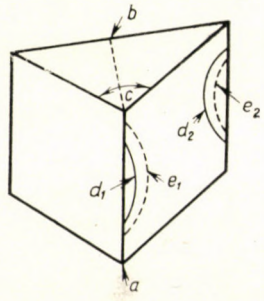


Abb. 7. Abbildung des Funkens auf dem Prisma bei der doppelt rotierenden Funkenstrecke

a = Brechende Kante, b = Kittfläche im Cornu-Prisma, c = Brechender Winkel (60°)
d_1 = } Abbildung der
d_2 = } Elektrodenkappe
e_1 = } Elektrodenkappe
e_2 = } verlagert

Kappe aus Elektrolytkupfer nur auf zwei Pfennige stellt. Bei Versuchen im Spektrallaboratorium des Berliner Metallhüttenwerkes konnten wir bei Verwendung der rotierenden Funkenstrecke den mittleren Fehler auf 3 bis 5 % drücken. Im Vergleich zu dem sehr hohen mittleren Fehler des »Kohlerädchens« — 10 bis 20 % [6] — sahen wir hierin schon einen wesentlichen Vorteil. Indessen war es unmöglich, einmal einen gewissen Lichtverlust, der durch die Rotation der unteren Elektrode bedingt war, auszuschalten und weiterhin den mittleren Fehler unter den angegebenen Mittelwert zu senken. Dies war insbesondere darauf zurückzuführen, daß eine für jede Spektralanalyse notwendige, exakt reproduzierbare Justierung des Elektrodenabstandes nur sehr schwer zu erreichen war. Aus diesem Grunde wurde die rotierende Funkenstrecke zur doppelt rotierenden Funkenstrecke weiterentwickelt [7] (s. Abb. 5). Hierbei drehen sich zwei Elektroden um ihre eigenen Längsachsen, die in der gleichen Höhe im stumpfen Winkel zueinander angeordnet sind. Die Entladung findet dann in horizontaler Richtung zwischen den beiden Elektroden statt, wobei sie genau räumlich fixiert ist. Um den wesentlichen Unterschied gegenüber

der einfach rotierenden Funkenstrecke deutlich zu machen, seien hier die hauptsächlichen Unterschiede nochmals genau dargelegt:

Bei der einfach rotierenden Funkenstrecke bewegt sich die untere Elektrode längs eines Kegelmantels, dessen Achse durch die Mitte der oberen Festelektrode geht. Die elektrische Entladung verläuft also schräg zu dem Spektrographenspalt, wobei der Winkel entsprechend der Fixierung des unteren Plättchens in der Halterung verschieden steil eingestellt wird. Aber selbst bei der steilsten Einstellung — wenn also die Spitze sich direkt unter dem Rande der Elektrodenkappe befindet — umkreist doch der Funke die obere Elektrode. Es gibt somit eine Entladung, wie sie sich günstigenfalls

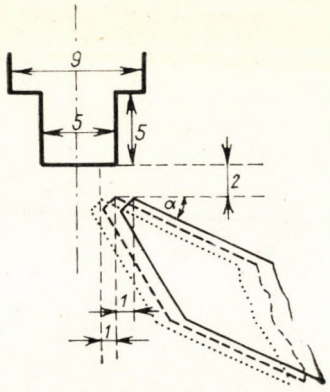


Abb. 8a—c. Verschiedene Einstellungen des unteren Elektrodenbleches zur oberen Elektrodenkappe. Zahlenangaben in mm. *Abb. 8a.* (ausgezogen) Die Spitze steht außerhalb der Senkrechten des Mantelrandes der planen Kappe. *Abb. 8b* (gestrichelt) Die Spitze steht genau unterhalb des Mantels der planen Elektrodenkappe. *Abb. 8c* (gepunktet) Die Spitze steht bei der planen Kappe zwischen Rand und Mitte

an Festelektroden bei gleichmäßig tanzender Entladung auf den Elektroden herausbilden kann. Bei dieser Entladungsart nähert bzw. entfernt sich kontinuierlich die Abbildung des Funkens auf dem Prisma gegenüber der brechenden Kante. Bei der doppelt rotierenden Elektrode hingegen bewegt sich die Entladung *nicht!* Durch die Rotation der Elektroden um ihre eigene Achse liegt der kürzeste Abstand zwischen den beiden Elektroden räumlich immer an derselben Stelle. Damit kommt es zwangsläufig zu einer räumlich fixierten Entladung und zu der Abbildung auf derselben Stelle des Prismas (Abb. 6 und 7). Durch die beschriebene Anordnung wird erreicht, daß die Emission der Funkenstrecke stets in ihrer Gesamtheit auf einen SEV trifft.

Auf diese Weise wird auch der zweite Fehler der einfach rotierenden Elektrode aufgehoben, der darin besteht, daß selbst kleinste Änderungen in der Einspannung der unteren Elektrode zu einer wesentlichen Änderung der Abbildung auf das Prisma und damit zu einer Verringerung der Genauigkeit

führen. Den großen Einfluß derartiger Variationen haben wir durch Meßserien mit dem Lichtelektrometer feststellen können. Wir haben hierbei Einstellungen des unteren Elektrodenbleches — wie sie in den Abb. 8—10 gezeigt werden — vorgenommen und dabei gefunden, daß bei der integrierenden Messung an ein und derselben Lösung sich jeweils sehr verschiedene Meßwerte ergaben. Nur bei unvertretbar umfangreichem technischem Aufwand wäre es möglich, die Halterung so zu gestalten, daß beim Wechsel der Hilfselektroden reproduzierbare geometrische Verhältnisse einzuhalten sind.

Die Einsprühvorrichtung wurde wiederum unterhalb der Funkenstrecke angeordnet. Versuche, die Einsprühung von einer anderen Richtung

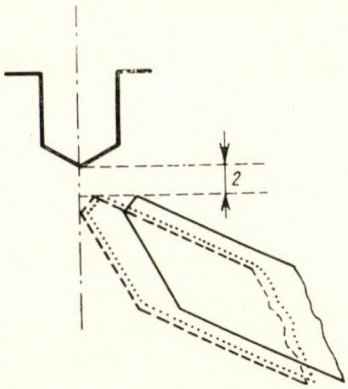


Abb. 9a—c. Abb. 9a (ausgezogen) Die Elektrodenspitze steht unterhalb des Kegels etwa 1/3 des Radius vom Rande entfernt. *Abb. 9b* (gestrichelt) Die Elektrodenspitze steht 1/3 r vom Mittelpunkt entfernt. *Abb. 9c* (gepunktet) Die Elektrodenspitze steht etwa r/2 unterhalb der Kappe

aus — wie z. B. von der Seite — vorzunehmen, haben niemals zu einem brauchbaren Ergebnis geführt. Bei der einfach rotierenden Funkenstrecke endete die Sprühdüse in einer Kapillare mit einem inneren Durchmesser von 2½ mm. Diese Form wurde zunächst wieder verwendet und die Düse so angeordnet, daß der Sprühstrahl zwischen die beiden Elektrodenkappen traf und die Ränder derselben mit besprühte. Bei dieser Anordnung führte die geringste seitliche Verschiebung der Sprühdüse zu inkonstanten Meßergebnissen. Eine Ausrichtung des Sprühstrahls auf eine Elektrodenkappe brachte eine außerordentliche Erhöhung der Empfindlichkeit. Hierdurch war es so gut wie sicher, daß die Anregung fast ausschließlich an der Elektrodenoberfläche erfolgte. Um die sehr wichtige Frage des Anregungsortes genau zu klären, wurde eine Reihe von Versuchen derart gemacht, daß einmal die Kapillare zu einer Spitze fein ausgezogen wurde und die Elektrodenabstände auf 8 mm sich erhöhten. Wenn nun der Sprühstrahl genau auf das Funkenplasma gerichtet wurde, so erfolgte praktisch keine Anregung. Auch Druckerhöhungen bis 0,5

atü zeigten kein wesentlich besseres Ergebnis (s. Abb. 11). Um den Einwand zu entkräften, die geringe Anregung wäre durch die Änderung der Düsenform und damit die Menge des Sprühnebels mit bedingt, wurde bei den weiteren Versuchen die alte Düsenform mit der Öffnung von $2^1/_2$ mm wieder verwendet. Es wurde lediglich dafür Sorge getragen, daß die Achse der Sprühdüse genau

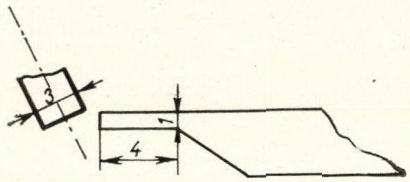


Abb. 10. Elektrodenblech zur Spitze abgefeilt. Durchmesser der oberen Kappe auf 3 mm verkleinert

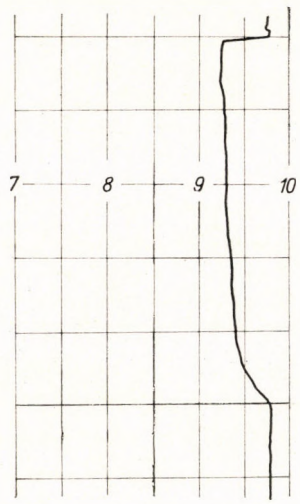


Abb. 11. Fahrdiagramm der Cd-Linie, aufgenommen mit der doppelt rotierenden Funkenstrecke, Paraboloidkappen; Elektrodenabstand 8 mm; Querschnitt der Düse 1,5 mm; Abstand von den Elektroden 6 mm; p = 0,25—0,5 atü steigend; Versorgerspannung U I = 5,5. Anregungsdaten wie unter Abb. 1

zwischen den Drehelektroden lag. Der Abstand der Elektrodenkappen blieb 8 mm. Vor Einschaltung der elektrischen Entladung konnte man bei Beleuchtung der Funkenstrecke deutlich sehen, daß der Sprühstrahl zwischen den Elektroden durchtrat, ohne diese zu berühren. Bei Einschalten der Entladung erfolgte kaum eine Anregung Abb. 12*b*. Wurde nun die Düse so weit seitwärts verschoben, daß der Sprühstrahl eine der Elektroden traf, trat sofort eine meßbare Anregung auf Abb. 12*d*. Die schwache Anregung, die sich bei Ausrichtung des Sprühstrahls auf das Funkenplasma einstellt, läßt sich so erklären,

daß die zwischen den Elektroden fliegenden Ladungsträger auf Flüssigkeitspartikel treffen und diese in Richtung nach einer Elektrode bewegen, wo sie sich schließlich niederschlagen und dann erst zur Emission kommen.

Diese Annahme wird durch den Verlauf des Fahrdiagramms bewiesen, in dem bei Druckerhöhung auf $p = 0{,}5$ atü sich die Anregung des Kurvenabschnittes 12*c* gegenüber der kaum meßbaren Anregung des Kurvenabschnittes 12*b*, der mit einem Druck von $p = 0{,}12$ atü aufgenommen wurde, ganz geringgradig erhöht. Damit wird auch eine Erklärung für die Erscheinung

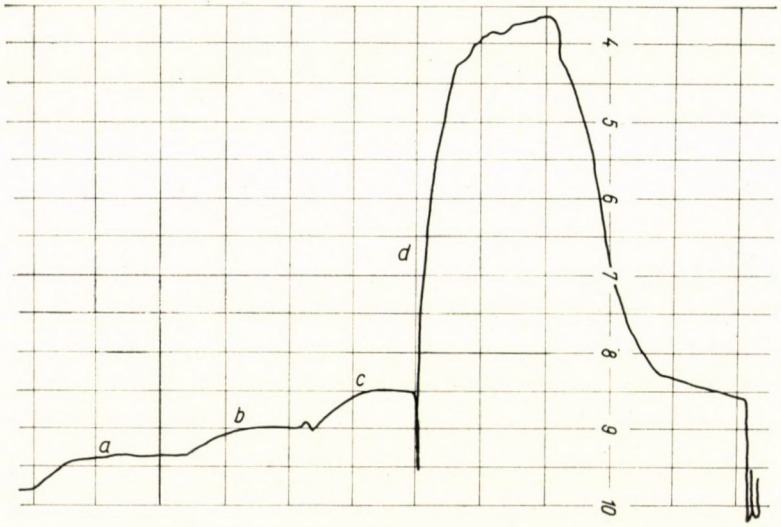


Abb. 12. Fahrdiagramm, aufgenommen mit der doppelt rotierenden Funkenstrecke, Paraboloidkappen, Elektrodenabstand 4 mm; Zerstäuberdüsen ⌀ 2,5 mm; Abstand von den Elektroden 2 mm; Anregungsdaten wie unter Abb. 1
a) Untergrund; *b)* Mn-Linie, Versorgerspannung 7,5, p = 0,12 atü; *c)* Daten wie zuvor, aber p = 0,5 atü; *d)* Daten wie zuvor, aber p = 0,12 atü und Sprühstrahl auf die rechte Kappe gerichtet

gefunden, daß mit der neuen, doppelt rotierenden Funkenstrecke die Empfindlichkeit wesentlich größer ist als bei den früheren Modellen (s. Abb. 13). Allein die auf der Hilfselektrode niedergeschlagene Analysensubstanz trägt zur Emission bei. Diesem Umstand kommt die neue Funkenstrecke dadurch besonders entgegen, daß sich stets Teile der Elektroden, die gerade nicht von der Entladung getroffen werden, zum Niederschlag des Sprühnebels anbieten. Offensichtlich verdampft dort die geringe Menge Lösungsmittel auf der heißen Elektrode unmittelbar nach dem Auftreffen, und der Entladung wird ausschließlich auskristallisierte, feste Substanz zugeführt. Ferner wird nun klar, daß der Druck im Zerstäubergefäß nicht über einen Grenzwert hinaus gesteigert werden kann. Die Elektrodenoberflächen dürfen nur so viel oder auch etwas weniger Substanz aufgesprüht erhalten, als die elektrische Entladung anregen

kann. Steigt die Menge der aufgesprühten Substanz, reichern sich nicht anregbare Mengen an, die durch unkontrollierbare Ablösung durch die elektrische und kinetische Energie der Entladung Unregelmäßigkeiten im Anregungsverlauf hervorrufen. Diesen Erkenntnissen trägt die Verwendung einer Banddüse von 2 mm Breite und 8 mm Länge Rechnung. Der Sprühstrahl wird gleichmäßig den Oberflächen der Elektrodenkappen zugeleitet. Der in das Funkenplasma gelangende Anteil des Sprühnebels ist gering. Störungen hier-

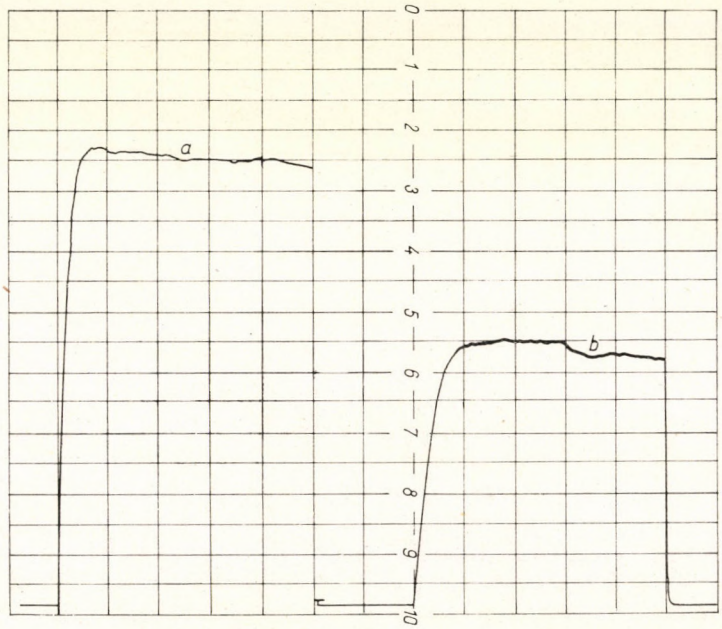


Abb. 13

a) Fahrdiagramm, aufgenommen mit der doppelt rotierenden Funkenstrecke; *b)* Fahrdiagramm, aufgenommen mit der rotierenden Funkenstrecke; $p = 0{,}13$ atü; Versorgerspannung und Anregung wurden nicht verändert

durch wurden nicht beobachtet. Die beschriebene Form zeichnet sich durch leichte Reinigungsmöglichkeiten aus. Aus diesem Grunde haben wir auch Muster der Düse, bei denen seitliche Öffnungen durch eine mittlere kompakte Glasbrücke getrennt waren, der Sprühstrahl also ausschließlich die Elektrodenkappen traf, verworfen. Die Meßergebnisse sind hierbei nie besser, aber schwerer reproduzierbar gewesen als bei der einfachen Banddüse.

Zur Durchführung von Reihenuntersuchungen ist es erforderlich, Düsen gleicher Form in größerer Anzahl vorrätig zu haben, um zwischen den einzelnen Analysen jeweils sofort auswechseln zu können. Hierbei ist darauf zu achten, daß die Wechseldüse trocken ist, da kleine Flüssigkeitspartikel zur Störung des Meßergebnisses führen. Nun ist die Herstellung von Glasdüsen, bei denen

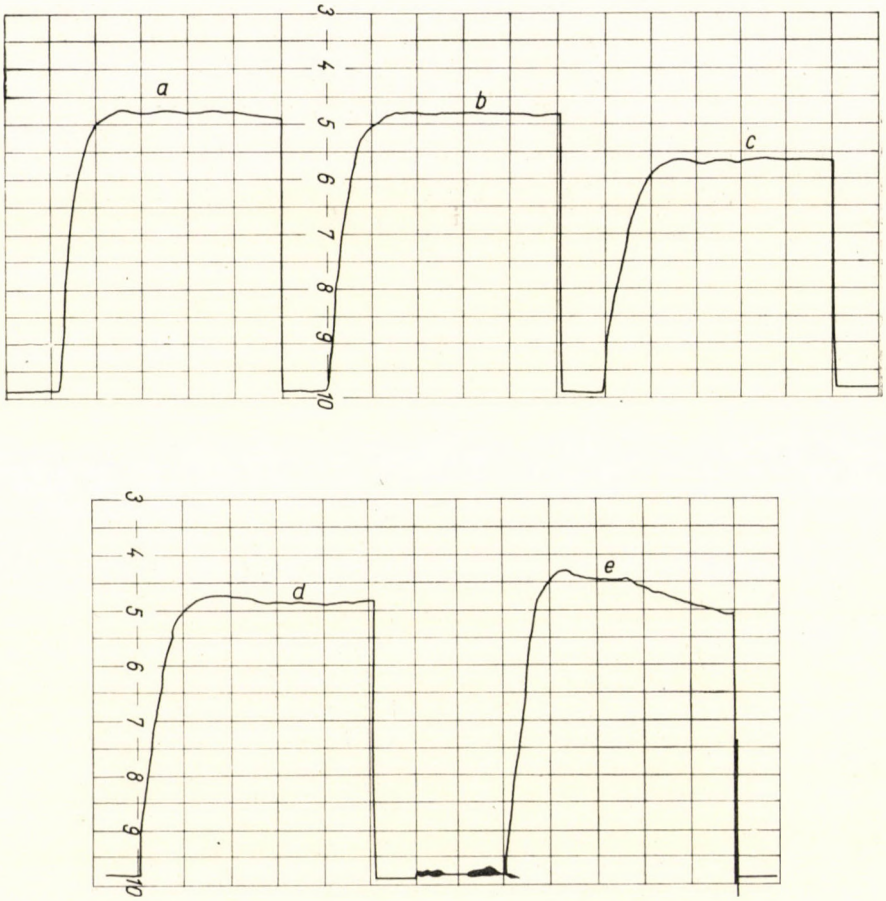


Abb. 14. Fahrdiagramm, aufgenommen mit der doppelt rotierenden Funkenstrecke und verschiedenen Elektrodenkappenformen: *a)* Paraboloidkappen; *b)* Kappen mit Krümmungsradius $\varrho = 2{,}5$ mm; *c)* Kappen mit Krümmungsradius $\varrho = 3{,}0$ mm; *d)* Kappen mit Krümmungsradius $\varrho = 3{,}5$ mm; *e)* Plane Elektrodenkappen

die Düsenöffnung in genau gleichem Winkel zum Düsenkörper angesetzt ist, schwierig. Wir haben daher vorgesehen, das Glas durch Kunststoff zu ersetzen. Bei der gewählten Form der Banddüsen zeigte es sich, daß sich eine geringe Verschiebung der Düse längs der optischen Achse *nicht* in Änderung der Meßergebnisse ausdrückte.

Bei Auswertung der zahlreichen von uns aufgenommenen Fahrdiagramme, von denen einige in den Abb. 14*a* bis *e* wiedergegeben sind, fanden wir einen ansteigenden Schenkel, dessen Gipfelwert nach 1 Minute erreicht ist. Dann folgt eine Plateaubildung bis zur 4. Minute, der sich ein langsam absteigender Kurventeil anschließt. Wenn sich auch bei Registrierung verschiedener Elemente der Kurvencharakter ändert, so zeigt doch jedes Fahrdia-

gramm die beschriebene Dreiteilung mit einem Kurvenmittelstück, das nur eine geringe Neigung aufweist. Zur integrierenden Messung sollte dies Mittelstück verwendet werden, von dem der ansteigende Teil der Kurve als Vorfunkzeit abzutrennen ist. Zur Bestimmung des mittleren Fehlers verwandten wir eine Lösung, die 3,294 % Cu, 0,24 % Fe, 0,244 % Mn, 0,16 % Al, 0,032 % Zn, 0,024 % Ni und 0,306 % Cd enthielt. Das Cd wurde als innerer Standard eingeführt. Die Anregung erfolgte mit einem Funkenerzeuger FF 10, C = 6000 pF, L = 0 mH und 12 kV. Druck vor dem Zerstäubergefäß $p = 0{,}17$ atü.

Die Messung begann mit dem Moment des Einsprühens, jedoch wurden die ersten zwei Messungen, die in dem ansteigenden Teil des Fahrdiagramms liegen, als Vorfunkzeit nicht berücksichtigt. Nach 1 Minute, vom Augenblick des Einsprühens an gerechnet, wurden die dann folgenden 4 gemessenen Werte, die den geradlinigen, horizontal verlaufenden Teil des Fahrdiagramms

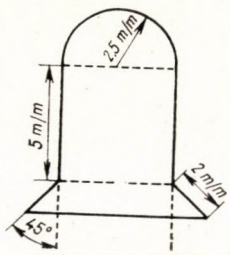


Abb. 15. Elektrodenkappe zum Aufstecken, $\varrho = 2{,}5$ mm

darstellen, zur Errechnung des mittleren Fehlers herangezogen. Danach wurden die Kappen gewechselt und unter den gleichen Bedingungen die Messungen fortgesetzt. Der Mittelwert wurde aus 40 Messungen gebildet und nach der Formel des Gauss'schen quadratischen Mittelfehlers errechnet.

Mittlerer Fehler: 2,0 %.

Der mit anderen Methoden der Lösungsspektralanalyse nicht annähernd erreichte, geringe mittlere Fehler von 2 % dürfte auf zwei Umstände zurückzuführen sein:

Einmal, daß die Abbildung der elektrischen Entladung immer an derselben Stelle des optischen Systems erfolgt, und zum zweiten durch die Entfernung des aus dem Lösungsmittel stammenden Störfaktors. Als Form der Elektrodenkappen verwendeten wir ein Paraboloid. Es hatte sich gezeigt, daß gegenüber flachen Elektrodenkappen sphärische einen deutlichen Vorteil bezüglich Konstanz der Meßergebnisse brachten. Bei Erprobung weiterer Formen sahen wir, daß bei einer gekrümmten Fläche die räumliche Fixierung der elektrischen Entladung am besten reproduzierbar war. Es wurden nun Versuche angestellt, die Form zu finden, bei der die Anregung am gleichmäßigsten sich vollzieht. Zu diesem Zwecke wurden Elektrodenkappen ange-

fertigt, die einen Krümmungsradius ϱ von 3,5 mm, 3 mm und 2,5 mm aufwiesen. Weiterhin wurde das erst verwendete Paraboloid und die plane Elektrodenkappe in die Versuche mit einbezogen. Wie die Kurven der Abb. 14*a* bis *e* zeigen, besteht kein Unterschied in der Anregung durch Verwendung von Kappen verschiedenen Krümmungsradius. Lediglich die plane Elektrodenkappe führt zu deutlich schlechteren Ergebnissen. Wir haben uns aber für die Verwendung von Elektrodenkappen, deren Krümmungsradius 2,5 mm beträgt, entschieden Abb. 15. Ausschlaggebend hierfür war nicht die bessere Anregungsbedingung, wie oben schon gesagt, sondern die Überlegung, daß bei einer Halbkugel kleine, schwer zu beseitigende Justierungsfehler am wenigsten in's Gewicht fallen: Die einander zugekehrten Flächen der Halbkugel werden immer den gleichen Krümmungsradius aufweisen.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird eine Apparatur beschrieben, mit der Lösungsspektralanalysen bei hoher Wirtschaftlichkeit und einem mittleren Fehler von 2% unter Verwendung eines Lichtelektrometers durchgeführt werden können. Die Untersuchungen werden durch Kurvenbilder erläutert.

LITERATUR

1. GUTTMANN, W.: Ern. Forschung **2,** 787 (1957).
2. GUTMANN, W., SIEBERT, H.-J.: Ern. Forschung **5,** 32 (1960).
3. ERDEY, L., GEGUS, E., KOCSIS, E.: Acta Chim. Hung. **7,** 343 (1955).
4. GUTTMANN, W., BECKER, H.: Chem. Techn. **12,** 77 (1960).
5. GUTTMANN, W.: Chem. Techn. **10,** 706 (1958).
6. LEUTWEIN, F.: Bergakademie **7,** 426 (1955).
7. GUTTMANN, W., BECKER, H., MÜLLER-URI, G.: Naturwiss. **47,** 128 (1960).

THE DOUBLE ROTATING SPARK GAP IN SPECTRAL ANALYSIS

W. GUTTMAN and G. MÜLLER-URI

(Institute for Nutrition of the German Academy of Sciences, Berlin, Potsdam-Rehbrücke, and Physical Department of the Central Institute for Foundry Technique, Leipzig)

Received April 8, 1960

Summary

An apparatus is described by the authors, with the use of which it is possible to carry out solution spectral analyses in a very economic way, with a mean error of 2%, applying a light photoelectrometer. The technique of the investigations is explained by graphs.

ДВАЖДЫ ВРАЩАЮЩИЙСЯ ИСКРОВОЙ РАЗРЯДНИК В СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ РАСТВОРОВ

В. ГУТТМАНН и Г. МЮЛЛЕР-УРИ

(Институт питания Берлинской Германской Академии Наук, г. Потсдам—Ребрюке, и Физическое отделение Литейнотехнического Центрального Института, г. Лейпциг.)

Поступило 8. апреля 1960 г.

Резюме

Авторы описывают прибор, при помощи которого спектральные анализы растворов с применением светоэлектрометра могут проводиться чрезвычайно экономно, с средней погрешностью равной 2%. Ход испытания объясняют графиками.

Dr. W. Guttmann; Arthur-Scheunertallee 15. Potsdam-Rehbrücke, DDR
Dr. G. Müller-Uri; Leipzig

INTERNAL PRESSURE IN RELATION TO ELECTRICAL CONDUCTANCE OF SOLUTIONS OF STRONG ELECTROLYTES

C. V. SURYANARAYANA and S. GOVINDASWAMY

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

Received April 16, 1960

SURYANARAYANA and VENKATESAN [1—3] formulated an equation relating to electrical conductance with concentration valid for higher concentrations up to saturation. The equation was based on new concepts of concentration and viscosity given by them [4—8], and a very important assumption that the fall of ionic velocity with increasing concentration is strictly a function of the internal pressure of the medium. Herein, we have attempted to correlate internal pressure of the medium with electrical conductance.

YOUNG [9] and LAPLACE [10] recognised, at a very early date, that surface tension was directly related to the intermolecular forces in the liquid. HILDEBRAND and SCOTT [11] pointed out a relationship between the internal pressure and the ratio between the free energy of surface formation per mole (product of surface tension and surface area per mole) and the molar volume. They derived that the above ratio is proportional to $\nu/V^{\frac{1}{3}}$, and found that it was directly proportional to the internal pressure in the case of several liquids. An important assumption made was that the vapour pressure was low enough so that the interactions with molecules in the vapour could be neglected. We can write

$$\nu/V^{\frac{1}{3}} = k \cdot \pi \tag{1}$$

where ν, π and V are surface tension, internal pressure and molar volume, respectively.

We are now to deal with electrolyte solutions. DRUDE and NERNST [12] pointed out that internal pressure and the electrostatic field of the ions in salt solutions are related. EVJEN and ZWIDKY [13] showed that the difference in thermal properties of dilute solutions of strong electrolytes as compared with those of the pure solvent is definitely due to a physical effect of the ions on the solvent, which manifests itself as an internal pressure, varying from point to point, in the solution. From an intensive study of literature, SURYANARAYANA and VENKATESAN observed that internal pressure in electrolyte solutions is a combined effect due to hydration, ion-solvent interaction, quan-

tum-mechanical forces of dispersion, dielectric constant effect, any possible incomplete dissociation effect, etc. It is also known that many of the properties of the ions in solution may be derived in terms of intermolecular forces without appealing to the concepts of the electrical charging or ionic radii. The first postulate of the Debye—Hückel theory is, that if the ions of an electrolyte lose their charges and became neutral particles, the solution would behave like a dilute solution obeying Henry's law. The basis of the new outlook, developed by SURYANARAYANA and VENKATESAN, is that the charges of the ions also contribute a component to the overall internal pressure of the medium, on the magnitude of which the ionic conductance depends. Therefore, if ionic charges contribute to the internal pressure, provided that a given electrolyte is fully dissociated, as is the case with strong electrolytes, we may assume in this background the individual ions to be merely particles as the non-electrolytes are for the purpose of applying equation (1) to them.

From Macleod's equation connecting surface tension and density

$$\nu = k' (\varrho - \varrho')^4 \tag{2}$$

where ν, ϱ and ϱ' are surface tension, density of liquid and density of vapour, respectively, we can write

$$\nu / V^{\frac{1}{3}} = k' \varrho^4 / V^{\frac{1}{3}} \tag{3}$$

neglecting ϱ' at ordinary temperatures. From equation (1)

$$\pi = \frac{k'}{k} \cdot \varrho^4 / V \tag{4}$$

Equating V to the ratio of molecular weight and density and substituting in (4) we have

$$\pi = \frac{k}{k'} \cdot \varrho^{4\frac{1}{3}} / M^{\frac{1}{3}} \tag{5}$$

For a solution of a strong electrolyte in water as solvent the molecular weight may be replaced by the average molecular weight $(M_1 \varkappa_1 + M_2 \varkappa_2)$ where $\varkappa_1$ and $\varkappa_2$ are mole fractions of solvent and solute, respectively. Therefore, for a salt solution in water we have

$$\pi = \frac{k'}{k} \cdot \varrho^{4\frac{1}{3}} / (M_1 \varkappa_1 + M_2 \varkappa_2)^{\frac{1}{3}} \tag{6}$$

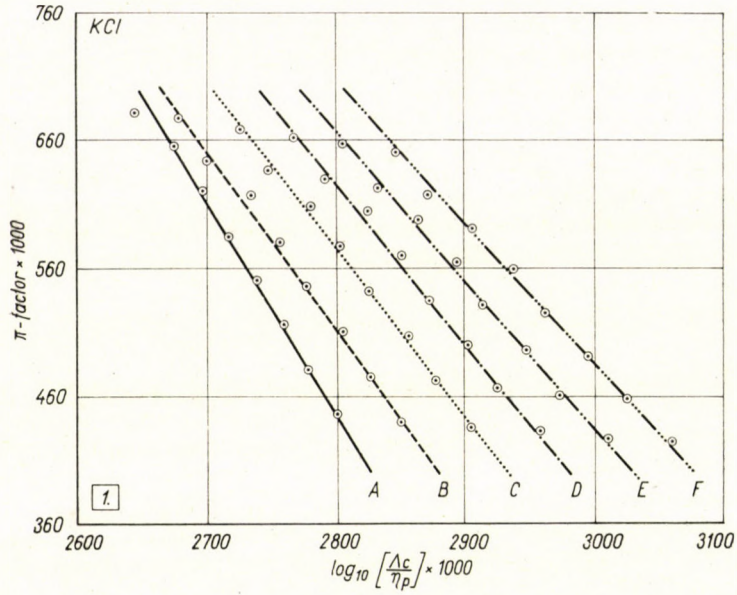


Fig. 1. KCl; A: 30°, B: 35°, C: 40°, D: 45°, E: 50°, F: 55° C

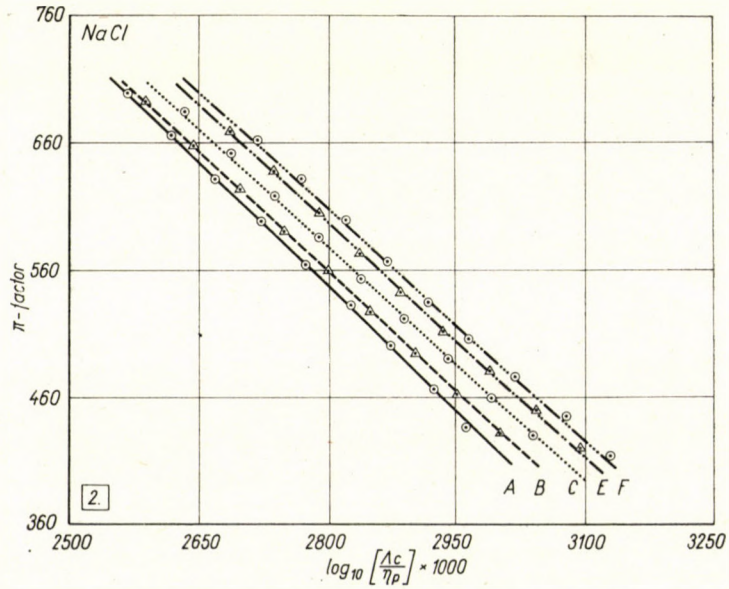


Fig. 2. NaCl; A: 30°, B: 35°, C: 40°, E: 50°, F: 55° C

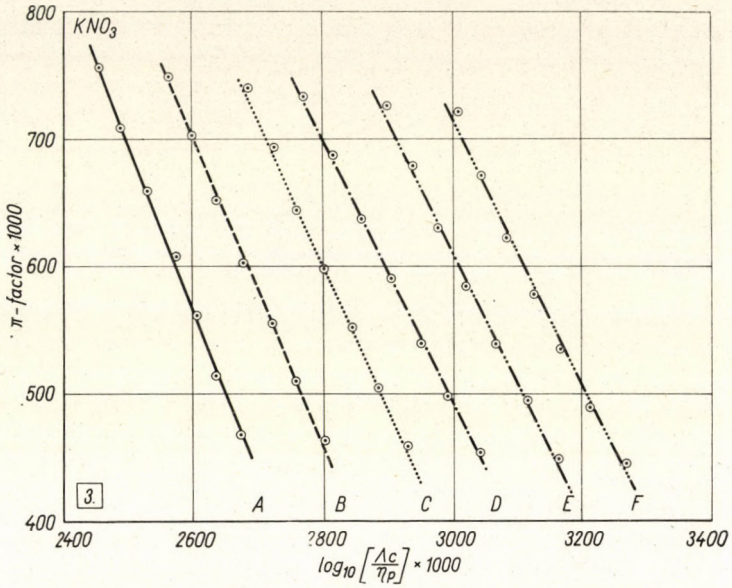


Fig. 3. KNO_3; A: 30°, B: 35°, C: 40°, D: 45°, E: 50°, F: 55° C

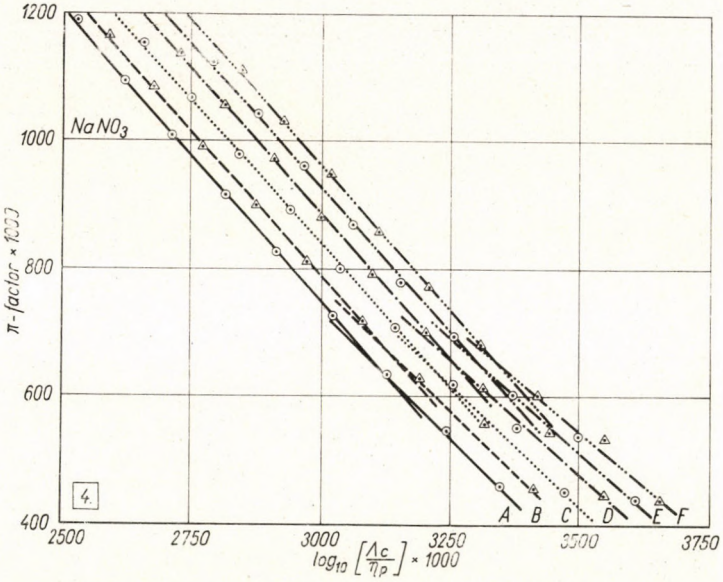


Fig. 4. $NaNO_3$; A: 30°, B: 35°, C: 40°, D: 45°, E: 50°, F: 55° C

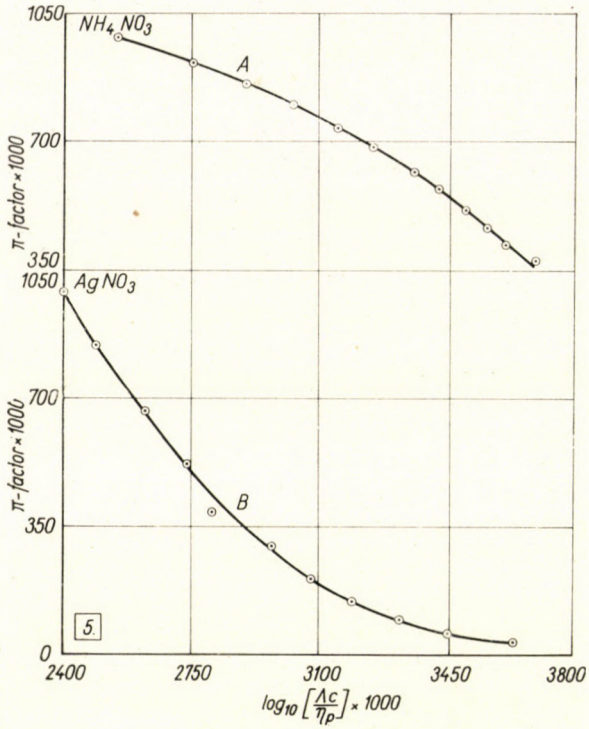


Fig. 5. A: NH_4NO_3; B: $AgNO_3$; T: 24,99° C

Table I

Sodium chloride

Molality	Temperature									
	30° C		35° C		40° C		50° C		55° C	
	Density	π-factor	Density	π-factor	Density	π-factor	Density	π-factor	Density	π-factor
1,00	1,0348	0,4369	1,0327	0,4330	1,0307	0,4295	1,0258	0,4207	1,0231	0,4153
1,50	1,0534	0,4680	1,0508	0,4642	1,0486	0,4600	1,0438	0,4509	1,0412	0,4451
2,00	1,0708	0,5007	1,0682	0,4948	1,0656	0,4909	1,0607	0,4808	1,0583	0,4750
2,50	1,0879	0,5334	1,0851	0,5270	1,0829	0,5222	1,0774	0,5105	1,0749	0,5063
3,00	1,1043	0,5643	1,1015	0,5604	1,0991	0,5543	1,0938	0,5433	1,0913	0,5363
3,50	1,1202	0,5977	1,1173	0,5900	1,1147	0,5858	1,1093	0,5720	1,1067	0,5675
4,00	1,1355	0,6313	1,1324	0,6232	1,1298	0,6182	1,1244	0,6036	1,1219	0,5993
4,50	1,1500	0,6645	1,1473	0,6566	1,1448	0,6522	1,1390	0,6373	1,1363	0,6305
5,00	1,1647	0,6995	1,1615	0,6920	1,1588	0,6838	1,1531	0,6683	1,1503	0,6609

Table II

Potassium chloride

Molality	Temperature											
	30° C		35° C		40° C		45° C		50° C		55° C	
	Density	π-factor	Density	π-factor	Density	π-factor	Density	π-factor	Density	π-factor	Density	π-factor
1,00	1,0405	0,4456	1,0382	0,4399	1,0361	0,4364	1,0338	0,4329	1,0314	0,4274	1,0287	0,4236
1,50	1,0609	0,4801	1,0585	0,4762	1,0565	0,4724	1,0543	0,4667	1,0514	0,4594	1,0492	0,4566
2,00	1,0805	0,5164	1,0781	0,5102	1,0756	0,5065	1,0734	0,5000	1,0710	0,4960	1,0687	0,4921
2,50	1,0991	0,5509	1,0966	0,5458	1,0945	0,5423	1,0922	0,5351	1,0897	0,5310	1,0870	0,5251
3,00	1,1172	0,5853	1,1151	0,5811	1,1125	0,5767	1,1101	0,5703	1,1075	0,5653	1,1050	0,5590
3,50	1,1340	0,6212	1,1318	0,6170	1,1293	0,6090	1,1267	0,6043	1,1241	0,5976	1,1215	0,5910
4,00	1,1503	0,6556	1,1446	0,6433	1,1420	0,6362	1,1389	0,6286	1,1364	0,6219	1,1337	0,6168
4,50	1,1619	0,6820	1,1597	0,6766	1,1573	0,6685	1,1546	0,6639	1,1522	0,6566	1,1495	0,6513

Table III

Sodium nitrate

Molality	Temperature											
	30° C		35° C		40° C		45° C		50° C		55° C	
	Density	π-factor	Density	π-factor	Density	π-factor	Density	π-factor	Density	π-factor	Density	π-factor
1,00	1,0490	0,4591	1,0465	0,4554	1,0439	0,4500	1,0413	0,4442	1,0384	0,4385	1,0355	0,4350
2,00	1,0967	0,5474	1,1018	0,5580	1,0989	0,5518	1,0958	0,5453	1,0930	0,5383	1,0900	0,5319
3,00	1,1404	0,6349	1,1373	0,6273	1,1344	0,6204	1,1313	0,6136	1,1280	0,6057	1,1248	0,5992
4,00	1,1812	0,7284	1,1773	0,7175	1,1742	0,7097	1,1708	0,7020	1,1675	0,6942	1,1641	0,6839
5,00	1,2197	0,8268	1,2147	0,8114	1,2114	0,8000	1,2080	0,7912	1,2044	0,7804	1,2009	0,7718
6,00	1,2535	0,9173	1,2491	0,9010	1,2455	0,8919	1,2420	0,8796	1,2385	0,8700	1,2346	0,8578
7,00	1,2853	1,007	1,2811	0,9930	1,2774	0,9803	1,2737	0,9705	1,2705	0,9599	1,2667	0,9477
8,00	1,3141	1,095	1,3107	1,085	1,3069	1,070	1,3027	1,056	1,2988	1,044	1,2955	1,032
9,00	1,3429	1,191	1,3369	1,169	1,3332	1,154	1,3294	1,138	1,3255	1,126	1,3215	1,112

Since the value of $\frac{k'}{k}$ is not known, computation of $\varrho^{4\frac{1}{3}}/(M_1\varkappa_1 + M_2\varkappa_2)^{\frac{1}{3}}$ of a salt solution at different concentrations must be enough for a comparison of internal pressures at the respective concentrations at a given temperature. In the absence of any other workable equation for the computation of the internal pressure of solutions from simple and easily measurable parameters we have assumed the above equation (6) as reasonable and reliable, though approximate for our purpose.

Table IV

Potassium nitrate

Molality	Temperature											
	30° C		35° C		40° C		45° C		50° C		55° C	
	Density	π-factor	Density	π-factor	Density	π-factor	Density	π-factor	Density	π-factor	Density	π-factor
1,00	1,0536	0,4670	1,0517	0,4629	1,0496	0,4592	1,0465	0,4532	1,0440	0,4478	1,0420	0,4438
1,50	1,0811	0,5144	1,0782	0,5087	1,0759	0,5047	1,0732	0,4982	1,0709	0,4942	1,0683	0,4883
2,00	1,1061	0,5613	1,1032	0,5547	1,1009	0,5507	1,0954	0,5383	1,0954	0,5383	1,0926	0,5335
2,50	1,1290	0,6067	1,1270	0,6020	1,1246	0,5977	1,1220	0,5913	1,1192	0,5835	1,1161	0,5773
3,00	1,1529	0,6583	1,1497	0,6510	1,1472	0,6433	1,1442	0,6363	0,1411	0,6293	1,1381	0,6210
3,50	1,1750	0,7084	1,1717	0,7008	1,1688	0,6932	1,1660	0,6856	1,1627	0,6775	1,1595	0,6700
4,00	1,1956	0,7574	1,1930	0,7484	1,1903	0,7404	1,1873	0,7329	1,1840	0,7250	1,1818	0,7199

Table V

Lithium nitrate (25° C)

Solvent							
Water		30% C_2H_5OH + 70% H_2O		70% C_2H_5OH + 30% H_2O		Ethyl alcohol	
Wt. % $LiNO_3$	π-factor	Wt. % $LiNO_3$	π-factor	Wt. % $LiNO_3$	π-factor	Wt. % $LiNO_3$	π-factor
0,635	0,3765	0,1370	0,2877	0,0903	0,1682	2,158	0,1055
0,6878	0,3823	0,3080	0,2887	0,1981	0,1685	4,500	0,1144
3,739	0,4077	0,6230	0,2907	0,6823	0,1707	7,457	0,1300
6,384	0,4354	3,711	0,3130	1,009	0,1723	12,43	0,1496
6,624	0,4369	7,359	0,3386	1,908	0,1762	16,33	0,1700
12,13	0,4957	11,967	0,3758	4,274	0,1876	19,49	0,1878
17,13	0,5570	15,013	0,4043	6,378	0,1984	23,39	0,2100
18,35	0,5730	19,327	0,4468	9,484	0,2151		
21,09	0,6123	24,727	0,5110	12,78	0,2349		
22,39	0,6312	27,958	0,5534	16,99	0,2634		
28,32	0,7287	28,565	0,5635	19,54	0,2824		
30,65	0,7742	33,37	0,6357	23,92	0,3230		
32,37	0,8072	38,04	0,7191	28,51	0,3625		
37,88	0,9283	43,33	0,8322	32,31	0,4049		
40,04	0,9793	48,79	0,9656	37,22	0,4676		
45,46	1,120	53,66	1,114				
46,97	1,173	54,16	1,131				
47,02	1,176						

Table VI

Temperature = 24,99° C				Temperature = 110° C	
Silver nitrate		Ammonium nitrate		Lithium nitrate	
Wt. % $AgNO_3$	π-factor	Wt. % NH_4NO_3	π-factor	Wt. % $LiNO_3$	π-factor
1,68	0,3968	0,800	0,3821	0,701	0,3134
15,01	0,6337	7,810	0,4224	3,499	0,3358
26,74	1,002	15,06	0,4692	6,410	0,3563
36,41	1,496	21,91	0,5193	12,14	0,4097
44,02	2,119	28,74	0,5729	17,25	0,4558
50,71	2,990	34,93	0,6266	20,49	0,4964
59,28	3,880	41,01	0,6831	26,25	0,5725
61,30	5,207	46,54	0,7394	32,45	0,6627
65,61	6,723	51,98	0,7987	40,13	0,8089
69,45	8,459	57,31	0,8600	45,67	0,9365
71,59	9,982	62,14	0,9212	49,00	1,023
		68,49	0,9835	55,90	1,226
				60,40	1,367
				67,10	1,641

Table VII

Temp. °C	Constants							
	Sodium chloride		Potassium chloride		Sodium nitrate		Potassium nitrate	
	A′	B′	A′	B′	A′	B′	A′	B′
30	1239	1,471	700,3	0,4848	2962	2,643	561,3	0,7521
35	1297	1,435	805,4	0,5946	3442	2,762	773,6	0,9819
40	1449	1,481	917,0	0,6452	3933	2,812	1048	1,190
45	—	—	1035	0,6882	4568	2,890	1392	1,485
50	1626	1,496	1174	0,7623	5224	3,009	1816	1,650
55	1742	1,496	1328	0,8249	5761	3,059	2301	1,843

Table VIII

Temp. °C	Electrolyte	Constants	
		A′	B′
25	Lithium nitrate (water)	3882	3,291
24,99	Silver nitrate (water)	3223	2,586
24,99	Ammonium nitrate (water)	5064	2,632

We have considered below internal pressure in relation to concentration and electrical conductance for aqueous solutions ranging from 1,00 molal to about the saturation at temperatures of 30, 35, 40, 45, 50 and 55° C for potassium chloride and nitrate and sodium chloride and nitrate obtained from the data of SURYANARAYANA and VENKATESAN [2] and for aqueous solutions of silver nitrate, ammonium nitrate and also lithium nitrate in water, alcohol and mixtures of the two from the data of CAMPBELL et al. [15—17]. The definitions of Λ_c, c_p and η_p have already been given [2, 3]. In equation (6) the computable factor on the right hand side will be denoted as the π-factor in the following discussion. Numerical computations are given in Tables I to VIII.

Discussion

Plots of π-factor versus C_p (not given) are linear for solutions of potassium chloride and nitrate, sodium chloride and nitrate at all temperatures. Only in the case of sodium nitrate two points at the lowest concentrations are very slightly away at a grazing distance. In the case of lithium nitrate plots of π-factor versus C_p (not given) are not perfectly linear but show a very slight convexity towards the C_p-axis. Yet in an approximate manner the π-factor may be supposed as varying almost linearly even in aqueous and ethanolic solutions of lithium nitrate. This supports the second important assumption made by SURYANARAYANA and VENKATESAN [3] in developing a new theory of electrolyte conductance. The observations of TAMANN [18], HEYDWEILLER [19] and GIBSON [20] also point to the same fact.

Preliminary correlation showed that the π-factor varied linearly with $\log \Lambda_c$ with aqueous solutions of potassium chloride, whereas for sodium chloride and nitrate and potassium nitrate such plots were made up of two intersecting straight lines. This means that from the point of intersection onwards a new inner interaction in solution may have to be assumed to give an explanation for the change in the slope. In other words, any inner interaction affecting the value of internal pressure of the solution may be expected to change the slope of $\log \Lambda_c$ versus the π-factor curve. If the inner interactions are such as to manifest in a change in viscosity of the solution, then the equation

$$\eta_p = A \cdot e^{BC_p} \tag{7}$$

has been shown, by SURYANARAYANA and VENKATESAN [21, 22], to serve the purpose of indicating such interactions. Hence, a plot of $\log \left(\frac{\Lambda_c}{\eta_p}\right)$ versus π-factor was plotted. We found it remarkable that such plots are linear in almost all cases, except a few ones just as in the case of sodium nitrate, lithium

nitrate in pure alcohol and in ethanol—water mixtures of 70% and 30% of ethanol and ammonium nitrate and silver nitrate in water as can be seen from Figs. 1 to 6. Lithium nitrate solution in water at a temperature of 110° C was also tried out and there also it is not a perfect linear plot as could be seen from Fig. 7. The variation of π-factor with C_p being almost always linear we should expect a plot of $\log\left(\frac{\Lambda_c}{\eta_p}\right)$ versus C_p also to be linear or of the same nature as of $\log\left(\frac{\Lambda_c}{\eta_p}\right)$ versus the π-factor. Such plots are shown in the Figs.

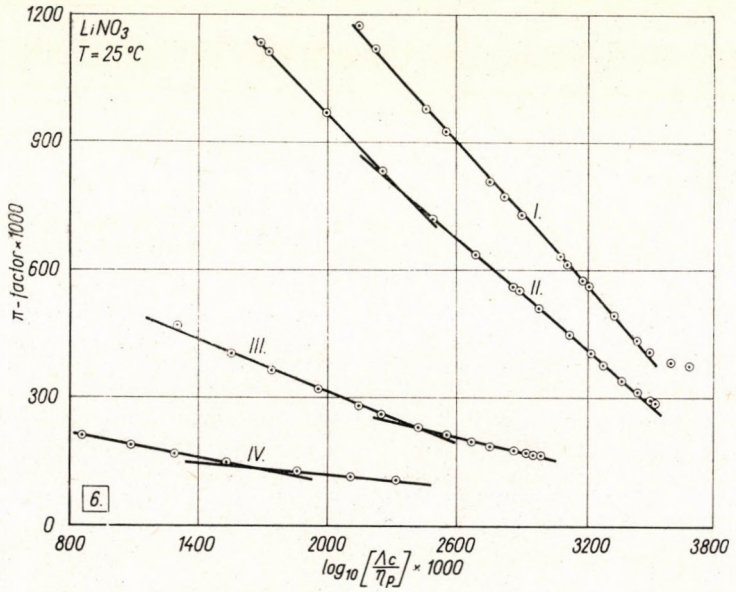


Fig. 6. $LiNO_3$; T: 25° C I: Water as solvent; II: 30% ethanol + 70% water; III: 70% ethanol + 30% water; IV: pure ethanol

from 8 to 14. From these Figs. it is strikingly remarkable that $\log\left(\frac{\Lambda_c}{\eta_p}\right)$ versus C_p is linear for aqueous solutions of sodium chloride and nitrate, potassium chloride and nitrate, ammonium nitrate, silver nitrate and lithium nitrate (25° C). Only with lithium nitrate in water at 110° C and in ethanol and water—ethanol mixtures do we get two intersecting straight lines as could be seen from Figs. 6 and 7.

Two points that merit close examination are, first of all why such of those salts which give either imperfectly linear or slightly curved plots of $\log\left(\frac{\Lambda_c}{\eta_p}\right)$ versus the π-factor do give perfectly linear variation of $\log\left(\frac{\Lambda_c}{\eta_p}\right)$ versus

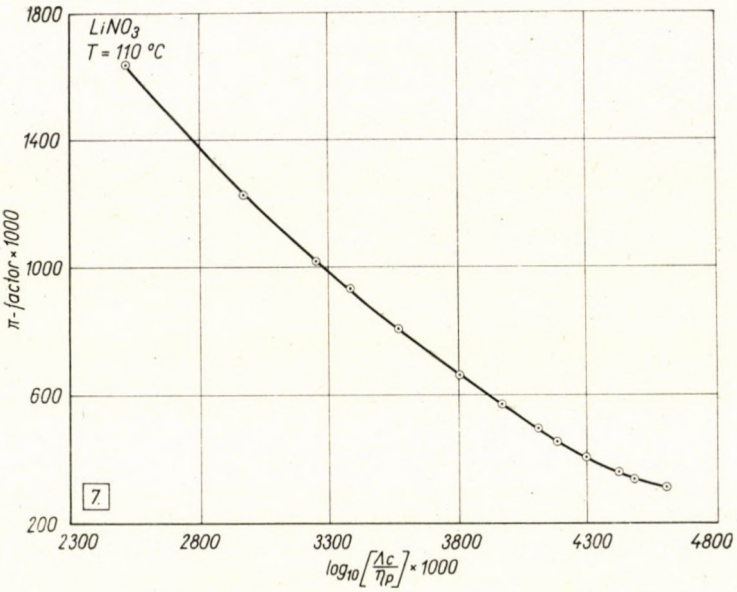


Fig. 7. $LiNO_3$; T: 110° C

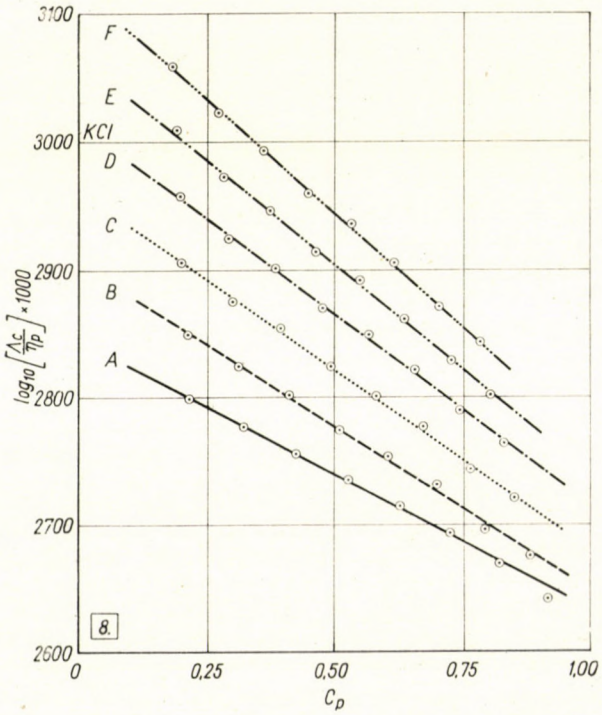


Fig. 8. KCl; A: 30°, B: 35°, C: 40°, D: 45°, E: 50°, F: 55° C

C_p, and secondly, how, in spite of the introduction of the viscosity correction factor lithium nitrate in water at 110° C and in ethanol and in mixtures of ethanol and water gives a set of two intersecting straight lines in the plots of $\log\left(\frac{\Lambda_c}{\eta_p}\right)$ versus C_p. The explanation for the first point is to be definitely found in slight imperfections in equation (6) taken together with our observations in these very cases, that the variation between the π-factor and C_p is not per-

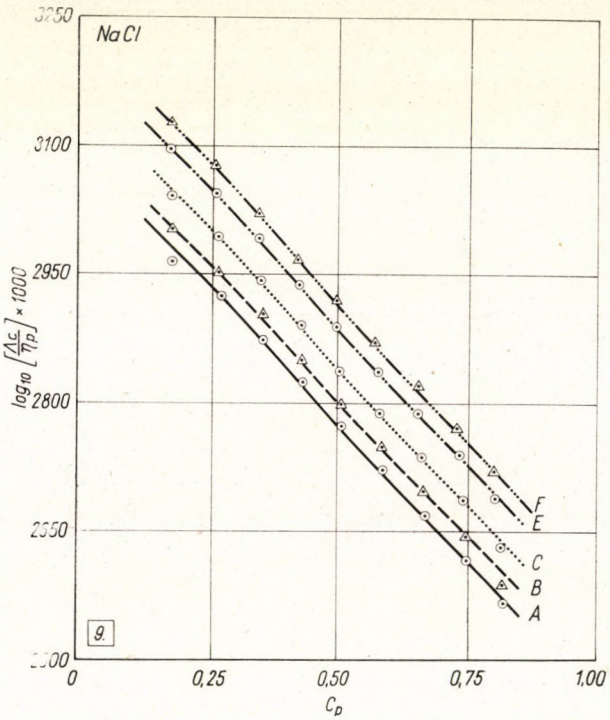


Fig. 9. NaCl; A: 30°, B: 35°, C: 40°, E: 50°, F: 55° C

fectly linear but is slightly convex to the C_p-axis. Let us consider the second point now. With lithium nitrate at 110° C the slope of $\log\left(\frac{\Lambda_c}{\eta_p}\right)$ versus C_p changes at about a value of 0,70 C_p and is linear to the end. Here it must be assumed that some process is occurring which raises the conductance value, but at the same time does not contribute a component towards a change of viscosity. A similar process occurs in the case of lithium nitrate in pure ethanol. Either ion triplet formation or Grotthuss conduction may have to be assumed in these regions. It is difficult to surmise further details without more

experimental information. With regard to lithium nitrate in 30% ethanol (curve II in Fig. 13) the second straight line is seen to be such, that a process is occurring by which a fall in conductance occurs; it is difficult to think of such a process which is not compensated for by viscosity except for it being a rare case like quadrupole formation. Even CAMPBELL remarks that the conductometric behavior of lithium nitrate in ethanol—water mixture of 30% of the former is difficult to explain from any point of view. We await further experimental data to explain these deviations more satisfactorily.

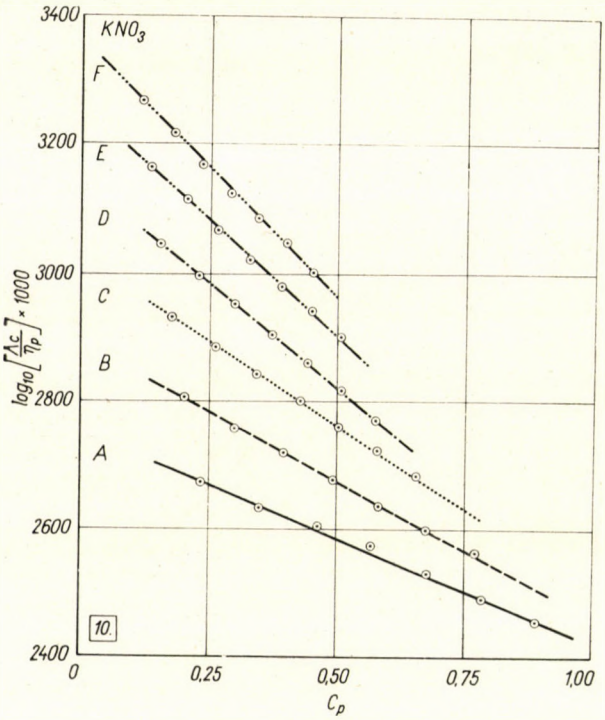


Fig. 10. KNO_3; A: 30°, B: 35°, C: 40°, D: 45°, E: 50°, F: 55° C

Going on to quantitative relationships we may write

$$\frac{\Lambda_c}{\eta_p} = A' \cdot \exp.[-B' C_p] \tag{8}$$

$$\ln \Lambda_c - \ln \eta_p = \ln A' - B' C_p$$

At saturation $C_p = 1$ and $\eta_p = 1$

$$\therefore \ln \Lambda_s = \ln A' - B' \tag{9}$$

At zero concentration,

$$\ln \Lambda_c - \ln \eta_p = \ln A' \tag{10}$$

$$\therefore \ln A' = \ln \left(\frac{\Lambda_c}{\eta_p}\right)_{C_p=0} \tag{11}$$

$$\therefore \left(\frac{\Lambda_c}{\eta_p}\right)_{C_p=0} = A' \tag{12}$$

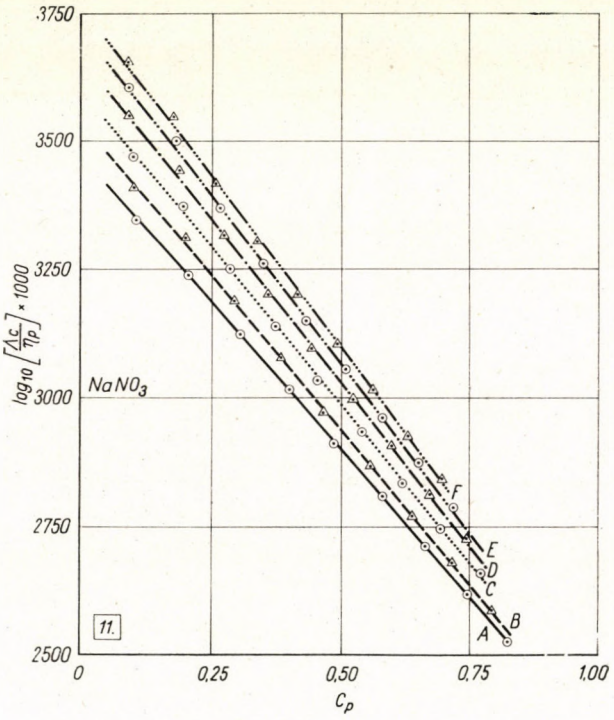


Fig. 11. $NaNO_3$; A: 30°, B: 35°, C: 40°, D: 45°, E: 50°, F: 55° C

Substituting (12) in (8) we have

$$\left(\frac{\Lambda_c}{\eta_p}\right) = \left(\frac{\Lambda_c}{\eta_p}\right)_{C_p=0} \cdot \exp.\,[-B' C_p] \tag{13}$$

From (9) we have

$$\Lambda_s = A' \exp.\,[-B'] \tag{14}$$

Dividing (13) by (14) we have

$$\frac{\Lambda_c}{\eta_p} \cdot \frac{1}{\Lambda_s} = \left(\frac{\Lambda_c}{\eta_p}\right)_{C_p=0} \cdot \frac{1}{A'} \cdot \exp.\,[-B'(C_p - 1)] \tag{15}$$

From (12) we have

$$\left(\frac{\Lambda_c}{\eta_p}\right) = \Lambda_s \cdot \exp.\,[-B'(C_p - 1)] \tag{16}$$

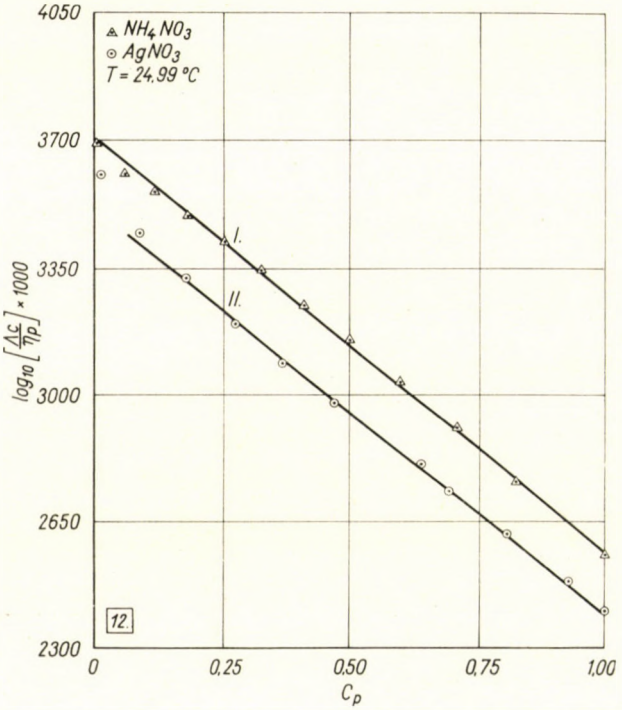


Fig. 12. I: NH_4NO_3; II: $AgNO_3$; T: 24,99° C

We may write equation (16) as

$$\left(\frac{\Lambda_c}{\eta_p}\right) = \left(\frac{\Lambda_c}{\eta_p}\right)_{C_p=1} \cdot \exp.\,[B'(1 - c_p)] \tag{17}$$

remembering that at saturation $\eta_p = 1$. From equations (9) and (11) we have

$$B' = \ln\left(\frac{\Lambda_c}{\eta_b}\right)_{C_p=0} - \ln\left(\frac{\Lambda_c}{\eta_p}\right)_{C_p=1} \tag{18}$$

Equation (17) seems to be of general applicability to all solutions of strong electrolytes, forming zero concentration to saturation. Doubtlessly equation (17) is very remarkable especially in that it contains only one single constant B, the value of which depends, according to equation (18) on the limiting values of conductance and viscosity both at zero concentration and saturation. This fact once again emphasizes the importance of considering the limiting values at the saturation state for obtaining a fuller understanding of the conductance

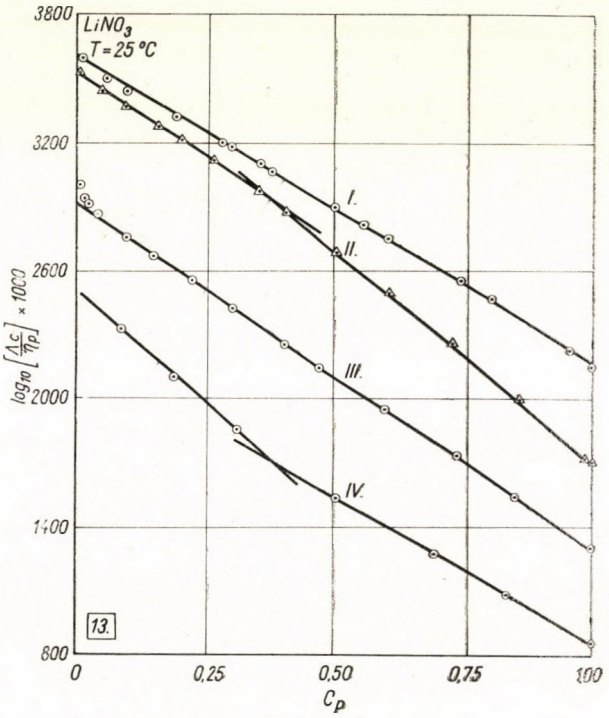


Fig. 13. $LiNO_3$; T: 25° C; I: water as solvent, II: 30% ethanol +70% water; III: 70% ethanol +30% water; IV: pure ethanol

behaviour to salt solutions over the complete range of concentration in addition to the limiting values at zero concentration, the latter of which alone have so far been the standard of reference chosen by all previous workers, particularly by those who endeavoured assiduously to extend the Debye—Hückel treatment to higher concentrations.

The most important and fundamental point, which is obvious from the above investigations is that Λ_c falls exponentially with increasing internal pressure of the medium. The η_p factor merely serves the purpose of correcting

such deviations resulting from internal solution interactions as contributing a component to viscosity of the medium. The next advance in the study of electrical conductance of solutions of strong electrolytes from zero concentration to saturation consists in explaining theoretically as to why fundamentally Λ_c is an exponential function of C_p.

One point of interest in equation (17) is an apparent anomaly of the corollary, since η_p occurs in the denominator it may appear as if the variations

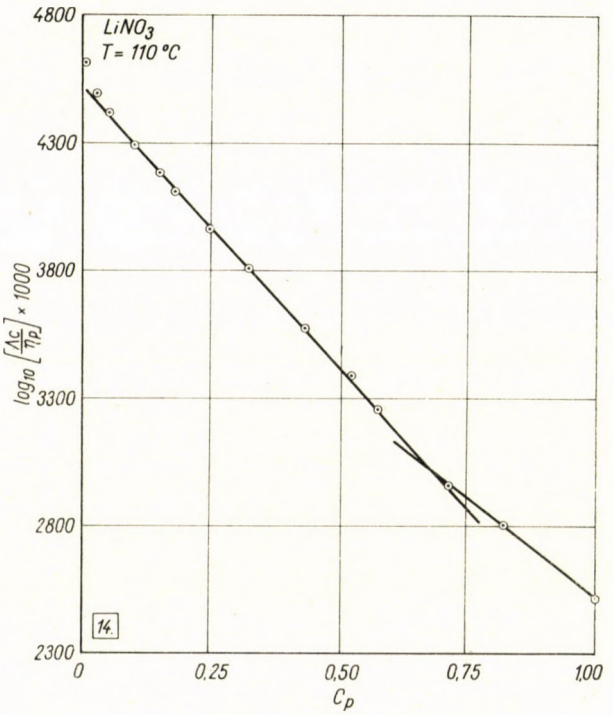


Fig. 14. $LiNO_3$; T: 110° C

of Λ_c and η_p occur in the same sense. But this is not so from the following considerations. We can easily prove that $\frac{d\Lambda_c}{d\eta_p}$ is negative. From equation (8) we have,

$$\ln \Lambda_c = \ln A' - B' C_p + \ln \eta_p \tag{19}$$

$$\frac{1}{\Lambda_c} \cdot \frac{d\Lambda_c}{d\eta_p} = \frac{1}{\eta_p} - B' \frac{dC_p}{d\eta_p} \tag{20}$$

If $\frac{d\Lambda_c}{d\eta_p}$ is to be negative,

$$\frac{1}{\eta_p} - B' \frac{dC_p}{d\eta_p} < 0 \tag{21}$$

or

$$\frac{1}{\eta_p} < B' \frac{dC_p}{d\eta_p} \tag{22}$$

From the Suryanarayana—Venkatesan equation (7) we have

$$\frac{d\eta_p}{dC_p} = A \cdot B \cdot \exp.\,[BC_p] \tag{23}$$

$$\frac{dC_p}{d\eta_p} = \frac{1}{A \cdot B \cdot \exp.\,[BC_p]} \tag{24}$$

Substituting values from (7) and (24) in (22) we have

$$\frac{1}{A \cdot \exp.\,[BC_p]} < \frac{B'}{A \cdot B \cdot \exp.\,[BC_p]}$$

$$\text{or} \quad 1 < \frac{B}{B'} \tag{25}$$

$$\text{or} \quad B < B' \tag{26}$$

(26) can be proved from equation (19) and (7) as follows:

$$\ln \Lambda_c = \ln A' - B'C_p + \ln A + BC_p$$

$$\ln \Lambda_c = (\ln A' + \ln A) + C_p (B - B') \tag{27}$$

The plot of $\ln \Lambda_c$ versus C_p is such that experimentally $(B - B')$ is always negative, since always Λ_p falls as C_p increases. Hence,

$$(B - B') < 0$$

or $$B < B' \text{, which is (26)}$$

Thus, the above study clearly shows that the fall of ionic velocity with increase of concentration of an electrolyte in a solution is definitely a function of the corresponding rise in internal pressure of the medium and probably an exponential relation is involved.

SUMMARY

The new idea recently given by SURYANARAYANA and VENKATESAN, that the fall of ionic velocity with increasing concentration of an electrolyte in a solution, is a function of the internal pressure of the solution, is tested herein. For this purpose a suitably modified form of Young's equation relating to internal pressure and the ratio of free energy of surface formation per mole and the molar volume is used. The variation of conductance with internal pressure is shown to be exponential with quite a few electrolytes like sodium chloride and nitrate potassium chloride and nitrate in aqueous media and lithium nitrate in aqueous and ethanolic media, and is somewhat complicated with silver nitrate and ammonium nitrate solutions.

Incidentally the variation of conductance with concentration of a given electrolyte has been shown to follow the equation,

$$\left(\frac{\Lambda_c}{\eta_p}\right) = A' \exp. [- B'C_p]$$

where A′ and B′ are computable constants and Λ_c, η_p and C_p have the same meaning as given by SURYANARAYANA and VENKATESAN in their earlier papers. The above equation is shown to apply to all the seven electrolytes from zero to saturation concentration. All the related implications of the above equation are here analysed.

LITERATURE

1. SURYANARAYANA, C. V., VENKATESAN, V. K.: Nature **178,** 1461 (1956).
2. SURYANARAYANA, C. V., VENKATASAN, V. K.: Acta Chim. Hung. **17,** 327 (1958).
3. SURYANARAYANA, C. V., VENKATESAN, V. K.: Acta Chim. Hung. **19,** 441 (1959).
4. SURYANARAYANA, C. V., VENKATESAN, V. K.: Trans. Faraday Soc. **54,** 1709 (1958).
5. SURYANARAYANA, C. V., VENKATESAN, V. K.: Acta Chim. Hung. **16,** 149 (1958).
6. SURYANARAYANA, C. V., VENKATESAN, V. K.: Bull. Chem. Soc. (Japan) **31,** 442 (1958).
7. SURYANARAYANA, C. V., VENKATESAN, V. K.: Monatsh. **89,** 824 (1958).
8. ALAMELU, S., SURYANARAYANA, C. V.: Monatsh. **90,** 36 (1959).
9. YOUNG, T.: Phil. Trans. Roy. Soc. **1,** 65 (1805).
10. LAPLACE, P. S.: Oeuvres, Vol. IV. p. 389.
11. HILDEBRAND, J. H., SCOTT, R. L.: The solubility of non-electrolytes (Reinhold Publ. Co., New York) 1950. p. 401.
12. DRUDE, P., NERNST, W.: Z. physik. Chem. **15,** 79 (1894).
13. EVJEN, H. M., ZWIDKY, F.: Phys. Rev. **33,** 861 (1929).
14. MACLEOD, D. B.: Trans. Faraday Soc. **19,** 38 (1923).
15. CAMPBELL, A. N., KARTZMARK, E. M.: Can. J. Research **B. 28,** 43 (1950).
16. CAMPBELL, A. N., DELUS, G. H., KARTZMARK, E. M.: Can. J. Research **B. 33,** 1508 (1958).
17. CAMPBELL, A. N., DELUS, G. H.: Can. J. Research **B. 34,** 1232 (1956).
18. TAMMANN, G.: Z. phys. Chem. **11,** 676 (1893); **14,** 433 (1894).
19. HEYDWEILLER, A.: Phys. Z. **1,** 114 (1899).
20. GIBSON, R. E.: J. Am. Chem. Soc. **56,** 4 (1934); **59,** 1521 (1937).
21. SURYANARAYANA, C. V., VENKATESAN, V. K.: Acta Chim. Hung. **16,** 339 (1958).
22. SURYANARAYANA, C. V., VENKATESAN, V. K.: Acta Chim. Hung. **16,** 345 (1958).

ZUSAMMENHANG DES INNEREN DRUCKES MIT DER ELEKTRISCHEN LEITFÄHIGKEIT IN LÖSUNGEN STARKER ELEKTROLYTEN

C. V. SURYANARAYANA und S. GOVINDASWAMY

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

Eingegangen am 16. April 1960

Zusammenfassung

In vorliegender Abhandlung wird von den Verfassern jene, von den SURYANARAYANA und VENKATESAN kürzlich entwickelte Annahme einer Prüfung unterworfen, nach welcher die in einer Elektrolytlösung mit erhöhender Konzentration einsetzende Abnahme der Ongeschwindigkeit vom inneren Druck der Lösung abhängt. Zu diesem Zweck wurde eine

modifizierte Form der Youngschen Gleichung angewandt, die sich auf den inneren Druck, auf das Verhältnis der freien Energie der molekularen Oberflächenbildung und auf das Molarvolumen bezieht. Es wurde festgestellt, daß der zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem inneren Druck bestehende Zusammenhang bei einigen wenigen Elektrolyten wie z. B. Natriumchlorid und Natriumnitrat, Kaliumchlorid und Kaliumnitrat in wässerigem Medium, ferner bei Lithiumnitrat in wässerigem und äthanolischem Medium eine exponentielle Funktion, während im Falle einer Silbernitrat- bzw. Ammoniumnitratlösung eine etwas kompliziertere Funktion darstellt.

Nach den Untersuchungen der Verfasser entspricht im Falle eines gegebenen Elektrolyts der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit der Konzentration der Gleichung

$$\left(\frac{\Lambda_c}{\eta_p}\right) = A' \exp. [-B'C_p]$$

wo A′ und B′ berechenbare Konstanten während Λ_c, η_p und C_p dieselbenWerte sind, wie in den früheren Abhandlungen von SURYANARAYANA und VENKATESAN. Obige Gleichung ist für die vorangehend erwähnten sieben Elektrolyte im Konzentrationsintervall von Null bis zur Sättigung gleichermaßen gültig. Die mit dieser Gleichung zusammenhängenden Beziehungen werden in der Mitteilung auch behandelt.

ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ ВНУТРЕННИМ ДАВЛЕНИЕМ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ В РАСТВОРАХ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Ц. В. СУРИАНАРАЯНА и С. ГОВИНДАСВАМИ

(Физико-химическая лаборатория Аннамальского Университета, г. Аннамалаинагар, Южная Индия)

Поступило 16 апреля 1960 г.

Резюме

В данной работе авторы занимаются проверкой выдвинутого недавно *Сурианараяной* и *Венкатесаном* предположения, согласно которому наступающее с повышением концентрации падение ионной скорости в растворе электролита является функцией внутреннего давления раствора. Для этой цели пользовались видоизмененной формой уравнения Янга, относящегося к внутреннему давлению, отношению свободной энергии образования молекулярной поверхности и молярному объему, Установили что зависимость между проводимостью и внутренним давлением представляет собой экспоненциальную функцию у нескольких немногих электролитов, как, например, у хлористого и азотнокислого натрия, у хлористого и азотнокисого калия в водной среде, затем у азотнокислого лития в водной и этанольной среде и является несколько более сложной функцией в случае растворов азотнокислого серебра и аммония.

Согласно исследованиям авторов, зависимость проводимости от концентрации в случае данного электролита следует уравнению

$$\left(\frac{\Lambda_c}{\eta_p}\right) = A' \exp. [-B'C_p]$$

где A' и B' — исчисляемые постоянные, а значение Λ_c, η_p и C_p тоже самое, как и в более ранних работах *Сурианараяны* и *Венкатесана*. Вышеуказанное уравнение одинаково действительно для приведенных семи электролитов, начиная от нуля до концентрации насыщенности. В работе трактуют также связанные с указанным уравнением иные отношения.

C. V. SURYANARAYANA; No. 10. University quarters, Adipampa Road, V. V. Mohalla, Mysore-2. India

S. GOVINDASWAMY; Physico-chemical Laboratory, Annamalai University, Annamalainagar, South India

ÜBER DIE SYNTHESE NEUER ZUCKERDERIVATE MIT POTENTIELLER CYTOSTATISCHER WIRKSAMKEIT, V.*

ω,ω'-DIMETHANSULPHONYLDERIVATE VON ZUCKERALKOHOLEN UND KETOSEN

L. Vargha, Ö. Fehér, T. Horváth, L. Toldy und J. Kuszmann

(Forschungsinstitut für die Pharmazeutische Industrie, Budapest)

Eingegangen am 19. Juli 1960

Es wurde unlängst über die Synthese [1] und cytostatische Wirkung [2] eines Mannitderivates, des 1,6-Di-(2-chloräthylamino)-1,6-didesoxy-D-mannitdichlorhydrats (**I**) (BCM, Degranol), sowie einiger Stereoisomeren [3] von **I** berichtet. Es konnte in dieser Reihe festgestellt werden, daß das Vorhandensein der alkoholischen Hydroxyle zur biologischen Wirksamkeit unerläßlich ist, weil sich das hydroxylfreie Analogon, das 1,6-Di-(2-chloräthylamino)-n-hexan-dichlorhydrat, als völlig wirkungslos erwies. Auf Grund dieser Beobachtung konnte man annehmen, daß hydroxylhaltige Analoga des 1,4-Dimethansulphonyloxy-n-butans (**II**) [4], welches unter dem Namen Myleran zur Behandlung der myeloiden Leukämie verwendet wird, günstigere therapeutische Eigenschaften haben würden, als das hydroxylfreie und wasserunlösliche Myleran selbst.

Auf Grund dieser Überlegung haben wir die Synthese von ω,ω'-Dimethansulphonsäureester von Zuckeralkoholen und Ketosen zum Ziele gesetzt, da solche partiell acylierte Derivate bisher unbekannt waren. Im Laufe unserer Arbeiten haben wir folgende partiell mesylierte Zuckeralkohole und Ketosen dargestellt: 1,6-Dimesyl-D-(**V**)- und L-Mannit, 1,6-dimesyldulcit (**X**), 1,4-Dimesyl-mesoerythrit (**XII**), 2,5-Dimesyl-D-mannit (**XV**), 1,6-Dimesyl-L-sorbose (**XVIII**) und -D-fructose (**XXI**). Diese Verbindungen wurden in allgemeinen entweder durch direkte partielle Mesylierung eines Polyols, oder durch Mesylierung eines geeigneterweise substituierten Polyols und nachträgliche Entfernung der schützenden Substituenten gewonnen.

Zur Herstellung des 1,6-Dimesyl-D-mannits (**V**) haben wir 3,4-Isopropyliden-D-mannit (**III**) [5] mit 2 Mol Mesylchlorid behandelt (**IV**) und nachher die Isopropylidengruppe in Dioxan mit Salzsäure entfernt [6]. Diese Substanz wurde von englischen Forschern [7] fast gleichzeitig durch partielle Mesylierung des D-Mannits (**VI**), Acetylierung des nicht isolierten 1,6-Dimesyl-D-mannits und darauf folgende Entacetylierung des gebildeten Tetraacetyl-1,6-dimesyl-D-mannits (**VII**) gewonnen. Den 1,6-Dimesyl-L-mannit

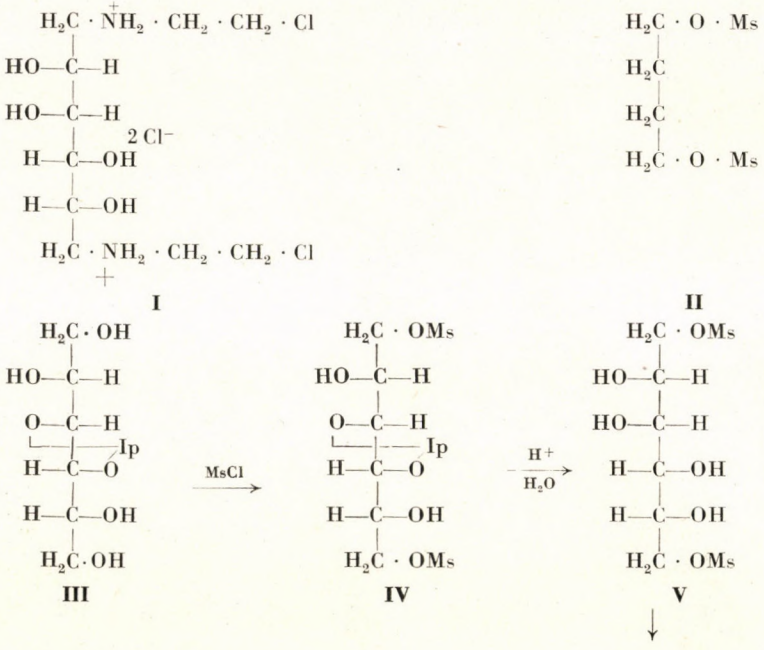
* IV. Mitteilung: Acta Chim. Hung. **19**, 307 (1959).

stellten wir aus L-Mannit [3] in Analogie des englischen Verfahrens über den 1,6-Dimesyl-tetraacetyl-L-mannit dar. Zur Darstellung des 1,6-Dimesyl-dulcits (**X**) wurde 2,3,4,5-Dibenzaldulcit-I (**VIII**) [8], oder 2,3,4,5-Diisopropylidendulcit [9] mesyliert und die Benzalgruppen aus dem gebildeten 1,6-Dimesyl-dibenzaldulcit (**IX**) durch saure Hydrolyse entfernt.

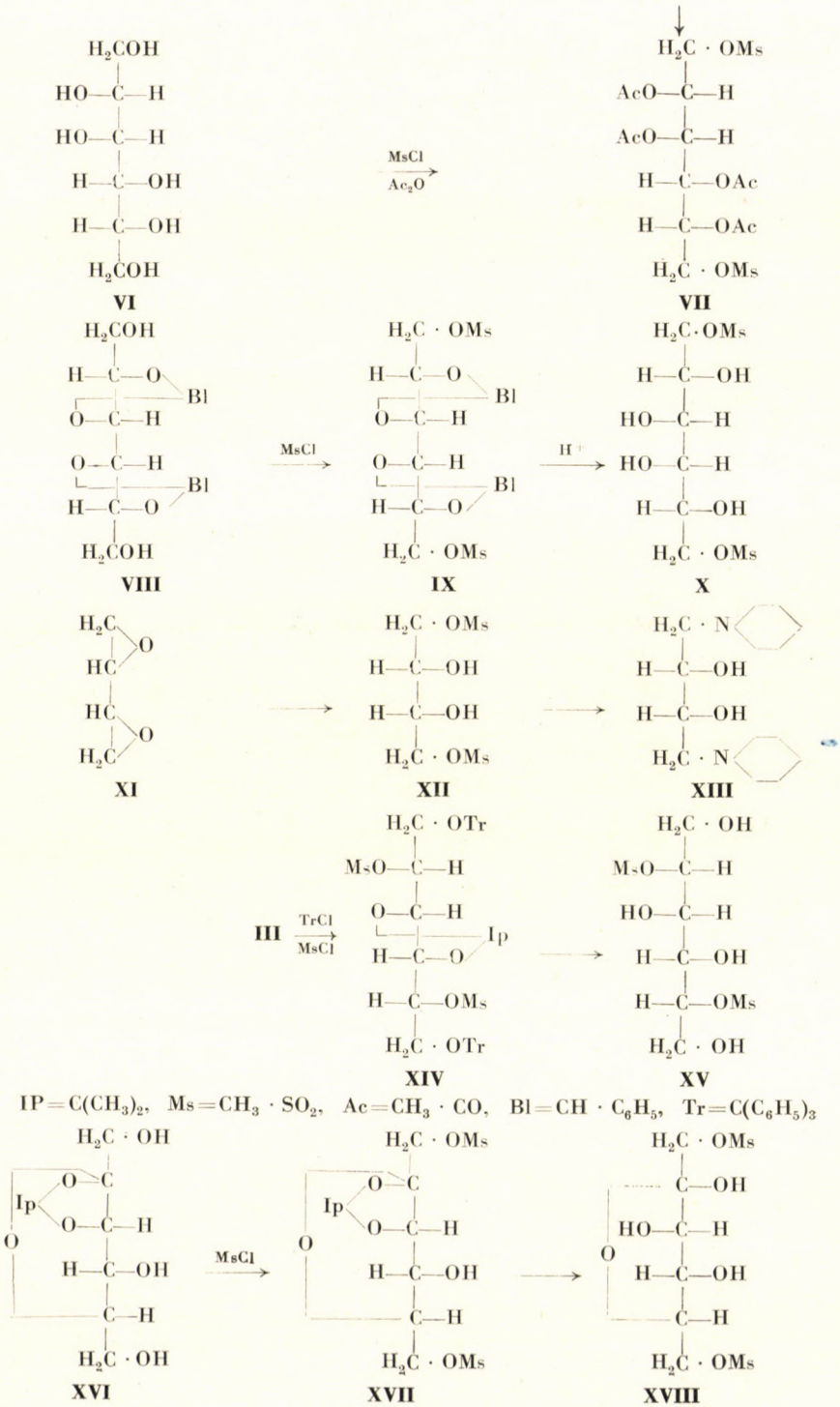
Zur Synthese des 1,4-Dimesyl-mesoerythrits (**XII**) wurde Diepoxybutan (**XI**) in Ätherlösung mit Methansulphonsäure behandelt, wobei sich die Äthylenoxydringe unter Addition der Sulphonsäure öffneten.

Die Darstellung des 2,5-Dimesyl-D-mannits (**XV**) geschah durch partielle Hydrolyse des 1,6-Dityrityl-2,5-dimesyl-3,4-isopropyliden-D-mannits (**XIV**), hergestellt aus 3,4-Isopropyliden-D-mannit (**III**) [5] durch Tritylieren und darauf folgendes Mesylieren. Zur Herstellung von 1,6-Dimesyl-L-sorbofuranose (**XVIII**) und 1,6-Dimesyl-D-fructofuranose (**XXI**) wurde 2,3-Isopropyliden-L-sorbofuranose (**XVI**) [10] bzw. 2,3-Isopropyliden-D-fructofuranose (**XIX**) [11] in 1,6-Lage partiell mesyliert und die Isopropylidengruppe aus der gebildeten 1,6-Dimesyl-2,3-isopropyliden-L-sorbose (**XVII**), bzw. -D-fructose (**XX**) durch saure Hydrolyse entfernt.

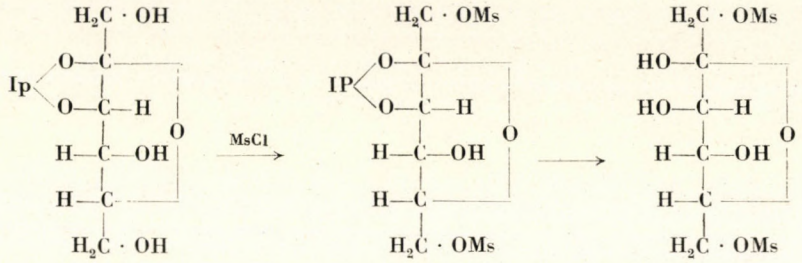
Die angegebene Konstitution all dieser Verbindungen folgt meistens aus der Synthese und den analytischen Ergebnissen. Die 1,6-Lage der Mesyle im D-Mannitderivat (**V**) wurde von TIMMIS [7] und Mitarbeitern genügend bewiesen. Die 1,4-Lage der Mesyle im Mesoerythritderivat (**XII**) konnte durch Umwandeln in den bekannten 1,4-Dipiperidino-1,4-didesoxy-mesoerythrit (**XIII**) [12] bewiesen werden.



I II III IV V



IP = $C(CH_3)_2$, Ms = $CH_3 \cdot SO_2$, Ac = $CH_3 \cdot CO$, Bl = $CH \cdot C_6H_5$, Tr = $C(C_6H_5)_3$



XIX XX XXI

All diese Dimesylderivate sind wasserlösliche kristalline Verbindungen, ihre anfangs neutrale wäßrige Lösungen werden aber nach einigen Stunden schon bei Zimmertemperatur infolge der Abspaltung von Methansulphonsäure stark sauer. Sie sind sehr wenig toxisch, das D-Mannitderivat (**V**) zeigt in 2 g/kg Maus noch keine akute Toxizität. Die giftigste von ihnen ist das L-Sorbosederivat (**XVIII**) mit $LD_{50} = 630$ mg/kg Maus. Die Ergebnisse der biologischen Prüfung können in den Folgenden kurz zusammengefaßt werden.

Der 1,6-Dimesyl-D-mannit (**V**) verursacht nach Untersuchungen von KELLNER und NÉMETH [13] Leukopenie, hemmt das Wachstum von verschiedenen transplantierten Maus- und Rattentumoren (YOSHIDA, GUERIN, CROCKER, ENG Maus-Sarkom) und zeigt die erwartete selektive Wirkung auf die myeloiden Elemente des haemopoietischen Systems. Auf Grund der günstigen Tierversuche befindet sich die Substanz unter klinischer Prüfung. Nach Untersuchungen von Prof. BALÓ und Mitarbeitern [14] zeigten all die übrigen Verbindungen keine signifikante Wirkung auf transplantierte Tumoren, oder auf das Blutbild. Es ist merkwürdig, daß ganz kleine Änderungen in der Konfiguration, oder Konstitution die biologische Wirksamkeit auch in dieser Verbindungsgruppe entscheidend beeinflussen können. Überraschend ist, daß das Mesoerythritderivat, welches wie Myleran eine aus 4 Kohlenstoffatomen bestehende Kette enthält, im Vergleich zum D-Mannitderivat kaum wirksam ist, während in der hydroxylfreien Myleranreihe nach Untersuchungen von HADDOW und TIMMIS [4] das Hexanderivat weniger wirksam ist.

Beschreibung der Versuche*

1,6-Dimesyl-3,4-isopropyliden-D-mannit (IV)

22,2 g 3,4-Isopropyliden-D-mannit (**IV**) [5] in 100 ml Pyridin wurden bei —5° unter Rühren innerhalb 1 Stunde tropfenweise mit 24 g (2 Mol) Methansulphonsäurechlorid versetzt, das Reaktionsgemisch bei Zimmertemperatur noch 3 Stdn. gerührt, nach Stehen über Nacht unter vermindertem Druck eingedampft und der zurückbleibende dicke Sirup mit einem Gemisch von 200 ml Eiswasser und 2 ml konz. Schwefelsäure verrieben. Den ungelösten

* Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Sirup nahm man in 80 ml Chloroform auf, schüttelte die wäßrige Phase 2-mal mit je 40 ml Chloroform aus, wusch die vereinigten Chloroformlösungen mit eiskalter n-Schwefelsäure und Natriumhydrogencarbonatlösung und dampfte sie nach Trocknen mit Natriumsulfat bei vermindertem Druck ein. Man erhielt einen gelblichen Sirup mit 72% Ausbeute.

$C_{11}H_{22}O_{10}S_2$ (378,4). Ber. S 15,6. Gef. S 16,9%

1,6-Dimesyl-D-mannit (V)

Eine Lösung von 38 g 1,6-Dimesyl-3,4-isopropyliden-D-mannit in 40 ml Dioxan wurde mit 8 ml 50%iger Methansulphonsäurelösung oder 6 ml konz. Salzsäure versetzt. Der beim Stehen über Nacht gebildete Kristallbrei wurde 2 Stdn. auf 60° erwärmt und nach Abkühlen mit 80 ml Äther verrührt, die nach 1—2 stündigem Stehen abgesaugte Substanz mit Äther gewaschen und aus abs. Äthanol vorsichtig umkristallisiert. Ausbeute nach Aufarbeitung der Mutterlaugen 20 g (60%). Schmp. 134—136° nach vorherigem Sintern. Die Substanz ist leicht löslich in Wasser, die Lösung ist jedoch unbeständig, sie wird wegen Abspaltung von Methansulfonsäure sauer. $[\alpha]_D^{20} = +4{,}5°$ ($c = 2{,}0$; in Wasser).

$C_8H_{18}O_{10}S_2$ (338,4). Ber. C 28,5; H 5,4; S 18,9. Gef. C 28,4; H 5,4; S 19,0%.

1,6-Dimesyl-L-mannit

360 ml Pyridin wurden mit 54,6 g L-Mannit (3) unter Rühren bis zum Sieden erhitzt und schnell mit Eiswasser abgekühlt. Hierauf tropfte man zur Suspension bei 5—10° Innentemperatur während 45 Minuten 51,3 ml Methansulphonsäurechlorid zu. Nach 2-stündigem Rühren bei 20° gab man zum Reaktiongemisch bei 0° innerhalb 20 Minuten 156 ml Essigsäureanhydrid. Nach Stehen über Nacht bei 0° wurde die Kristallausscheidung abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet (74 g) und zur Reinigung aus 160 ml heissem Dioxan mit 170 ml Methanol umgelöst. Ausbeute 56 g 1,6-Dimesyl-tetraacetyl-L-mannit, Schmp. 154—158°.

30 g gepulvertes Tetraacetat wurden mit 600 ml 5% Chlorwasserstoff enthaltendem Methanol gekocht. Die Substanz löste sich in 20—25 Minuten auf. Die Lösung wurde noch 20 Minuten gekocht, bei vermindertem Druck eingedampft und der kristalline Rückstand aus 430 ml abs. Äthanol umgelöst. Ausbeute 12 g, Schmp. 132—134°.

$C_8H_{18}O_{10}S_2$ (338). Ber. C 28,4; H 5,3; S 18,9. Gef. C 28,6; H 5,55; S 18,7%.

1,6-Dimesyl-2,3,4,5-dibenzaldulcit-I (IX)

Eine Lösung von 8,9 g 2,3,4,5-Dibenzaldulcit-I (8) in 70 ml Pyridin wurde bei 0° mit 6 ml Methansulphonsäurechlorid versetzt. Nach 2-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Reaktionsgemisch zu 500 ml Eiswasser gegeben. Die anfangs ölige Ausscheidung erstarrte bald, sie wurde dann abgesaugt, getrocknet und aus abs. Äthanol umgelöst. Ausbeute 10 g, Schmp. 146—147°.

$C_{22}H_{26}O_{10}S_2$ (514). Ber. C 51,4; H 5,05; S 12,25. Gef. C 51,1; H 5,2; S 12,2%.

1,6-Dimesyl-2,3,4,5-diisopropylidendulcit

5,2 g 2,3,4,5-Diisopropylidendulcit (9) wurden in 25 ml Pyridin bei 0° mit 4 ml Mesylchlorid versetzt. Nach Stehen über Nacht bei 20° wurde das Reaktionsgemisch zu 500 ml Eiswasser gegeben und der ausgeschiedene Niederschlag aus 300 ml abs. Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 6,6 g, Schmp. 145—150°.

$C_{14}H_{26}O_{10}S_2$ (418). Ber. C 40,2; H 6,22; S 15,3. Gef. C 40,0; H 6,4; S 15,1%.

1,6-Dimesyldulcit (X)

a) Eine Lösung von 10 g 1,6-Dimesyl-2,3,4,5-dibenzaldulcit-I (**IX**) in 200 ml Dioxan wurde nach Zugabe von 4 ml konz. Salzsäure auf 60° erwärmt. Als eine homogene Lösung entstand, wurde sie 2 Wochen bei Zimmertemperatur stehen gelassen, hierauf die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert, mit wenig abs. Alkohol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 3,1 g, Schmp. 146—148°, nach Umkristallisieren aus wäßrigem Alkohol Schmp. 148—150°. Das Produkt ist in Wasser mäßig löslich, die Lösung wird beim Erwärmen sofort sauer.

$C_8H_{18}O_{10}S_2$ (338). Ber. C 28,4; H 5,3; S 18,9. Gef. C 28,6; H 5,5; S 18,5%.

b) Man löste 61,2 g 1,6-Dimesyl-2,3,4,5-diisopropylidendulcit in 200 ml heißem Dioxan, gab zur Lösung bei 60° 5 ml Methansulphonsäure in 6 ml Wasser und erwärmte sie 2 Stunden bei 70°. Es schied anfangs ein dunkles Öl aus, welches sich unter Schütteln allmählich auflöste. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Gemisch abgekühlt, die auskristallisierte Substanz abfiltriert, mit wenig Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 10 g, Schmp. 146—150°, nach Umkristallisieren 150—152°. Mischschmp. mit der Substanz unter *a)* unverändert.

1,4-Dimesyl-mesoerythrit (XII)

Eine Lösung von 8,6 g 1,2—3,4-Diepoxybutan in 50 ml Wasserfreiem Äther wurde unter Eiskühlung zu einer Lösung von 38 g Methansulphonsäure in 150 ml Äther gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden geschüttelt, 48 Stunden bei Zimmertemperatur und noch 48 Stunden bei —5° aufbewahrt, dann das Lösungsmittel von der halbfesten Masse abgegossen, der Rückstand viermal mit je 50 ml Äther verrieben und aus 30 ml abs. Äthanol umkristallisiert. Ausbeute nach längerem Stehen bei —5° 8 g, Schmp. nach wiederholtem Umkristallisieren 122—123°. Die Substanz ist wasserlöslich.

$C_6H_{14}O_8S_2$ (278,1). Ber. C 25,8; H 5,0; S 23,0. Gef. C 26,2; H 5,2; S 22,7%.

1,4-Dipiperidino-1,4-didesoxy-mesoerythrit (XIII)

Eine Lösung von 5,5 g **XII** in 25 ml Piperidin wurde in einem Ölbad unter Rühren 18 Stunden rückfließend gekocht. Am Anfang der Reaktion schied schwer löslicher Monomesyl-monopiperidino-mesoerythrit aus, der allmählich verschwand und Piperidin-methansulphonat fiel aus. Nach beendigter Reaktion wurde der Niederschlag abfiltriert, mit Äther gewaschen und das Filtrat unter vermindertem Druck eingedampft, der Rückstand (4 g) in Äther gelöst, die Lösung mit Kohle behandelt und eingeengt. Beim Abkühlen erhielt man Kristalle (2,8 g). Schmp. 106—107°. Die Substanz erwies sich nach Schmp. und Mischschmp. mit dem von BEECH [12] beschriebenen 1,4-Dipiperidino-butan-2,3-diol identisch.

$C_{14}H_{28}O_2N_2$ (256,4). Ber. C 65,5; H 10,9; N 10,9. Gef. C 65,8; H 11,1; N 11,0%.

Die Substanz lieferte mit Chlorwasserstoff in Äther ein Dichlorhydrat von Schmp. 298°.

1,6-Dityrityl-2,5-dimesyl-3,4-isopropyliden-D-mannit (XIV)

Eine Lösung von 55,5 g 3,4-Isopropyliden-D-mannit und 146,5 g Tritylchlorid in 630 ml Pyridin wurde 4 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann bei 10—15° unter Rühren mit 68,5 g Mesylchlorid versetzt und das Reaktionsgemisch nach 24stündigem Stehen in Eiswasser gegossen. Die ausgeschiedene Substanz wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus der 5fachen Menge heißem Dioxan mit der 10fachen Menge Äthanol umgelöst. Ausbeute 172 g (80%) Schmp. 212—213° unter Zersetzung. $[\alpha]_D^{20} = +15{,}8°$ ($c = 1{,}0$; in Dioxan).

$C_{49}H_{50}O_{10}S_2$ (863). Ber. C 68,1; H 5,8; S 7,4. Gef. C 68,4; H 6,0; S 7,4%.

2,5-Dimesyl-D-mannit (XV)

Zu einer Lösung von 127,6 g XIV in 1900 ml wasserfreiem Chloroform gab man bei Zimmertemperatur 57 g Chlorwasserstoff in 1930 ml abs. Methanol und ließ das Reaktionsgemisch 4 Tage unter zeitweisem Aufschütteln stehen. Die anfangs ausgeschiedene Substanz löste sich innerhalb 10 Stunden vollkommen auf. Nach beendeter Reaktion wurde die Lösung mit Silbercarbonat von der Salzsäure befreit, vom Silbersalz filtriert, mit Schwefelwasserstoff von Silberspuren befreit und schließlich unter vermindertem Druck eingedampft. Der halbkristalline Rückstand wurde zuerst mit 150 ml, dann 4-mal mit je 50 ml Chloroform verrieben, abfiltriert und aus 110 ml heißem Acetonitril mit Kohle umkristallisiert. Ausbeute 34 g (68%). Schmp. 112—113°. $[\alpha]_D^{20} = -7{,}7°$ ($c = 3{,}0$, in Acetonitril).

$C_8H_{18}O_{10}S_2$ (338,3). Ber. C 28,35; H 5,3; S 18,9. Gef. C 28,6; H 5,4; S 18,8%.

1,6-Dimesyl-2,3-isopropyliden-L-sorbose (XVII)

Man gab in eine Lösung von 8,5 g 2,3-Isopropyliden-L-sorbofuranose (**XVI**) [10] in 30 ml Pyridin bei —10° während 1 Stunde unter Rühren 9,3 g Mesylchlorid. Nach Stehen über Nacht bei —8° setzte man zum Reaktionsgemisch unter Rühren 2 g Eis und goß es in 200 ml

Eiswasser. Die abfiltrierte Kristallmasse wurde mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus 150 ml abs. Äthanol mit Kohle umgelöst. Ausbeute 9—10 g. Schmp. 147—148° unter Zersetzung. $[\alpha]_D^{20} = -5{,}6°$ ($c = 1$; in Pyridin).

$C_{11}H_{20}O_{10}S_2$ (376,4). Ber. C 35,1; H 5,4; S 17,0. Gef. C 35,2; H 5,4; S 16,6%.

1,6-Dimesyl-L-sorbose (XVIII)

72 g **XVII** wurden in einem Gemisch von 1260 ml Alkohol und 140 ml 10n Salzsäure heiß gelöst, die Lösung 30 Minuten rückfließend gekocht und der Alkohol unter vermindertem Druck abdestilliert. Zum Rückstand gab man 140 ml Wasser, filtrierte den umgelösten Teil ab und wusch mit 90 ml Wasser nach. Das Filtrat wurde nach Behandlung mit Kohle unter vermindertem Druck eingedampft, der zurückgebliebene kristalline Rückstand nach Verreiben mit 30 ml Isopropanol abfiltriert und aus 250 ml Isopropanol unter Anwendung von Kohle umkristallisiert. Ausbeute 19,4 g. Schmp. 118—119°. $[\alpha]_D^{20} = -32{,}4°$ ($c = 1{,}0$; in Wasser).

$C_8H_{16}O_{10}S_2$ (336,3). Ber. C 28,6; H 4,8; S 19,1. Gef. C 29,3; H 5,1; S 19,0%.

1,6-Dimesyl-2,3-isopropyliden-D-fructose (XX)

Man gab zu einer Lösung von 16,6 g 2,3-Isopropyliden-D-fructofuranose [11] in 80 ml Pyridin bei —10° innerhalb 1 Stunde unter Rühren 18,8 g Mesylchlorid. Nach Stehen über Nacht bei —8° wurde das Reaktionsgemisch unter Rühren mit 2 g Eis versetzt und hierauf in 1000 ml Eiswasser gegossen, die ausgeschiedene Substanz nach Absaugen und Waschen mit Wasser aus 370 ml abs. Alkohol mit Kohle umkristallisiert. Ausbeute 20 g, Schmp. 119—121°. $[\alpha]_D^{20} = +11{,}5°$ ($c = 1{,}0$; in Pyridin).

$C_{11}H_{20}O_{10}S_2$ (376,4). Ber. C 35,1; H 5,4; S 17,0. Gef. C 35,0; H 5,6; S 16,7%.

1,6-Dimesyl-D-fructose (XXI)

Eine Lösung von 19,8 g **XX** wurde in einem Gemisch von 360 ml Alkohol und 40 ml 10 n-Salzsäure 30 Minuten rückfließend gekocht und der Alkohol im Vacuum abdestilliert. Zum Rückstand gab man 40 ml Wasser, filtrierte den ungelösten Teil ab und wusch mit 20 ml Wasser nach. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingeengt und der Rückstand zweimal aus abs. Alkohol mit Kohle umkristallisiert. Ausbeute 8—10 g. Schmp. 104—105°, $[\alpha]_D^{20} = +9{,}9°$ ($c = 1{,}0$; in Wasser).

$C_8H_{16}O_{10}S_2$ (336,3). Ber. C 28,6; H 4,8; S 19,1. Gef. C 28,4; H 4,9; S 18,5%.

ZUSAMMENFASSUNG

In der Suche nach cytostatisch wirksamen Verbindungen wurden folgende partiell methansulphonierte Zuckeralkohole und Ketosen hergestellt: 1,6-Dimesyl-D-(**V**) und -L-mannit, 1,6-Dimesyldulcit (**X**), 1,4-Dimesyl-mesoerythrit (**XII**), 2,5-Dimesyl-D-mannit (**XV**), 1,6-Dimesyl-L-sorbose (**XVIII**) und 1,6-Dimesyl-D-fructose (**XXI**). Unter diesen Verbindungen zeigte **V** eine signifikant hemmende Wirkung auf verschiedene transplantierte Maus- und Rattentumoren und auf die myeloiden Elemente des haemopoietischen Systems, alle übrigen Verbindungen erwiesen sich als unwirksam, oder sehr wenig wirksam.

LITERATUR

1. VARGHA, L., TOLDY L., FEHÉR Ö., LENDVAI S.: J. Chem. Soc. (London) **1957,** 805.
2. KELLNER, B., NÉMETH L.: Z. Krebsforsch. **61,** 165 (1956)
3. VARGHA, L., TOLDY L., KASZTREINER E.: Acta Chim. Hung. **19,** 205 (1959).
4. HADDOW, A., TIMMIS, G. M.: Lancet **264,** 207 (1953).
5. WIGGINS, L. F.: J. Chem. Soc. (London), **1946,** 13.
6. VARGHA, L., KUSZMANN, J.: Naturwiss. **46,** 84 (1959).
7. HADDOW, A., TIMMIS, G. M., BROWN, S. S.: Nature **182,** 1164 (1958).

8. HASKINS, W. T., HANN, R. M., HUDSON, C. S.: J. Amer. Chem. Soc. **64,** 136 (1942).
9. HANN, R. M., MACLAY, W. D., HUDSON, C. S.: J. Amer. Chem. Soc. **61,** 2432 (1939).
10. SCHLUBACK, H. H., OLTERS, P.: Liebigs Annalen **550,** 140 (1942).
11. MORGAN, W. TH. J., REICHSTEIN, T.: Helv. Chim. Acta **21,** 1023 (1938).
12. BEECH, W. P.: J. Chem. Soc. (London), **1951,** 2483.
13. KELLNER, B., NÉMETH, L.: The British Journal of Cancer, **13,** 469 (1959).
14. BALÓ, J.: Privatmitteilung.

SYNTHESIS OF NEW SUGAR DERIVATIVES OF POTENTIAL ANTITUMOUR ACTIVITY, V.

ω, ω'-Dimethanosulphonyl Derivatives of Sugar Alcohols and Ketoses

L. VARGHA, Ö. FEHÉR, T. HORVÁTH, L. TOLDY and J. KUSZMANN

(Research Institute for the Pharmaceutical Industry, Budapest)

Received July 19, 1960

Summary

In the search for new compounds of antitumour activity, the following, partially methanosulfonated sugar alcohols and ketoses were prepared:

1,6-dimesyl-D- (**V**) and -L-mannitol, 1,6-dimesyl dulcitol (**X**), 1,4-dimesyl mesoerythritol (**XII**), 2,5-dimesyl-D-mannitol (**XV**), 1,6-dimesyl-L-sorbose (**XVIII**) and 1,6-dimesyl-D-fructose (**XXI**).

Of these compounds, only **V** showed a marked inhibitor effect on various transplanted mouse and rat tumours and on the myeloid elements of the hemopoietic system. All the other compounds proved to be inefficient or only of a minute activity.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ САХАРОВ ПОТЕНЦИАЛЬНОГО ЦИТОСТАТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ, V.

ω, ω'-Диметансульфонилпроизводные сахароспиртов и кетоз

Л. ВАРГА, Э. ФЕХЕР, Т. ХОРВАТ, Л. ТОЛДИ и Я. КУСМАНН

(Исследовательский институт фармацевтической промышленности, г. Будапешт.)

Поступило 19. июля 1960 г.

Резюме

В процессе поисков за соединениями цитостатического действия авторы получили нижеследующие, отчасти метансульфированные сахароспирты и кетозы:

1,6-димезил-D- (V) и -L-маннит, 1,6—димезил-дульцит (X), 1,4-димезил-мезоэритрит (XII), 2,5-димезил-D-маннит (XV), 1,6-димезил-L-сорбозу (XVIII) и 1,6-димезил-D-фруктозу (XXI).

Из вышеуказанных соединение V оказывало значительное тормозящее действие на различные пересаженные опухоли к мышам и крысам, а также на миэлоидные элементы гемопоиетических систем. Остальные полученные соединения оказались недейственными, илиже обнаруживали только очень слабое действие.

Prof. Dr. László VARGHA
Ödön FEHÉR
Dr. Tibor HORVÁTH
Dr. Lajos TOLDY
János KUSZMANN

Budapest VII. Rottenbiller u. 26

ÜBER DEN ALKALIFEHLER DER GLASELEKTRODE, II.*

EINFLUSS DER GLASZUSAMMENSETZUNG AUF DEN FEHLER

B. LENGYEL und B. CSÁKVÁRI

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

Eingegangen am 31. August 1960

Der Zusammenhang zwischen Glaselektrodenfunktion und Glaszusammensetzung wurde bisher hauptsächlich an p_H-funktionalen Gläsern untersucht und als Ziel die Zurückdrängung des Alkalifehlers bezweckt. In dieser Richtung können die hervorragenden Arbeiten von MAC INNES und DOLE [1], bzw. PERLEY [2] erwähnt werden.

Die Frage der Zusammensetzung von alkalifunktionalen Gläsern wurde von LENGYEL und BLUM [3] geprüft. Es wurde festgestellt, daß ausgehend von dem Mac Innes-Dole'schen Glas, welches in einem weiten p_H-Intervall als eine Wasserstoffelektrode wirkt (Typ »Dl«) — der Ersatz eines Teiles des SiO_2 durch weitere glasbildende Oxyde (B_2O_3 und Al_2O_3) den Charakter der Elektrodenfunktion abändert und sich eine Natriumionfunktion (typ »D«) ausbildet.

EISEMANN, RUDIN und CASBY [4] gelangten während der Untersuchung des $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ System zu ähnlichen Resultaten.

Die Wirkung der Löslichkeit des Glases auf die Elektrodenfunktion wurde zuerst von LENGYEL und BLUM [3] untersucht. Es wurde auf Grund der Bestimmung der ausgelösten Menge von Na_2O die Wasserlöslichkeit der Gläser D und Dl festgelegt. Die Resultate sind aus Tabelle I ersichtlich.

Tabelle I

Zeichen des Typs	Dl					D				
Zeichen des Glases	Df	Dg	Dh	Dl	Di	Ds	Dr	Dm	Du	D
Na_2O $\frac{mg}{dm^2}$	4.8	10,0	3,1	5,6	0,6	2,9	1,1	1,0	0,6	0,1

Es konnte festgestellt werden, daß zwischen dem Elektrodenverhalten und der Glaslöslichkeit kein eindeutiger Zusammenhang besteht. So ist z. B.

* Mitteilung I.: Acta Chim. Hung. **25**, 225 (1960).

die Löslichkeit der Gläser Di und Du, welche zu verschiedenen Elektrodentypen gehören, einander gleich.

HUBBARD und Mitarbeiter [5—17] bestimmten die Wasseraufnahmefähigkeit einer Reihe von Natrium-Kaliumsilikatgläsern und kamen durch Vergleich mit dem Mac Innes-Dole'schen Glas zur Folgerung, daß zur Ausbildung einer idealen p_H-Funktion eine optimale Wasseraufnahmefähigkeit notwendig sei. Die alkaliionempfindlichen harten Gläser vom Typ »D« zeigen eine geringe Wasseraufnahmefähigkeit. Auf Grund dieser Beobachtungen kamen die Autoren zum Schluß, daß der Charakter der Glaselektrode durch die aufgenommene Wassermenge bedingt wird und die Zusammensetzung des Glases nur eine sekundäre Rolle spielt.

Diese Auffassung widerspricht den Feststellungen von LENGYEL und BLUM, deren Richtigkeit auch durch die entsprechend gewählten Messungen von HUBBARD unterstützt werden kann, wie dies aus Tabelle II zu entnehmen ist. Die Gläser von derselben Wasseraufnahmefähigkeit (Glas 1 und 3) unterscheiden sich nämlich wesentlich in ihrer p_H-Funktion, andererseits zeigen die Gläser gleichen Typs eine verschiedene Wasseraufnahmefähigkeit (Gläser 2 und 3). Hingegen ist nicht zu leugnen, daß in gewissen Reihen ($Na_2O—SiO_2$ und $K_2O—SiO_2$) zwischen dem Verhalten der Elektrode und der Wasseraufnahme ein Parallelismus besteht.

Tabelle II

No	Zeichen des Glases	Absorbiertes Wasser pro Stunde mg H_2O/ml Glaspulver	mV/pH zwischen p_H 4,1—8,2
1.	Natrium-Calciumsilikatglas (HUBBARD und Mitarbeiter [12])	24	40
2.	Mac Innes-Dole'sches Glas (HUBBARD [8])	59	59
3.	Dish'sches Glas (HUBBARD [8])	20	59

Wasserlösliche Gläser liefern natürlich kein reproduzierbares Elektrodenpotential, solche Gläser sind also weder zur Messung des p_H noch zur Bestimmung der Natriumionaktivität geeignet.

Die bisher erwähnten Literaturangaben beziehen sich auf Silikatgläser. Das Verhalten des Elektronpotentials weiterer Gläser ist nur wenig bekannt. SCHERMER und Mitarbeiter [18] haben die p_H-Funktion folgender silikatfreier Gläser untersucht:

Na_2O, MgO und P_2O_5 enthaltende Gläser, in welchen das Verhältnis Na_2O : MgO geändert wurde,

Na_2O und GeO_2 enthaltende Gläser mit 75—100% GeO_2,

BaO und B_2O_3 enthaltende Gläser mit 30—60% BaO.

Die untersuchten Gläser gaben im p_H-Intervall 4,1—8,2 keine entsprechende p_H-Funktion und das Potential war schlecht reproduzierbar.

Die bisherigen Arbeiten befaßten sich hauptsächlich mit der Untersuchung des Einflusses einiger glasbildender Oxide, deren Vorhandensein in den üblichen Silikatgläsern geläufig ist. In dieser Arbeit wurde die Ausbreitung der bisherigen Erfahrungen erzielt, ferner die Rolle der sogenannten Übergangskationen [19] näher untersucht.

Als Ausgangsglas wurde das Mac Innes-Dole'sche Glas (72,2 mol% SiO_2, 6,4 mol% CaO, 21,4 mol% Na_2O) gewählt. In diesen Glase wurde ein Teil (12 mol%) des SiO_2 mit der äquivalenten Menge des untersuchten Metalloxids ersetzt. Diese Methode der Substitution war dadurch gerechtfertigt, daß auf diese Weise die spezifische Wirkung der Substituenten unter möglicher Konstanz der wichtigsten Glasparameter beobachtet werden konnte.

Ersetzt man nämlich 1 mol SiO_2 durch 1 mol fremdes Oxid, so werden im Falle von einer ungeraden Valenzzahl an Stelle eines Si-Atom zwei Atome in das Glas eingebaut (B_2O_3, P_2O_5). Der Gehalt an Sauerstoff bleibt nur unverändert, wenn das Element vierwertig ist. Die gleichzeitige Unveränderlichkeit der in das Netzwerk eingebauten Kationen und der Sauerstoffatome kann nicht verwirklicht werden. Es erscheint die Aufrechterhaltung des letzteren als wichtiger, da der größte Teil des Glasvolumens durch Sauerstoffatome gebildet wird. Die Alkaliionen befinden sich hauptsächlich in den Lücken, welche durch die Sauerstoffatome gebildet werden. Durch obige Methode der Ersetzung bleibt das Verhältnis der Natrium- und Sauerstoffatome, dieser wesentliche Faktor elektrochemischer Vorgänge, konstant.

Es ist noch zu bemerken, daß die Untersuchung des Zusammenhanges zwischen Glaszusammensetzung und Elektrodenfunktion auch dadurch erschwert wird, daß sich die Struktur der Oberflächenschicht durch Wasseraufnahme und Hydrolyse nicht unwesentlich verändern kann. Diese Struktur ist aber zweifellos eine Funktion der Zusammensetzung und des Aufbaus des kompakten Glases.

Die Messungen wurden, wie in der vorangehenden Arbeit [20] beschrieben, durchgeführt.

Zur Charakterisierung der potentialbeeinflussenden Wirkung der Wasserstoff- bzw. Natriumionen, scheint die früher [20] besprochene Konstante K geeignet zu sein, welche aber von der Zusammensetzung der Oberflächenschicht nicht unabhängig ist. Deshalb wurde folgender Grenzwert von K verwendet:

$$K_1 = \lim_{n_{Na^+} \to 1} K$$

wo n_{Na^+} den Molenbruch der Natriumionen in der Oberflächenschicht bedeutet ($n_{Na^+} + n_{H^+} = 1$). Die Werte von K_1 können durch EMK-Messungen in

einer Lösung von bekannter Konzentration der Natrium-Ionen mit Hilfe folgender Gleichung bestimmt werden

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln (a_{H^+} + K_1 a_{Na^+}) \tag{1}$$

Mit Hilfe der K_1-Werte kann berechnet werden, bei welchem p_H die potentialbestimmende Rolle der Wasserstoffionen ausbleibt und sich eine ideale Natriumionfunktion ausbildet.

Gleichung (1) — in welcher E_0 eine Konstante, a_{H^+} und a_{Na^+} die Ionenaktivitäten der Lösung bedeuten — kann auf folgende Form gebracht werden:

$$p'_H = -(E - E_0) \frac{F}{2{,}303\, RT} = -\log (a_{H^+} + K_1 a_{Na^+}) \tag{2}$$

wo p'_H den mit der Glaselektrode gemessenen scheinbaren p_H Wert bedeutet. Obwohl Gleichung (2) die Berechnung des Alkalifehlers (Δ) mit Hilfe von K_1 gestattet, kann derselbe nicht mit einer entsprechenden Genauigkeit im Gebiet berechnet werden, in welchen die Wasserstoffionen und die Natriumionen gleichermaßen das Elektrodenpotential beeinflussen, wo also die Jordan'sche Gleichung — außer einem engen Meßintervall — gültig ist. Die Jordan'sche Gleichung [21] zur Berechnung des Alkalifehlers (Δ) lautet:

$$\log \Delta = A\, p'_H + B \log m - C \tag{3}$$

wo p'_H das mit der Glaselektrode gemessene p'_H, m die Konzentration des betreffenden Alkaliions und A, B und C Konstanten bedeuten. Die Werte dieser Konstanten zusammen mit dem Wert von K_1 sind für die untersuchten Gläser in Tabelle III zusammengefaßt.

Es ist zu bemerken, daß die Jordan'sche Gleichung im Gebiet, in welchem schon eine reine Na-Elektrodenfunktion vorliegt ($n_{Na^+} \sim 1$, Vgl. Fig 1), unrichtig ist, hingegen kann mit Gleichungen (1) und (3) das gesamte Meßgebiet der Glaselektrode umfaßt werden. Die Brauchbarkeit der Gleichungen läßt sich aus Abb. 1 entnehmen, in welcher die p'_H Werte, welche in Lösungen von einem Natriumionengehalt 1 Mol/Liter an einer Mac Innes-Dole'schen Elektrode gemessen und mit den unter Verwendung der Gleichungen (1) und (3) berechneten p'_H Werten verglichen wurden.

Auf die Abszisse ist das p'_H der Lösungen, auf die Ordinaten sind p'_H und n_{Na^+} aufgetragen. Es konnte festgestellt werden, daß in Kenntnis von K_1 und der Jordan'schen Konstanten für das Mac Innes-Dole'sche Glas die Änderung des Potentials fast im gesamten Meßgebiet mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,02 p_H berechnet werden kann, ausgenommen falls

Tabelle III

No	Oxid	K_1	Konstanten der Jordan'schen Gleichung		
			A	B	C
1.	GeO_2	$1{,}1 \cdot 10^{-7}$	0,30	0,20	1,1
2.	P_2O_5	$7{,}6 \cdot 10^{-8}$	0,20	0,20	1,15
3.	V_2O_5	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$	0,20	0,30	1,3
4.	B_2O_3	$1{,}4 \cdot 10^{-6}$	0,18	0,30	0,6
5.	Al_2O_3	$8{,}2 \cdot 10^{-3}$	0,55	0,64	0,6
6.	ZrO_2	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$	0,40	0,35	0,6
7.	TiO_2	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$	0,30	0,30	0,9
8.	PbO	$1{,}1 \cdot 10^{-8}$	0,25	0,20	1,2
9.	ZnO	$6{,}7 \cdot 10^{-8}$	0,20	0,25	1,0
10.	BeO	$4{,}0 \cdot 10^{-10}$	0,20	0,20	1,2
11.	La_2O_3	$4{,}8 \cdot 10^{-12}$	0,52	0,50	6,20
12.	Mac Innes-Dole'sches Glas	$2{,}05 \cdot 10^{-12}$	0,54	0,46	6,36
13.	Lengyel'sches „Da" Glas	$9{,}7 \cdot 10^{-1}$	1,00	1,00	0,10
14.	Lengyel'sches „Ds" Glas	$2{,}8 \cdot 10^{-7}$	0,18	0,20	1,26

$$0{,}75 < n_{Na^+} > 0{,}9$$

ist. Im letzteren Fall ergibt sich eine maximale Abweichung zwischen gemessenen und berechneten Werten von 0,1 p_H Einheit.

In Tabelle III sind — zwecks Vergleich — die Daten der früher [20] untersuchten Gläser No 12, 13 und 14 mitenthalten.

Unseren Messungen nach ist die Jordan'sche Gleichung nicht nur für Gläser des Typs D1, sondern für jene des Typs D und des Überganges (3), mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}03$ p_H in dem Falle gültig, wenn der Molenbruch der Natriumionen nicht 0,75 erreicht. Übersteigt der Molenbruch diesen Wert, so wächst der Fehler der Gleichung rasch an.

Durch Betrachtung der Meßresultate kann folgendes festgestellt werden.

Durch Einbau von netzbildenden und Übergangskationen an Stelle des Si in das Mac Innes-Dole'sche Glas wächst die potentialbestimmende Rolle der Natriumionaktivität ungefähr gleichmäßig. Eine Ausnahme bilden nur, Al^{3+}, Zr^{4+} und B^{3+}. Die größte Änderung wird durch den Einbau von Al_2O_3 bewirkt.

Die Struktur von Alkali-Aluminiumsilikatgläsern und die auf Sauerstoff bezogene Koordinationszahl der Aluminiumionen wurde von mehreren Forschern untersucht. Moore und McMillan [22], sowie Aboul El Azm

und ASHOUR [23] haben aus den infraroten Absorptionsspektren der Gläser festgestellt, daß das Aluminium eine Koordinationszahl von 4 besitzt. Folglich bilden sich im Netzwerk $[AlO_4]^-$ Gruppen aus.

Nach APPEN [24] kann die Koordination 4 des Aluminiums nur dann zustande kommen, wenn die Molenzahl der Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide

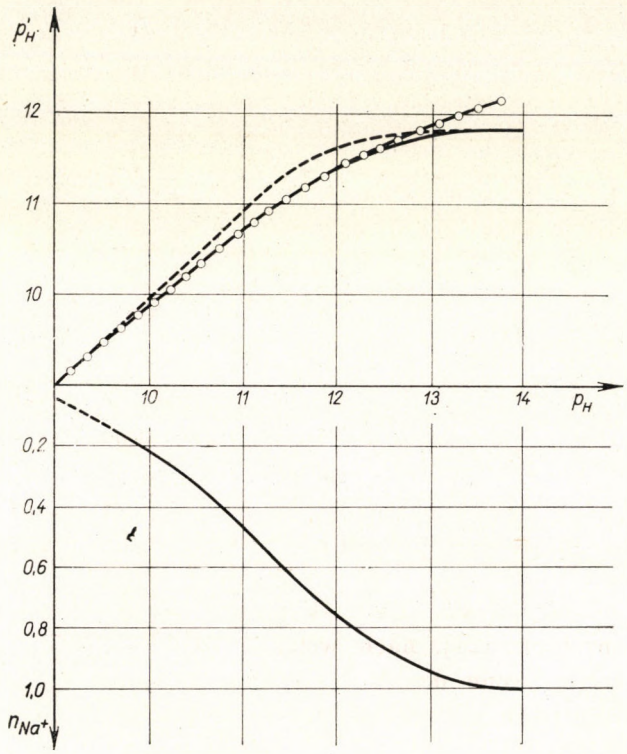


Abb. 1

——— gemessen
- - - - - - - - - mit K_1 berechnet
ooooooo mit der Jordan'schen Gleichung berechnet

gleich oder größer, als jene des Al_2O_3 ist. Im entgegensetzten Fall besitzt Al^{3+} die Koordinationszahl 6.

Es kann angenommen werden, daß die Sauerstoffatome der Gruppen $[AlO_4]^-$ mit ihrer nicht vollständig kompensierten negativen Ladung die relative Bindungsenergie der Nachbarionen stark ändern und dies der Grund ihrer potentialbestimmenden Rolle ist.

Die Frage über die Struktur von Borosilikatgläsern steht noch offen. Nach ABE [25] besteht die Möglichkeit, daß sich $[BO_4]^-$ Tetraeder neben $[BO_3]$ Dreiecken bilden, wobei die ersten Gruppen ähnlich wie die $[AlO_4]^-$ Gruppen wirken.

Die Struktur der Zirkonsilikatgläser ist noch wenig bekannt. Aus der großen Dissoziationsenergie des ZrO_2 zieht SUN [19] die Folgerung, daß sich infolge der Stärke der Bindung Zr—O das Zirkonium trotz seiner Koordinationszahl 6 in das Netzwerk einbaut.

Die spezielle Wirkung der Kationen Al^{3+}, Zr^{4+} und B^{3+} weist darauf hin, daß diese Kationen die relative Bindungsenergie der Wasserstoff- und Natriumionen stärker als die übrigen netzbildende Ionen beeinflussen, wodurch eine Änderung im Charakter der Elektrodenfunktion verursacht wird.

Aus Tabelle III kann noch festgestellt werden, daß das La_2O_3 enthaltende Glas als eine Wasserstoffelektrode wirkt und sein Alkalifehler von den der Mac Innes-Dole'schen Elektrode nur unwesentlich verschieden ist. Dieser Umstand ist wahrscheinlich damit begründet, daß La^{3+} ein typisch modifizierendes Ion ist und durch seinen Einbau die Struktur des Silikatnetzwerkes praktisch unbeeinflußt bleibt.

Im Glase Nr 5 ist der Molenbruch des Al_2O_3 kleiner als im Glas »Da« von LENGYEL und BLUM. Zugleich ist die Summe der Molenbrüche der basischen Oxide größer. Dies liefert eine Erklärung dafür, daß bei dem Glas Nr 5 die potentialbestimmende Rolle der Natriumionen geringer ist.

Das System $Na_2O—Al_2O_3—SiO_2$ wurde von EYSEMANN und Mitarbeitern [4] näher untersucht. Es konnte festgestellt werden, daß die potentialbestimmende Rolle der Natriumionen bei einem gleichbleibenden Verhältnis von $Na_2O : Al_2O_3$ fast konstant und am größten ist, wenn sich dieses Verhältnis 1 nähert.

Die Meßresultate von EYSEMANN und Mitarbeitern unterstützen die Annahme von APPEN [24], nach welcher sich die $[AlO_4]^-$ Gruppen dann ausbilden können, wenn das Molverhältnis $Na_2O : Al_2O_3$ größer als 1 ist. In diesem Falle ist mit dem Auftreten von $[AlO_4]^-$ Gruppen zu rechnen, welche — wie bereits erwähnt — die Bindungsenergie der potentialbestimmenden Ionen stark beeinflussen können.

Die vorliegenden Untersuchungen unterstützen die schon in der Praxis gewonnene Erfahrung, nach welcher für die Herstellung von Natriumfunktionalen Elektroden Al_2O_3haltige Gläser am geeignetsten sind.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde der Typus der Elektrodenfunktion (D1, D und Übergangstyp) in Abhängigkeit von der Glaszusammensetzung geprüft. Ausgehend von dem Mac Innes—Dole'schen Glas wurde ein Teil (12 mol%) des SiO_2 mit äquivalenten Mengen von glasbildenden Oxiden, bzw. Übergangsoxiden (GeO_2, P_2O_5, V_2O_5, B_2O_3, Al_2O_3, ZrO_2, TiO_2, PbO, ZnO, BeO) ersetzt. Die ideale Natriumionfunktion zeigt sich bei den kleinsten p_H-Werten in Anwesenheit von Al_2O_3, ZrO_2 oder B_2O_3. Die Eigenschaften der Aluminium-, bzw. Boroxid enthaltenden Gläser wurde mit der Bildung von bestimmten Strukturgruppen gedeutet.

LITERATUR

1. Mac Innes, D. A., Dole, M.: J. Amer. Chem. Soc. **52,** 29 (1930).
2. Perley, G. A.: Anal Chem. **21,** 391, 394 (1949).
3. Lengyel, B., Blum, E.: Trans. Faraday Soc. **30,** 461 (1934).
4. Eisemann, G., Rudin, D. O., Casby, J. U.: Science **126,** 831 (1957).
5. Hubbard, D.: Bull. Amer. Phys. Soc. **13,** 29 (1938).
6. Hubbard, D., Hamilton, E. H., Finn, A. N.: J. Res. Nat. Bur. Standards, **22,** 339 (1939).
7. Hubbard, D., Hamilton, E. H.: J. Res. Nat. Bur. Standards **27,** 194 (1941).
8. Hubbard, D.: J. Res. Nat. Bur. Standards **36,** 365, 511 (1946).
9. Hubbard, D.: J. Res. Nat. Bur. Standards **37,** 223 (1946).
10. Hubbard, D., Rynders, G. F.: J. Res. Nat. Bur. Standards **39,** 561 (1947).
11. Hubbard, D., Rynders, G. F.: J. Res. Nat. Bur. Standards **41,** 163 (1948).
12. Hubbard, D., Cleek, G. W., Rynders, G. F.: J. Res. Nat. Bur. Standards **44,** 247 (1950).
13. Hubbard, D., Black, M. H., Rynders, G. F.: J. Res. Nat. Bur. Standards **45,** 430 (1950).
14. Hubbard, D., Black, M. H., Holley, S. F., Rynders, G. F.: J. Res. Nat. Bur. Standards **46,** 168 (1951).
15. Goldmann, R. G., Hubbard, D.: J. Res. Nat. Bur. Standards **48,** 370 (1952).
16. Goldmann, R. G., Hubbard, D.: J. Res. Nat. Bur. Standards **48,** 428 (1952).
17. Rynders, G. F., Grauer, O. H., Hubbard, D.: J. Res. Nat. Bur. Standards **41,** 273 (1948).
18. Schermer, H., Rynders, G., Cleek, G., Hubbard, D.: J. Res. Nat. Bur. Standards **52,** 251 (1954).
19. Sun, K. H.: J. Amer. Ceram. Soc. **30,** 277 (1947).
20. Lengyel, B., Csákvári, B., Boksay, Z.: Acta Chim. Hung. **25,** 225 (1960).
21. Jordan, D. O.: Trans. Faraday Soc. **34,** 1305 (1938).
22. Moore, H., McMillan, P. W.: J. Soc. Glass Techn. **15,** 66 (1956).
23. Abou El Azm, A., Ashour, G.: Egyptian Journ. Chem. **1,** 313 (1958).
24. Appen, A. A.: Ж. Прикл. Хим. (Z. ang. Chem.) **26,** 9 (1953).
25. Abe, T.: J. Am. Ceram. Soc. **35,** 292 (1952).

ON THE ALKALI ERROR OF THE GLASS ELECTRODE, II.

Effect of Glass Composition on the Alkali Error

B. LENGYEL and B. CSÁKVÁRI

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

Received August 31, 1960

Summary

Changes in the character of the electrode function (D1, D and transitionary type plotted against the composition of glass were studied. Starting from the composition of the MacInnes-Dole glass, a portion of SiO_2 (12 mole%) were replaced by an equivalent amount of glass forming and transitionary oxides, respectively (GeO_2, P_2O_5, V_2O_5, B_2O_3, Al_2O_3, ZrO_2, TiO_2, PbO, ZnO, BeO). The ideal sodium ion function manifests itself on the effect of Al_2O_3, ZrO_2 and B_2O_3 at the lowest pH values. The behaviour of glasses containing Al_2O_3 and B_2O_3 was interpreted by the presence of particular structural groups.

ЩЕЛОЧНЫЙ ДЕФЕКТ СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА, II.

Влияние состава стекла на щелочный дефект

Б. ЛЕНДЕЛ и Б. ЧАКВАРИ

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

Поступило 31. августа 1960 г.

Резюме

Авторы изучали изменение характера действия электрода (Dl, D и переходной тип) в зависимости от состава стекла. Исходя из состава стекла Мек Инз-Дол, часть SiO_2 (12 моль %) заменили равнозначным количеством стеклообразующим, собственно переходным окислом (GeO_2, P_2O_5, V_2O_5, B_2O_3, Al_2O_3, ZrO_2, TiO_2, PbO, ZnO, BeO). Идеальное действие иона натрия при действии Al_2O_3, ZrO_2 и B_2O_3 появляется при самом низком значении pH. Поведение стекла, содержащего Al_2O_3 и B_2O_3, объясняют присутствием особых структурных групп.

Prof. Dr. Béla Lengyel
Béla Csákvári

Budapest VIII. Múzeum körút 6—8

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója — Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor
A kézirat nyomdába érkezett: 1960. X. 14. — Terjedelem: 11,75 (A/5) ív, 59 ábra, 1 melléklet

1960.52222 — 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 I. Fő utca 32. Account No. 43-790-057-181) or representatives abroad.

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

Les Acta Chimica sont publiés sous forme de fascicules. Quatre 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 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 «*Kultúra*» (Budapest I. Fő utca 32. Текущий счет № 43-790-057-181) или его заграничные представительства и уполномоченные.

35,— Ft

INDEX

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

PUNGOR, E. und FARSANG, GY.: Untersuchungen auf dem Gebiet der polarographischen katalytischen Wasserstoffstufen, I. — *Пунгор, Э.* и *Фаршанг, Дь.:* Исследования в области полярографических каталитических водородных волн, I. 293

SIMONYI, I. und TOKÁR, G.: Ein neues Reagens für Titrationen in wasserfreien Medien, I. — *Шимони, И.* и *Токар, Г.:* Новый реактив для титрований в безводной среде, I. 305

TOKÁR, G. und SIMONYI, I.: Ein neues Reagens für Titrationen in wasserfreien Medien, II. — *Токар, Г.* и *Шимони, И.:* Новый реактив для титрований в безводной среде, II. 313

GUTTMANN, W. und MÜLLER-URI, G.: Die doppelt rotierende Funkenstrecke in der Lösungsspektralanalyse. — *Гуттманн, В.* и *Мюллер-Ури, Г.:* Дважды вращающийся искровой разрядник в спектральном анализе растворов 327

PHYSIKALISCHE CHEMIE — PHYSICAL CHEMISTRY — ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

VARSÁNYI, GY.: Band Contours of the Infrared Vapour Spectra of Some Dihalogenobenzene Molecules. — *Варшани, Дь.:* Контуры полос в инфракрасных спектрах паров молекул некоторых дигалоидных бензола 255

SURYANARAYANA, C. V. and GOVINDASWAMY, S.: Internal Pressure in Relation to Electrical Conductance of Solutions of Strong Electrolytes. — *Ц. В. Сурианараяна* и *С. Говиндасвами:* Зависимость между внутренним давлением и электрической проводимостью в растворах сильных электролитов 341

LENGYEL, B. und CSÁKVÁRI, B.: Über den Alkalifehler der Glaselektrode, II. — *Лендел, Б.* и *Чаквари, Б.:* Щелочный дефект стеклянного электрода, II. 369

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY — ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

MAGYAR, GY.: *Solanum*-Alkaloide, VII. — *Мадьяр, Дь.:* Алкалоиды рода *Solanum*, VII. 321

VARGHA, L., FEHÉR, Ö., HORVÁTH, T., TOLDY, L. und KUSZMANN, J.: Über die Synthese neuer Zuckerderivate mit potentieller cytostatischer Wirksamkeit, V. — *Варга, Л., Фехер, Э., Хорват, Т., Толди, Л.* и *Кусманн, Я.:* Синтез новых производных сахаров потенциального цитостатического действия, V. 361

CHEMISCHE TECHNOLOGIE — CHEMICAL ENGINEERING — ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

ALMÁSY, G.: Geschwindigkeitszusammenhänge adiabatischer Reaktionen, II. — *Альмаши, Г.:* Зависимости скоростей адиабатических реакций, II. 243

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 25. 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.

BEITRÄGE ZUR POLAROGRAPHIE DES SELENS(IV)

K. JÓNÁS

(Lehrstuhl für Allgemeine und Anorganische Chemie der Universität für Chemische Industrie, Veszprém)

Eingegangen am 19. November 1959, umgearbeiteter Text eingegangen am 16. Juni 1960

In bezug auf die polarographische Untersuchung des Selens(IV) liegen nur sehr wenige Literaturangaben vor. In einer sauren Stammlösung fanden SCHWAER und SUCHY [1] in Abhängigkeit vom pH-Wert zwei bzw. drei Wellen des Selens(IV). Ihrer Ansicht nach weisen die drei Wellen auf die Reduktionsvorgänge

$$Se(IV) \rightarrow Se(II) \rightarrow Se(0) \rightarrow SeH_2$$

hin. In einer Natriumhydroxidgrundlösung wurden keine Wellen beobachtet, während nach den genannten Autoren in einer Grundlösung von Calciumchlorid bzw. Magnesiumchlorid nur eine schwach entwickelte Welle wahrnehmbar war. Zum Schluß wurde für analytische Zwecke eine ammoniakhaltige Ammonchloridlösung vorgeschlagen, in welcher das Selen(IV) mit einer vierelektronischen Reduktion zu metallischem Selen reduziert wird, und die Welle gut auswertbar ist.

Später wurde von LINGANE und NIEDRACH [2] das Verhalten des Selens in Pufferlösungen untersucht und festgestellt, daß zwischen den pH-Werten von 7,0—9,5 eine Welle erscheint, die auch nach coulometrischen Messungen einer sechselektronischen Reduktion entspricht. In Pufferlösungen von pH 3 bis 7 sind drei Wellen zu beobachten, deren Gesamthöhe auf eine vierelektronische Reduktion hinweist. Die erwähnten Autoren schrieben zuerst diese drei Wellen der Reduktion von H_2SeO_3, $HSeO_3^-$ und SeO_3^{2-} zu, später erklärten sie jedoch — als Ergebnis weiterer Forschungen — die erste Welle mit der Reaktion

$$H_2SeO_3 + 6\,H^+ + 6\,e \rightarrow SeH_2 + 3\,H_2O \qquad (1)$$

die zweite Welle dagegen mit der Reaktion

$$Hg + SeH_2 \rightarrow HgSe + 2\,H^+ + 2\,e \qquad (2)$$

Durch Addieren der Gleichungen (1) und (2) ergibt sich, daß die beiden ersten Wellen insgesamt einer vierelektronischen Reduktion entsprechen:

$$H_2SeO_3 + 4\,e + 4\,H^+ + Hg \rightarrow HgSe + 3\,H_2O \qquad (3)$$

Ist das Potential der Quecksilberelektrode derart stark negativ, daß Reaktion (2) nicht verlaufen kann, so findet die Reduktion wieder nach Reaktion (1) statt. Dies wird durch Erscheinen der dritten Selenwelle angedeutet. In diesem Potentialbereich reagiert das in der Elektrodenreaktion gebildete Selen vom Oxydationsgrad —2 mit Selen(IV) in der Diffusionsschicht:

$$HSeO_3^- + 2\,SeH_2 + H^+ \rightarrow 3\,Se + 3\,H_2O \qquad (4)$$

Demgemäß ist die Wellenhöhe — infolge der Bildung von elementarem Selen, welches auf der Tropfelektrode nicht reduziert wird — auch in diesem Bereich scheinbar nur vierelektronisch.

Nach den genannten Autoren erhöht sich die Geschwindigkeit der Reaktion (4) bei Zunahme der Selen(IV)-Konzentration, und demzufolge wird die Diffusionsstromkonstante herabgesetzt. In alkalischen Lösungen findet Reaktion (4) nicht statt, so verläuft in diesem pH-Bereich die sechselektronische Reduktion ungestört.

Den Literaturangaben nach wurde bisher das polarographische Verhalten des Selens(IV) noch überhaupt nicht geklärt. So war es nicht möglich, auf Grund dieser Angaben eine verläßliche Grundlösung für die polarographische Bestimmung des Selens(IV) zu wählen.

Daher schien es nötig, das polarographische Verhalten von Selen(IV) in gepufferten und ungepufferten Grundlösungen systematisch zu untersuchen.

Beschreibung der Versuche

Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde ein Heyrovsky-Polarograph vom Typ V 301 bzw. LP 55 mit einer Kalousek-Elektrolysierzelle angewandt, die mit einer Bezugselektrode von gesättigtem Kalomel oder Quecksilbersulfat versehen war.

Die Selen(IV)-Stammlösung wurde aus analytisch reinem Selendioxid bereitet. Der Selengehalt dieser Lösung wurde durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt.

1. Untersuchungen in Pufferlösungen

Die Entwicklung der Selen(IV)-Wellen in Britton—Robinsonschen Pufferlösungen verschiedenen pH-Wertes ist auf Abb. 1 dargestellt. In einer sauren Lösung erscheint eine zweigliedrige, in weniger sauren Medien dagegen eine dreigliedrige Welle. Bei weiterer Erhöhung des pH-Wertes verschwindet jedoch diese Gliederung, und es erscheint nur eine einzige Welle. Die dritte Welle vermindert sich allmählich im pH-Bereich von 6 bis 8, wobei sich eine neuere Welle von etwas negativerem Halbwellenpotential bildet (Abb. 2, Welle IV). In Pufferlösungen sauren Charakters (Britton—Robinsonsche Lösung, Acetat, Citrat usw.) ist bei pH-Werten über 8,5—9,5 das Abscheidungspotential des Selens(IV) so stark negativ, daß es mit der letzten Stromerhöhung zusammenfällt, und es unmöglich ist, eine polarographische Welle zu beobachten (Abb. 2, Kurve 1).

Nachdem das Halbwellenpotential der Welle des Selens(IV) in einer Pufferlösung von ammoniakhaltigem Ammonchlorid um vieles positiver ist, kann man die Selenreduktion in dieser Grundlösung auch in Medien beobachten, die basischer als pH 9.5 sind (s. Abb. 3). Es ist ersichtlich, daß sich Welle IV bei Erhöhung des pH-Wertes graduell herabsetzt, und ihr Halbwellenpotential allmählich mehr negativ wird. Vom Standpunkte der Auswertbarkeit weist die Welle bei pH-Werten zwischen 8,0 und 9,5 die günstigste Form auf. Die Entwicklung der Diffusionsstromkonstanten in Pufferlösungen verschiedenen pH-Wertes und verschiedener Konzentration an Selen(IV) ist in Tabelle I dargestellt.

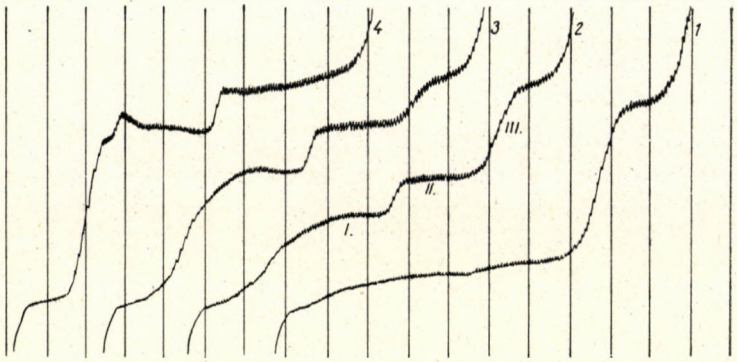


Abb. 1. Selen(IV)-Wellen in Britton—Robinsonscher Pufferlösung; Selen(IV)-Konzentration: 10^{-3} Mol; Empfindlichkeit 1/100; Bezugselektrode: $HgSO_4$-Elektrode; pH-Werte der Lösungen: 1) 5,72; 2) 4,35; 3) 3,78; 4) 2,56; 5) 1,81

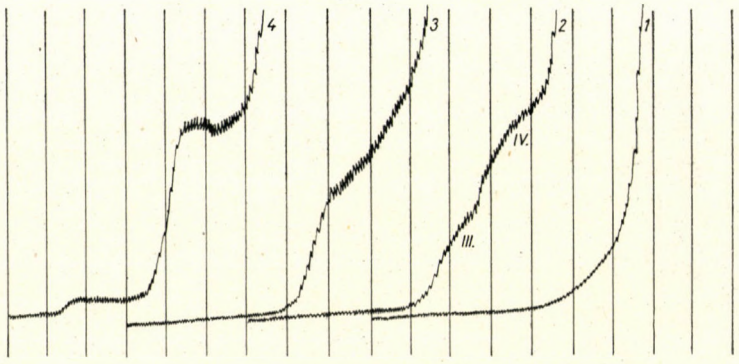


Abb. 2. Selen(IV)-Wellen in Citrat-Pufferlösung; Selen(IV)-Konzentration: $2 \cdot 10^{-4}$ Mol; Empfindlichkeit 1/30; Beginn der Aufnahmen: —0,6 V bei Kurve 1, bzw. —0,4 V bei allen anderen Kurven; pH-Werte der Lösungen: 1) 8,9; 2) 7,6; 3) 6,3; 4) 5,

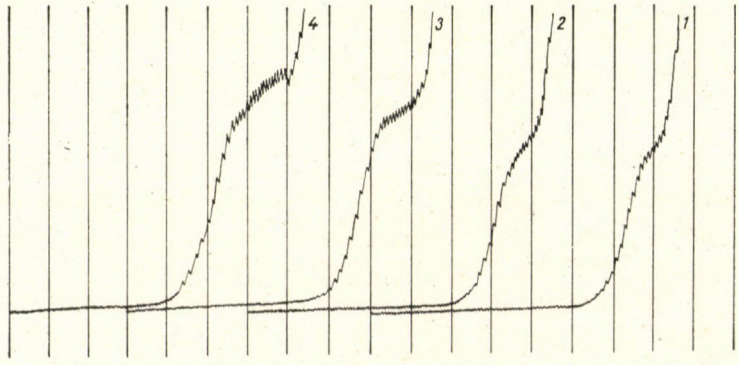


Abb. 3. Selen(IV)-Wellen in einer ammoniakhaltigen 0,1 m Ammonchlorid-Pufferlösung; Se(IV)-Konzentration: $2 \cdot 10^{-4}$ Mol; Empfindlichkeit 1/30; Beginn der Kurven bei —0,4 V; pH-Werte der Lösungen: 1) 10,8; 2) 10,1; 3) 9,2; 4) 6,4

Acta Chim. Hung. Tomus 25. 1961

Tabelle I

Werte der Diffusionsstromkonstanten der Selenwellen in Pufferlösungen verschiedener Selen(IV)-Konzentrationen und pH-Werte

	Se(IV) ml →	2. 10^{-4} Mol/l						5. 10^{-4} Mol/l						10^{-3} Mol/l					
	pH	I µA	II µA	III µA	IV µA	I+II+ +III+ +IV µA	I_K I+II+ +III+ +IV	I µA	II µA	III µA	IV µA	I+II+ +III+ +IV µA	I_K I+II+ +III+ +IV	I µA	II µA	III µA	IV µA	I+II+ +III+ +IV µA	I_K I+II+ +III+ +IV
Britton—Robinsonsche Pufferlösungen	1,81							5,28	1,33	0,17	—	6,78	9,55	9,90	1,80	—	—	11,70	8,24
	2,56	2,64	0,65	0,22	—	3,51	12,36	5,01	1,33	0,44	—	6,78	9,55	9,00	1,62	0,72	—	11,34	7,99
	3,78	2,00	0,70	0,81	—	3,51	12,36	3,34	1,50	1,76	—	6,60	9,30	4,86	2,34	3,78	—	10,98	7,73
	4,35	1,32	0,54	1,54	—	3,40	11,97	2,40	1,23	2,97	—	6,60	9,30	2,70	2,34	5,76	—	10,80	7,61
	5,72	0,49	0,24	2,46	—	3,19	11,23	0,88	0,57	5,15	—	6,60	9,30	0,90	0,72	9,18	—	10,80	7,61
	7,80	—	—	1,41	1,49	2,90	10,20	—	—	5,72	—	5,72	8,06	—	—	10,80	—	10,80	7,61
	8,15	—	—	—	2,62	2,62	9,12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	9,22	—	—	—	2,35	2,35	8,15	—	—	—	4,57	4,57	6,45	—	—	—	9,02	9,02	6,34
NH_4Cl-NH_3 0,10	9,20	—	—	—	2,80	2,80	9,86	—	—	—	5,98	5,98	8,43	—	—	—	10,79	10,79	7,60
	10,1	—	—	—	2,43	2,43	8,45	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

2. Untersuchungen in ungepufferten Grundlösungen

Es wurden systematische Untersuchungen mit zahlreichen Grundlösungen durchgeführt, wobei sowohl die Konzentration an Selen(IV), wie auch der pH-Wert der Lösungen innerhalb eines breiten Bereiches variiert wurde. Alle untersuchten Grundlösungen können — der Form der Selenwellen nach — eigentlich in zwei Hauptgruppen geteilt werden:

a) Gruppe 1: K_2SO_4, Na_2SO_4, KCl, NaCl, KBr, KJ, NaF und $NaClO_4$.

In diesen Lösungen erscheinen im sauren pH-Bereich Wellen, die jenen in Pufferlösungen entwickelten ähnlich sind. Wenn aber der pH-Wert der Lösung 4,0—4,5 oder mehr beträgt,

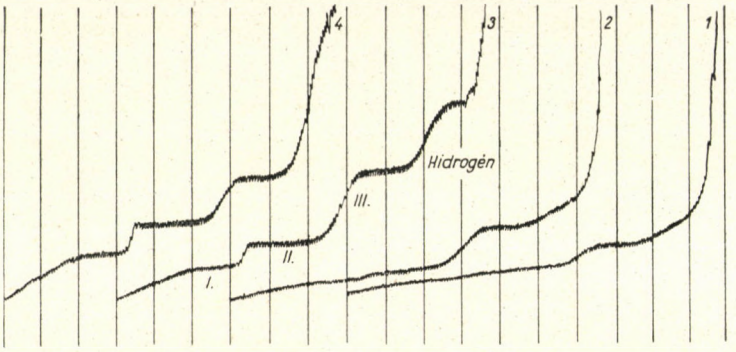


Abb. 4. Selen(IV)-Wellen in einer 0,05 m Natriumfluoridlösung; Se(IV)-Konzentration: $2 \cdot 10^{-4}$ Mol; Empfindlichkeit 1/30; Beginn der Kurven bei 0 V; pH-Werte der Lösungen: 1) 6,4; 2) 5,5; 3) 4,7; 4) 4,2



Abb. 5. Selen(IV)-Wellen in einer 0,1 m Kaliumrhodanidlösung; Se(IV)-Konzentration: $2 \cdot 10^{-4}$ Mol; Empfindlichkeit 1/20; Beginn der Kurven bei 0 V; pH-Werte der Lösungen: 1) 6,8; 2) 4,1; 3) 3,3

so vermindert sich graduell die Selenwelle III, obwohl sie doch nicht durch Welle IV ersetzt wird. Bei pH-Werten über 6—7 ist schon überhaupt keine polarographische Welle mehr zu beobachten (Abb. 4).

b) Gruppe 2: NH_4Cl, KCN, KSCN, $C_2O_4(NH_4)_2$, Na_2HPO_4, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$.

In den Grundlösungen dieser Gruppe entwickeln sich die Selenwellen genau so, wie in den Pufferlösungen, d. h. es erscheint Welle IV in Lösungen von pH-Werten über 4,0—4,5 gleichzeitig mit dem Herabsetzen der Welle III, und ist auch im alkalischen Bereich eine mehr oder weniger gut definierte Selenwelle beobachtbar (Abb. 5). Die relative Höhe und das Halbwellenpotential der einzelnen Wellen, ferner jenes pH-Intervall, in welchem ein graduelles Herabsetzen der Welle III bzw. eine graduelle Erhöhung der Welle IV wahrnehmbar ist,

hängen in beträchtlichem Maße von der Qualität und Konzentration, besonders aber von der Valenz der Kationen des Grundelektrolyts ab.

Die Werte der Diffusionsstromkonstanten stimmen in ungepufferten Grundlösungen im allgemeinen mit den in Pufferlösungen von identischer Selen(IV)-Konzentration und identischem pH-Werte gemessenen Angaben gut überein. Die zur Gruppe 1 gehörenden Elektrolyte bilden natürlich Ausnahmen, wobei gleichzeitig mit dem graduellen Herabsetzen der Welle III die Stromkonstante allmählich abnimmt.

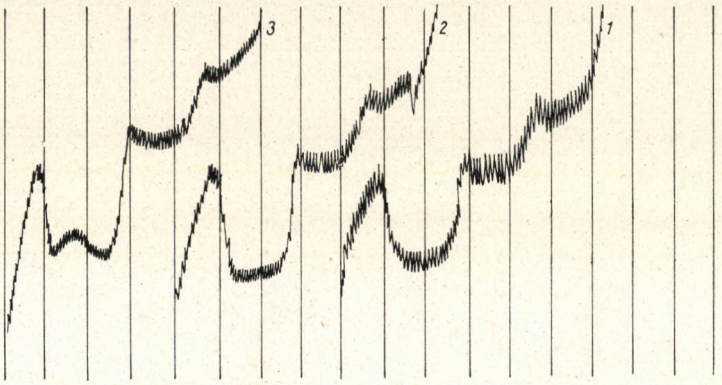


Abb. 6. Selen(IV)-Wellen in einer 0,05 m Citronensäurelösung; Selen(IV)-Konzentration: $2 \cdot 10^{-4}$ Mol; Empfindlichkeit 1/15; Beginn der Kurven bei 0 V; Höhe des Quecksilberbehälters: 1) 40 cm; 2) 50 cm; 3) 60 cm

3. Untersuchungen in organische Säuren enthaltenden Lösungen

Die Wellen des Selens(IV) gestalten sich in einem mittleren pH-Bereich ähnlich wie in anderen Grundlösungen. In stark sauren Medien (bei pH-Werten ungefähr über 2) sind jedoch ziemlich komplizierte, mit Maximumwerten unterbrochene Wellen zu beobachten (Abb. 6).

Besprechung der Ergebnisse

Unsere, mit der polarographischen Untersuchung des Selens(IV) zusammenhängenden Ergebnisse weichen von jenen, die LINGANE und NIEDRACH [2] erhielten, in zwei wichtigen Punkten ab: u.zw. in der Gestaltung der Diffusionsstromkonstanten und in der Anzahl der beobachteten Selenwellen.

Aus den Versuchsergebnissen geht hervor, daß der Wert der Diffusionsstromkonstante bei niedriger Selenkonzentration in einem sauren pH-Bereich der sechselektronischen Reduktion entspricht (s. Tabelle I). So ist es unnötig, die von LINGANE und NIEDRACH vorgeschlagene und zum Ausscheiden elementaren Selens führende Reaktion (4) anzunehmen. Es ist zwar wahr, daß in sauren Lösungen der Wert der Stromkonstante mit der Zunahme der Selenkonzentration in beträchtlichem Maße herabgesetzt wird, die erwähnten Forscher haben jedoch wahrscheinlich deshalb einen der vierelektronischen Reduktion entsprechenden Wert gemessen, weil sie nur mit Lösungen höherer Selenkonzentration (10^{-3} Mol/l) arbeiteten.

Unserer Meinung nach kann man aber die Verminderung der Stromkonstante auf Einwirkung einer zunehmenden Selenkonzentration keineswegs durch das Ausscheiden von elementarem Selen erklären, da — mit Rücksicht auf die oben erwähnten Erwägungen — diese Annahme unbegründet scheint. Wir halten es für wahrscheinlicher, daß dies durch das während der Oxydation des Quecksilbers entstehende Quecksilberselenid hervorgerufen wird. Die Elektrode wird nämlich durch das in der Elektrodenumgebung entstehende schlechtleitende Quecksilberselenid von der Lösung teilweise isoliert. In Lösungen von höherer Selenkonzentration — infolge eines stärkeren Grenzstromes — bildet sich bei einer gleichen Tropfengröße mehr Quecksilberselenid, und wird eine größere Elektrodenoberfläche vom elektrochemischen Standpunkt indifferent.

Dies ist übrigens vollkommen den bei der polarographischen Reduktion des Arsens(III) beobachtenen Erscheinungen ähnlich. In sauren Lösungen wird das Arsen(III) bekanntlich durch metallisches Arsen zu Arsenwasserstoff reduziert, und das während der Elektrodenreaktion entstehende Arsen bildet auf der Elektrode eine isolierende Schicht. So führt die Erhöhung des Gehaltes an Arsen(III) zu einer bedeutenden Abnahme der Diffusionsstromkonstante [3].

Die ähnliche Wirkung des Quecksilberselenids wird übrigens auch dadurch bewiesen, daß die dritte Selenwelle, die schon bei einem Potential erscheint, bei dem keine Oxydation des Quecksilbers — und daher keine Bildung von Quecksilberselenid — stattfindet, proportional zur Selenkonzentration zunimmt. Die Verminderung der Diffusionsstromkonstante wird demgemäß hauptsächlich durch das anomale Verhalten der ersten und zweiten Welle verursacht (Abb. 7). Im basischen Bereich, in dem das Selen nur mehr mit vier Elektronen zu metallischem Selen reduziert wird und ebenfalls kein Quecksilberselenid entsteht, ist auch keine bedeutende Verminderung der Stromkonstante wahrnehmbar.

Weitere Untersuchungen sind erforderlich um zu beweisen, warum das Selen(IV) in alkalischen Lösungen nur bis zum metallischen Selen reduziert wird. Es ist noch zu bemerken, daß — im Gegensatz zu den Ergebnissen von LINGANE und NIEDRACH [2] — auch SCHWAER und SUCHY [1] feststellten, daß die Reduktion von Selen(IV) in alkalischem Medium vierelektronisch ist.

Der andere Unterschied — wie schon erwähnt — zeigte sich in der Anzahl der beobachteten Selenwellen. LINGANE und NIEDRACH fanden insgesamt drei Wellen des Selens(IV). Die in alkalischen Lösungen erscheinende Welle wurde mit der in sauren Lösungen beobachteten dritten Welle für identisch gehalten. Dies ist übrigens leicht verständlich, wenn man berücksichtigt, daß sie ihre Untersuchungen nur in Pufferlösungen und in Lösungen mit hoher Selenkonzentration durchführten. Unter solchen Bedingungen erscheint die dritte und vierte Selenwelle gemeinsam nur in einem äußerst schmalen pH-Intervall, andererseits liegen ihre Halbwellenpotentiale sehr nahe beieinander. So waren

die genannten Autoren nicht imstande, das Auftreten von Wellen der in Selen(IV) Lösungen vorkommenden Molekülarten (H_2SeO_3, $HSeO_3^{2-}$ bzw. SeO_3^{2-}) in geeigneter Weise zu beweisen.

Auf Grund unserer vorliegenden Versuchsangaben sind die in Selen(IV) Lösungen entstehenden polarographischen Wellen folgenderweise zu deuten:

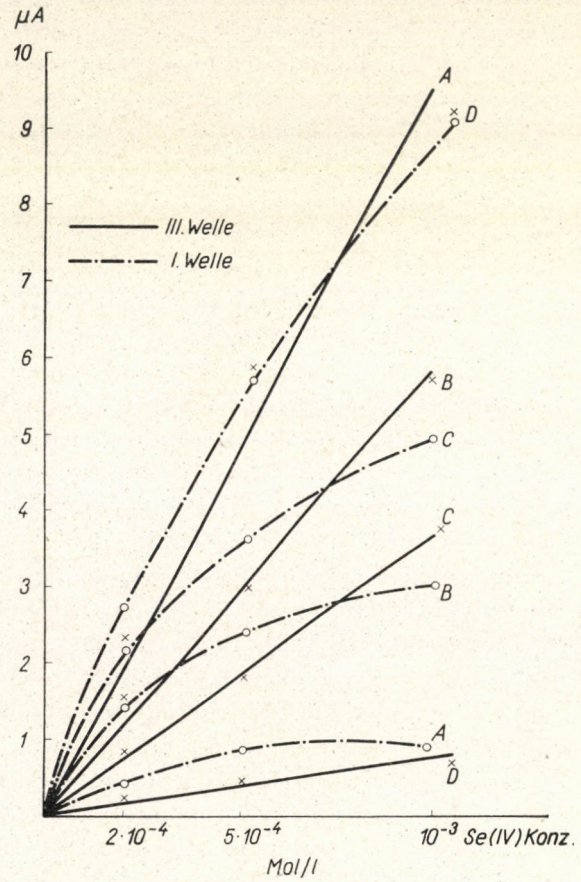


Abb. 7. Zusammenhang zwischen dem Diffusionsgrenzstrom und der Selen(IV)-Konzentration; pH-Werte der Lösungen: A) 5,72; B) 4,39; C) 3,78; D) 2,56

Das vierwertige Selen — mit der ersten Dissoziationskonstante von H_2SeO_3 berechnet — kommt in Lösungen mit pH-Werten unter 2 als undissoziierte selenige Säure vor. In diesem pH-Bereich wird daher die selenige Säure zu Selenwasserstoff reduziert. Wenn diese Reduktion beginnt — d. h. wenn Selen vom Oxydationswert —2 in der Elektrodenumgebung entsteht — so bietet sich eine Möglichkeit zur Oxydation des Quecksilbers [s. Gleichung (2)]. Daher erreicht die Welle der selenigen Säure nicht die der vollkommenen sechs-

elektronischen Reduktion entsprechende Höhe. Bei negativeren Potentialwerten kann jedoch die Oxydation des Quecksilbers nicht mehr eintreten. So ist es möglich, daß die Welle der selenigen Säure ungestört, in vollkommener sechselektronischer Höhe entstehen kann. Dementsprechend ist die zweite Welle eigentlich die Fortsetzung und Beendigung der ersten. Die Gesamthöhe beider Wellen entspricht daher einem sechselektronischen Vorgang.

Die bei einem pH-Wert zwischen 2 und 6 erscheinende, sodann zwischen 6 und 8 pH sich graduell vermindernde dritte Welle ist die Folge der Reduktion der $HSeO_3^-$-Ionen. Dies wird auch dadurch unterstützt, daß bei einer Berechnung auf Grund der Dissoziationskonstanten von seleniger Säure und $HSeO_3^-$-Ionen ($K_1 = 2{,}4 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 4{,}8 \cdot 10^{-9}$) gerade jener pH-Bereich erhalten wird, in dem die $HSeO_3^-$-Ionen stabil sind.

Die in Lösungen von einem pH-Wert über 8 erscheinende vierte Welle — mit Rücksicht auf die vorangehenden Erwägungen — bedeutet die Reduktion von Selenitionen (SeO_3^{2-}). Für diese Welle ist es kennzeichnend, daß ihr Halbwellenpotential durch zweiwertige Kationen, ferner durch Ammoniumionen in positiver Richtung verschoben wird. HEYROVSKY erwähnt [4], daß auf die polarographische Reduktion gewisser Anionen (JO_3^-, BrO_3^-, NO_3^-, NO_2^-) einwertige Kationen in hohen Konzentrationen, dagegen zwei- bzw. dreiwertige Kationen schon in niedrigeren Konzentrationen fördernd wirken. Seiner Ansicht nach ist dieser Vorgang der polarisierenden Wirkung der Kationen zuzuschreiben. Für die Einwirkung von mehrwertiger Kationen auf der polarographischen Reduktion von Jodat und Bromat entwickelten ORLEMANN und KOLTHOFF [5] auch einen quantitativen Zusammenhang.

Im Falle des Selenitions erscheint die Einwirkung von Kationen in einer noch mehr ausgeprägten Weise. In der Lösung von einwertigen Kationen tritt nämlich die Reduktion des Selenits bei einem derart negativen Potentialwert ein, daß keine polarographische Welle mehr zu beobachten ist (vgl. Kurve 1 auf Abb. 4).

In Lösungen, die zweiwertige Kationen oder Ammoniumionen enthalten, beginnt die Reduktion bei viel positiveren Potentialwerten so, daß in solchen Lösungen die Selenitwelle erscheint (s. Abb. 5). Merkwürdigerweise verfügen Ammoniumionen über eine viel stärkere Wirkung, als einwertige Kationen, und sie sind fähig, die Halbwellenpotentiale ähnlich den zweiwertigen Kationen zu beeinflussen. Dies ist offenbar auf die starke polarisierende Wirkung der Ammoniumionen zurückzuführen. Dies wird auch dadurch unterstützt, daß in einer NH_4OH-Lösung — in der die Konzentration der NH_4^+-Ionen niedrig ist — ebenfalls keine Selenitwelle beobachtet werden kann.

Es ist interessant, daß die Selenitwelle durch gewisse Anione (wie z.B. PO_4^{3-}, SCN^-) auch in positiver Richtung verschoben wird. Bei der polarographischen Untersuchung der Arsenitionen (AsO_3^{3-}) gelangten wir in bezug auf die Wirkung der Kationen und Anionen zu vollkommen gleichen Ergebnissen.

Auf Grund der vorangehenden Erwägungen kann man feststellen, daß die quantitative Bestimmung des Selens(IV) mittels Polarographie keineswegs eine leichte Aufgabe darstellt. Die Kriterien einer zur analytischen Anwendung geeigneten Welle sind jedoch vielleicht doch durch jene Selenitwelle bestens erfüllt, die sich in einer Ammoniak-Ammonchlorid-Pufferlösung von pH 8—10 entwickelt. Man muß jedoch sorgfältig darauf achten, daß die Messung immer in einer Lösung mit demselben pH-Wert geschehe, wie jener, der bei der Aufnahme der Eichkurve gebrauchten Lösung, da die Diffusionsstromkonstante in beträchtlichem Maße vom pH-Wert abhängt.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Molekül H_2SeO_3 bzw. die $HSeO_3^-$-Ionen werden in sauren Lösungen von Selen(IV) polarographisch zu Selenwasserstoff reduziert. In einem alkalischen pH-Bereich erleiden die Selenitionen (SeO_3^{2-}) in Anwesenheit von zweiwertigen Kationen oder Ammoniumionen eine vierelektronische Reduktion. In einer sauren Lösung wird die Diffusionsstromkonstante infolge Bildung von Quecksilberselenid bei Erhöhung der Konzentration an Selen(IV) beträchtlich herabgesetzt. Für analytische Zwecke wird eine Ammoniak-Ammonchlorid-Pufferlösung von pH 8—10 vorgeschlagen.

LITERATUR

1. Schwaer, K., Suchy, K.: Collection czechoslow. chem. Communs. **7,** 25 (1935).
2. Lingane, J. J., Niedrach, L. W.: J. Amer. chem. Soc. **71,** 196 (1949).
3. Meites, L. J.: J. Amer. chem. Soc. **76,** 5927 (1954).
4. Heyrovsky, J.: Polarographie. (Springer Verlag, Wien), 1941. S. 71.
5. Orlemann, E. F., Kolthoff, I. M.: J. Amer. chem. Soc. **64,** 1970 (1942).

CONTRIBUTIONS TO THE POLAROGRAPHY OF SELENIUM(IV)

K. JÓNÁS

(Institute of General and Inorganic Chemistry, University for Chemical Industries, Veszprém)

Received November 19, 1959, revised text received June 16, 1960

Summary

In acidic solutions of selenium(IV) the H_2SeO_3 molecule and the $HSeO_3^-$-ion, respectively, are polarographically reduced to hydrogen selenide. In alkaline pH range, selenite ions (SeO_3^{2-}) suffer in the presence of bivalent cations or of NH_4^+ ions a fourelectron reduction. The diffusion current constant markedly decreases, due to the formation of mercury selenide, when the concentration of selenium(IV) is raised in acidic medium. An ammoniacal ammonium chloride buffer solution of pH 8 to 10 is suggested for analytical purposes.

ДАННЫЕ К ПОЛЯРОГРАФИИ СЕЛЕНА(IV)

К. ЙОНАШ

(Кафедра общей и неорганической химии Университета химической промышленности, г. Веспрем)

Поступило 19. ноября 1959 г. Переработанная рукопись поступила 16. июня 1960 г.

Резюме

В кислых растворах селена(IV) молекула H_2SeO_3, собственно ион $HSeO_3^-$ полярографически восстанавливается в селенистый водород. В щелочном диапазоне p_H ион селенит (SeO_3^-) в присутствии двувалентных катионов, или иона NH_4^+, перетерпевает четырехэлектронное восстановление. Постоянная диффузионного тока в кислой среде значительно уменьшается при повышении концентрации селена(IV) вследствие образования селенистой ртути. Для аналитивческих целей рекомендуется применение буфера аммиачного хлористого аммония с p_H 8—10.

Dr. Klára Jónás; Veszprém, Vegyipari Egyetem.

ÜBER DIE VERTEILUNG VON SELENIGER SÄURE ZWISCHEN VERDÜNNTEN WÄSSERIGEN SALPETERSÄURELÖSUNGEN UND MIT WASSER NICHT MISCHBAREN ORGANISCHEN LÖSUNGSMITTELN

REINIGUNG DES SELENS MITTELS EINER EXTRAKTION DURCH LÖSUNGSMITTEL

GY. ALMÁSSY

(Forschungslaboratorium der Budapester Schwefelsäurefabrik, Budapest)

Eingegangen am 24. Dezember 1959

Das in der Fernmeldetechnik angewandte Reinstselen wird aus einem Rohselen von 90%iger Reinheit hergestellt. Die Reinigung wird mittels wiederholtem Auflösen und Ausfällen und darauffolgender Destillation bzw. Sublimation durchgeführt [1, 2]. In unserem Laboratorium wurden in Zusammenhang mit der Aufarbeitung des Selenschlammes durch Sublimation verschiedene Versuche ausgeführt, im Laufe deren es uns gelang mit einer einzigen Sublimation 90—94%iges Selen zu erhalten [3]. Unsere Untersuchungen wurden sodann auch auf die Reinigung des durch Sublimation hergestellten Rohselens erweitert. Für diesen Zweck wurde die Extraktion der selenigen Säure mit Lösungsmitteln angewandt. Daher wurde auch die Verteilung dieser Säure zwischen verdünnten salpetersauren wässerigen Lösungen und Äthyläther bzw. Isobutylalkohol untersucht. Unsere darauf bezüglichen Ergebnisse werden hier mitgeteilt.

Verteilung der selenigen Säure zwischen verdünnten salpetersauren wässerigen Lösungen und Äthyläther

Die Verteilung wurde in einem 250 ml Schütteltrichter gemessen. In der wässerigen Lösung der selenigen Säure wurde die Salpetersäurekonzentration variiert, während der Selengehalt der Lösung zwischen 1,5 und 1,7 g/l schwankte. Die Extraktion wurde bei 25° mit einem gleichen Volumen Äther auf solche Weise durchgeführt, daß man den Trichter samt Lösung 5 Minuten schüttelte, sodann die Volumina der beiden Phase maß und nach Abdampfen des Äthers den Selengehalt der einzelnen Phasen gravimetrisch ermittelte. Die Verteilungsquotienten (α) und Extraktionsausbeuten (E) wurden auf Grund der Versuchsergebnisse berechnet. Die Angaben sind in Tabelle I dargestellt.

Aus den Angaben der Tabelle I geht hervor, daß im Falle des Äthyläthers der Verteilungsquotient und damit verbunden auch die Extraktions-

Tabelle I

Verteilung der selenigen Säure zwischen einer verdünnten wässerigen Salpetersäurelösung und Äthyläther

Ausgangskonzentration an n HNO_3	Volumen der wässerigen Phase	Selengehalt der wässerigen Phase	E (Se)	α
	ml	g	%	
2,7	45	1,7	0	0
4,0	45	1,65	0	0
4,6	50	1,7	0	0
6,4	50	1,55	5,45	0,057
7,2	80	1,68	7,1	0,0609
8,5	100	1,65	8,55	0,065
9,7	100	1,7	10,0	0,07

ausbeute mit der Erhöhung der Salpetersäurekonzentration nur eine geringe Zunahme aufweisen. Der Äthyläther erwies sich daher zur Gewinnung von seleniger Säure als ungeeignet.

Verteilung der selenigen Säure zwischen verdünnten wässerigen Salpetersäurelösungen und Isobutylalkohol

In der Literatur sind über die Chromatographie des Selens solche Angaben zu finden, nach welchen das salzsaure oder salpetersaure Butanol zum Abtrennen des Selens äußerst geeignet sei [4, 5, 6, 7]. Von diesen Hinweisen ausgehend, untersuchten wir die Verteilung von seleniger Säure zwischen einer wässerigen Salpetersäurelösung und Isobutanol, wobei das Volumen der wässerigen und der Isobutanolphase je 25 ml betrug, die Salpetersäurekonzentration der wässerigen Phase jedoch variiert wurde. Die Versuchsbedingungen waren jenen der vorangehenden Versuchsreihe ähnlich. Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengefaßt.

Die Angaben der Tabelle II weisen darauf hin, daß der Verteilungsquotient und die Extraktionsausbeute mit der Erhöhung der Salpetersäurekonzentration der wässerigen Phase zunehmen und bei 4,6n HNO_3-Konzentration einen optimalen Wert erreichen. Es ist leider infolge des Entstehens einer homogenen Lösung unmöglich die Salpetersäurekonzentration weiter zu erhöhen. Unserer Berechnung nach werden bei einer dreimal wiederholten Extraktion mit dem gleichen Volumen Isobutanol 97,6% des Selengehaltes einer wässerigen Lösung von 4,6n Salpetersäurekonzentration in die Butanolphase überführt.

Tabelle II

Verteilung der selenigen Säure zwischen einer vedünnten wässerigen Salpetersäurelösung und Isobutanol

Ausgangskonzentration an n HNO_3	Selengehalt der wässerigen Ausgangslösung g	Verändertes Volumen		E (Se) %	α
		der wässerigen Phase ml	der Butanolphase ml		
1,0	1,2	23	26,5	31,5	0,4
1,48	1,15	22	28	34,1	0,41
2,7	0,94	19	30,8	41,7	0,44
3,3	0,94	16,3	33,2	48,0	0,45
3,7	0,92	16,2	33,8	50,7	0,49
4,07	0,92	14,5	35,7	56,0	0,51
4,24	0,9	14,2	35,7	58,4	0,56
4,6	0,85	11,4	38,4	71,0	0,73
5,24	0,62	Homogene Lösung			

Aus den Angaben der Tabelle II geht hervor, daß die Zunahme der Extraktionsausbeute mit einer bedeutenden Volumverminderung der wässerigen Phase verbunden ist. Dies ist damit zu erklären, daß auch die Salpetersäure mit der Erhöhung ihrer Konzentration in gesteigertem Maße in die Butanolphase übergeht. Eben darum erweiterten wir unsere Untersuchungen auf Salpetersäurelösungen verschiedener Konzentration, die jedoch keine selenige Säure enthielten. Unsere Ergebnisse stellen wir in Tabelle III dar.

Tabelle III

Ausgangskonzentration der wässerigen Phase an n HNO_3	Verändertes Volumen		E (HNO_3) %	α
	der wässerigen Phase ml	der Butanolphase ml		
1,0	22	26,7	35,2	0,44
2,0	20,2	28,6	44,3	0,56
3,0	17,9	31,5	54,0	0,67
4,1	10,6	38,8	75,0	0,82
5,0	vollkommene Vermischung			

Auf Grund des beträchtlichen Maßes der Salpetersäureextraktion, die aus den Angaben der Tabelle III hervorgeht, taucht die Frage auf, ob in bezug auf die Extraktion der selenigen Säure die Konzentration der wässerigen Phase an Nitrationen bzw. die an Salpetersäure von entscheidender Wichtigkeit sind. Um diese Frage zu klären, wurden folgende zwei Versuchsreihen durchgeführt:

1) Die Verteilung der selenigen Säure wurde in solchen wässerigen Selenigsäurelösungen untersucht, die in bezug auf Salpetersäure 1n waren, während die Konzentration an Nitrationen durch Zufügen von Ammonnitrat und Natriumnitrat variiert wurde. Bei den Extraktionsversuchen betrug das Volumen der Ausgangsphase (Wasser samt Butanol) je 25 ml, im übrigen waren die Versuchsbedingungen die gleichen, wie vorangehend erwähnt. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV dargestellt.

Tabelle IV

Salzkonzentration der wässerigen Ausgangsphase	Selengehalt (g)	Verändertes Volumen		E (Se) %	α
		der wässerigen Phase ml	der Butanolphase ml		
7,4n NH_4NO_3	1,15	23	25,7	18,4	0,204
10,4n NH_4NO_3	1,15	23	25	19,0	0,215
5,6n $NaNO_3$	1,15	22,8	26,5	24,1	0,273
7,4n $NaNO_3$	1,15	23	25,5	24,1	0,289

Aus den Angaben der Tabelle IV geht hervor, daß sich das Volumen der Butanolphase mit der Erhöhung der Nitrationenkonzentration nicht ändert. Dementsprechend findet bei der Erhöhung der Nitrationenkonzentration keine Zunahme der extrahierten Menge an seleniger Säure statt. Dies mag darauf hinweisen, daß in bezug auf Extraktion nicht die Nitrationenkonzentration eine vorherrschende Rolle spielt, d. h. daß das Selen nicht als Nitrat, sondern als selenige Säure extrahiert wird.

2) Mit Rücksicht auf die vorangehende Versuchsreihe — um zu beweisen, daß das Selen tatsächlich als selenige Säure extrahiert wird — wurde die Extraktion auch mit verdünnter Salzsäurelösungen durchgeführt, und die Verteilungsquotienten ebenfalls für Salzsäure und selenige Säure festgestellt. Bei diesen Untersuchungen wurden die vorangehend angegebenen Versuchs-

Tabelle V

Selengehalt g	HCl-Konzentration der wässerigen Ausgangsphase n	Volumen ml	Verändertes Volumen		E (Se) %	α
			der wässerigen Phase ml	der Butanolphase ml		
1,7	1	50	44	55	35,5	0,443
1,65	2,5	50	42	58	39	0,463
1,55	3,6	50	34	66	49	0,493
1,4	4,15	50	30,5	68,5	55	0,54
1,3	4,5	50	vollkommene Vermischung			

bedingungen nicht verändert. Die Ergebnisse sind in Tabellen V und VI zusammengefaßt.

Auf Grund der Angaben der Tabellen IV, V und VI kann man feststellen, daß das Selen als selenige Säure extrabiert wird, und daß die Extraktionsausbeute von der Säurekonzentration bzw. von der Extraktionswirksamkeit der Säure abhängig ist. Dementsprechend wird die selenige Säure aus einer sal-

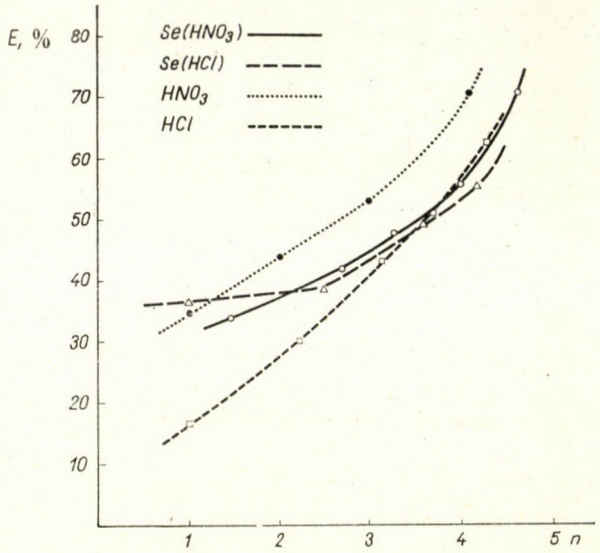


Abb. 1

petersauren Lösung in viel größerem Maße extrahiert, als aus einer salzsauren Lösung (Abb. 1). Daher verzichteten wir im folgenden auf die Extraktion von salzsauren Lösungen.

Reextraktion von seleniger Säure aus Butanollösung

Nachdem der Extraktionsgrad der selenigen Säure von der Säurekonzentration der wässerigen Phase abhängt, ändert sich die Richtung der Extraktion mit der Abnahme der Säurekonzentration, so daß die selenige Säure reextrahiert wird. Auf Grund dieses Gedankenganges schüttelten wir die mit seleniger Säure gesättigte salpetersaure Butanollösung mit destilliertem Wasser, wobei die selenige Säure tatsächlich größtenteils in die wässerige Phase gelangte.

Bei unseren quantitativen Untersuchungen dienten 50 ml einer Butanollösung als Ausgangsmaterial, die 0,3841 g Selen enthielt. Diese Butanollösung erhielten wir bei der Extraktion einer wässerigen, in bezug auf Salpetersäure 4,3n Lösung, daher enthielt diese Lösung eine, dem unter den genannten Um-

ständen einsetzenden Gleichgewicht entsprechende Menge. Diese 50 ml der Butanollösung wurden dreimal mit 50 ml destilliertem Wasser geschüttelt, und so reextrahiert und der Selengehalt in den wässerigen Phasen wie auch in der rückständigen Butanolphase bestimmt. Die Analysenergebnisse zeigt Tabelle VII.

Tabelle VI

Ausgangskonzentration von HCl n	Volumen der wässerigen Phase ml	Verändertes Volumen der wässerigen Phase ml	Verändertes Volumen der Butanolphase ml	E (HCl) %	α
1	25	23	27	17	0,175
2.2	25	21,2	28,5	30,6	0,327
3,1	25	18,7	31	43,3	0,462
4,3	25	11,7	38	63	0,522
5,5	25	vollkommene Vermischung			

Aus Tabelle VII geht hervor, daß nach dreimaligem Ausschütteln das Selen bis zu 97,3% reextrahiert wird.

Die Reextraktion kann auch mit verdünntem Alkali folgendermaßen durchgeführt werden: Man extrahiert 100 ml Butanollösung (Selengehalt

Tabelle VII

	Selengehalt, g	Reextraktionsgrad, %	Reextraktionsgrad nach dreimaligem Ausschütteln %
Erste wässerige Phase	0,2954	77,7	
Zweite wässerige Phase	0,0655	17,2	97,3
Dritte wässerige Phase	0,0097	2,4	
Rückständige Butanolphase	0,0098		

Tabelle VIII

	Selengehalt, g	Reextraktionsgrad, %	Reextraktionsgrad nach dreimaligem Ausschütteln %
Erste wässerige Phase	0,7119	97,85	
Zweite wässerige Phase	0,0092	1,265	99,5
Dritte wässerige Phase	0,0028	0,385	
Rückständige Butanolphase	0,0028	0,386	

0,7271 g) zuerst mit 100 ml 2n Natriumhydroxidlösung, darauf mit 50 ml n Natriumhydroxidlösung und endlich mit 25 ml destilliertem Wasser. Sodann ermittelt man den Selengehalt der einzelnen wässerigen Extrakte wie auch der rückständigen Butanolphase. Die Ergebnisse sind in Tabelle VIII zusammengefaßt.

Die Angaben der Tabelle VIII weisen darauf hin, daß nach dreimaligem Ausschütteln das Selen bis zu 99,5% reextrahiert wird.

Analytische Verwertung der Ergebnisse

Auf Grund der vorliegenden Angaben führten wir bei den analytischen Untersuchungen die Extraktion in einer, in bezug auf Salpetersäure 4,3n wässerigen Lösung mit einem gleichen Volumen von Isobutylalkohol durch. Das Volumen der Ausgangsphase betrug 50 ml, ihr Selengehalt 2,2 g und ihre Salpetersäurekonzentration 4,3 n. Diese Lösung wurde mit 50 ml Butanol extrahiert. Nach erfolgter Extraktion verminderte sich das Volumen der wässerigen Phase auf 29,5 ml. Sodann wurde die wässerige Phase mit 5 ml 11,5n Salpetersäure versetzt und ihr Volumen mit 4,3n Salpetersäure auf 50 ml ergänzt. Die wässerige Lösung wurde mit 50 ml Butanol wieder extrahiert, wobei das Volumen der wässerigen Phase auf 18 ml sank. Nach Zugabe von 4 ml 11,5n Salpetersäure und Ergänzung des Volumens mit 4,3n Salpetersäure auf 50 ml wiederholte man die Extraktion mit 50 ml Butanol.

Die rückständige wässerige Phase enthielt 0,066 g Selen (3% der Ausgangsmenge).

Die vereinigten Butanolphasen wurden reextrahiert. Um eine gute Ausbeute zu erhalten die vom analytischen Standpunkt wichtig ist, führte man die Reextraktion mit Alkali durch. Das Volumen der vereinigten Butanolphasen betrug 222 ml. Diese Lösung wurde zuerst mit 222 ml 2n Natriumhydroxid, sodann mit 111 ml n Natriumhydroxid und endlich mit 55 ml destilliertem Wasser reextrahiert.

Die vereinigten wässerigen Phasen wurden mit Schwefelsäure angesäuert, und ihr Selengehalt ermittelt (2,12 g Selen). Die rückständige Butanolphase enthielt 0,0105 g Selen. Demgemäß wurde die eingeführte Selenmenge zu 96% rückgewonnen. Vom analytischen Standpunkt soll man daher, falls diese Zahl durch wiederholte Untersuchungen unterstützt wird, eine entsprechende Korrektion anwenden.

Es wurde auch versucht, die Extraktion des Selens mit Butanol in einem kontinuierlichen Extraktionsapparat durchzuführen. Die Ergebnisse waren jedoch keineswegs befriedigend. Bei der Destillation des Butanols treten nämlich Salpetersäureverluste auf, wodurch die Extraktionsausbeute verringert wird. Unseren Erfahrungen gemäß verbleiben noch immer 20% des ursprünglichen Selengehaltes nach einer 6stündigen Extraktion in der wässerigen Phase.

Anwendung der Extraktion zur Reinigung des Rohselens

Zwecks Reinigung wurden 50 g Rohselen (von 88% Selengehalt) in 300 ml konzentrierter Salpetersäure gelöst, die Lösung auf etwa 50 ml eingeengt, sodann mit 70—80 ml 3,6n Salpetersäure verdünnt und in einen 200 ml Messkolben filtriert. Der auf dem Filterpapier gebliebene unlösliche Teil wurde mit 3,6n Salpetersäure gewaschen, und die Lösung samt Waschmittel mit 3,6n Salpetersäure bis zur Marke ergänzt, sodann die Extraktion und Reextraktion noch zweimal durchgeführt. Ein Überblick über diese Vorgänge gibt Abb. 2.

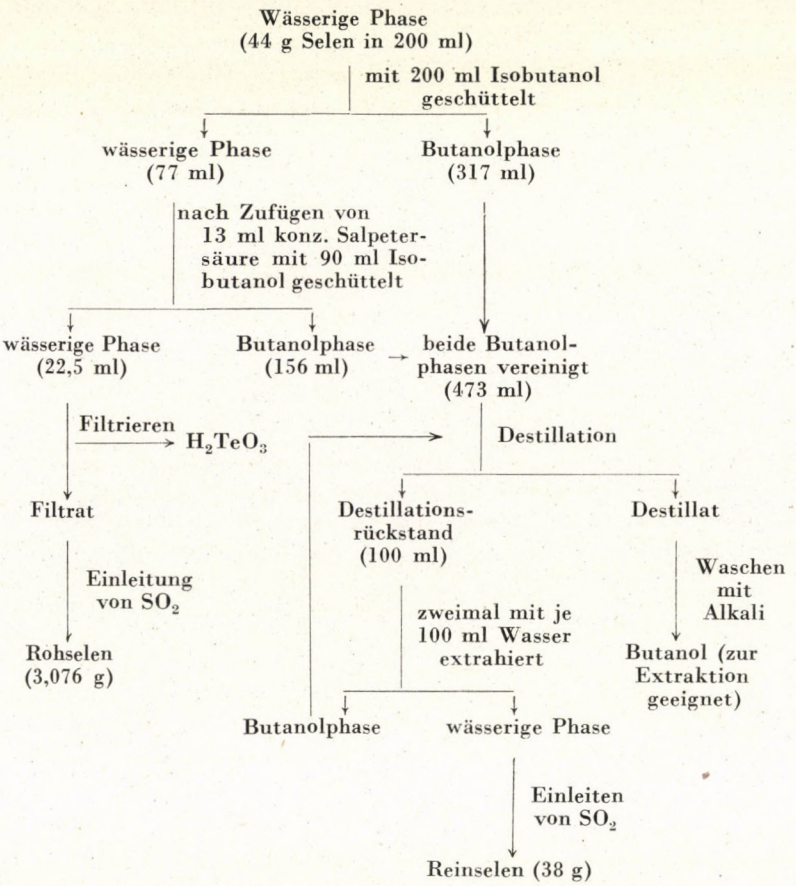


Abb. 2

Aus Abb. 2 geht hervor, daß es möglich ist, bei der Reinigung etwa 85% des Selens in reiner Form zu gewinnen. Das rückständige Selen gilt übrigens nicht als Verlust, da es bei dem nachfolgenden weiteren Reinigungsprozeß in

das System zurückgeleitet wird. Bei der Extraktion erhält man 99,9%iges Reinstselen. Es ist zu bemerken, daß bei der Extraktion mit Butanol tellurige Säure auf Einwirkung von Butanol aus der wässerigen Phase ausscheidet. Sie kann nach Filtrieren der wässerigen Phase rückgewonnen werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verteilung der selenigen Säure zwischen Isobutanol und verdünnter Salpetersäure wurde ermittelt, und die optimalen Umstände der Extraktion bestimmt. Die Extrahierbarkeit der selenigen Säure wurde z.T. vom analytischen Standpunkt bewertet, z.T. bei der Herstellung von Reinstselen angewandt. Die Butanollösung der selenigen Säure wurde bei den analytischen Untersuchungen mit verdünnter Lauge, während bei der Reinigung des Selens mit destilliertem Wasser reextrahiert. Das Reinstselen wurde aus der gewonnenen wässerigen Lösung mit Schwefeldioxid ausgefällt, wobei man 99,9%iges Reinstselen erhielt.

LITERATUR

1. GMELINS: Handbuch der anorganischen Chemie, Teil A und Teil B. 1949.
2. ULLMANN, F.: Enzyklopädie der technischen Chemie. (Berlin—Wien) 10, 393 (1922).
3. ALMÁSSY, GY., KOTSIS, E., NYIKOS, E.: Magyar Kém. Foly.
4. LEDERER, M.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12,** 146 (1955).
5. BURSTALL, F. H., DAVIES, G. R., LINSTEAD, R. P., WELLS, R. A.: J. Chem. Soc. **1950,** 518.
6. CRAMER, F.: Papierchromatographie (Verlag Chemie, Weinheim) Bergstr.)(1954.
7. PFEIL, E., FRIEDRICH, A., WACHSMANN, TH.: Z. anal. Chem. **158,** 430 (1957).

PARTITION OF SELENIOUS ACID BETWEEN DILUTE SOLUTIONS OF NITRIC ACID AND ORGANIC SOLVENTS NON MISCIBLE WITH WATER

Refining of selenium by solvent extraction

GY. ALMÁSSY

(Research Laboratory, Sulphuric Acid Factory, Budapest)

Received December 24, 1959

Summary

The partition of selenious acid between isobutanol and dilute aqueous solutions of nitric acid was studied and the optimum conditions of extraction established. The extraction process of selenious acid was investigated, on the one hand, from an analytical point of view, and, on the other hand, from the aspect of the preparation of pure selenium. In the analytical studies, selenious acid dissolved by butanol was reextracted by dilute alkali solution, while on refining selenium this was carried out by distilled water. Pure selenium was then precipitated from the obtained aqueous solution by treatment with sulphur dioxide. In this way, it was possible to prepare selenium of 99,9% purity.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНИСТОЙ КИСЛОТЫ МЕЖДУ РАЗБАВЛЕННЫМИ РАСТВОРАМИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ И НЕСМЕШИВАЮЩИМИСЯ С ВОДОЙ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

очистка селена экстракцией при помощи растворителей

ДЬ. АЛЬМАШИ

(Исследовательская лаборатория Сернокислого завода, г. Будапешт)

Поступило 24 декабря 1959 г.

Резюме

Авторы изучали распределение селенистой кислоты между изобутанолом и разбавленными растворами азотной кислоты, и установили оптимальные условия экстракции. Экстракцию селенистой кислоты реализовали с одной стороны с аналитической точки зрения, а с другой стороны использовали для получения чистого селена. Растворенную в бутаноле селенистую кислоту повторно экстраировали в аналитических опытах разбавленной щелочью, а при очистке селена дестиллированной водой. Из полученного водного раствора чистый селен отделили при помощи SO_2. Таким образом удалось им получить селен 99,9%-ой чистоты.

Dr. Gyula Almássy; Budapest, IX. Kén u. 5.

DIE WIRKUNG VON WECHSELSTROM AUF DIE DEPOLARISATION AN DER QUECKSILBERELEKTRODE, I.

BESCHREIBUNG UND QUALITATIVE DEUTUNG DER ERSCHEINUNG

T. ERDEY-GRÚZ und J. DÉVAY

(Lehrstuhl für Physikalische Chemie und Radiologie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 12. Mai 1960

Die polarographische Methode erfuhr kurz nach ihrer Entdeckung eine schnelle Entwicklung und bei ihrer Anwendung wurde man bald auf die Erscheinung des sog. polarographischen Maximums aufmerksam. Im polarographischen Maximum übertrifft die beobachtete Stromstärke diejenige Stromstärke, die allein der Diffusion entspräche. Das polarographische Maximum erster Art* wurde anfangs dadurch erklärt, daß die Konzentration der an der Elektrode reagierenden Substanz durch Adsorption an der Oberfläche der Elektrode ansteigt [1, 2]. Einen großen Fortschritt in der Aufklärung der Frage bedeutete die Beobachtung, daß unter den im polarographischen Maximum herrschenden Bedingungen eine Strömung der Flüssigkeit wahrnehmbar ist, welches die Depolarisation erhöht. Das Entstehen der Strömung schrieb man der Wirkung des inhomogenen elektrischen Feldes in der Umgebung der Tropfelektrode zu [3—8].

Eine, dem polarographischen Maximum ähnliche, durch die Wirkung von Gleichstrom verursachte Flüssigkeitsbewegung wurde auch in Lösungen in Berührung mit einer ruhenden Quecksilberelektrode beobachtet [9—12]. Solche Bewegungserscheinungen haben wir auch in anderweitigen Untersuchungen an Quecksilberelektroden gefunden [13—24]. Die Analogie dieser Erscheinungen mit jenen, die im polarographischen Maximum beobachtet werden, sowie die Ungeklärtheit der Ursachen und Einzelheiten letzterer, gaben Anlaß zur näheren Untersuchung der Flüssigkeitsströmungen bzw. der hiermit zusammenhängenden Änderungen der Depolarisation, die an mit Gleichstrom polarisierten, »ruhenden« (nicht tropfenden) Quecksilberelektroden durch überlagerten Wechselstrom hervorgerufen werden.

Die Meßmethode

Die Wirkung von Sinusströmen auf die Depolarisation von Quecksilberelektroden, die mit Gleichstrom polarisiert sind, untersuchten wir an der in der Abb. 1 dargestellten Versuchseinrichtung.

* Mit der Frage des polarographischen Maximums zweiter Art befassen wir uns hier nicht, weil sie mit der untersuchten Gruppe von Erscheinungen nicht eng zusammenhängt.

Die polarisierende Gleichspannung wurde vom Potentiometer P, das vom Akkumulator T gespeist wurde, über das Mikroamperemeter M und die Drossel H von 90 Hy auf die ruhende Quecksilberelektrode A und die großflächige Quecksilberelektrode F gegeben, die sich im Gefäß D befanden, das mit quecksilberionenhaltiger Elektrolitlösung gefüllt war. Der Sinusstrom vom Tonfrequenzgenerator G mit veränderlicher Spannung wurde über den Kondensator C von 1 μF und den Widerstand R von 1000 Ω an die Elektroden A und F gelegt. Der durch den Sinusstrom am Widerstand R verursachte Spannungsabfall wurde am Tonfrequenz-Röhrenvoltmeter V_1 gemessen; hieraus läßt sich die Stärke des im Stromkreis fließenden Wechselstromes berechnen. Die gewünschte Stärke des Wechselstromes konnte durch entsprechende Regelung der Spannung des Tonfrequenzgenerators eingestellt werden. Der Kondensator C und die Drossel H dienten zur gegenseitigen Abtrennung der Gleich- und Wechselstromkreise. Der zeitliche Mittelwert des Potentials der Elektrode A wurde der Kalomel-

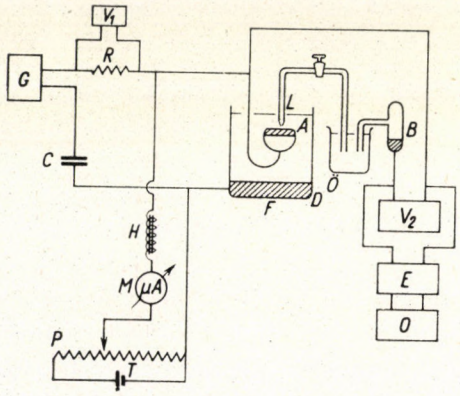


Abb. 1. Schema der Versuchseinrichtung

elektrode B gegenüber gemessen, welche mit der untersuchten Elektrode durch die Lugginkapillare L und das Verbindungsgefäß $\ddot{O}$ verbunden war. Die Potentialdifferenz wurde mittels des Gleichspannungs-Röhrenvoltmeters V_2 gemessen. Die Größe der periodischen Potenzialschwankungen, die durch den Sinusstrom hervorgerufen werden, wurden am Kathodenstrahl-Oscilloskop O über den elektronischen Verstärker E beobachtet. Die Gleichstromkomponente des Zellenstromes, d. h. die Stärke des Depolarisierungsstromes (die der durchschnittlichen Depolarisation entsprechende Intensität) war am Meßgerät M abzulesen.

Die untersuchte Elektrode A war in einem kelchähnlichen Glasgefäß von kreisförmigem Grundriß untergebracht. Ein Platinband, das an den Innenrand des Gefäßes geschmolzen war, verhinderte das Eindringen der Lösung zwischen Quecksilber und Glaswand, wodurch die Oberfläche der Elektrode (7,5 cm^2) gut definiert war.

Zur Bereitung der Lösung wurde geglühtes KCl bzw. KBr und zweifach destilliertes Wasser verwendet. Das Elektrolysegefäß wurde vor dem Einfüllen mit einer Lösung von Wasserstoffperoxyd in konz. Schwefelsäure gereinigt. Vor Beginn der Messungen trieben wir gereinigten Stickstoff durch die Lösung.

Meßresultate

Die Wirkung des Sinusstromes auf die Depolarisation.

a) In n KCl-Lösung. Tabelle I und Abb. 2 enthalten Angaben über die, auf die mit Gleichstrom auf verschiedene Potentiale polarisierte Quecksilberelektrode durch Sinusstrom von 250 Hz und verschiedener Stärke ausgeübte Wirkung. Spalte 2 gibt den durch den Gleichstrom verursachten Depolarisa-

Tabelle I

(n KCl-Lösung, Frequenz: 250 Hz)

Elektrodenpotential gegenüber der n Kalomelelektrode V	$I_{=}$ 10^{-6} A/cm²	$i_{=\sim}$ 10^{-6} A/cm²					ΔP 10^{-2} V				
		$i_{\sim}$ 10^{-3} A/cm² 2,00	1,66	1,33	1,00	0,67	2,00	1,66	1,33	1,00	0,67
—0,650	1,39	1,69	1,60	1,53	1,46	1,42	18	15	12	9	6
—0,690	1,44	2,13	1,94	1,75	1,62	1,51	19	16	13	10	7
—0,740	1,53	2,80	2,45	2,13	1,89	1,69	21	17	14	10	7
—0,790	1,64	3,77	3,16	2,59	2,23	1,90	21	17	14	11	7
—0,850	1,82	5,45	4,29	3,49	2,78	2,30	21	17	14	11	7
—0,460	1,36	1,87	1,71	1,59	1,48	1,41	12	10	8	6	4
—0,430	1,35	2,23	2,04	1,80	1,60	1,49	11	9	7	5	3
—0,410	1,35	2,63	2,31	1,99	1,70	1,52	11	9	7	5	3
—0,390	1,35	3,29	2,74	2,24	1,86	1,61	11	9	7	5	3
—0,520	1,36	1,43					12				
—0,560	1,37	1,38					14				
—0,600	1,38	1,45					16				
—0,900	2,04										
—0,940	2,25										
—0,980	2,47										

tionsstrom (auf 1 cm² der Elektrode bezogen, $I_{=}$)an, der der Zahl der je Sekunde neutralisierten Ionen proportional ist. Spalte 3 zeigt die Stromdichte des Depolarisationsstromes ($i_{=\sim}$) den wir beobachten, wenn wir dem polarisierenden Gleichstrom Wechselstrom verschiedener Effektivstärke ($i_{\sim}$) überlagern. Spalte 4 enthält die oscilloskopisch gemessenen, periodischen Schwankungen des Elektrodenpotentials (ΔP), die durch die Einwirkung des Sinusstromes auftreten. Abb. 2 gibt einen Teil der Daten der Tabelle I wieder.

Aus den angeführten Daten ist ersichtlich, daß der Sinusstrom die Depolarisation erhöht, undzwar in umso größerem Maße, je größer $i_{\sim}$ ist. Am geringsten ist die, die Depolarisation erhöhende Wirkung beim Potential des Elektrokapillar-Maximums des Quecksilbers (—0,56 V gegenüber der Kalomelelektrode [25]); von hier aus steigt die Depolarisation in beiden Richtungen an.

b) In n KBr-Lösung. Tabelle II und Abb. 3 enthalten die $i_{=\sim}$ Werte und die Werte der Gleichstrom-Depolarisation, die durch die Einwirkung eines Sinusstromes von 250 Hz und $2{,}00 \cdot 10^{-3}$ A/cm² Intensität bei verschiedenen Elektrodenpotentialen beobachtet wurden.

Aus den Daten ist ersichtlich, daß die, die Depolarisation steigernde Wirkung auch in n KBr-Lösungen beim Potential des Elektrokapillar-Maxi-

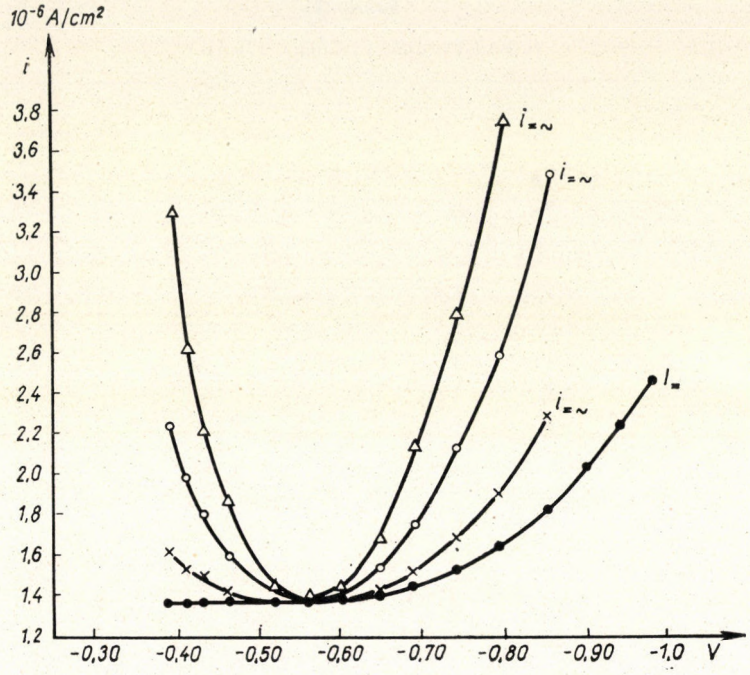


Abb. 2. Depolarisierende Wirkung eines Sinusstromes von 250 Hz in n KCl-Lösung. Abscisse: das Elektrodenpotential gegenüber der n-Kalomelelektrode

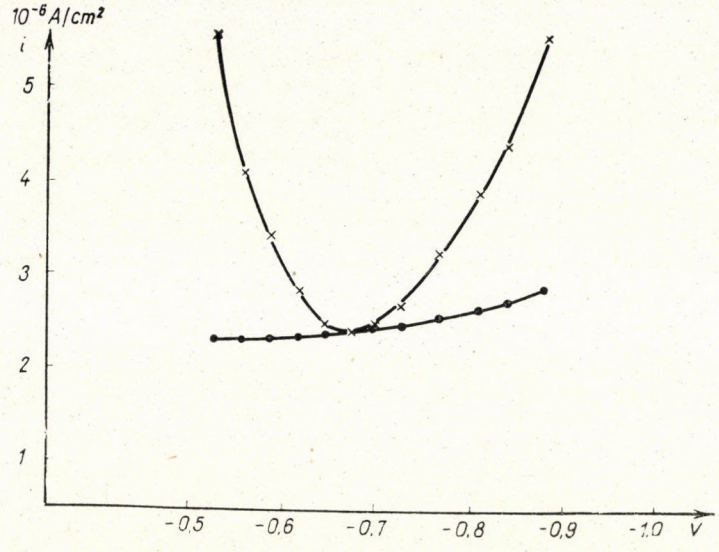


Abb. 3. Depolarisierende Wirkung des Sinusstromes von 250 Hz in n KBr-Lösung. Abscisse: das Elektrodenpotential

Tabelle II

(n KBr-Lösung)

Elektrodenpotential gegenüber der n Kalomelelektrode V	$I_{=}$ 10^{-6} A/cm²	$i_{=\sim}$ 10^{-6} A/cm²	ΔP 10^{-2} V
—0,740	2,32	3,00	21
—0,780	2,40	3,66	21
—0,810	2,48	4,15	21
—0,850	2,62	5,28	21
—0,560	2,08	3,18	11
—0,530	2,06	3,85	10
—0,500	2,06	5,32	9
—0,700	2,20	2,44	20
—0,670	2,16	2,20	19
—0,650	2,13	2,15	15
—0,620	2,11	2,22	13
—0,590	2,08	2,55	12
—0,900	2,93		
—0,960	3,33		

mums des Quecksilbers (—0,65 V gegenüber der n Kalomelektrode [25]) am geringsten ist und daß die Wirkung mit der Verschiebung des Elektrodenpotentials von hier aus in beiden Richtungen wächst.

Qualitative Folgerungen aus den Ergebnissen

Die Depolarisation der Quecksilberelektrode wird offensichtlich durch die in der Lösung vorhandenen Quecksilberionen verursacht. Der Umstand, daß die depolarisationssteigernde Wirkung des Sinusstromes in KCl- und KBr-Lösungen gleichwohl im Elektrokapillar-Maximum am geringsten ist, legt den Gedanken nahe, daß die Erscheinung dem polarographischen Maximum ähnlich ist. Daher können wir annehmen, daß sich die Erhöhung der Depolarisation durch die Flüssigkeitsströmung erklären läßt, welche durch die, von der ungleichen Verteilung des Sinusstromes in den äußeren Belegungen der zu verschiedenen Punkten der Quecksilberoberfläche gehörigen Doppelschichten hervorgerufenen Potentialunterschiede verursacht wird. Dieser Potentialunterschied ist zur Elektrodenfläche tangential und seine Richtung wechselt mit dem Wechselstrom. Die Flüssigkeitsströmung wechselnder Richtung zerstört

die Diffusionsschicht, was den depolarisierenden Quecksilberionen das Erreichen der Elektrodenoberfläche erleichtert, und daher die Depolarisation erhöht.

Auf Grund dieser Annahme versuchten wir die zur Elektrodenfläche tangentialen Potentialunterschiede, die sich in der über verschiedenen Orten der Elektrodenfläche liegenden Lösung ausbilden, nachzuweisen.

Untersuchung der tangentialen Potentialunterschiede

Die ungleichmäßige Verteilung der Stromdichte an der Quecksilberelektrode und die hierdurch zustandekommenden Potenzialunterschiede haben wir auf anschauliche Weise mittels Viereckimpulsen nachgewiesen. Den durch einen elektronischen Generator hergestellten Viereckstrom legten wir an die Elektroden *A* und *F* (Abb. 4) und untersuchten die durch die periodischen

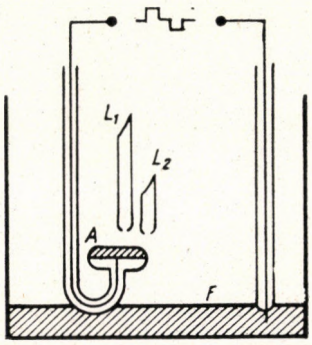


Abb. 4. Schema der Versuchseinrichtung zur Untersuchung der tangentialen Potentialunterschiede

Stromstöße an verschiedenen Stellen der Elektrodenfläche hervorgerufenen Potentialänderungen mit dem Oscilloskop. Während der Gesamtdauer der positiven und negativen Stromstöße der Viereckimpulsen des Generators war die Intensität konstant ($0{,}1—6 \cdot 10^{-3}$ A/cm^2). Zwischen die positiven und negativen Stromstöße konnten Strompausen eingefügt werden. Die Stärke der einzelnen Stromstöße war unabhängig zwischen $0{,}1 \cdot 10^{-3}$ und $6 \cdot 10^{-3}$ A regelbar. Die Frequenz des Viereckstromes konnte zwischen 50 und 500 Hz verändert werden.

Wir führten unsere Untersuchungen an der Quecksilberelektrode in Berührung mit n KCl-Lösung aus; das Elektrodenpotential war gegenüber der n Kalomelelektrode negativ. Das Potential der Quecksilberelektrode verschoben wir in dem wir die Intensität der negativen Stromstöße des Viereckstromes größer wählten, als die positiven Stöße, d. h. durch Anwendung asymmetrischen Viereckstromes. Hierdurch erhielt die Elektrode im Zeitmittel den zur Polarisation nötigen, negativen Ladungsüberschuß.

Bei den Messungen war die Anordnung der Elektroden — ähnlich, wie bei der Messung der Wirkung des Wechselstromes auf die Depolarisation — der Abb. 4 entsprechend. Das zeitliche Mittel des Potentials der Elektrode *A* sowie die periodische Änderung des Elektrodenpotentials wurde der n Kalomelelektrode gegenüber gemessen, zu welcher die Verbindung bei der Untersuchung der Verteilung der Stromdichte die Lugginkapillare in Lage L_1 oder L_2 sicherte.

Infolge der geometrischen Verhältnisse der Zelle ist die Stromdichte an den Flächenteilen der Elektrode *A*, die längs der Stromlinien zur Elektrode *F* näher liegen, d. h. am Rande, größer, als in der Mitte. Die Oscillogramme, welche die durch den Viereckstrom hervorgerufenen, periodischen Potentialschwankungen wiedergeben, müssen verschieden sein, je nachdem, ob die Lugginkapillare sich in L_1 oder L_2, d. h. in der Mitte oder am Rand der Elektrode befindet.

Wir polarisierten die Elektrode in einer Versuchsreihe mit Viereckstrom von 50 Hz von 0 bis —0,15 V, in einer zweiten Versuchsreihe mit Strom von 500 Hz von 0 bis —1,0 V. Die Gestalt der Oscillogramme hing in beiden Fällen von der Lage der Lugginkapillare ab. Bei —0,1 V zeigte das Oscillogramm mit der Kapillare über der Mitte der Elektrode (Lage L_1) die Form der Abb. 5/a, über dem Rand (Lage L_2) die Form der Abb. 5/b.

Die beiden Typen von Oscillogrammen unterscheiden sich hauptsächlich bezüglich der Potentialänderungen während der Strompause. In der Strompause nach dem negativen Stromstoß ändert sich das Potential unter den Verhältnissen, die der Abb. 5/a entsprechen, zuerst in negativer Richtung und kehrt dann langsam in die positive Richtung um, während unter den Bedingungen, die der Abb. 5/b entsprechen, das Potential sich anfangs schnell, dann langsamer in positiver Richtung ändert. Die Potentialänderungen, die in der Pause nach dem positiven Stromstoß auftreten, sind aus den Abbildungen ebenfalls ersichtlich. Die Potentialsprünge der Oscillogramme, die am Anfang und Ende der Stromstöße auftreten, werden durch den Ohmschen Spannungsabfall verursacht, der durch den Strom am Wiederstand der Lösung auf der Strecke zwischen der Öffnung der Lugginkapillare und der Elektrodenoberfläche auftritt [27]. Die Oscillogramme, die mit unterbrochenem Viereckstrom von 50 Hz zwischen —0,15 und —1,0 V aufgenommen wurden, unterschieden sich in den beiden Lagen der Lugginkapillare augenscheinlich nicht voneinander.

Die Potentialänderungen, die in der Zeit der Strompausen in den Oscillogrammen auftreten, lassen sich damit erklären, daß die Stromdichte am Rand der Elektrode größer ist, als in der Mitte und daß sich die äußere Belegung der Doppelschicht am Rand der Elektrode stärker auflädt, als in der Mitte. Daher tritt ein Potentialunterschied zwischen den Teilen der äußeren Belegung der Doppelschicht auf, die nahe und fern des Randes der Elektrode sind. Am Anfang der Strompause laden sich die Teile der Doppelschicht in der Mitte der Elektrode auf Kosten der Teile am Rand, die als Stromquelle dienen, weiter

auf, bis die tangentialen Potentialunterschiede ausgeglichen sind. Dem ist zu verdanken, daß die Oscillogramme, die in der Mitte der Elektrode aufgenommen werden, am Anfang der Strompause eine weitere Aufladung der dort befindlichen Doppelschicht, die Aufnahmen aber, die mit am Rand der Elektrode liegender Kapillare gemacht werden, eine schnelle Entladung der Doppelschicht zeigen. Im weiteren Verlauf der Strompause verhält sich die Doppelschicht — was das Elektrodenpotential betrifft — über der ganzen Quecksilberfläche einheitlich, und die zeitliche Veränderung wird durch die verhältnismäßig langsame Depolarisation verursacht.

Die vorher geschilderten Verhältnisse lassen sich schematisch durch Abb. 6 veranschaulichen, in welcher r den Widerstand der Lösung zwischen

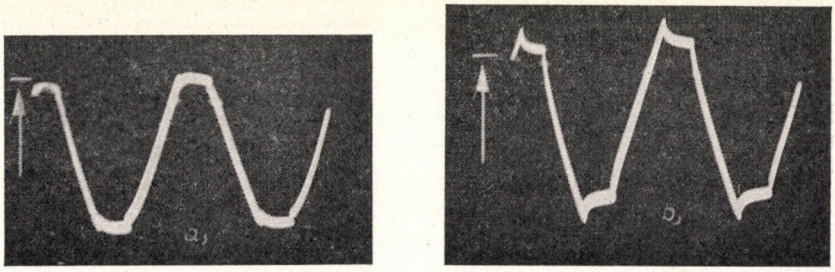


Abb. 5. Oscillogramm des unterbrochenen Viereckstromes: a) mit Kapillare über der Mitte der Elektrode, b) mit Kapillare über dem Rand der Elektrode, Frequenz 50 Hz, Potential —0,10 V

Rand und Mitte der Elektrode, C_1 den Kondensator am Rand der Elektrode und C_2 die Kapazität der Doppelschicht über der Mitte der Elektrode darstellt. Dieser Stromkreis aus rein metallischem Widerstand und Kondensatoren, liefert unter sonst dem Vorangehenden entsprechenden Verhältnissen die Oscillogramme der Abb. 7/a bzw. 7/b, je nachdem, ob wir die durch Einwirken des unterbrochenen Viereckstromes am Kondensator C_2 oder C_1 auftretende Spannung an das Oscilloskop legten. Wie ersichtlich, gibt der Kondensator C_1, der während des Stromstoßes stärker aufgeladen wurde, während der Strompause einen Teil seiner Ladung an den Kondensator C_2 ab. Die Gestalt dieser Oscillogramme entspricht den an der Quecksilberelektrode aufgenommenen Oscillogrammen 5/a und 5/b, was unsere obige Deutung bekräftigt.

In den Oscillogrammen der Abb. 5 gibt es auch Unterschiede in den Potentialänderungen während der Stromstöße. Am Anfang des Stromstoßes ändert sich der Potentialunterschied zwischen den Armaturen der Doppelschicht in der Mitte der Elektrode zuerst langsam (Abb. 5/a), sodann steigt die Geschwindigkeit der Änderung. Am Rand der Elektrode hingegen ändert sich der Potentialunterschied zwischen Elektrode und Lösung anfangs schnell, dann langsamer (Abb. 5/b). Wir können annehmen, daß die Kapazität der

Doppelschicht je Flächeneinheit bei gleichem Potential am Rand und in der Mitte der Elektrode die gleiche ist, d. h., daß die schnellere Aufladung der Doppelschicht am Anfang des Stromstoßes am Rand der Elektrode durch die größere örtliche Stromdichte verursacht wird. In der Mitte der Elektrode ist dagegen die Stromdichte am Anfang der Stromstöße geringer, daher ist auch die Geschwindigkeit der Aufladung der Doppelschicht geringer. Im späteren

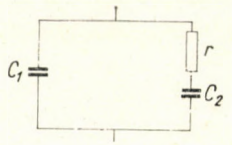


Abb. 6. Schema des Ersatzstromkreises der Elektrode

Verlauf der Stromstöße bildet sich allmählich der Potentialunterschied zwischen den verschiedenen Teilen der äußeren Belegung der Doppelschicht aus, welcher die Verteilung der Stromdichte auf der Elektrodenfläche mit der Zeit ausgleicht. Zum Beweis dienen die Angaben der Tabelle III, welche sich auf die Erscheinungen beziehen, die durch die Einwirkung von Viereckstrom von 50 Hz zustandekommen. Die 4. Spalte der Tabelle III enthält die Stromdichten, welche die Doppelschicht aufladen, am Ende der Stromstöße, am Rand bzw. in der Mitte der Elektrode, bei einigen Elektrodenpotentialen in empirischen

Tabelle III

Elektroden-potential gegenüber der n Kalomel-elektrode V	Stärke der Stromstöße des Viereckstromes mA	Anordnung der Lugginkapillare	Dichte des die Doppelschicht ladenden Stromes am Ende der Stromstöße in willkürlichen Einheiten
—0,01	6	am Rand in der Mitte	7 8
—0,04	6	am Rand in der Mitte	17,5 18
—0,07	6	am Rand in der Mitte	9 8
—0,02	1	am Rand in der Mitte	6,5 7
—0,04	1	am Rand in der Mitte	16 15,5
—0,07	1	am Rand in der Mitte	15 15

Einheiten. Diese Stromstärken berechneten wir indem wir an die Punkte der Oscillogramme, die das Ende des Stromstoßes abbilden, Tangenten legten, und die durch die Tangenten angezeigten Potentialänderungen als der Stromdichte proportional betrachteten, welche die Doppelschicht auflädt. Wie ersichtlich, kann man — wenn man die relativ geringe Genauigkeit der Bestimmung der Tangenten in Betracht zieht — die Verteilung der Stromdichte über der Elektrodenfläche am Ende der Stromstöße als gleichmäßig betrachten.

Demnach können wir also feststellen, daß die Stromverteilung über der Elektrodenfläche gleichmäßig wird, wenn an den verschiedenen Orten der Elektrode zwischen den äußeren Belegungen der Doppelschicht jener Potentialunterschied zustandekommt, welcher dem Widerstand der Flüssigkeitsschicht zwischen diesen Orten dem Ohmschen Gesetz entspricht. Die ungleichmäßige Verteilung der Stromdichte am Anfang der Stromstöße ist derjenigen

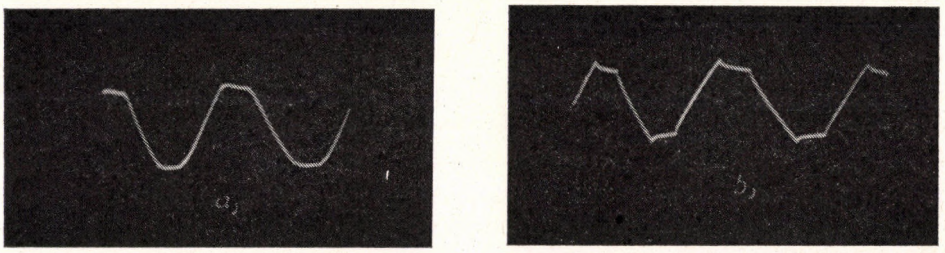


Abb. 7. Oscillogramme am Ersatzstromkreis, a) an der Armatur des Kondensators C_2, b) an der Armatur des Kondensators C_1 aufgenommen

ähnlich, die infolge der unvollständigen Streuung von Galvanisierbädern auftritt. In galvanischen Bädern wird aber die Stromdichteverteilung über der Elektrodenfläche im allgemeinen auch nach längerer Stromeinwirkung nicht gleichmäßig, während bei unseren Versuchsbedingungen an Quecksilberflächen die Verteilung am Ende der Stromstöße gleichmäßig wird. Das läßt sich damit erklären, daß die untersuchte Quecksilberelektrode als praktisch volkommen polarisierbar betrachtet werden kann, während bei der Galvanisierung Depolarisationsvorgänge natürlich in großem Maße vor sich gehen.

Wie schon erwähnt, verursacht Viereckstrom von 50 Hz nur bei Elektrodenpotentialen nahe dem Potential der n-Kalomelektrode am Anfang des Stromstoßes solche ungleiche Stromdichteverteilungen, wie sie am Oscillogramm unter den vorangehenden Bedingungen wahrnehmbar sind. Dies erklärt sich dadurch, daß bei Potentialen, die viel negativer als die der Kalomelelektrode sind, die Kapazität der Doppelschicht verhältnismäßig gering ist [33], wodurch die durch den Viereckstrom verursachten periodischen Änderungen des Elektrodenpotentials eine so große Amplitude erreichen, daß sie mit einem

Oscilloskop der oben angebenen Empfindlichkeit nicht wahrnehmbar sind. Zur Beobachtung der Vorgänge bei Potentialen nahe dem Potential der Kalomelelektrode ist also eine geringere Verstärkung (Empfindlichkeit) notwendig. Bei geringerer Verstärkung lassen sich aber die bei den oben geschilderten Verhältnissen auftretenden Erscheinungen nicht mehr wahrnehmen. Je größer die Kapazität der Elektrode, d. h. je positiver das Elektrodenpotential, umso leichter lassen sich an den Oscillogrammen die durch die Ungleichmäßigkeit der Stromdichteverteilung verursachten Erscheinungen beobachten. Umso länger dauert nämlich, bei gegebener Stromstärke, die Ausbildung des zur Gewährleistung der gleichmäßigen Stromverteilung nötigen Potentials und umso größere Verstärkungen können wir wegen der geringen Größe der Potentialschwankungen anwenden. Als Beispiel dienen die Abbildungen 8/a und 8/b, welche Oscillogramme bei einem Potential von —0,04 V unter sonst den Abb.

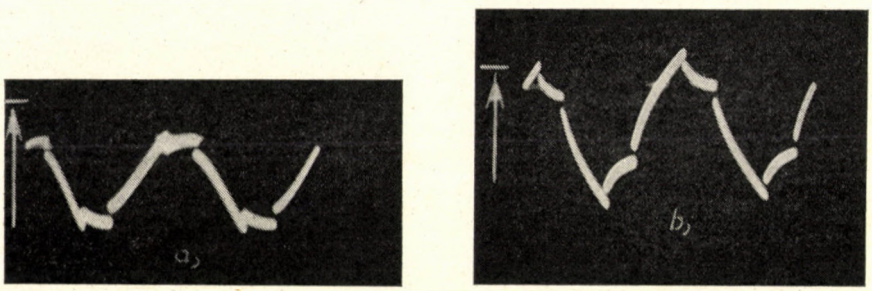


Abb. 8. Oscillogramm des unterbrochenen Viereckstromes: a) mit Kapillare über der Mitte der Elektrode, b) mit Kapillare über dem Rand der Elektrode, Frequenz 50 Hz, Potential —0,04 V

5/a und 5/b entsprechenden Bedingungen darstellen. Wie ersichtlich, sind die besprochenen Erscheinungen auf Abb. 8 infolge des positiveren Potentials besser ausgeprägt, als auf Abb. 5.

Bei Einwirkung von Viereckstrom von 500 Hz können wir die Änderungen der Stromdichteverteilung am Oscillogramm im gesamten Potentialbereich beobachten, weil unter diesen Umständen — infolge der wesentlich kürzeren Dauer — die Stromstöße bedeutend kleinere periodische Potentialschwankungen verursachen und man deshalb eine größere Verstärkung anwenden kann. Bei Viereckströmen von 500 Hz und genügend positiven Potentialen reicht die Ladung, die in den einzelnen Stromstößen auf die Elektrode gerät — wegen der verhältnismäßig großen Kapazität der Elektrode und der kurzen Dauer der Stromstöße — nicht einmal aus, um am Ende des Stromstoßes die zur Sicherung der gleichmäßigen Stromdichteverteilung notwendige Polarisation zustande zu bringen. Dies ist aus Tabelle IV ersichtlich, in der wir — ähnlich wie in Tabelle III — die Stromdichten angeben, die aus den mit der Kapillare

Tabelle IV

Elektroden-potential gegenüber der n Kalomel-elektrode V	Stärke der Stromstöße des Viereckstromes mA	Anordnung der Lugginkapillare	Dichte des die Doppelschicht ladenden Stromes am Ende der Stromstöße in willkürlichen Einheiten
—0,20	6	am Rand in der Mitte	34 33
—0,15	6	am Rand in der Mitte	30 28
—0,10	6	am Rand in der Mitte	23 19
—0,07	6	am Rand in der Mitte	32 21
—0,04	6	am Rand in der Mitte	26 4

über dem Rand bzw. über der Mitte der Elektrode befindlichen Kapillare, bei verschiedenen Elektrodenpotentialen aufgenommenen Oscillogrammen für den dem Ende des Stromstoßes entsprechenden Zeitpunkt berechnet wurden. Wie ersichtlich sind die die Doppelschicht ladenden Stromdichten in der Mitte und am Rand der Elektrode bei negativeren Potentialen am Ende des Stromstoßes nahezu gleich, bei positiveren Potentialen ist hingegen die Stromdichte auch noch am Ende des Stromstoßes nicht über der ganzen Elektrodenfläche ausgeglichen.

Im folgenden waren wir bestrebt jenen Potentialunterschied zu bestimmen, der zwischen den äußeren Belegungen an verschiedenen Stellen der Elektrode ausgebildet, die Stromdichteverteilung am Ende des Stromstoßes gleichmäßig werden läßt. Die Messung beruhte darauf, daß der Rand der Elektrode während eines Stromstoßes mehr Ladung erhält, als die Mitte und, daß demzufolge der Polarisation der äußeren Belegung der Doppelschicht entsprechend die Potentialänderung am Rand der Elektrode während dieser Zeit größer ist, als die in der Mitte der Elektrode beobachtete Potentialänderung. Zur Messung der Potentialunterschiede verwendeten wir pausenlosen Viereckstrom. Dies war nötig, da bei verschiedenen Elektrodenpotentialen, bei denen die Kapazität der Doppelschicht verschieden ist, keine Gewißheit darüber besteht, ob der, während eines Stromstoßes entstehende Potentialunterschied in der darauffolgenden Strompause vollständig ausgeglichen wird und ob im Zeitpunkt des Anlaufens des folgenden, entgegengesetzt gerichteten Stromstoßes das Potential in der äußeren Belegung der Doppelschicht über der ganzen Elektrode gleich ist. Demgegenüber gleicht sich der Potentialunterschied, der während

eines Stromstoßes entsteht, bei der Anwendung pausenlosen Viereckstromes durch die Wirkung des nächsten, entgegengesetzt gerichteten Stromstoßes zuerst aus und bildet sich dann in der entgegengesetzten Richtung. So wird der Potentialunterschied, der während eines Stromstoßes entsteht und am Ende des Stromstoßes eine gleichmäßige Stromdichteverteilung sichert, die Hälfte

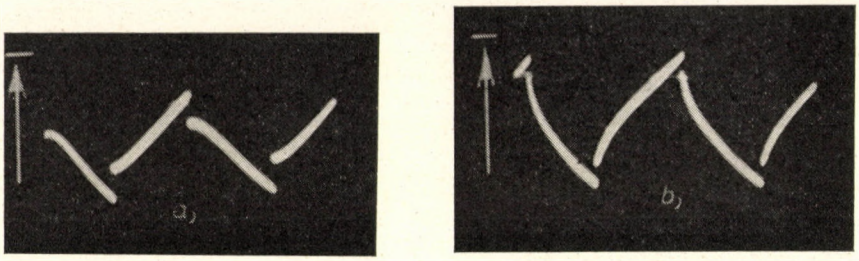


Abb. 9. Oscillogramm des ununterbrochenen Viereckstromes: a) mit Kapillare über der Mitte der Elektrode, b) mit Kapillare über dem Rand der Elektrode, Frequenz 50 Hz, Potential —0,04 V

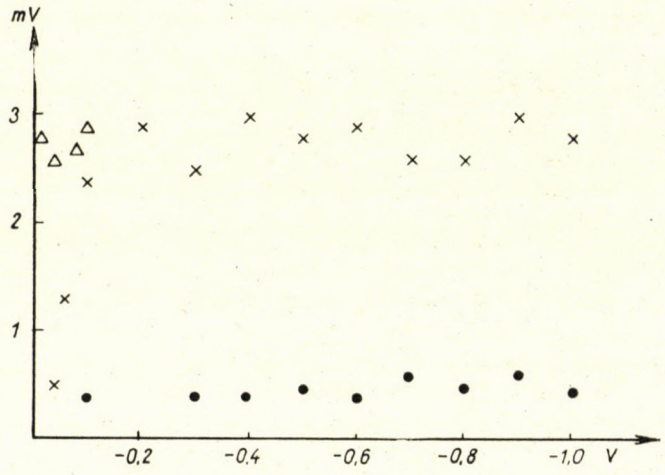


Abb. 10. Potentialunterschied zwischen Rand und Mitte der Elektrode als Funktion des Elektrodenpotentials bei verschiedenen Bedingungen in n KCl-Lösung

des Amplitudenunterschiedes der am Rand und in der Mitte der Elektrode aufgenommenen Oscillogramme.

Beispiele von typischen Oscillogrammen, die in unseren Versuchen mit ununterbrochenen Viereckströmen erhalten wurden, sind aus Abb. 9 ersichtlich. Das Oscillogramm 9/a wurde mit der Lugginkapillare über der Mitte der Elektrode, 9/b mit der Kapillare über dem Rand der Elektrode aufgenommen.

An beiden sind am Anfang des Stromstoßes die für die ungleichmäßige Verteilung der Stromdichte kennzeichenden Krümmungen gut sichtbar.

Die Ergebnisse der Messungen der Potentialunterschiede sind auf Abb. 10 zusammengefaßt. Auf ihr zeigen wir die Potenzialunterschiede, die durch Viereckstrom von 500 Hz, 6 und 1 mA, bei verschiedenen Elektrodenpotentialen hervorgerufen werden, sowie einige Angaben über Versuche mit Viereckstrom von 50 Hz und einer Stromstoßintensität von 6 mA. Die eine Luggin-kapillare war in diesen Versuchen über der Mitte, die andere über dem Rand der Elektrode angeordnet.

Aus Abb. 10 können wir folgende Schlüsse ziehen:

1. Der Potentialunterschied, der in der äußeren Belegung durch den Viereckstrom von 500 Hz hervorgerufen wird ist vom Elektrodenpotential nahezu unabhängig. Hiervon bilden lediglich die Versuchsergebnisse eine Ausnahme, die bei relativ positiven Potentialen (nahe dem Potential der Kalomelelektrode) erhalten wurden. Die Streuung der Ergebnisse folgt aus dem verhältnismäßig großen Relativfehler der Messungen. Die Abnahme der untersuchten Unterschiede in der Nähe des Potentials der Kalomelelektrode ist dem zuzuschreiben, daß — nach den Angaben der Tabelle 4 — die Stromdichteverteilung auch am Ende der Stromstöße nicht gleichmäßig ist, d. h. daß bei diesen Potentialen — infolge der großen Kapazität der Doppelschicht — die Ausbildung des Potentialunterschiedes während eines Stromstoßes nicht beendet werden kann.

2. Aus den Werten für Viereckstrom von 500 Hz und 6 bzw. 1 mA ist ersichtlich, daß der Potentialunterschied, der sich in der äußeren Belegung der Doppelschicht ausbildet, der Stromstärke proportional ist. Diese Tatsache bekräftigt unsere Ansicht, nach welcher der entstehende Potentialunterschied gleich dem Spannungsabfall ist, der durch den Strom am Widerstand der Flüssigkeitsschicht zwischen der Mitte und dem Rand der Elektrode hervorgerufen wird.

3. Ein Vergleich der Potentialunterschiede, die den Viereckströmen von 50 bzw. 500 Hz und 6 mA entsprechen, zeigt, daß der entstehende Potentialunterschied von der Frequenz des Viereckstromes unabhängig ist, wenn die Elektrode während eines Stromstoßes eine, zur Ausbildung des vollen Potentialunterschiedes ausreichende Ladung erhält. Deshalb stimmen die Potentialunterschiede, die mit Viereckstrom von 50 Hz erhalten wurden, mit jenen überein, die mit Viereckstrom von 500 Hz bei negativeren Elektrodenpotentialen auftreten. Die Werte jedoch, die bei dem Strom von 50 Hz entsprechenden Potential mit einem Strom von 500 Hz gemessen wurden, sind aus den früher besprochenen Gründen geringer. Die Wirkung des Viereckstromes von 50 Hz konnten wir in unserer Meßeinrichtung bei negativeren Potentialen nicht untersuchen, weil die Amplitudenänderung, die durch die sich in der äußeren Belegung abspielenden Polarisation hervorgerufen werden, neben den

hohen Werten der periodischen Potentialänderung nicht beobachtet werden konnten.

Die Werte der Potentialunterschiede in der Abb. 10 bedeuten nicht den Potentialunterschied der Flüssigkeitsteile in unmittelbarer Berührung mit der Quecksilberoberfläche, da in den untersuchten Fällen die Amplitude der Oscillogramme auch davon abhängt, wie weit sich die Öffnung der Lugginkapillare von der Quecksilberoberfläche befindet. Hierüber gibt Abb. 11 Auskunft, welche die Amplituden der Oscillogramme, die der Mitte und dem Rand der Elektrode entsprechen, als Funktion des Abstandes der Lugginschen Kapillare

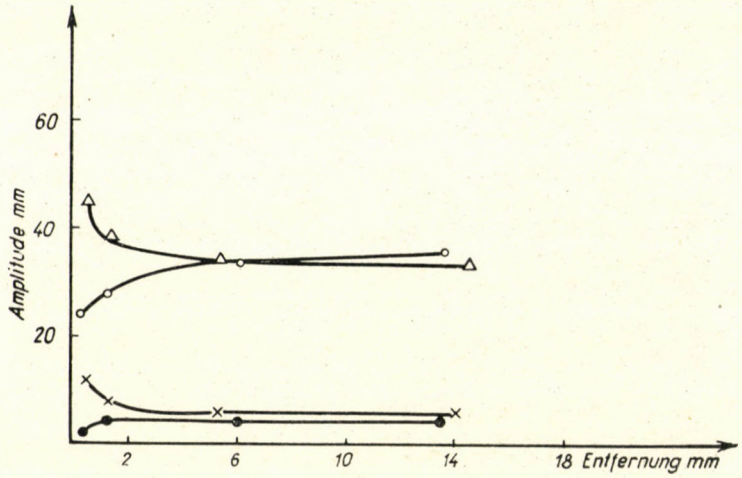


Abb. 11. Amplitude der Oscillogramme als Funktion des Abstandes des Kapillarenendes von der Elektrodenoberfläche, in n KCl-Lösung

von der Quecksilberoberfläche aufweist. Die Versuche wurden bei zwei verschiedenen Elektrodenpotentialen, mit Viereckstrom von 50 Hz ausgeführt, der Abstand des Kapillarenendes von der Quecksilberoberfläche wurde mit einem Kathetometer gemessen. Wie ersichtlich, hängen die Amplituden stark von diesem Abstand ab. Hieraus folgt, daß die oben mitgeteilten Angaben, die aus Versuchen entstammen, in denen der Kapillarenabstand konstant war, nur zum relativen Vergleich ausreichen, die Potentialunterschiede zwischen den Flüssigkeitsteilen, die sich mit der Quecksilberoberfläche unmittelbar berühren, sind größer als die Angaben auf Abb. 10. Die Erscheinung der Abb. 11 können wir damit erklären, daß wir beim Steigern des Abstandes der Kapillare von der Elektrodenoberfläche nicht die Potentialänderungen wahrnehmen, die zu einzelnen Punkten der Elektrode gehören, sondern daß die Oscillogramme immer mehr die durchschnittliche Potentialänderung der gesamten Elektrodenfläche anzeigen. Wenn wir das Ende der Kapillare genügend weit von der

Elektrode anordnen, ist — wie aus Abb. 12 ersichtlich — die ungleichmäßige Verteilung der Stromdichte am Anfang der Stromstöße an den Oscillogrammen überhaupt nicht mehr wahrnehmbar.

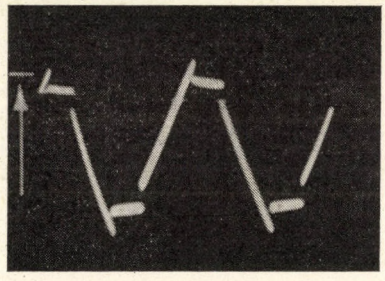


Abb. 12. Oscillogramm des unterbrochenen Viereckstromes mit der Kapillare in großem Abstand von der Elektrode

Wirkung des Lösungswiderstandes und kapillaraktiver Stoffe

Im weiteren untersuchten wir unter den streuungsbestimmenden Faktoren, die auch die Galvanisierung beeinflussen, die Wirkung des Widerstandes der Lösungspartien zwischen verschiedenen Punkten der Elektrode [28] sowie der Gegenwart kapillaraktiver Stoffe [29]. Die Lage der Lugginkapillare über dem Rand bzw. der Mitte der Elektrode war in den einzelnen Meßreihen konstant. Die Angaben über die Potentialunterschiede dienen laut der vorangegangenen Ausführungen nur zum Vergleich der Messungen innerhalb einer Meßreihe und können nicht als die wahren Potentialunterschiede in der Doppelschicht betrachtet werden.

Den Widerstand der Lösungspartien zwischen verschiedenen Punkten der Elektrodenfläche regelten wir durch Veränderung der Schichthöhe der Lösung im Elektrodengefäß, d. h. durch die Veränderung des Querschnitts der leitenden Lösung.

Die Potentialunterschiede der Doppelschicht über der Mitte und dem Rand der Elektrode in Abhängigkeit von der Schichtdicke der reinen Elektrolytlösung zeigt Abb. 13. Die Intensität der Stromstöße des ununterbrochenen Viereckstromes von 500 Hz war 6 mA. Man kann aus dieser Abbildung ersehen, daß der Potentialunterschied in der äußeren Belegung der Doppelschicht mit Abnahme des Querschnitts der Lösung über der Elektrode steigt. Dies erklärt sich damit, daß der Widerstand des Flüssigkeitsteiles zwischen dem Rand und der Mitte der Elektrode wächst und bei größerem Widerstand der durch den Strom verursachte Spannungsabfall erhöht ist. Es muß aber bemerkt werden, daß die Verteilung der Stromlinien im Querschnitt der Lösung über der Elektrode nicht gleichmäßig ist. Die Stromdichte ist unmittelbar über der Elektro-

denfläche am größten und nimmt mit dem Abstand von der Elektrode ab, weil der Stromweg länger wird und einem längeren Weg natürlich ein größerer Widerstand entspricht. Gemäß dem Gesetz von KIRCHHOF wird die Verteilung der Stromstärke zwischen den einzelnen Querschnitten der Lösung durch das Verhältnis der entsprechenden Widerstände bestimmt.

Wie wir bereits sahen, wächst der Potentialunterschied in der äußeren Belegung der Doppelschicht mit abnehmendem Querschnitt der Lösung, und

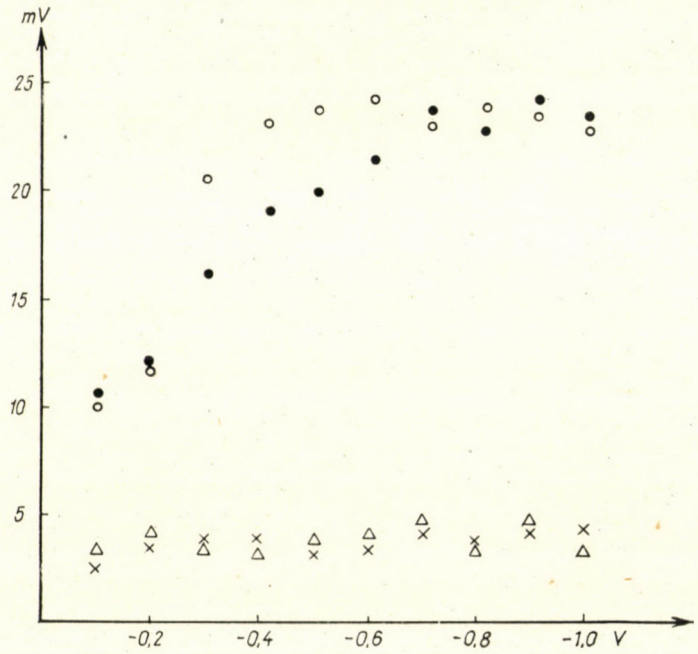


Abb. 13. Potentialunterschied zwischen Rand und Mitte der Elektrode als Funktion des Elektrodenpotentials bei verschiedenen Bedingungen in n KCl-Lösung

damit wächst natürlich auch die Zeit, die bei gegebener Stromstärke zur Ausbildung der gleichmäßigen Stromdichteverteilung notwendig ist.

Ist der Flüssigkeitsquerschnitt gering, so nimmt der Potentialunterschied bei positiveren Elektrodenpotentialen in der auf Abb. 13 geschilderten Art ab. Die Kapazität der Elektrode nimmt nähmlich nach positiveren Potentialen hin zu und deshalb kann sich der relativ große Potentialunterschied der am Ende des Stromstoßes eine gleichmäßige Stromdichteverteilung sichert, während eines Stromstoßes gar nicht ausbilden.

Die Wirkung einer kapillaraktiven Substanz (Gelatine) auf den Potentialunterschied in der äußeren Belegung der Doppelschicht zwischen dem Rand und der Mitte der Elektrode in n KCl-Lösung zeigt Abb. 13, auf der auch die

in Gegenwart von Gelatine erhaltenen Ergebnisse dargestellt sind. Die KCl-Lösung enthielt 0,005% Gelatine. Die Messungen mit Gelatine wurden unter sonst gleichen Bedingungen, wie diejenigen mit reiner Lösung ausgeführt. Wie ersichtlich, beeinflußt die Gegenwart der Gelatine — in Anbetracht des großen relativen Fehlers der Potentialunterschiedmessungen — den Potentialunterschied, der die gleichmäßige Stromdichteverteilung gewährleistet, nicht wesentlich. Abweichungen der Potentialunterschiede in reiner und in gelatinehaltiger Elektrolytlösung, die den Meßfehler übertreffen, finden wir nur bei kleinen Flüssigkeitsquerschnitten und positiveren Potentialen. Unter diesen Umständen kann sich der volle Potentialunterschied in reiner Lösung wegen der großen

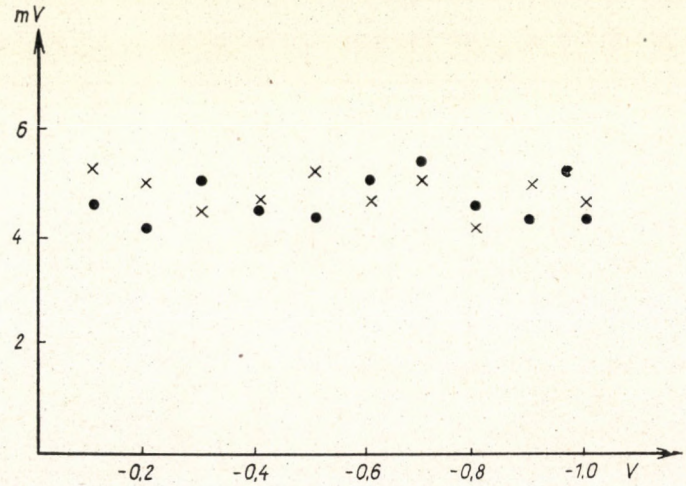


Abb. 14. Potentialunterschied zwischen Rand und Mitte der Elektrode als Funktion des Elektrodenpotentials bei verschiedenen Bedingungen in n KCl-Lösung, in Gegenwart von Y^{3+} Ionen

Kapazität der Elektrode während der Dauer eines Stromstoßes nicht mehr ausbilden, die kapazitätsverringernde Wirkung der kapillaraktiven Substanz hingegen ermöglicht die Ausbildung des Potentialunterschiedes während eines Stromstoßes.

Vollkommen ähnliche Ergebnisse erhielten wir bei der Verwendung von *sek. Oktylalkohol* und *tert. Amylalkohol* als kapillaraktiven Substanzen.

Ähnlich den genannten Ergebnissen, wird die Größe der entstehenden tangentialen Potentialunterschiede auch durch die Anwesenheit von Y^{3+}-*Ionen* nicht beeinflußt, wie dies Abb. 14 bezeugt. Auf Abb. 14 sind jene Potentialunterschiede dargestellt, die durch die Einwirkung von pausenlosem Viereckstrom von 500 Hz und einer Intensität von 6 mA, in reiner und Y^{3+}-Ionen enthaltender KCl-Lösung in der angegebenen Art bei gleich angeordneten Luginkapillaren entstehen. Die Flüssigkeit stand 45 mm über der Elektrode.

Orientierende oscilloskopische Untersuchungen ergaben, daß auch durch die Einwirkung von Sinusströmen in der äußeren Belegung der Doppelschicht tangentiale Potentialunterschiede zustande kommen. Da aber deren Messung schwerfälliger ist und sich auch die Deutung der Oscillogramme nicht so anschaulich gestaltet, wie bei Viereckströmen, wurden keine ausführlicheren Untersuchungen über die entstehenden Potentialunterschiede mit sinusförmigem Wechselstrom ausgeführt.

Die vorhergehenden Ergebnisse zeigten, daß in der äußeren Belegung der Doppelschicht Potentialunterschiede auftreten. Die Annahme ist daher begründet, daß die depolarisationserhöhende Wirkung der Sinusströme durch die Flüssigkeitsströmung erklärt werden, die durch die Potentialunterschiede hervorgerufen wird.

Untersuchung der Strömung der Elektrolytlösung und des Quecksilbers

Die Strömung der Elektrolytlösung über der Quecksilberelektrode machten wir durch kleine Wasserstoffblasen sichtbar, die an der Oberfläche hafteten. Der Wasserstoff wurde elektrolytisch an der Quecksilberoberfläche entwickelt. Nach Ausschalten des elektrolysierenden Stromes schalteten wir bei Potentialen, die teils positiver, teils negativer als das Potential des elektrokapillaren Maximums waren, positive, bzw. negative Ströme an die Elektrode, und beobachteten die Bewegung der Blasen und hiermit die Richtung der Flüssigkeitsströmung. Die Ergebnisse der Beobachtungen sind in Tabelle V zusammengefaßt, die Pfeile bezeichnen die Bewegungsrichtung der Blasen an der Oberfläche der kreisförmigen Elektrode.

Tabelle V

Bei Potentialen, die positiver als das elektrokapillare Maximum sind	bei − Stößen
	bei + Stößen
Bei Potentialen, die negativer als das elektrokapillare Maximum sind	bei − Stößen
	bei + Stößen

Die Ergebnisse stimmen bei negativen Stromstößen mit der Richtung der Flüssigkeitsströmung an der Quecksilberelektrode im positiven bzw. negativen polarographischen Maximum* überein, wenn man berücksichtigt, daß in unserem Fall die örtliche Stromdichte am Rand der Elektrode am größten ist. Im Falle von positiven Stromstößen ist die Strömung der Lösung natürlich entgegengesetzt gerichtet, weil dann auch die Richtung des entstehenden tangentialen Potentialunterschiedes entgegengesetzt ist. Die Hin- und Herbewegung der Wasserstoffblasen bei Einwirkung von Sinusstrom konnten wir, wahrscheinlich wegen des schnellen Wechsels der entgegengesetzten Stromstöße, nicht beobachten.

Die gemeinsame Strömung des Quecksilbers mit der Elektrolytlösung wurde durch STACKELBERG, ANTWEILER und KIESELBACH [12] untersucht

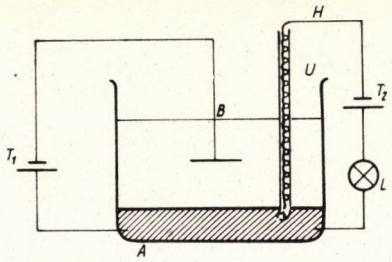


Abb. 15. Schema der Einrichtung zum Nachweis der Quecksilberströmung

ihre Ergebnisse beweisen aber die Strömung nicht eindeutig. Sie bewiesen nämlich die Strömung des Elektrodenmaterials mittels elastischer Glasfäden, die von oben teilweise in das Quecksilber tauchten und durch die Strömung des Quecksilbers abgebogen wurden. Der Beweis der Strömung des Quecksilbers durch das Ausbiegen von Glasfäden, deren elastische Eigenschaften nicht bekannt waren, kann nicht als exakt betrachtet werden, da das Ausbiegen der Glasfäden auch durch den von der strömenden Elektrolytlösung herrührenden Impuls verursacht werden konnte. Deshalb stellten wir zum Nachweis der Strömung des Quecksilbers Versuche in der Einrichtung der Abb. 15 an, indem wir die Quecksilberoberfläche durch Gleichstrom polarisierten.

Die Spannung der Batterie T_1 wurde zwischen die untersuchte Quecksilberelektrode A und die Platinelektrode B geschaltet. Zur Beobachtung der Bewegung des Quecksilbers wurde ein in pfeifenform gebogenes Glasrohr U verwendet, dessen Öffnung unmittelbar unter dem Spiegel der Flüssigkeit der Quecksilberelektrode A angeordnet war. Wenn sich die Öffnung des Glasrohres gegen die Strömung des Quecksilbers richtet, so steigt im Falle einer

* Im positiven Maximum ist die äußere Belegung der Doppelschicht negativ, im negativen Maximum positiv geladen.

Strömung der Quecksilberspiegel im Rohr. Bei Ansteigen des Niveaus schließt das Quecksilber durch den im Rohr angebrachten Draht H den Stromkreis der Batterie T_2 und die Glühlampe L leuchtet auf. Um den Einfluß der Oberflächenspannung des Quecksilbers auszuschalten, kehrten wir die Öffnung des Glasrohres einmal gegen die Richtung der Strömung des Elektrolyts, einmal in Richtung derselben. Im letzteren Fall fiel das Quecksilberniveau, wenn das Quecksilber strömte. So ist das Niveau im Glasrohr — beim Strömen des Quecksilbers — der Strömungsrichtung entgegen höher, als in Richtung der Strömung. Bei entsprechender Einstellung des Drahtes H wurde die Niveauänderung im Rohr U beim Umdrehen der unteren Öffnung des Rohres durch die Lampe L angezeigt. Damit konnten wir die Strömung der Quecksilberoberfläche zuverläßig nachweisen.

Die bei den Untersuchungen verwendete Lösung war von der gleichen Zusammensetzung, wie diejenige von STACKELBERG und Mitarbeitern: 1/20 molare Kupfersulfatlösung mit NaCl gesättigt.

Bei der Polarisation der Quecksilberelektrode mit Sinusstrom war eine Strömung der Elektrolytlösung und des Quecksilbers, wahrscheinlich wegen des schnellen Wechsels der Stromrichtung, nicht zu beobachten. In diesem Fall können wir uns von der Strömung nur durch indirekte Versuche überzeugen.

Die Strömung der Elektrolytlösung unter Einwirkung von Sinusstrom läßt sich durch die Änderung der Schichtdicke der Elektrolytlösung über der waagerechten Oberfläche der Quecksilberelektrode untersuchen. Die Elektroden, Gefäße, die Vorbereitung der Versuche sowie die elektrische Schaltung zur Messung an der Quecksilberelektrode großen Maßes (etwa 70 g, Oberfläche 7,5 cm^2) waren gleich den früher beschriebenen. Die Dicke der Elektrolytschicht über der Quecksilberelektrode wurde verändert, indem Teile der Elektrolytlösung durch die verschließbare Öffnung am Stopfen der Elektrolysenzelle auspipettiert wurden. Der Höhenunterschied zwischen der Oberfläche der Quecksilberelektrode und der Elektrolytlösung, d. h. die Dicke der Lösungsschicht wurde jeweils mit dem Kathetometer bestimmt. Nach jedem Öffnen der Zelle wurde während einer Viertelstunde gereinigter Stickstoff zur Entfernung des Sauerstoffes durch die Lösung geleitet.

Den Zusammenhang zwischen der Dicke der Elektrolytschicht und der Intensität des Depolarisationsstromes zeigt Abb. 16. Hier stellten wir die Dichte des Depolarisationsstromes ($i_{=\sim}$), der bei der Anwendung eines Wechselstromes von der Dichte $i_\sim = 0{,}67 \cdot 10^{-3}$ A/cm^2 und der Frequenz von 250 bzw. 400 Hz, bei verschiedenen Schichtdicken h und zwei Elektrodenpotentialen auftrat.

Wie ersichtlich, wächst $i_{=\sim}$ bei Abnahme von h anfänglich, um dann bei einer Schichtdicke von ca. 2 mm schnell abzufallen. Bei einer Schichtdicke von ca. 0,5 mm tritt praktisch keine Erhöhung der Depolarisation mehr auf, d. h. $i_{=\sim}$ erreicht den Wert von $I_=$.

Wenn die Strömung der Lösung über der Elektrode durch die Einwirkung des Wechselstromes zustandekommt, so entspricht ihre Richtung sowie diejenige der Strömung des darunter befindlichen Quecksilbers je nach dem Vor-

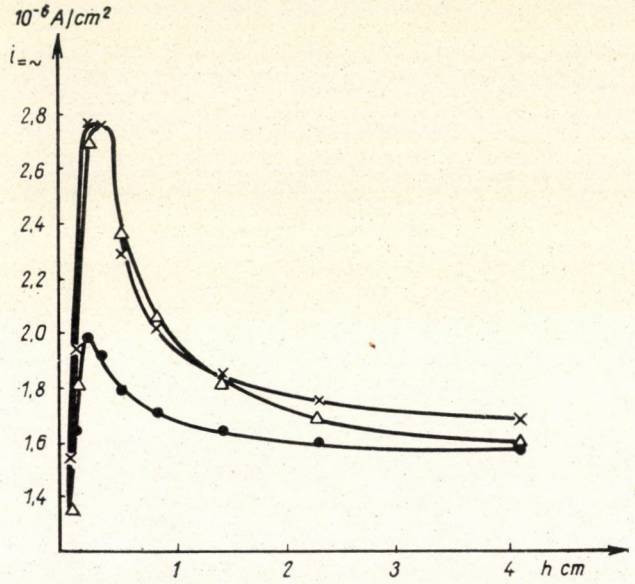


Abb. 16. Intensität des Depolarisationsstromes als Funktion der Dicke der Elektrolytschicht in n KCl-Lösung

zeichen der Ladung der äußeren Belegung und des tangentialen Potentialunterschiedes den Abb. 17/a oder 17/b. Die Abnahme von $i_{=\sim}$ bei kleiner Schichtdicken der Elektrolytlösung erklärt sich wahrscheinlich dadurch, daß hier die entgegengesetzt bewegten Flüssigkeitsschichten nahe zueinander zu

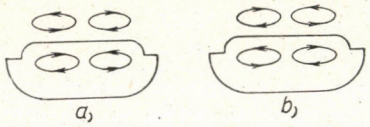


Abb. 17. Schema der Strömung des Quecksilbers und der Lösung

liegen kommen. Daher Verursacht der auftretende, große Geschwindigkeitsgradient eine derartige Reibung, daß sich eine Bewegung nicht ausbilden kann. Dieser Versuch unterstützt die Ansicht, nach welcher auch der Sinusstrom eine wechselnde Richtung der Strömung der Elektrolytlösung hervorruft, die von der Stromrichtung und dem Vorzeichen der Ladung der Elektrode abhängt.

Die Strömung des Quecksilbers der Elektrode unter der Wirkung von Sinusströmen wird durch Versuche verwahrscheinlicht, die wir an Quecksilberelektroden mit dünner Quecksilberschicht ausgeführt haben.

Quecksilberelektroden mit dünner Quecksilberschicht wurden hergestellt, indem wir Quecksilber auf Platinelektroden elektrolytisch abschieden. Von der untersuchten Elektrode abgesehen war die Versuchseinrichtung und die Meßmethode die Gleiche, wie oben. Die Intensität der Depolarisationsströme die an dieser Elektrode bei Polarisationsversuchen unter der Einwirkung von

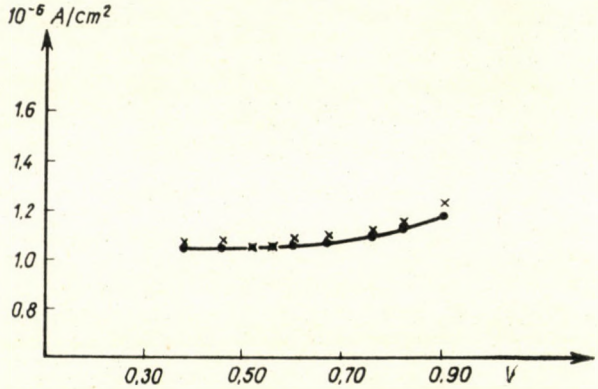


Abb. 18. Abhängigkeit des Depolarisationsstromes vom Elektrodenpotential an einer Elektrode mit dünner Quecksilberschicht in n KCl-Lösung

Gleichstrom und von Sinusstrom der Frequenz 250 Hz und der Stromdichte $0{,}67 \cdot 10^{-3}$ A/cm² bei einigen Elektrodenpotentialen erhalten wurden, sind auf Abb. 18 dargestellt. Wie ersichtlich, verursacht der Sinusstrom an der Quecksilberelektrode mit dünner Quecksilberschicht praktisch keine Erhöhung der Depolarisation. Dies läßt sich wahrscheinlich damit erklären, daß bei einer Bewegung des Quecksilbers nach Abb. 17 in der dünnen Quecksilberschicht ein so großer Geschwindigkeitsgradient zustandekäme, der die Ausbildung einer Bewegung praktisch verhindern würde.

Aus dem Gesagten läßt sich schließen, daß zum Zustandekommen der depolarisationserhöhenden Flüssigkeitsströmung die Bedingungen zur gleichzeitigen Strömung sowohl der Elektrolytlösung als auch des Quecksilbers zu sichern sind. Die Depolarisationserhöhung wird also von der Strömung des Quecksilbers und des Elektrolyts zugleich begleitet.

ZUSAMMENFASSUNG

Sinusförmiger Wechselstrom erhöht die Depolarisation, die an der mit Gleichstrom polarisierten Quecksilberelektrode auftritt. Die depolarisationserhöhende Wirkung des Wechselstromes ist beim Potential des elektrokapillaren Maximums des Quecksilbers am geringsten. Die Depolarisationserhöhung läßt sich mit der Flüssigkeitsströmung erklären, die durch die, infolge der ungleichmäßigen Verteilung des Wechselstromes über der Elektrodenfläche auftretenden, zur Elektrodenoberfläche tangentialen Potentialunterschiede hervorgerufen wird. Die Existenz der tangentialen Potentialunterschiede wurde experimentell bewiesen. Es erscheint wahrscheinlich, daß unter der Einwirkung der Potentialunterschiede sowohl die Elektrolytlösung, als auch das Quecksilber der Elektrode in Strömung gerät.

EFFECT OF ALTERNATING CURRENT ON THE DEPOLARISATION OF MERCURY ELECTRODE, I.

Description and qualitative explanation of the phenomenon

T. ERDEY-GRÚZ and J. DÉVAY

(Department of Physical Chemistry and Radiology, L. Eötvös University, Budapest)

Received May 12, 1960

Summary

Depolarisation occurring on a mercury electrode polarized by direct current is increased by a sinus-shaped alternating current. This effect of alternating current increasing depolarisation is of minimum value at the potential of the electrocapillary maximum of mercury. The increase of depolarisation can be explained by the liquid flow due to the unhomogeneous distribution of alternating current on the electrode surface which takes place under the effect of potential differences of tangential direction to the electrode surface. The existence of tangential potential differences was demonstrated by experiments. It appears probable that both the electrolyte solution and the electrode mercury begin to flow under the effect of tangential potential differences.

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА НА ДЕПОЛЯРИЗАЦИЮ НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ, I.

Описание и качественное объяснение явления

Т. ЭРДЕИ-ГРУЗ и И. ДЕВАИ

(Кафедра физической химии и радиологии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт)

Поступило 12. мая 1960 г.

Резюме

Синусоидальный переменный ток увеличивает деполяризацию, возникающую на поляризованном постоянным током ртутном электроде. Увеличивающее деполяризацию действие переменного тока является самым малым при потенциале электрокапиллярного максимума ртути. Увеличение деполяризации объясняется потоком жидкости, создающимся под влиянием разностей потенциалов тангенциального к поверхности электрода направления, возникающих вследствие неравномерного распределения переменного тока на электродной поверхности. Наличие тангенциальных разностей потенциалов доказано экспериментально. Кажется вероятным, что под влиянием тангенциальных разностей потенциалов начинают циркулировать как раствор электролита, так и ртуть.

Prof. Dr. Tibor ERDEY-GRÚZ
Dr. József DÉVAY

Budapest VIII. Puskin u. 11—13.

ON THE CONFORMATION OF CYCLOPENTANE

M. Lőw

(Institute of Organic Chemistry, L. Eötvös University, Budapest)

Received November 27, 1959

On considering the distortion of valence directions characteristic of the planar model of cyclopentane and the torsion stress due to the eclipsed conformation of hydrogen atoms, the opinion was evolved that the five-membered ring cannot be of a planar form [1].

First, two possibilities for the puckering of a ring were presumed: one form of planar symmetry (C_s) and another of axial symmetry (C_2).

The planar model of cyclopentane shows high symmetry in that the plane of the ring of carbon atoms serves as symmetry plane, with a perpendicular fivefold symmetry axis, with five straights passing the apexes of the ring and the halving points of the opposite face serving as doublefold symmetry axes, and with five planes of symmetry perpendicular to the ring plane, in the direction of the doublefold symmetry axes (symmetry class D_{5h}).

On pulling one or more carbon atoms of the planar model out of the ring plane, the symmetry of the molecule markedly diminishes or entirely disappears:

a) In the simplest case, only one *C* atom is pulled off the plane of the ring. Then, all axial symmetries disappear, and only one of the symmetry planes remains, namely that which passes the pulled off *C* atom, and which is perpendicular to the plane of ring. Accordingly, the puckered model belongs to symmetry class C_s.

b) On pulling two adjacent *C* atoms off the ring plane to an identical extent but in opposite directions, all symmetries disappear, and only that doublefold symmetry axis remains which passes the halving point of the face connecting both *C* atoms, and the opposite vertex. This model, in turn, belongs to symmetry class C_2.

On attempting to pucker the planar model of cyclopentane in any other way, only the planar form identical to the formerly mentioned one (C_s) or the form of axial symmetry (C_2) or an entirely asymmetric form can be obtained (Fig. 1).

It was not possible to settle by electron diffraction measurements [2] or by spectroscopic investigations [3] whether cyclopentane possesses a planar or an axial symmetrical form proper.

Based on thermodynamical considerations, KILPATRICK, PITZER and SPITZER [4] came to the conclusion that the cyclopentane molecule has no rigid form but is actually of a continuously changing shape. The distance (Z_j) between the single carbon atoms and the plane of the unpuckered ring is expressed by the formula

$$z_j = \sqrt{\frac{2}{5}}\, q \cos 2\left(\frac{2\pi}{5} j + \varphi\right)$$

where q is the amplitude of puckering, j the serial number of atoms (integers from 1 to 5), φ the phase angle of maximum amplitude varying from 0 to 2π, *i. e.* the maximum puckering migrates in a circular direction in the ring. Accordingly, the form of the molecule passes alternately both the planar form

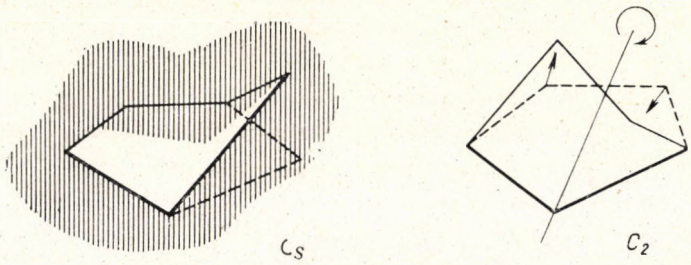


Fig. 1

$\left(\varphi = 2n\frac{\pi}{20},\ n = 0, 1, 2, \ldots\right)$ and the form of axial symmetry $\left(\varphi = (2n+1)\frac{\pi}{20}, n = 0, 1, 2, \ldots 0\right)$. The mentioned authors give for q the value of 0,236 Å. This was, however, replaced by the doubled value of $q = 0{,}47$ Å by PITZER and DONATH [5], based on more precise calculations.

On the basis of the data of polarizability of cyclopentane, another model was evolved by C. G. LE FÉVRE and R. J. W. LE FÉVRE [6, 7], who presumed the molecule as being rigid in their calculations. On considering the possibilites of both symmetrical forms, they shared the opinion that the form of axial symmetry appears to be the more probable. The evolved model was characterized by the following data.

The equilateral pentagon A, B, C, D, E (lateral length 1,54 Å) is the skeleton of the molecule, where M, X, and Y are the halving points of the laterals CD, BC and DE. Points M, X and Y lie on the same plane. B', C', D' and E' are the projections of B, C, D and E to this plane. $BB' = CC' = DD' = EE' = 0{,}32$ Å, $\alpha = 111°$, $\gamma = \delta = 108°$ (Fig. 2), while the values of β and ε were not given.

This model, however, cannot be considered as a correct one for no closed pentagon may be formed by plotting the given values. Namely, the distance between both end points of the section *BCDE* exceeds $2 \times 1{,}54$ Å. Thus, section *EAB* cannot be linked to the other three laterals even in the case when $\alpha = 180°$.

Notwithstanding, it is possible to find a model to conform with the data of measurement and meeting the geometrical requirements.

In their calculations, C. G. Le Févre and R. J. W. Le Fèvre presumed that, having the knowledge of the ellipsoids of polarizability of the single bonds, it is possible to calculate, with the use of the geometrical parameters of the molecule, the ellipsoid of polarizability of the entire molecule. Knowing, in

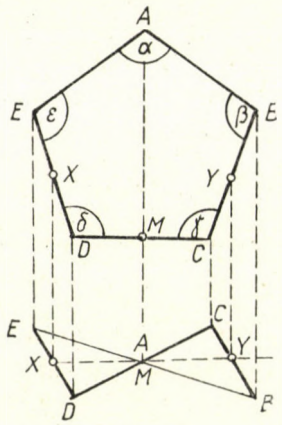


Fig. 2

turn, the polarizabilities of bonds and the ellipsoid of polarizability of the molecule, it is possible to obtain the geometrical data.

It is possible to calculate the three semi-axes (b_1, b_2, b_3) of the ellipsoid of polarizability of a molecule using the Kerr constant further the molal polarizability and the optical anisotropy established by measurements. When a molecule does not possess a constant dipole moment, its optical anisotropy is proportional to the quotient of the Kerr constant and the molal polarizability. Thus it gives no particular equation for the calculation of the semi-axes. Consequently, in the case of cyclopentane, the ellipsoid of polarizability of the molecule is not unequivocally determined by the data of measurements. By the Kerr constant and the molal polarizability, only two equations are obtained for the three unknown semi-axes (b_1, b_2, b_3) of the ellipsoid, one of the semi-axes may arbitrarily vary between two limit values, *i. e.* the ellipsoid of polarizability may have various transitionary forms from a flat ($b_1 = b_2 = 0{,}9317 \cdot 10^{-23}$; $b_3 = 0{,}8035 \cdot 10^{-23}$) to an elongated rotatory ellipsoid

($b_1 = 0{,}9745 \cdot 10^{-23}$; $b_2 = b_3 = 0{,}8463 \cdot 10^{-23}$). It is possible to arrange a series of forms of molecules to this series of polarizability ellipsoids.

On calculating these molecule forms, the method given below was followed.

In the case of a non-polar molecule, correlations (1) and (2) exist between molal polarizability (P) and Kerr constant (K), respectively, on one hand, and the three semi-axes (b_1, b_2 and b_3) of the polarizability ellipsoid of the molecule, on the other hand.

$$P = {}_{\varepsilon}P = \frac{4\pi N}{9}(b_1 + b_2 + b_3) \tag{1}$$

$$K = \frac{2\pi N}{9} \cdot \frac{{}_{D}P}{45kT_{\varepsilon}P}\left[(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2\right] \tag{2}$$

where ${}_{\varepsilon}P$ is the electron polarizability and ${}_{D}P$ the distortion polarization.

It is possible to calculate from the data given by C. G. Le Fèvre and R. J. W. Le Fèvre [7] that

$$\begin{gathered}(b_1 + b_2 + b_3) = 2{,}667 \cdot 10^{-23} \\ (b_1 - b_2)^2 + (b_2 - {}_{b}b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2 = 3{,}287 \cdot 10^{-48}\,.\end{gathered} \tag{3}$$

Equation system (3) is an indefinite one. On substituting b_3 by any value between $0{,}8035 \cdot 10^{-23}$ and $0{,}8463 \cdot 10^{-23}$, three positive radicals are obtained. These values b_1, b_2 and b_3 may serve as semi-axes of the polarizability ellipsoid of cyclopentane. When, in turn, b_3 is substituted by numbers below $0{,}8035 \cdot 10^{-23}$ or above $0{,}8463 \cdot 10^{-23}$, one of the radicals will be negative. These solutions have no physical meaning.

Already knowing the length of the semi-axes of all possible polarizability ellipsoids, the values of polarizability of the single bonds are required.

Bonds C—C and C—H occur in cyclopentane. On the basis of measurements carried out with aliphatic hydrocarbons, C. G. Le Fèvre and R. J. W. Le Fèvre [8] found the polarizability of the bond C—H to be of spherical symmetry, $b = 0{,}0635 \cdot 10^{-23}$. The polarizability of the bond C—C corresponds to an elongated rotation ellipsoid. According to the calculations of C. G. Le Fèvre and R. J. W. Le Fèvre [7], in the case of cyclopentane, the values of the longitudinal (b_L) and transversal (b_T) polarizability range

$$b_L^{C-C} = 0{,}0979 \cdot 10^{-23};\ b_T^{C-C} = 0{,}0272 \cdot 10^{-23}.$$

Knowing the polarizabilities of bonds, it is possible to establish the geometrical data of the molecule models pertaining to the possible polarizability ellipsoids. This calculation was carried out with the type of C_2 symmetry,

as the one considered by C. G. LE FÈVRE and R. J. W. LE FÈVRE as the most probable.

An equilateral steric pentagon of C_2 symmetry can be defined by two data. We choose as parameters the angle $\gamma = \delta$ and the distance $BB' = CC' = DD' = EE'$ disclosed in Fig. 2. On taking an arbitrary angle γ, and summing up the polarizability ellipsoids of the bonds C—H and C—C of the molecule,* the three semi-axes of the polarizability ellipsoids of the single molecule models were calculated. When $\gamma \leq 102°$, it was always possible to find a BB' value, where the semi-axes of the polarizability ellipsoid of the model were in accordance with the possible values. At various γ values, the corresponding distance

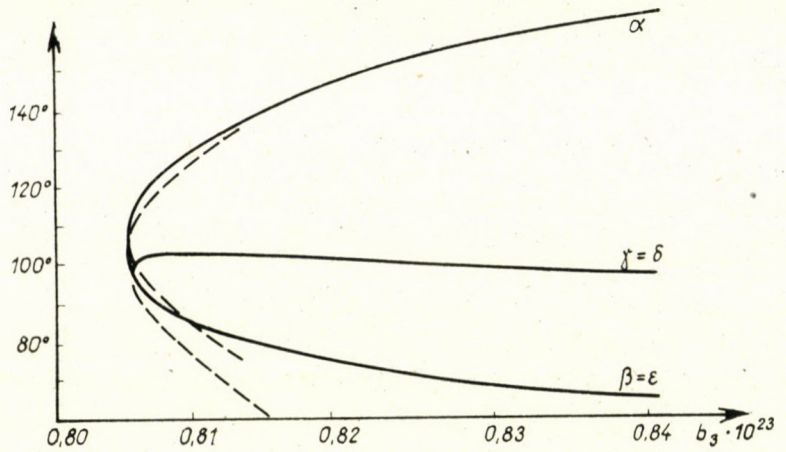


Fig. 3

BB' was established in a graphic way. From these pairs of values of γ and BB' it is possible to calculate the other data (α, $\beta = \varepsilon$) of the model.

Changes of the angles of the C—C—C bond of the obtained forms plotted against b_3 are shown in Fig. 3.

Of many possible models, that one should be considered as the most probable, at which the stress energy (E_f) due to the distortion of bond angles and to the relative position of adjacent CH_2 groups is of minimum value.

In the case of aliphatic and alicyclic hydrocarbons, the deviation of the angle of C—C—C bond from the tetrahedron angle (109,47°) causes an increase of the energy contents amounting to $0{,}8 \cdot 10^{-11}$ erg/radian$^2 \times$molecule. The repulsive effect between adjacent CH_2 groups was calculated with the use of the cosine correlation given by PITZER [9]:

* Summation of the polarizability ellipsoids was carried out according to the rules of tensor summation.

$$V = \frac{V_0}{2}(1 - \cos 3\vartheta),$$

where V_0 is 2,8 kcal/mole and ϑ the dihedral angle between CH_2 groups.

Fig. 4 shows the changes of the shortest semi-axis of the polarizability ellipsoid and the stress energy $[E_f]$, plotted against γ. Values of E_f disclose a minimum at the minimum of b_3. Thus, the most probable steric shape of the cyclopentane molecule is presented by the model pertaining to the flat rotation ellipsoid.

Its geometrical parameters are: $\alpha = 105{,}91°$; $\beta = \varepsilon = 102{,}86°$; $\gamma = \delta = 99{,}20°$; $BB' = CC' = DD' = EE' = 0{,}278$ Å.

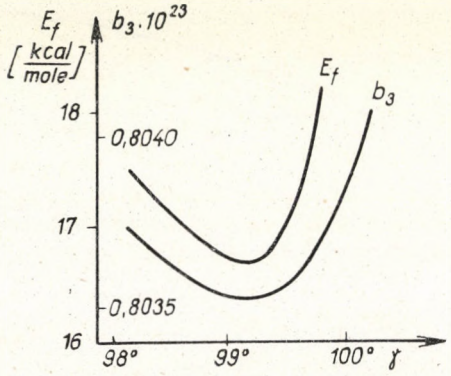


Fig. 4

Semi-axes of the polarizability ellipsoid calculated by using the above data: $b_1 = b_2 = 0{,}9319 \cdot 10^{-23}$, $b_3 = 0{,}8035 \cdot 10^{-23}$.

Values of molal polarizability and of Kerr constant calculated from these were in accordance with the measured data.

It is of interest to compare the thermodynamic model with the polarizability values. In their communication, PITZER and DONATH [5] present some data of the planar and of the axial symmetric form of the thermodynamic model. With the use of these, it is possible to carry out the summation of the polarizability ellipsoid of the bonds C—C and C—H of the cyclopentane molecule.

The obtained results are disclosed in Table I. In the case of form C_s, the maximum polarizability occurs perpendicularly to the plane of symmetry, while in the case of form C_2 in the direction of the axis of symmetry (Fig. 5).

The molal polarizability calculated from the semi-axes showed in the case of both forms a fair accordance with the measured values, while the value of the Kerr constants exceeded by about 18% the measured data.

The deviation may be due to the fact that on measuring the Kerr constants, the substance tested is under the influence of a strong electric field.

Table I

	C_s	C_2
b_1	$0{,}9374 \cdot 10^{-23}$	$0{,}9382 \cdot 10^{-23}$
b_2	$0{,}9338 \cdot 10^{-23}$	$0{,}9331 \cdot 10^{-23}$
b_3	$0{,}7949 \cdot 10^{-23}$	$0{,}7960 \cdot 10^{-23}$

As the polarizability ellipsoids pertaining to the forms C_s and C_2 possess almost entirely identical dimensions, the movement going with the form changes of the molecule does not disappear in the electric field, either. The shape of molecule, however, becomes stronger isodimensionate, *i. e.* its deviation from

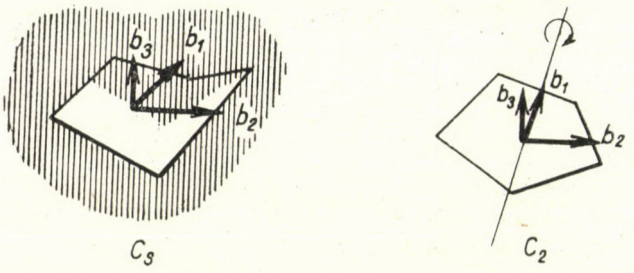


Fig. 5

the planar state increases, so its Kerr constant diminishes. Further investigations are needed to clear up this problem.

If the afore-mentioned assumption will be confirmed by these investigations, we shall be right in stating that the conformation of cyclopentane is correctly described by the thermodynamical model, while the polarizability model corresponds to a molecule structure strongly distorted by an electric field.

SUMMARY

The various physical properties of cyclopentane unequivocally point to the non-planar character of the ring of C-atoms. Conclusions in regard to the precise steric structure of the molecule were drawn by KILPATRICK, PITZER and SPITZER on the basis of thermodynamical calculations, while by C. G. LE FÈVRE and R. J. W. LE FÈVRE on the basis of measurements of polarizability. The two structures fundamentally differ from each other. The calculations of C. G. LE FÈVRE and R. J. W. LE FÈVRE proved to be erroneous. But the steric structure obtained by correct calculation from the data of polarizability of cyclopentane does not agree with the thermodynamical model, either. This deviation is probably due to the fact that the polarizability model corresponds to a molecular structure distorted under the effect of the electric field applied during the measurements. The steric structure of cyclopentane is correctly described by the thermodynamical model, *i. e.* the carbon atoms leave the general plane of the ring, and this movement progresses around the ring in a circular direction in a wave-like manner. Thus, the shape of the molecule continuously varies, meanwhile alternately passing a planar state (C_s) and a state of axial symmetry (C_2).

LITERATURE

1. Aston, J. G., Schumann, S. C., Fink, H. L., Doty, P. M.: J. Am. Chem. Soc. **63,** 2029 (1941);
Aston, J. G., Fink, H. L., Schumann, S. C.: J. Am. Chem. Soc. **65,** 341 (1943).
2. Bastiansen, O., Hassel, O., Lund, L. K.: Acta Chim. Scand. **3,** 297 (1949).
3. Tschamler, H., Voetter, H.: Monatsh. **83,** 302, 835, 1228 (1952);
Barker, S. A., Stephens, R.: J. Chem. Soc. **1954,** 4550.
4. Kilpatrick, J. E., Pitzer, K. S., Spitzer, R.: J. Am. Chem. Soc. **69,** 2483 (1947).
5. Pitzer, K. S., Donath, W. E.: J. Am. Chem. Soc. **81,** 3213 (1959).
6. Le Fèvre, C. G., Le Fèvre, R. J. W.: Rev. Pure and Appl. Chem. **5,** 261 (1955).
7. Le Fèvre, C. G., Le Févre, R. J. W.: J. Chem. Soc. **1956,** 3549.
8. Le Fèvre, C. G., Le Fèvre, R. J. W.: Chem. & Ind. **1955,** 1121.
9. Pitzer, K. S.: Chem. Rev. **27,** 39 (1940).

ÜBER DIE KONFORMATION DES CYCLOPENTANS

M. LÖW

(Institut für Organische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 27. November 1959

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

Die verschiedenen physikalischen Eigenschaften des Cyclopentans weisen alle darauf hin, daß der Ring der Kohlenatome nicht planar ist. Über die genaue Raumstruktur des Moleküls haben Kilpatrick, Pitzer und Spitzer auf Grund thermodynamischer Berechnungen, während R. J. W. Le. Fèvre und C. G. Le Fèvre auf Grund von Messungen der Polarisierbarkeit Folgerungen gezogen. Die Ergebnisse der genannten Forscher weichen voneinander wesentlich ab. Die Berechnungen von R. J. W. Le Fèvre und C. G. Le Fèvre sind als fehlerhaft zu betrachten. Die aus den Angaben der Polarisierbarkeit des Cyclopentans erhaltene Raumstruktur stimmt auch nicht mit dem thermodynamischen Modell überein. Die Abweichung ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß das Modell der Polarisierbarkeit einer solchen Molekülstruktur entspricht, die auf Einwirkung des bei den Messungen angewandten elektrischen Feldes eine Deformierung erlitt. Durch das thermodynamische Modell wird die Raumstruktur des Cyclopentans richtig beschrieben, d. h. die Kohlenatome weichen vom allgemeinen Plan des Ringes ab, diese Abweichung schreitet jedoch wellenartig um den Ring fort. Das Molekül verändert also fortwährend seine Form, während es abwechselnd bald in einem planaren (C_s), bald in einen achsensymmetrischen (C_2) Zustand übergeht.

КОНФОРМАЦИЯ ЦИКЛОПЕНТАНА

М. ЛЁВ

(Институт органической химии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт.)

Поступило 27. ноября 1959 г.

Р е з ю м е

Различные физические свойства циклопентана одинакого указывают на то, что кольцо углеродных атомов его не является плоскостным. О точном пространственном строении молекулы *И. Е. Килпетрик, К. С. Пицер* и *Р. Шпицер* судили на основании термодинамических расчетов, а *Р. И. В. Ле Февр* и *Ц. Г. Ле Февр* на основании измерений поляризуемости. Полученные результаты существенно отличаются друг от друга. Расчеты *Р. И. В. Ле Февра* и *Ц. Г. Ле Февра* являются ошибочными. Пространственное строение, полученное правильными расчетами из данных поляризуемости циклопентана тоже не совпадают с термодинамической моделью. Причиной отклонения вероятно является то, что модель поляризуемости соответствует строению молекулы деформированной под влиянием применявшегося при измерениях электрического поля. Пространственное строение циклопентана правильно описывает термодинамическая модель, т. е. углеродные атомы уклоняются от общей плоскости кольца, и это уклонение продвигается вокруг кольца волнообразно. Следовательно, молекула постоянно изменяет свою форму, при чем попеременно приобретает то плоское (C_s), то осесимметрическое (C_2) состояние.

Miklós Lőw; Budapest VIII. Múzeum körút 4/b.

ON THE CONDENSATION OF p-NITRO-BENZALDEHYDE WITH GLYCINE AND GLYCINE DERIVATIVES. PART I

Z. FÖLDI, D. LÁNYI and T. SZÁNTÓ

(Research Laboratories of the Chinoin-Works Ltd, Budapest)

Received March 9, 1960

Reaction of p-nitro-benzaldehyde (**I**) with glycine (**II**) or with glycine derivatives gives useful intermediates [1—15] for the synthesis of chloramphenicol. Stereo-specific condensations of this type leading preponderantly to threo isomers are of particular interest. Since these latter are rather sensitive to changes of the experimental conditions, the authors reinvestigated these reactions in detail.

A slightly warm ethanolic solution of **I**, mixed with 1 molecule of **II** dissolved in an equimolar amount of cold 5 *N* sodium hydroxide, gave the addition compound **III** rapidly in a yield of about 90%.

$$\underset{\mathbf{I}}{p\text{-}O_2N\cdot C_6H_4\cdot CHO} + \underset{\mathbf{II}}{H_2N\cdot CH_2\cdot COOH} \longrightarrow \underset{\mathbf{III}}{p\text{-}O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot CH_2\cdot COONa}$$

This new compound decomposes violently at 225°; it is rather soluble in cold water and very susceptible to hydrolysis, yielding **I** and sodium glycinate. Compound **III** crystallizes with 1 molecule of water which is lost when the substance is dried over phosphorus pentoxide; a further dehydration to a Schiff base, however, does not take place.

In absence of light, **III** can be stored practically unchanged for several months, in contrast to $p\text{-}O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot CH_2\cdot COO\cdot C_2H_5$, a compound of similar structure, for which a half life of about 30 minutes at room temperature, and a rather rapid dehydration to the Schiff base has already been reported [2, 3].

III was also secured when 2 molecules of **I** acted on 1 molecule of sodium glycinate, the second molecule of **I** taking no part in a further condensation reaction with **III**.

When the calcium salt of **II** reacted with **I** under conditions similar to those described for **III**, crystalline **V** was obtained in fair yield.

$$\underset{\mathbf{V}}{[p\text{-}O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot CH_2COO]_2Ca}$$

V crystallizes with 2 molecules of water; it is practically insoluble in water and in neutral organic solvents. Its chemical behaviour resembles that of **III**.

It is of interest to note that on condensing **I** with **II** by means of excess alkali or calcium hydroxide to yield through the intermediate

$$\begin{array}{l} \text{p-O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH(OH)}\cdot\text{CH}\cdot\text{COO}^{\ominus} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \text{p-O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH:N} \end{array}$$

p-nitro-phenylserine, previous authors [13—15] did not report the formation of compounds like **III** or **V**, just as we could not observe the formation of p-nitro-phenylserine under the reaction conditions which led to **III** or **V**.

A different type of compound resulted when sodium hydroxide or calcium hydroxide were replaced by ammonium hydroxide. Admixture of an ethanolic solution of **I** with **II**, dissolved in aqueous ammonia, gave nearly colourless or faintly yellow crystals in fair yields. The new compound has a rather unsharp decomposition point varying from 134° to 146° in different specimens. This compound proved to be sensitive to heat and to hydrolysis. It was not possible to recrystallize it, due to its poor solubility. The product is hardly soluble in common organic solvents thus displaying a salt character. On the other hand, it is hydrophobic. Its analytical data approximate the overall formula

$$(\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_6)_2\cdot\text{NH}_3 \qquad \textbf{(VI)}$$

a monoammonium salt of **VII**, built up from 1 molecule of **I** and from 2 molecules of **II** under loss of one molecule of water:

$$\text{p-O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}\begin{array}{l}\diagup\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH} \\ \diagdown\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}\end{array} \qquad \textbf{(VII)}$$

p-Nitro-benzaldehyde can easily be split off, under very mild conditions. Thus, an aqueous slurry of compound **VI** and of a calculated amount of finely powdered 2,4-dinitro-phenylhydrazine afforded, on allowing to stand, **I** (as hydrazone) and **II** in a molecular ratio of 1 : 2, both compounds nearly recovered in the theoretical amounts. Or, more simply, an aqueous slurry of the compound yielded, on standing for several hours, also **I** and **II** in nearly theoretical amounts. These experiments clearly show that the glycine components are kept together only by the p-nitro-benzylidene group and not directly as in glycilglycine, since the latter was not found among the products of hydrolysis. Abortive experiments to synthesize **VIII**, starting from **I** and from glycilglycine and from ammonia ruled out, likewise,

$$\text{p-O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH(OH)}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}\cdot 1/2\,\text{NH}_3$$
VIII

the possibility of a peptide structure for **VI**.

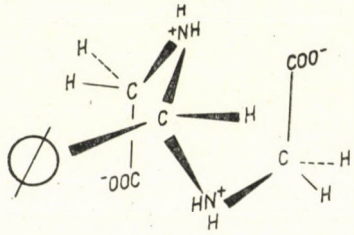
To collect more information, we extended our investigations to the next homologue of glycine. On starting from a mixture of 2 moles of (**I**), 3 moles of d,l-α-alanine and 1 mole of ammonia, in fair yield a compound resulted which resembled that obtained from glycine. It has a rather unsharp decomposition point at about 241—242°. It crystallizes in pale yellow, soft, woolly needles. It is not wetted with water, 0,1 *N* hydrochloric acid or sodium hydroxide. Its elementary analysis is indicative of a compound built up from 1 mole of **I** and 2 moles of alanine without loss of water, as represented by formula **IX**.

$$p\text{-}O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH\begin{matrix} NH \cdot CH(CH_3) \cdot COOH \\ NH \cdot CH(CH_3) \cdot COOH \end{matrix} H_2O \qquad \textbf{(IX)}$$

Both **VII** and **IX** are probably double zwitterions, as shown in formula X

$$p\text{-}O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH\begin{matrix} \overset{\oplus}{N}H_2 \cdot CHR \cdot COO^{\ominus} \\ NH_2 \cdot CHR \cdot COO^{\ominus} \end{matrix} \qquad \textbf{(X)}$$

(in which R stands for H or CH_3) and a peculiar spatial arrangement of the ionic centers (as proposed *e. g.* in space formula **XI** in which the nitrophenyl group is indicated by ∅) may be responsible for the peculiar behaviour of (**VI**) and (**IX**).



(XI)

In all of our above-described experiments no condensation took place between the carbon atom of the aldehyde group and the α-carbon atom of the amino acid.

In further experiments we examined the reaction of **I** with ethyl glycinate (**XII**), though most of the references [1—10] deal with this reaction which is known to yield at lower temperatures mainly the erythro-form, while at elevated temperatures the threo-form of ethyl p-nitrophenylserinate. Elevated temperatures favour, however, the simultaneous formation of resinous by-products.

When 2 moles of **I** are allowed to react with the hydrochloride of **XII** at room temperature in the presence of triethylamine, N-nitrobenzylidene-(±)-erythro-nitrophenyl-serine ethylester (**XIII**) results in good yields:

$$2\ p\text{-}O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHO + HCl \cdot H_2N \cdot CH_2 \cdot COO \cdot C_2H_5 + (C_2H_5)_3N \longrightarrow$$

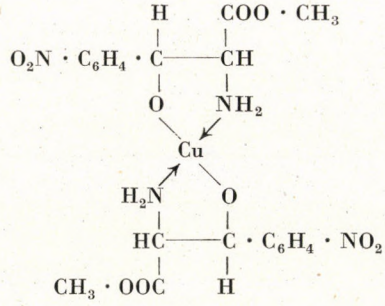
$$p\text{-}O_2N \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle H}{C}}\!\!-\!\!\underset{\displaystyle N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2}{\overset{\displaystyle H}{C}} \cdot COO \cdot C_2H_5 + (C_2H_5)_3N \cdot HCl$$

(XIII)

XIII when decomposed by known methods, *e. g.* with anhydrous ethanolic hydrogen chloride, gave the hydrochloride of erythro-(±)-p-nitrophenylserine ethylester (**XIV**) and this the free base (**XIV**) in an overall yield of 76%. These findings are in agreement with those of previous investigators.

Attempts to find reaction conditions leading to the threo-form of the ethyl ester without formation of considerable amounts of resinous products failed.

In connection with the investigation of the possibility of differentiating erythro- and threo-isomers of nitrophenylserine esters by means of their cupric chelates, a method was recently developed for diastereomeric vicinal amino-alcohols by one of the authors [16] in collaboration with co-workers. This method proved to be of value in this instance, too, as we have found that threo-esters gave in nearly quantitative yields cupric chelates (as *e. g.* (**XV**)),

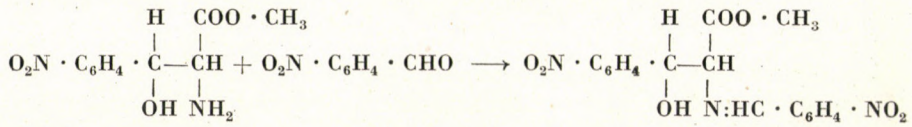


(XV)

rather stable to aqueous ammonia, while the cupric chelates of the corresponding erythro-esters — though usually formed in fair yields — proved to be rather unstable to the same reagent. It was possible — in this instance, as well — to separate equimolecular mixtures of threo- and erythro-nitrophenylserine-esters by using cupric ion in amounts adequate only for the threoisomer, namely, this precipitated as a chelate, while the erythro-form remained in solution.

For the purpose of characterization or identification of nitrophenylserine esters the Schiff's base formed with p-nitro-benzaldehyde proved to be very suitable; it was found that these bases could be obtained in nearly theoretical yields and in excellent purity, simply by allowing to stand for some days a suspension of I and of the ester, *e. g.* of the racemic threo-p-nitrophenylserine

methylester (XVI), in small amounts of methanol:



(XVI) **(I)** **(XVII)**

Experimental

Sodium N-(p-nitro-α-hydroxy-benzyl)-glycinate (III).

To a solution of glycine (7,5 g; 0,1 mole) in 5 N sodium hydroxide (20 ml; 0,1 mole) a moderately warm solution of p-nitrobenzaldehyde (15,1 g; 0,1 mole) in ethanol (150 ml) was admixed. In some minutes the solution turned to a thick pulp of globular rosettes. The following day, these were collected on a suction filter, washed with ethanol and dried over phosphoric oxide in vacuo. Yield: 22,2 g (84%) of the monohydrate of **III**. This pale tan-coloured fine powder melts at 220° with a rather violent, sometimes explosion-like decomposition.

$C_9H_9N_2O_5Na \cdot H_2O$ (266,20). Calcd. hydrate water 6,77; N 10,52; Na 8,63. Found hydrate water 6,1; N 10,42 and 10,26; Na 9,15%.

A sample of the monohydrate dried over phosphoric oxide at 80° under 0,05 mm Hg for 5 hours gave the following data:

$C_9H_9N_2O_5Na$ (248,18). Calcd. N 11,25; Na 9,26. Found N 11,09; Na 9,45%.

The monohydrate is soluble in about 8—10 parts of icecold water; on standing, this solution soon begins to deposit p-nitro-benzaldehyde (m. p. 105—106°). The monohydrate of **III** can be recrystallized by cautious warming with a fiftyfold amount of methanol and by eliminating the most part of the solvent under reduced pressure (water-pump). The crystals were collected, washed with some methanol and dried over phosphoric oxide for 5 hours at 80° under 0,01 mm Hg.

$C_9H_9N_2O_5Na$ (248,18). Calcd. C 43,56; H 3,66; N 11,25; Na 9,26. Found C 44,18 and 44,34; H 3,89 and 4,00; N 11,24 and 11,13; Na 9,45%.

Preparation of **III** *in anhydrous medium.* Glycine (0,75 g; 1 centimole) was dissolved in 1 *N* methanolic sodium methoxide (10 ml; 1 centimole) and p-nitrobenzaldehyde (1,51 g; 1 centimole) was added. The resulting solution began, in some minutes, to deposit granular crystals. The mixture was set aside for a few days, then the crystals were collected, washed with some methanol and dried in vacuo to yield 1,92 g (77%) of **III**, m. p. 225° (with explosion-like decomposition).

$C_9H_9N_2O_5Na$ (248,18). Calcd. N 11,25; Na 9,26. Found N 11,73 and 11,22; Na 9,92 and 9,99%.

Cleavage of **III**. 532 mg (2 millimoles) of the monohydrate of **III** were triturated with ice-cold 1 *N* sulphuric acid (2,5 ml; 1,25 millimole) for a short time; the crystals which precipitated were collected, washed with water (0,25 and 0,1 ml) and dried over phosphoric oxide to yield 338 mg of p-nitro-benzaldehyde (m. p. 108°) contaminated with some sodium sulphate.

Calcium N-(p-nitro-α-hydroxy-benzyl)-glycinate (V).

Glycine (7,5 g; 0,1 mole) was dissolved in a slurry of CaO (2,8 g; 0,05 mole) in 20 ml of water and mixed with a luke-warm solution of p-nitro-benzaldehyde (15,1 g; 0,1 mole) in 150 ml of ethanol. In a few minutes a thick crystal-pulp resulted. After allowed to stand for 5 hours with occasional stirring, the crystals were filtered, washed with ethanol and dried (P_2O_5) to yield 19 g (73%) of the dihydrate of **V** as a pale tan, triboelectric powder. It did not melt till 360°, but gradually darkened to a brown powder. It was hardly soluble in water. The product was contaminated with some calcium hydroxide.

$(C_9H_9N_2O_5)_2Ca \cdot 2\,H_2O$ (526,50). Calcd. hydrate water 6,84; Ca 7,61. Found hydrate water 6,33; Ca 9,40%.

The product freed from the hydrate water gave the following analytical data: $(C_9H_9N_2O_5)_2Ca$ (490,46). Calcd. C 44,08; H 3,72; N 11,42. Found C 42,56 and 42,26; H 3,72 and 3,84; N 11,34 and 11,41%.

Cleavage of **V**. The dihydrate of **V** (526 mg; 1 millimole) and oxalic acid dihydrate (157 mg; 1,25 millimole) were triturated with ethanol (6 ml) for a while, first at room temperature, then at 50°. After allowed to cool, the crystals were filtered, washed with ethanol (5 × 0,25 ml) and dried to obtain a mixture (A) of calcium oxalate and glycine. The ethanolic filtrate and washings were combined and evaporated in vacuo to dryness to yield 298 mg (1,98 millimole) of p-nitro-benzaldehyde melting at 106°.

The mixture (A) was washed three times with water (1,15 ml each) on a suction filter and the white powder which remained undissolved was dried in vacuo to yield 140 mg (0,96 millimole) of calcium oxalate monohydrate. The aqueous filtrate and washings left, when evaporated in vacuo to dryness, a white crystalline residue which tasted sweet, melting at about 213° with decomposition (glycine in a somewhat impure state).

Acidic ammonium salt of di-(carboxymethylamino)-p-nitrophenyl-methane (VI)

A warm solution of p-nitro-benzaldehyde (30,2 g; 2 decimoles) in ethanol (300 ml) was poured into a solution of glycine (22,5 g; 3 decimoles) in 150 ml of 2/3 n aqueous ammonia (1 decimole). In a few hours a crystal pulp resulted. The following day, the nearly colourless crystals were filtered by suction, washed with ethanol (2 × 20 ml) and dried in vacuo at room temperature over phosphoric oxide. Yield 32,72 g of **VI** with m. p. 142—144° (orange-red foam). The sample for analysis was kept over phosphoric oxide for 5 days.

$(C_{11}H_{13}N_3O_6)_2 \cdot NH_3$ (583,52). Calcd. C 45,28; H 5,01; N 16,84. Found C 45,77 and 45,67; H 5,31 and 5,27; N (Dumas) 16,82 and 17,01 and 16,80%.

VI is photosensitive; it easily takes on a yellow to pink colour even in diffuse light. It is triboelectric. It is hardly soluble in organic solvents and in water. This latter readily effects hydrolysis as is shown in the following experiment.

1500 mg of **VI** were suspended in water (15 ml). After about two and a half hours the slurry (of pH about 6) was filtered, washed with water and dried to yield 733,5 mg (95%) of impure p-nitro-benzaldehyde. The aqueous filtrate, evaporated at room temperature over phosphoric oxide to dryness, left 766 mg (99%) of colourless, glassy, stout prisms of glycine.

Cleavage of **VI**. Method a). A mixture of **VI** (2,57 g; 0,442 centimole) and of 2,4-dinitro phenyl-hydrazine (1,98 g; 1 centimole) was thoroughly ground in a mortar and triturated with water (20 ml) for about 2 hours at room temperature, then filtered, washed with water (3 × 5 ml) and dried (P_2O_5). Yield 3,2025 g of the hydrazone (very unsharp m. p. at about 170°), contaminated with dinitrophenylhydrazine. To eliminate this latter, a sample (250 mg) was triturated at room temperature for 2 hours with 1 *N* hydrochloric acid (1 ml), then filtered, washed with water to give 240 mg of p-nitro-benzylidene-2,4-dinitrophenyl-hydrazone, m. p. above 280°. (Yield somewhat more than the theoretical.)

The aqueous filtrate of the crude hydrazone was treated with charcoal (0,08 g) and evaporated to dryness over phosphoric oxide to give 1285 mg (95%) of bright, colourless crystals of glycine (m. p. 245—248°, decomp.). It gave a deep violet colouration with ninhydrine. For identification, 76 mg of these crystals were converted to the cupric chelate; yield 91 mg of bright blue needles with m. p. 256—258° (decomp.).

Method b). 2,57 g of **VI** and 1,98 g of 2,4-dinitrophenyl-hydrazine were digested with 50 ml of 0,1 *N* hydrochloric acid first at room temperature for 1 hour, then at about 40° for 2 hours. The following day, the hydrazone was collected on a suction filter, washed with water (5 × 2 ml) and dried (P_2O_5) to give 3,127 g of still impure hydrazone (m. p. 304° with decomp.). The aqueous filtrate, decolourized with charcoal and taken at room temperature to dryness, gave 1,539 g of a mixture, consisting of 85% of glycine and 15% of ammonium chloride. 99% of the glycine content and 98% of the ammonia content of **VI** could thus be recovered.

The hydrate of di-(α-carboxy-ethylamino)-p-nitrophenylmethane (IX)

(±)-α-Alanine (267 mg; 3 millimoles) was dissolved in 2/3 *N* ammonium hydroxide (1,5 ml; 1 millimole) and mixed with a warm solution of p-nitro-benzaldehyde (302 mg; 2 millimoles) in ethanol (3 ml). The following day, the thick crystal pulp was brought on a suction filter, washed with ethanol (2 × 0,5 ml) and dried at room temperature over phosphoric oxide. Yield: 380,5 mg of **IX**. Woolly, fine crystals with unsharp m. p. (decomp. at about 241° to a deep brown-red foam). It gives with ninhydrine a deep blue colour. It is a compound neutral to litmus; hardly wetted with water, 0,1 *N* hydrochloric acid or sodium hydroxide.

$C_{13}H_{19}N_3O_7$ (329,31). Calcd. C 47,41; H 5,82; N 12,76. Found C 47,01 and 47,03; H 5,58 and 5,67; N (Dumas) 13,14 and 13,28%.

N-(p-nitrobenzylidene)-(±)-erythro-p-nitrophenylserine ethylester (XIII)

To a cold 1 *N* methanolic solution of sodium methoxide (10 ml), glycine-ethylester hydrochloride (1,4 g; 1 centimole) and p-nitro-benzaldehyde (3,02 g; 2 centimoles) were added. The mixture gradually became green coloured, then changed to a yellow, thick crystal pulp. After standing for about 3 hours, it was brought onto a suction-filter, washed with methanol and dried at room temperature in vacuo over phosphoric oxide. The yellow powder, thus obtained, was triturated with ice-cold water (11 ml), then filtered and washed with ice-cold water. Dried over phosphoric oxide, 1,34 g of **XIII** as pale yellow crystals resulted. M. p. 141°.

(±)-Erythro-p-nitrophenyl-serine ethylester (XIV)

p-Nitro-benzaldehyde (6,04 g; 4 centimoles) and glycine-ethylester hydrochloride (2,8 g; 2 centimoles) were ground in a mortar to yield a well mixed powder. This was suspended in anhydrous ethanol (20 ml) and 3 ml (2 centimoles) of triethylamine (dried over sodium and freshly distilled) were admixed. The reaction mixture was stirred; it soon became a thick pulp of crystals of **XIII**. Allowing to stand overnight, 6,6 *N* ethanolic hydrogen chloride (3,2 ml) was added, followed by anhydrous ethylether (40 ml) and after stirring for about an hour by a second portion of anhydrous ether (20 ml). After standing a little the crystals were collected, washed with ether (20 ml) and dried to yield 7,3 g of a mixture of the hydrochlorides of **XIV** and triethylamine.

This mixture was triturated for an hour with ice-cold 0,5 *N* sodium hydroxide (32ml); the crystals which precipitated, were filtered, washed with water and dried to yield 3,82 g (76%) of **XIV**. M. p. 110—111° (lit. 111—112°).

$C_{11}H_{14}N_2O_5$ (254,24). Calcd. C 51,96; H 5,52; N 11,02. Found C 52,59 and 52,68; H 5,79 and 5,66; N 10,48 and 10,45%.

Cupric chelate of XIV

To a solution of 254 mg (1 millimole) of **XIV** in warm ethanol (6 ml) an 0,23 molar aqueous solution of cupric acetate (2,5 ml; 0,55 millimole) was admixed. On adding 2 *N* sodium hydroxide (0,5 ml; 1 millimole) to the cold solution, a greenish-blue precipitate formed, which, after standing for a while, was collected, washed with water (2 × 0,5 ml) and dried. Yield: 219 mg (78%); m. p. 142—143° (reddish-brown foam). This chelate when suspended in 2 *N* ammonium hydroxide, gave a turbid cobalt blue solution.

Cupric chelate of (±)-thrdo-p-nitrophenyl-serine ethylester

(±)-Threo-p-nitrophenyl-serine ethylester (254 mg; 1 millimole) was dissolved in warm ethanol (6 ml) and cupric acetate solution of 0,23 molarity (2,5 ml) admixed, then cooled and 2 *N* sodium hydroxide (0,55 ml) added. Allowing to stand for a few hours, the light-blue precipitate was filtered, washed with water and dried in vacuo to yield 286 mg (100%) of the chelate. M. p. 186—187° (reddish-brown foam). When suspended in 2 *N* ammonium hydroxide, no colouration appeared. The chelate was insoluble in benzene or butanol.

Separation of racemic threo and erythro ethylesters of p-nitrophenylserine by selective chelate formation

508 mg (2 millimoles) of an equimolecular mixture of the two esters were suspended in ethanol (6 ml) and an 0,23 molar cupric acetate solution (2,5 ml; 0,55 millimole) added, followed by 2 *N* sodium hydroxide (0,6 ml; 1,2 millimole). On rubbing, the chelate of the threo-form began to crystallize. After about an hour, it was filtered, washed with water (2 × 0,5 ml) and dried to give 245 mg (86%) of the threo chelate with m. p. 185—186°. From the mother-liquors the erythro-ester could be isolated by the usual means.

Cupric chelate (XV) of (-)-threo-p-nitrophenyl-serine methylester

To a solution of (-)-threo-p-nitrophenyl-serine methylester (m. p. 133—134°) (2,49 g; 1 centimole) in warm methanol (60 ml) an 0,23 molar solution of cupric acetate (25 ml) was admixed. The cobalt blue solution deposited on addition of 2 *N* sodium hydroxide (5 ml; 1 centimole) was granular, blue crystals of the chelate. Next day, these were filtered, washed and dried over sodium hydroxide. Yield: 2,505 g (92%) of **XV**. M. p. 193—194° (decomp.).

$(C_{10}H_{11}N_2O_5)_2Cu$ (541,95). Calcd. CuO 14,68; N 10,34. Found CuO 15,3; N 9,67 and 9,55%.

N-(p-nitro-benzylidene)-(±)-threo-p-nitrophenyl-serine methylester (XVII)

(±)-Threo-p-nitrophenyl-serine methylester (**XVI**) (1,2 g; 0,5 centimole) and p-nitro-benzaldehyde (0,75 g; 0,5 centimole) were triturated at ambient temperature with methanol (5 ml). The mixture soon became a thick crystal pulp. Set aside for 3 days, it was filtered, washed with methanol (2 × 0,8 ml) and dried in vacuo over P_2O_5. Yield: 1,7935 g (96%) of **XVII**, as pale yellow crystals. M. p. 141—142°. (This m. p. changed in some weeks to 134—135°). Readily soluble in warm ethylacetate, acetone and in hot n-butanol; hardly soluble in boiling benzene.

$C_{17}H_{15}N_3O_7$ (373,31). Calcd. N 10,26. Found 10,89 and 11,12%.

Thanks are due to G. MATKÓ for the technical help and to L. SZABÓ for carrying out the microanalyses.

SUMMARY

New addition compounds [(**III**) and (**V**)] of p-nitro-benzaldehyde (**I**) and of metal salts of glycine (**II**), further new types of condensation products [(**VI**) and (**IX**)] of (**I**) and (**II**) or of (**I**) and α-alanine, respectively, were prepared, these new types resulting in ammoniacal medium. Further, **I** was condensed with ethyl glycinate to yield the known compounds **XIII** and **XIV**, this latter in fair yields. As new compounds, cupric chelates of p-nitrophenyl-serine esters were prepared and their usefulness for differentiating between the diastereomeric (threo and erythro) esters, as well as for the preparative separation of mixtures thereof by selective chelate formation was shown. Also, a simple method to prepare, for identification purposes, Schiff bases of the type **XVII** in nearly quantitative yield was described.

LITERATURE

1. ELPHIMOFF-FELKIN, J., FELKIN, H.: a) Compt. rend. **232,** 241 (1951); b) Compt. rend **233,** 527.
2. ELPHIMOFF-FELKIN, J., FELKIN, H., WELVART, Z.: a) Compt. rend. **234,** 1564; b) **234,** 1627; c) **235,** 1510 (1952).
3. ELPHIMOFF-FELKIN, J., FELKIN, H., WELVART, Z.: Bull. **1953,** C 60.
4. DALGLIESH, C. E.: J. Chem. Soc. **1949,** 90.
5. BERGMANN, E. D., GENAS, M., BENDAS, H.: Compt. rend. **231,** 361 (1950).
6. BERGMANN, E. D., BENDAS, H., TAUB, W.: J. Chem. Soc. **1951,** 2671.
7. HOLLAND, D. O., JENKINS, P. A.: Chem. and Ind. **1951,** 1092.
8. HOLLAND, D. O., NAYLER, J. H. C.: Chem. and Ind. **1952,** 518.
9. ALBERTI, C. G., CAMERINO, B., VERCELLONE, A.: Experientia **8,** 261 (1952).
10. HOLLAND, D. O., JENKINS, P. A., NAYLER, J. H. C.: J. Chem. Soc. **1953,** 273.
11. HAVINGA, J. E., SPITZER, E. L. T. M.: Rec. trav. chim. **76,** 173 (1957).
12. HAJÓS, A., KOLLONITSCH, J.: Acta Chim. Hung. **17,** 449 (1958).
13. Farbwerke Hoechst: German Patent No. 839 500 (1952).
14. Farbwerke Hoechst: German Patent No. 960 722 (1957).
15. ERBA, C.: Indian Patent No. 46 764 (1952).
16. FÖLDI, Z., FÖLDI, T., FÖLDI, A.: a) Chem. and Ind. **1955,** 1297; b) Chem. and Ind. **1957,** 465.

ÜBER KONDENSATIONSPRODUKTE VON p-NITRO-BENZALDEHYD MIT GLYCIN UND GLYCINDERIVATEN. TEIL I

Z. FÖLDI, D. LÁNYI (FRAU J. HEIDT) und T. SZÁNTÓ

(Versuchslaboratorien der Chinoin-Werke, Budapest)

Eingegangen am 9. März 1960

Es wurden neue Additionsverbindungen, **(III)** und **(VI)**, von p-Nitro-benzaldehyd **(I)** mit Metallsalzen des Glycins **(II)** hergestellt sowie ein neuer Typ von Kondensationsprodukten zwischen **(I)** und **(II)**, bzw. zwischen **(I)** und α-Alanin, wobei dieser neue Typ in ammoniakalischem Medium entsteht. Kondensierung von **(I)** mit Glycinäthylester lieferte schon bekannte Verbindungen **(XIII)** und **(XIV)**, letztere in ziemlich befriedigenden Ausbeuten. Als neue Körper wurden Kupfer(II)-chelate der p-Nitrophenyl-serinester gewonnen und ihre Verwendbarkeit zur Unterscheidung der diastereomeren (threo und erythro) Formen dieser Ester, wie auch zur präparativen Trennung von Mischungen solcher mittels selektiver Chelatbildung festgestellt. Es wurde ferner eine einfache und nahezu theoretische Ausbeuten liefernde Methode zur Herstellung von *Schiff*schen Basen vom Typ **XVII** zu Identifizierungszwecken angegeben.

О ПРОДУКТАХ КОНДЕНСАЦИИ П-НИТРО-БЕНЗАЛЬДЕГИДА С ГЛИЦИНОМ И ПРОИЗВОДНЫМИ ГЛИЦИНА, I.

З. ФЕЛЬДИ, Д. ЛАНИ и Т. САНТО

(Исследовательская лаборатория завода «Хиноин», г. Будапешт)

Поступило 9. марта 1960 г.

Резюме

Из нитробензальдегида (I) и металлических солей глицина (II) авторы получили новые аддитивные соединения (III и IV). Кроме того, в аммиачной среде получили новые продукты (VI и IX) конденсации, происходящей между I и II, собственно I и аланином. В результате конденсации этилового эфира глицина с I образовались известные соединения (XIII и XIV), последнее соединение получили с удовлетворительным выходом. В качестве нового соединения получили медные (II) хелаты п-нитрофенилового эфира. Установили, что последние — на основании избирательного образования хелатов — являются подходящими для различения диастереомерных (трео- и эритро-) форм эфиров, а также для препаративного разделения их смесей. Разработали дающий почти теоретический выход, простой метод получения оснований Шиффа типа XVII, для идентификационных целей.

Dr. Zoltán Földi; Budapest II. Ábrányi Emil u. 10.
Frau Dorottya Lányi, Tamás Szántó } Budapest IV. Ujpest, Tó u. 1—3.

POLYAMIN-METALLKOMPLEXE, III.*

KATALYTISCHE ZERSETZUNG DER METALLKOMPLEXE VON DIAMINEN

J. NYILASI und Z. BOKSAY

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

Eingegangen am 6. April 1960

Die Untersuchung [1] der Einwirkung verschiedener Metalle (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Pd, Ag, Cd, Ce, Os, Pt, Cu, Au, Hg) auf Diamine in alkalischem Medium ergab, daß eine oxydative Desamidation nur in Gegenwart von Kobalt, Kupfer, Osmium und Gold eintritt. In Anwesenheit von Kobalt und Kupfer wurde Ammoniak nur aus den, eine kürzere Kohlenstoffkette enthaltenden und daher zur Bildung der Chelatkomplexe mehr geeigneten Diaminen (1,2-Diaminoäthan; 1,2-Diaminopropan; 1,3-Diaminopropan) freigesetzt. Osmium und Gold übte bei allen untersuchten Diaminen eine katalytische Wirkung aus, diese war sogar eben bei längere Kohlenstoffketten enthaltenden Diaminen (1,4-Diaminobutan; 1,5-Diaminopentan; 1,6-Diaminohexan) am bedeutendsten. — Auf Grund dieser Versuchsbeobachtungen war anzunehmen, daß im allgemeinen nur jene Metalle eine Desamidationswirkung besitzen, die durch die einzelnen Diamine unter den gegebenen Versuchsbedingungen in Komplexform gehalten werden können, dabei auch zur entsprechenden Veränderung ihres Oxydationszustandes neigen.

Vor diesen Untersuchungen wurde im Zusammenhang mit der Untersuchung der Desamidation der Kupferkomplexe des Glykokolls [2], Alanins[3] und der Äthylendiamintetraessigsäure [4] schon früher festgestellt, daß die Freisetzungsgeschwindigkeit des Ammoniaks durch Anwesenheit von verschiedenen — hauptsächlich Hydroxylgruppen enthaltenden — Verbindungen beschleunigt werden kann. Es schien deshalb zweckmäßig zu untersuchen, ob vor allem die Weinsäure im Falle der erwähnten Diamine bzw. Metalle eine derartige katalytische oder promotorische Wirkung zeigt.

Die Messungen wurden in gleicher Weise wie früher, in einer molaren NaOH Lösung bei 100° C ausgeführt. Das Volumen der Gemenge betrug in jedem Fall auch bei diesen Versuchen 30 ml, die Konzentration der Diamine war immer 0,04 molar. Der Metallgehalt wurde auch im vorliegenden Falle so gewählt, daß ein Verhältnis von 4 Mol Diamin : 1 Grammatomgewicht Metall (d. h. 8 N: 1 Me) bestand. Die Gemenge enthielten außerdem noch so

* Mitteilung II: Acta Chim. Hung. **25**, 49 (1960).

viel DL-Weinsäure, daß auf ein Grammatomgewicht Metall 1, 2 bzw. 4 Moleküle Weinsäure entfielen. Die relative Zusammensetzung wurde also betreffs der Einwägen durch das Verhältnis von 4 Mol Diamin : 1 Me : 1 Mol Weinsäure bzw. 2 Mol bzw. 4 Mol Weinsäure gekennzeichnet, welches aber der Zusammensetzung des in der Lösung anwesenden Komplexes notwendigerweise nicht entsprechen kann. In jedem Fall wurde zuerst die Weinsäurelösung von entsprechender Konzentration, hienach die Lösung des Metallsalzes, schließlich die zur Einstellung der Normalität benötigte Menge der Natronlauge zu der wässerigen Diaminlösung gegeben. Die Qualität bzw. der Ursprung der angewandten Diamine und Metallsalze waren gleich, jener der

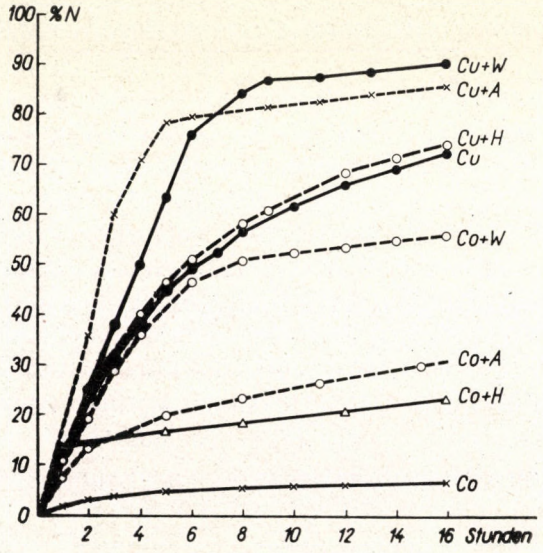


Abb. 1. 1,2-Diaminoäthan
A: Ascorbinsäure, H: Hydrazin, W: Weinsäure

früher beschriebenen [1], die DL-Weinsäure war ein »zur Analyse« Präparat der Firma *Merck*.

Werden die aus den verschiedenen Mengen Weinsäure enthaltenden Systemen freigewordenen Ammoniakmengen verglichen, so kann folgendes festgestellt werden:

a) In Anwesenheit von Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, Pd, Ag, Cd, Ce, Pt und Hg erleiden 1,2-Diaminoäthan, 1,2-Diaminopropan, 1,3 Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,5 Diaminopentan und 1,6-Diaminohexan keine oxydative Desamidation und das Freiwerden des Ammoniaks wird bei diesen Systemen durch die Anwesenheit der Weinsäure nicht katalysiert.

b) Aus den aufgezählten Diaminen wird das Ammoniak in Anwesenheit von Osmium und Gold mit verschiedener Geschwindigkeit freigesetzt, die Wein-

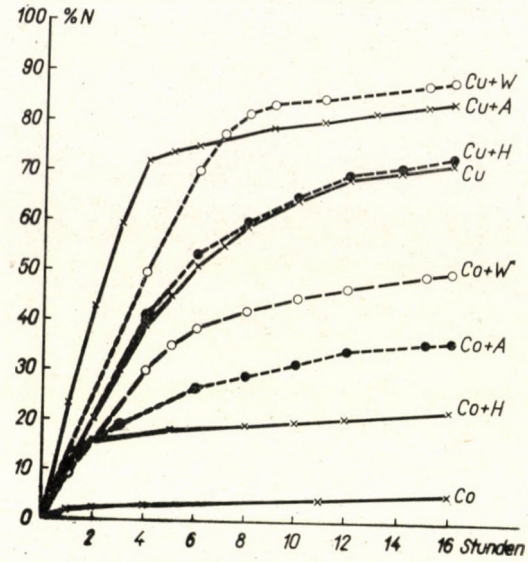


Abb. 2. 1,2-Diaminopropan
A: Ascorbinsäure, H: Hydrazin, W: Weinsäure

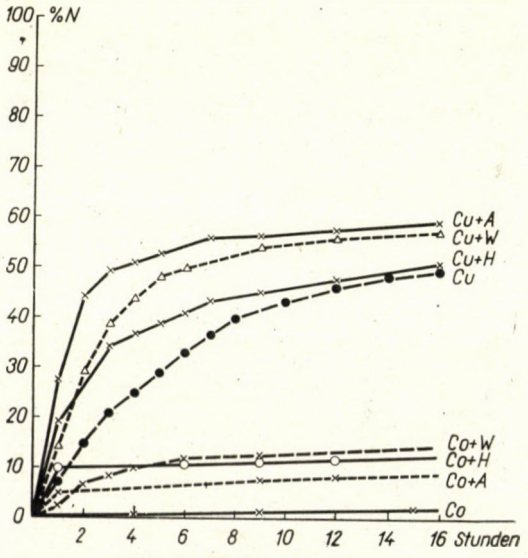


Abb. 3. 1,3-Diaminopropan
A: Ascorbinsäure, H: Hydrazin, W: Weinsäure

säure übt aber keine promotorische Wirkung auf diese katalytische Reaktion aus und die Desamidationsgeschwindigkeit ändert sich in ihrer Anwesenheit nicht.

c) Die durch das Kobalt und Kupfer katalysierte Zersetzung von 1,2-Diaminoäthan, 1,2-Diaminopropan und 1,3-Diaminopropan wird durch die Weinsäure — abhängend von der Menge derselben — beschleunigt (Abb. 1—3 und Tabellen I—IV), sie zeigt also eine promotorische Wirkung.

Tabelle I

Stunden:	2	4	6	8	10	12	14	16	
				1,2-Diaminoäthan-Kupfer					
1 Mol Weinsäure	24,4	41,9	58,5	71,7	79,0	84,7	88,1	90,2	% N
4 Mol Weinsäure	28,0	53,4	77,2	84,3	85,2	85,6	86,4	87,0	
1 Mol Ascorbinsäure	35,4	60,8	72,0	77,4	81,9	83,8	85,7	87,5	
4 Mol Ascorbinsäure	40,1	76,0	84,8	85,7	86,4	87,3	88,2	89,0	
1 Mol Hydrazin	26,2	40,3	50,6	57,1	62,3	67,1	70,9	73,4	
4 Mol Hydrazin	25,9	41,6	51,0	58,2	63,0	68,4	71,3	75,7	
				1,2-Diaminopropan-Kupfer					
1 Mol Weinsäure	26,1	48,0	64,3	74,7	79,0	80,9	82,4	83,8	
4 Mol Weinsäure	25,9	49,1	69,6	78,2	79,7	80,0	80,5	80,9	
1 Mol Ascorbinsäure	42,6	65,1	72,5	76,1	77,4	78,6	79,3	79,8	
4 Mol Ascorbinsäure	43,1	74,2	76,0	78,2	80,6	82,4	83,5	84,7	
1 Mol Hydrazin	19,8	39,7	52,3	58,8	63,7	67,9	69,8	72,3	
4 Mol Hydrazin	20,4	40,2	53,4	59,5	64,9	68,3	69,9	73,5	
				1,3-Diaminopropan-Kupfer					
1 Mol Weinsäure	28,8	40,0	44,9	48,1	48,9	49,5	49,7	50,0	
4 Mol Weinsäure	26,4	41,5	49,8	54,0	56,2	57,1	58,3	59,1	
1 Mol Ascorbinsäure	41,2	46,6	50,0	51,9	52,8	53,7	54,8	55,3	
4 mol Ascorbinsäure	44,9	54,0	57,1	58,3	59,7	60,1	60,5	61,1	
1 Mol Hydrazin	27,1	35,8	38,4	41,5	44,9	46,7	48,3	49,7	
4 Mol Hydrazin	29,3	37,6	40,7	43,8	46,7	48,2	49,8	50,1	

d) 1,4-Diaminopentan, 1,5-Diaminopentan und 1,6-Diaminohexan werden in Anwesenheit von Kobalt und Kupfer unter den angegebenen Konzentrationsverhältnissen nicht desamidiert. Durch die katalytische Wirkung der Weinsäure wird aber auch aus diesen Diaminen Ammoniak freigesetzt.

Will man die in Anwesenheit des Kobalts und Kupfers erscheinende katalytische bzw. promotorische Wirkung der Weinsäure erklären, so muß vor allem die Bildungsmöglichkeit eines Mischkomplexes berücksichtigt werden.

Tabelle II

Stunden:	2	4	6	8	10	12	14	16	
				1,2-Diaminoäthan-Kobalt					
1 Mol Weinsäure	10,9	20,0	26,7	32,4	37,1	39,8	42,2	43,8	% N
4 Mol Weinsäure	19,8	38,1	47,8	52,5	54,9	56,5	58,0	59,4	
1 Mol Ascorbinsäure	6,5	9,0	11,5	13,4	15,3	17,4	19,2	21,0	
4 Mol Ascorbinsäure	15,0	22,5	25,7	29,0	32,0	35,1	37,6	39,9	
1 Mol Hydrazin	8,9	9,6	10,5	11,3	12,4	13,0	14,1	15,0	
4 Mol Hydrazin	21,4	22,7	24,0	25,0	26,1	27,3	28,0	29,2	
				1,2-Diaminopropan-Kobalt					
1 Mol Weinsäure	11,5	20,1	26,5	30,7	33,5	35,7	38,0	40,1	
4 Mol Weinsäure	12,9	26,0	36,1	43,9	47,6	49,9	50,8	52,0	
1 Mol Ascorbinsäure	8,0	11,1	13,9	16,2	18,3	20,2	22,0	23,6	
4 Mol Ascorbinsäure	22,6	29,7	33,6	36,5	38,0	39,7	40,1	40,7	
1 Mol Hydrazin	11,3	12,1	13,0	13,9	14,6	15,4	15,9	16,3	
4 Mol Hydrazin	22,5	23,7	25,1	26,7	27,5	28,3	29,0	29,6	
				1,3-Diaminopropan-Kobalt					
1 Mol Weinsäure	3,5	4,0	4,6	5,1	5,5	5,9	6,1	7,0	
4 Mol Weinsäure	6,2	10,7	11,3	12,2	12,6	13,0	13,7	14,1	
1 Mol Ascorbinsäure	3,1	3,6	4,2	4,4	4,5	4,7	5,0	5,3	
4 Mol Ascorbinsäure	7,3	8,7	9,7	10,2	10,9	11,8	12,1	12,7	
1 Mol Hydrazin	6,4	6,9	7,1	7,2	7,5	7,6	8,0	8,2	
4 Mol Hydrazin	18,0	18,4	19,0	19,6	20,1	20,5	21,1	21,9	

Bei Diaminen, die eine kürzere Kohlenstoffkette enthalten, steigert sich nähmlich dadurch die Menge des in Komplexform löslichen Kobalts bzw. Kupfers. Bei den, eine längere Kohlenstoffkette enthaltenden Diaminen dagegen, die unter den angegebenen Umständen die Metalle in Komplexform nicht behalten können, ergibt sich eine Möglichkeit zur Komplexbildung eben infolge Anwesenheit der Tartaratliganden.

Die andere Tatsache, mit der auch gerechnet werden kann, ist die Anwesenheit der Weinsäure, als reduzierende Substanz. Wie oben schon erwähnt wurde, ist bei den desamidationsaktiven Metallen außer der Fähigkeit Komplexe zu bilden, auch die Neigung zur entsprechenden Änderung des Oxydationszustandes von Bedeutung. Im Zusammenhang damit kann es gar nicht indifferent sein, welche Stabilität die oxydierte bzw. reduzierte Form des Komplexes besitzt. Z. B. kann man aus der Tatsache, daß die Kobaltkomplexe solcher Diamine, die eine kürzere Kohlenstoffkette enthalten, in verhältnismäßig geringerem Maße desamidieren, folgern, daß sich das Kobalt bei letzteren

Tabelle III

Stunden:	2	4	6	8	10	12	14	16	
				1,4-Diaminobutan-Kupfer					
1 Mol Weinsäure	0,5	1,1	1,8	2,4	2,7	3,0	3,4	3,9	% N
2 Mol Weinsäure	2,0	3,4	5,9	9,2	13,8	18,4	22,9	27,5	
4 Mol Weinsäure	0,9	2,1	4,5	8,3	12,0	15,9	21,0	25,2	
1 Mol Ascorbinsäure	8,2	10,3	12,4	14,0	15,1	15,6	16,2	17,0	
2 Mol Ascorbinsäure	8,4	13,4	17,0	19,8	22,0	24,0	25,2	26,7	
4 Mol Ascorbinsäure	11,6	17,5	23,6	27,5	30,9	33,2	34,9	36,5	
1 Mol Hydrazin	6,2	6,9	7,0	7,3	7,9	8,3	8,8	9,4	
2 Mol Hydrazin	6,3	6,8	7,3	7,5	8,0	8,4	9,0	9,3	
4 Mol Hydrazin	9,1	10,6	12,1	12,9	14,7	15,3	16,6	17,5	
				1,5-Diaminopentan-Kupfer					
1 Mol Weinsäure	2,9	5,8	8,7	11,3	15,1	18,2	21,6	25,2	
2 Mol Weinsäure	3,1	7,8	12,5	18,0	23,0	27,5	32,0	35,2	
4 Mol Weinsäure	3,0	7,6	12,6	18,2	23,8	27,6	31,9	35,1	
1 Mol Ascorbinsäure	4,6	8,0	11,9	13,0	14,5	16,1	17,6	19,2	
2 Mol Ascorbinsäure	6,0	10,6	15,0	18,9	21,0	23,7	25,9	28,1	
4 Mol Ascorbinsäure	6,0	10,5	14,8	18,5	21,1	23,8	26,0	28,3	
1 Mol Hydrazin	3,0	4,1	4,9	5,6	6,7	7,5	8,4	9,2	
2 Mol Hydrazin	3,8	6,7	8,6	10,5	12,5	14,1	15,7	17,5	
4 Mol Hydrazin	8,1	11,3	13,0	14,7	17,0	18,2	20,0	21,7	
				1,6-Diaminohexan-Kupfer					
1 Mol Weinsäure	2,4	5,2	8,7	12,1	14,8	17,4	20,1	22,8	
2 Mol Weinsäure	2,5	6,0	9,9	13,7	17,1	19,9	23,0	25,1	
4 Mol Weinsäure	2,5	5,4	8,9	12,5	15,0	17,6	20,7	23,2	
1 Mol Ascorbinsäure	3,4	7,0	9,9	11,7	13,8	15,6	17,3	19,0	
2 Mol Ascorbinsäure	7,0	13,0	16,6	18,6	20,7	22,5	24,1	25,5	
4 Mol Ascorbinsäure	4,9	9,1	12,5	15,0	17,6	20,1	21,8	23,9	
1 Mol Hydrazin	2,4	3,7	5,4	6,5	7,6	8,3	9,1	10,0	
2 Mol Hydrazin	3,0	5,6	7,3	9,0	10,3	11,6	12,9	14,1	
4 Mol Hydrazin	8,9	12,5	15,5	18,3	21,0	24,1	26,0	28,3	

infolge der Wirkung des Luftsauerstoffes auf einer höheren Oxydationsstufe stabilisiert. Ist aber auch die reduzierende Weinsäure zugegen, so kann die Veränderung des Oxydationszustandes des Kobalts dadurch erleichtert werden.

Es schien deshalb begründet die Wirkung auch stärker reduzierender Stoffe — wie Ascorbinsäure und Hydrazin — zu untersuchen, unter welchen erstere eine ähnliche Komplexbildungsfähigkeit besitzt, wie die Weinsäure.

Tabelle IV

Stunden:	2	4	6	8	10	12	14	16	
				1,4-Diaminobutan-Kobalt					
1 Mol Weinsäure	0,1	0,4	0,9	1,2	1,4	1,5	1,7	1,8	% N
2 Mol Weinsäure	0,3	0,6	1,0	1,2	1,5	1,7	1,7	1,9	
4 Mol Weinsäure	0,1	0,3	0,8	1,3	1,5	1,6	1,8	1,9	
1 Mol Ascorbinsäure	0,4	0,6	1,0	1,4	2,3	2,4	2,5	2,6	
2 Mol Ascorbinsäure	0,9	1,4	2,1	2,6	3,4	3,9	4,5	5,0	
4 Mol Ascorbinsäure	0,5	0,8	1,2	1,9	2,5	3,0	3,3	3,8	
1 Mol Hydrazin	3,4	3,7	4,0	4,3	4,7	5,1	5,6	5,7	
2 Mol Hydrazin	8,2	9,0	9,6	9,9	10,2	10,6	11,4	12,1	
4 Mol Hydrazin	12,0	12,3	12,5	12,7	13,0	13,4	13,8	13,9	
				1,5-Diaminopentan-Kobalt					
1 Mol Weinsäure	0,1	0,3	0,5	0,7	1,0	1,2	1,3	1,5	
2 Mol Weinsäure	0,4	0,7	1,1	1,4	1,6	2,0	2,2	2,4	
4 Mol Weinsäure	0,1	0,3	0,6	0,9	1,2	1,3	1,6	1,9	
1 Mol Ascorbinsäure	2,0	2,9	3,0	3,2	3,9	4,1	4,2	4,4	
2 Mol Ascorbinsäure	1,9	2,6	3,0	3,1	3,7	4,0	4,4	4,8	
4 Mol Ascorbinsäure	2,1	3,0	3,1	3,4	4,0	4,3	4,5	4,7	
1 Mol Hydrazin	2,9	3,5	3,9	4,2	4,5	4,9	5,1	5,2	
2 Mol Hydrazin	3,2	6,1	7,9	9,8	11,2	12,8	13,2	14,1	
4 Mol Hydrazin	13,8	14,7	15,2	16,7	17,4	18,0	18,9	19,9	
				1,6-Diaminohexan-Kobalt					
1 Mol Weinsäure	0,1	0,2	0,4	0,5	0,7	0,8	0,8	0,9	
2 Mol Weinsäure	0,1	0,3	0,5	0,6	0,6	0,7	0,8	1,0	
4 Mol Weinsäure	0,1	0,2	0,3	0,4	0,8	0,9	1,2	1,5	
1 Mol Ascorbinsäure	0,4	0,6	0,9	1,0	1,3	1,7	1,8	2,1	
2 Mol Ascorbinsäure	0,5	1,0	1,5	1,7	2,1	2,3	2,6	3,0	
4 Mol Ascorbinsäure	0,6	1,0	1,4	1,6	2,0	2,4	2,5	2,9	
1 Mol Hydrazin	2,9	3,4	3,5	3,7	4,0	4,3	4,6	4,9	
2 Mol Hydrazin	6,3	7,3	7,6	8,0	8,2	9,0	9,2	9,4	
4 Mol Hydrazin	12,7	14,2	15,0	15,2	15,6	16,1	16,3	17,0	

Die verwendete Ascorbinsäure und das Hydrazin waren »zur Analyse« Präparate der Firma *Merck*. Die mit letzteren Stoffen verbundenen Meßergebnisse sind gleichfalls auf Abb. 1—3 und aus den Tabellen I—IV ersichtlich. Die aus den Abbildungen folgenden Ergebnisse beziehen sich auf solche Fälle, bei welchen die Einwägungskonzentration dem Verhältnis von 4 Mol Diamine : 1 Me : 2 Mol Weinsäure (oder Ascorbinsäure bzw. Hydrazin) entsprach. Der

besseren Übersichtlichkeit halber wurden die während der 8 stündigen Reaktionsdauer freigewordenen Ammoniakstickstoffgehalte der Gemenge letzterer Molverhältnisse, in %, als Funktion der Zahlen (n) gesondert dargestellt* (Abb. 4—5).

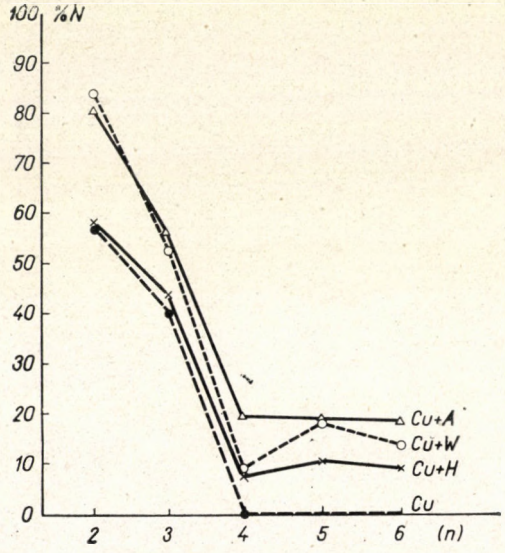


Abb. 4. A: Ascorbinsäure, H: Hydrazin, W: Weinsäure

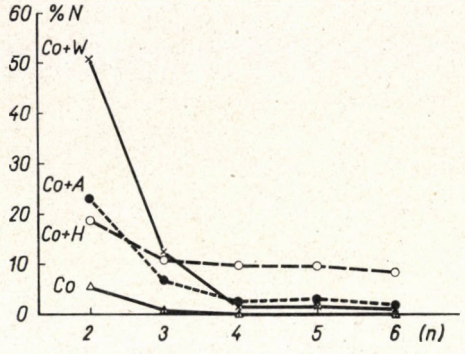


Abb. 5. A: Ascorbinsäure, H: Hydrazin, W: Weinsäure

Aus den Meßdaten kann festgestellt werden, daß — außer der Weinsäure — die Ascorbinsäure bei den kupferhaltigen Gemengen in jedem Falle eine promotorische bzw. katalytische Wirkung entfaltet. Das Hydrazin ist bei den 1,2-Diaminen wirkungslos, bei den anderen verursacht es dagegen schon

* (n) bedeutet die Anzahl der CH_2-Gruppen, welche die Stickstoffatome der Diamine trennen.

eine Geschwindigkeitszunahme, obwohl in geringerem Maße, als Weinsäure oder Ascorbinsäure.

Die Desamidationsgeschwindigkeit der Kobaltkomplexe von 1,2-Diaminoäthan oder -propan wird in größtem Maße durch die Weinsäure gesteigert. Bei Diaminen, die eine längere Kohlenstoffkette enthalten, kann dagegen in Anwesenheit von Hydrazin eine verhältnismäßig bedeutendere Ammoniakfreisetzung beobachtet werden.

Parallel mit den Untersuchungen der Desamidationsgeschwindigkeit wurde auch die Extinktion der Lösungen von 1,2-Diaminoäthan- und -propan-

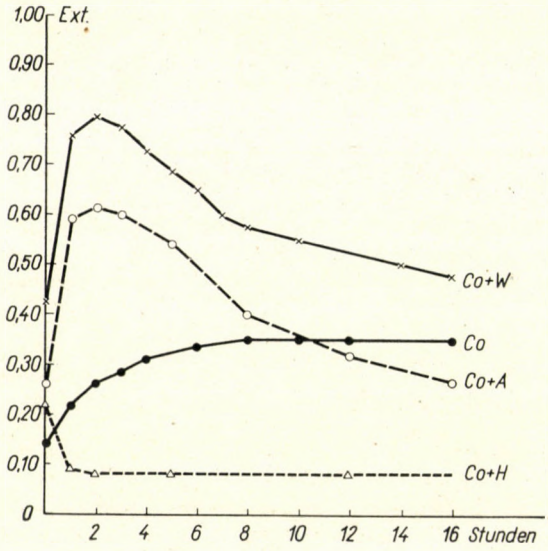


Abb. 6. 1,2-Diaminoäthan
A: Ascorbinsäure, H: Hydrazin, W: Weinsäure

komplexen gemessen. Zu diesem Zweck wurden einerseits die dem Verhältnis 4 Mol Diamin : 1 Me bzw. 4 Mol Diamin : 1 Me : 2 Mol Weinsäure (oder Ascorbinsäure bzw. Hydrazin) entsprechenden Gemenge nach der Fertigstellung sofort filtriert (C. Schleicher—Schüll 589), anderseits wurden die Niederschläge aus den im Laufe der Reaktion entnommenen Proben ebenso durch Filtration entfernt. Die Extinktion der Lösungen wurde in einem, mit einer lichtelektrischen Objektivablesevorrichtung (Typus: Zeiss-Opton) versehenen *Pulfrich*-Photometer gemessen. Zu den Messungen wurden 1 cm Küvetten verwendet. Bei den Kobaltkomplexen wurde der Farbenfilter S-53E, bei den Kupferkomplexen aber S-57E benützt. Die bezüglich Kobaltkomplexe von 1,2-Diaminoäthan bzw. -propan abgelesenen Werte sind auf Abb. 6 und 7, die bei den Kupferkomplexen gemessenen Extinktionswerte in Tabelle V angegeben.

Die Extinktionswerte der Kobaltkomplexe von 1,2-Diaminoäthan bzw. -propan erhöhen sich — wie die Abbildungen zeigen — in den ersten Stunden, dann zeigen sie im weiteren — im Einklang mit den Desamidationsgeschwindigkeitsdaten — keine beachtenswerte Änderung. In Anwesenheit von Hydrazin

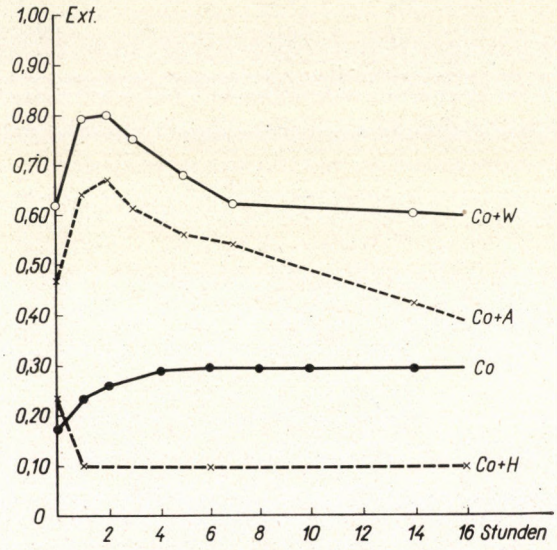


Abb. 7. 1,2-Diaminopropan
A: Ascorbinsäure, H: Hydrazin, W: Weinsäure

dagegen kann in den ersten Stunden eine bedeutendere Extinktionsverminderung beobachtet werden, später ändern sich die Extinktionswerte auch in diesem Falle nicht mehr.

Tabelle V

	Äthylendiamin								
	0	1	2	3	4	8	12	16 Stunden	
Cu	0,230	0,193	0,174	0,159	0,146	0,137	0,120	0,107	ext.
Cu + Weinsäure	0,352	0,337	0,288	0,232	0,210	0,160	0,142	0,127	
Cu + Ascorbinsäure	0,050	0,221	0,195	0,170	0,150	0,065	0,030	0,025	
Cu + Hydrazin	0,150	0,198	0,191	0,187	0,170	0,130	0,116	0,096	
	Propylendiamin								
Cu	0,255	0,243	0,225	0,210	0,193	0,139	0,120	0,110	
Cu + Weinsäure	0,325	0,290	0,232	0,218	0,200	0,143	0,124	0,120	
Cu + Ascorbinsäure	0,160	0,208	0,199	0,186	0,175	0,135	0,113	0,104	
Cu + Hydrazin	0,220	0,257	0,240	0,225	0,210	0,147	0,130	0,124	

Bei den Gemengen, die Weinsäure bzw. Ascorbinsäure enthalten, kann ein eigenartiger Kurvenverlauf beobachtet werden. In den ersten 2 Stunden nimmt die Extinktion der Lösungen in bedeutendem Maße zu. Nach Überschreitung des Höchstwertes nimmt sie jedoch allmählich ab. Betreffs dieser Erscheinung sei auf die früheren Beobachtungen von BECK und Mitarbeitern[5] hingewiesen, wonach die Kobalt(II)-Komplexe der Aminosäuren und Peptide imstande sind, Sauerstoff reversibel zu binden. Auf die reversible Sauerstoffaufnahme folgt ein irreversibler Verlauf, wobei sich ein entsprechender Co(III)-Komplex bildet. Von den oben erwähnten Autoren wurde festgestellt, daß die Autoxydation der Ascorbinsäure durch Anwesenheit des Co(II)-Glycylglycinkomplexes beschleunigt wird, gleichzeitig wird auch die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme des Co(II)-Glycylglycins durch die Ascorbinsäure erhöht. Der letztere Verlauf wird mittels Extinktionsmessungen verfolgt, da die Extinktion des sauerstofftragenden Komplexes bedeutend größer ist, als die des Ausgangskomplexes. Laut der Untersuchungen erwähnter Autoren wird angenommen, daß man in dem erwähnten System mit einer gegenseitigen Katalyse bzw. mit der allmählichen Aktivierung des Sauerstoffmoleküls rechnen muß. Den Autoren nach bildet der molekulare Sauerstoff mit der Ascorbinsäure ein labiles Addukt, wodurch eine gewisse Aktivierung des Sauerstoffes hervorgerufen wird. Dieses Addukt könnte während der Bildung des sauerstofftragenden Komplexes sowie der Rückveränderung der Ascorbinsäure mit dem Co(II)-Glycylglycin reagieren. Nun wird die Ascorbinsäure schon durch den sauerstofftragenden Komplex rascher oxydiert, als durch den molekularen Sauerstoff.

Auf Grund des Gesagten kann angenommen werden, daß bei dem System: Diamin-Co(II)-Weinsäure (bzw. Ascorbinsäure)-Sauerstoff eine von vielen Standpunkten ähnliche Erscheinung vorliegt, und die Übergangszunahme der Extinktion könnte — wenigstens teilweise — der Bildung des entsprechenden sauerstofftragenden Komplexes zugeschrieben werden. Anderseits aber muß man bei der Erklärung der Zunahme der Extinktion auch mit der Möglichkeit der Bildung eines Mischkomplexes rechnen.

Schließlich erschien es begründet auch die katalysierende Wirkung und die Stabilitätsverhältnisse der entsprechenden Komplexsysteme zu vergleichen. Da aber keine Angaben betreffs der untersuchten Systeme bzw. der angegebenen Versuchsbedingungen zu finden waren, wurde die Stabilität der Komplexe durch die Gleichgewichtsmetallionaktivität bzw. durch die elektromotorische Kraft ($\triangle E$) der unteren Zelle charakterisiert:

$$\text{Me/Komplexlösung — gesätt. KCl, } Hg_2Cl_2/Hg$$

Zu den Messungen wurde ein Röhrenvoltmeter »Radiometer PHM 3i« verwendet. Die Komplexmischungen wurden in ein Wasserstoff-Elektrodengefäß gefüllt; vor dem Beginn der Messungen wurde der gelöste und im Gasraum

befindliche Sauerstoff mittels Durchleitens von Stickstoff verdrängt. Der aus Stahlflaschen entnommene technische Stickstoff wurde mittels Durchleitung durch alkalische Pyrogallollösung sauerstoffrei gemacht und die Messungen bei 25° C einerseits mit Diaminkomplexen, anderseits mit Weinsäure, Ascorbinsäure bzw. Hydrazin enthaltenden Gemischen durchgeführt. Die Molverhältnisse waren dieselben, wie bei den Messungen der Extinktionen.

Reproduzierbare Ergebnisse konnten nur bei den mit Kupferelektroden (Elektrolytkupfer) vorgenommenen Messungen erhalten werden. Im Falle des

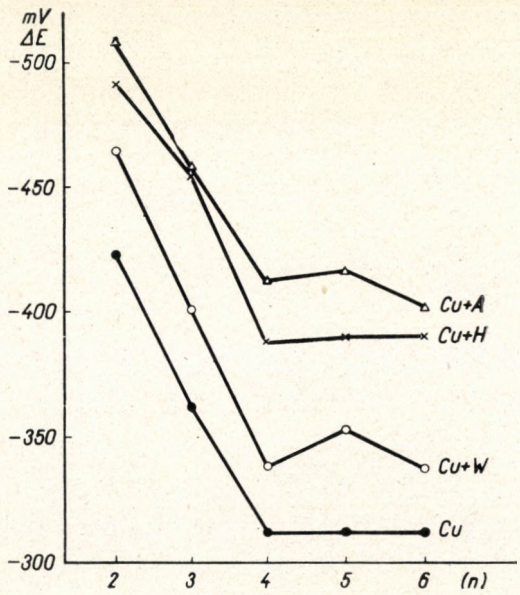


Abb. 8. A: Ascorbinsäure, H: Hydrazin, W: Weinsäure

Kobalts stellte sich das Gleichgewicht sogar während mehreren Stunden nicht ein, was darauf zurückgeführt werden kann, daß eine chemische Wechselwirkung zwischen dem Kobaltmetall und der Lösung vor sich geht.

Im Zusammenhang mit obiger Erscheinung wurde untersucht, welche Wirkung die Anwesenheit des metallischen Kobalts auf die Desamidisierungsgeschwindigkeit des Kobaltkomplexes von 1,2-Diaminoäthan ausübt. Ein Stückchen Kobaltmetall von etwa 2 g wurde in die alkalische Lösung des Komplexes getan. Unter solchen Umständen wurden nach 2 St 16,18%, nach 6 St 28,56% und nach 12 St 32,12% vom Stickstoffgehalt als Ammoniak bei 100° C im Laufe des Luftdurchsaugens freigesetzt, also rund fünfmal mehr, als aus der metallfreien Lösung.

Die mit der Kupferelektrode ausgeführten Messungen waren reproduzierbar, ihre Genauigkeit war: ± 5 mV. Die erhaltene elektromotorische Kraft

wurde, als Funktion von n, auf Abb. 8 dargestellt. 1,2-Diaminoäthan und 1,2-Diaminopropan (bei beiden $n = 2$) zeigten ebenso, wie im Falle der Desamidation, ein ähnliches Verhalten. — (Das Graphikon gibt die auf 1,2-Diaminoäthan bezüglichen Werte an.) Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß die Aktivität des mit dem Komplex im Gleichgewicht befindlichen Ions parallel mit der Zunahme von n in jedem Falle zunimmt (die elektromotorische Kraft wird positiver) und von $n = 4$ an erreicht sie bei den einfachen Kupfer-Diamin-Systemen die dem Löslichkeitsprodukt entsprechenden Werte.

Der Verlauf dieser Kurven ist jenen Graphikonen sehr ähnlich, welche die innerhalb 8 St freigesetzte Ammoniakstickstoffmengen gleichfalls als Funk-

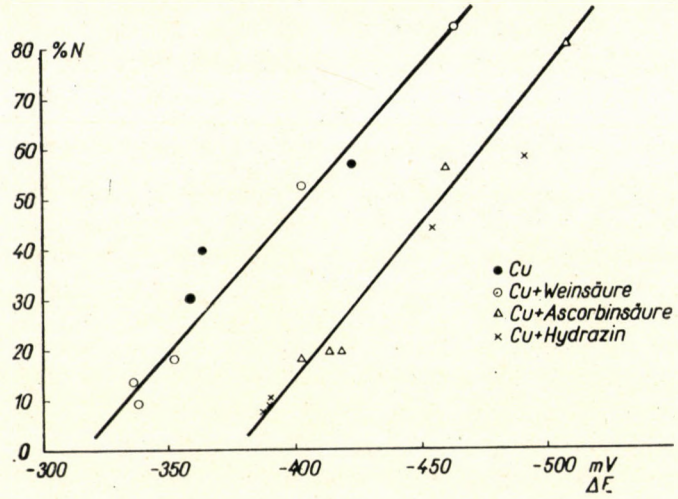


Abb. 9.

tion von n darstellen (Abb. 4). Infolge der Kennwertidentität scheint es wahrscheinlich, daß ein funktionartiger Zusammenhang zwischen der Menge des aus dem Komplex freigewordenen Stickstoffs und der mit der Stabilität des Komplexes zusammenhängenden elektromotorischen Kraft besteht. Der Zusammenhang ergibt sich — wie die Daten der Abb. 9 zeigen — als linear. Die Angaben der Ascorbinsäure bzw. des Hydrazins d. h. Punkte solcher Gemenge, die energischer wirkende Reduktionsmittel enthalten, bestimmen eine gesonderte Gerade.

Diese läuft fast parallel unter jener Geraden, welche sich aus den, den Daten des Systems von Diamin-Metall bzw. Diamin-Metall-Weinsäure entsprechenden Punkten ergibt. Diese Verhältnisse sind aber ziemlich kompliziert, selbst auch die Kurven der Desamidationsgeschwindigkeit scheinen zusammengesetzt zu sein. Eben deshalb kann man daraus vorläufig keine weit-

gehenden Folgerungen ziehen, es kann nur jene frühere Feststellung unterstützt werden, daß ein enger Zusammenhang zwischen der Stabilität der Komplexe und der Desamidationsgeschwindigkeit besteht.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die katalytische bzw. promotorische Wirkung der Weinsäure, der Ascorbinsäure, weiterhin des Hydrazins betreffs der Geschwindigkeit der in alkalischem Medium verlaufenden Desamidation von aus verschiedenen Metallen (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Pd, Ag, Cd, Ce, Os, Pt, Cu, Au, Hg) und Diaminen (1,2-Diaminoäthan, 1,2-Diaminopropan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,5-Diaminopentan, 1,6-Diaminohexan) bestehenden Systemen untersucht. Es wurde festgestellt, daß solch eine Wirkung nur bei Kupfer- und Kobaltkomplexen beobachtet werden kann. Bei der Erklärung dieser Erscheinung wurde die Möglichkeit der Bildung von Mischkomplexen bzw. sauerstofftragenden Komplexen berücksichtigt, weiterhin wurde auch mit jenem Umstand gerechnet, daß sich der Oxydationszustand des Kupfers und Kobalts in Anwesenheit der erwähnten reduzierenden Stoffe bezüglich der Reaktion günstig verändern kann.

Die Untersuchungen der Desamidationsgeschwindigkeit wurden mit optischen und elektrochemischen Messungen ergänzt. Aus letzteren Messungen konnte auf einen Zusammenhang zwischen der Desamidationsgeschwindigkeit und der Stabilität des Komplexes gefolgert werden.

LITERATUR

1. NYILASI, J.: Acta Chim. Hung. **25,** 49 (1960); Magyar Kém. Folyóirat **66,** 313 (1960).
2. NYILASI, J.: Acta Chim. Hung. **15,** 51 (1958); Magyar Kém. Folyóirat **63,** 192 (1957).
3. NYILASI, J.: Acta Chim. Hung. **17,** 265 (1958); Magyar Kém. Folyóirat **64,** 160 (1958).
4. NYILASI, J.: Acta Chim. Hung. **16,** 131 (1958); Magyar Kém. Folyóirat **64,** 57 (1958).
5. BECK, M.: Naturwiss. **7,** 162 (1958)
   BECK, M., BÁRDI, I., GÖRÖG, S.: Magyar Kém. Folyóirat **64,** 272 (1958).
   BECK, M., GÖRÖG, S.: Acta Phys. Chem. Szeged **4,** 62 (1958).
6. NYILASI, J.: Magyar Kém. Folyóirat **64,** 297 (1958); Acta Phys. Chem. Szeged, **4,** 57 (1958)

POLYAMINE METAL COMPLEXES, III.

Catalytic Decomposition of the Metal Complexes of Diamines

J. NYILASI and Z. BOKSAY

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

Received April 6, 1960

Summary

The catalytic and promoter effect, respectively, of tartaric acid, ascorbic acid and hydrazine on the rates of deamination of systems consisting of various metals (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Pd, Ag, Cd, Ce, Os, Pt, Cu, Au and Hg) and diamines (1,2-diamino ethane, 1,2-diamino propane, 1,3-diamino propane, 1,4-diamino butane, 1,5-diamino pentane and 1,6-diamino hexane) was studied in an alkaline medium. The rate of deamination was only affected in the case of the complexes of copper and cobalt. On interpreting these phenomena, the possibility of formation of mixed complexes and oxygen-bearing complexes, respectively, and also the fact was taken into account that in the presence of the mentioned compounds of reducing effect, the oxidation state of copper and cobalt may alter in a sense favourable from the aspect of the reaction.

The investigations of the rate of deamination were complemented by optical and electrochemical measurements. From the latter, it was possible to draw conclusions with respect to a correlation between the rate of deamination and the stability of complexes.

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ПОЛИАМИНОВ, III.

Каталитическое разложение металлических комплексов диаминов

Я. НИЛАШИ и З. БОКШАИ

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

Поступило 6. апреля 1960 г.

Резюме

Авторы изучали каталитическое, собственно промоторное действие виннокаменной и аскорбиновой кислот, а также гидразина на скорость дезаминирования систем, состоящих из металлов (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Pd, Ag, Cd, Ce, Os, Pt, Cu, Au, Hg) и диаминов (1,2-диамино-этан, 1,2-диамино-пропан, 1,3-диамино-пропан, 1,4-диамино-бутан, 1,5-диамино-пентан, 1,6-диамино-гексан) в щелочной среде. Установили, что такое действие наблюдается только в случае медных и кобальтовых комплексов. При объяснении данного явления авторы учли возможность образования смешанных, собственно комплексов переносчиков кислорода, а также то обстоятельство, что в присутствии указанных соединений восстанавливающего действия окислительное состояние меди и кобальта может изменяться благоприятно с точки зрения реакции.

Исследования на счет скорости дезаминирования пополнили оптическими и электрохимическими измерениями. Из последних измерений можно было сделать выводы о связи между скоростью дезаминирования и стабильностью комплекса.

Dr. János Nyilasi
Dr. Zoltán Boksay } **Budapest VIII. Múzeum körút 6—8.**

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УНОСА ПУТЕМ ПРИМЕНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ ПРИ ВАКУУМНОЙ ПЕРЕГОНКЕ МАЗУТА

Л. Вайта, К. Варга, Б. Пецели, и Й. Фодор

(Кафедра Химической Технологии Политехнического Университета, Будапешт, Нефтяной Трест Будапешт и Лаборатория Радиоизотопов Чепельского Металлургического Комбината, Нефтеперерабатывающий завод, Будапешт — Чепель).

Поступило 12 февраля 1960 г.

На основании проведенных раньше расчетов было установлено, что колонна вакуумной перегонки Нефтеперерабатывающего Завода Чепель работает при значительной перенагрузке. Расчеты были проведены на наивысшей, наиболее нагруженной тарелке.

С целью контроля работы колонны возникла необходимость проведения расчетов и измерений также в остальных частях колонны, чтобы определить разделительную способность и унос при значительной перенагрузке.

Целью наших исследований было определение масштаба уноса между донным продуктом (сырой битум) и наинизшим боковым продуктом (дестиллят парафинистого цилиндрового масла).

Унос зависит от различных факторов, какими являются например: скорость движения пара, плотность пара, плотность жидкости, конструкция колонны, вязкость и поверхностное натяжение. Зависимость между перечисленными факторами выражается следующей формулой:

$$W = C\sqrt{d_2\,(d_1 - d_2)} \qquad (1)$$

где W = скорость массы, d_1 = плотность жидкости (при температуре в колонне), d_2 = плотность пара (в условиях колонны), C = постоянная, зависящая от конструкции колонны и от поверхностного натяжения.

Применяя для соответствующей зоны колонны, указанное выше уравнение для данной конструкции дало допускаемую скорость массы даже при сравнительно большой нагрузке. Таким образом, согласно уравнению, не было опасности значительного уноса.

Действительность уравнения для любой зоны колонны, и правильность выводов, вытекающих из вышеуказанного уравнения мы хотели проверить экспериментальным путем. Определить масштаб уноса на основании определения содержания твердого асфальта в продукте не представлялось возможным, так как одной из целей исследований была поставлена также про-

верка получаемого содержания твердого асфальта. Таким образом, для определения уноса был выбран метод, применяющий радиоизотопы.

Для определения уноса WAGNER, LUKENS и HUGHES [2], а также другие уже применяли радиоизотопы.

Применяемый метод радиоактивных изотопов имеет два вида: при одном из методов большее количество мазута метится каким-то методом радиоизотопом, и колонна работает некоторое время с меченым мазутом. Это является «непрерывным методом». Второй разновидностью является т. н. «импульсный метод», при котором подаваемый в колонну мазут в данном моменте метится радиоизотопом. При обоих методах испытанию подвергается концентрация (в случае импульсного метода максимальное значение концентрации) радиоактивного вещества в битуме и в цилиндровом масле. На основании значений активности соответствующих образцов битума и цилиндрового масла, унос может быть рассчитан.

Преимуществом непрерывного метода является то, что работа колонны может быть наблюдаема в течение относительно более длительного времени, но недостатком является большое количество необходимого для эксперимента радиоактивного вещества.

Преимуществом импульсного метода является то, что унос может быть определен при помощи сравнительно небольшого количества радиоактивного вещества, и нет необходимости предварительной метки мазута. Недостатком этого метода является, что при данных условиях нагрузки колонны, исследование может быть распространено только на небольшой участок работы последней, а для подачи меченого вещества необходимо применять специальное оборудование.

Нами был избран импульсный метод, из за применения меньшего количества необходимого радиоактивного вещества.

Выбор радиоизотопа и соединения, подходящих для исследования уноса

При выборе трассирующего изотопа необходимо было обратить внимание на то, чтобы излучение изотопа можно было измерить с большой эффективностью, и подготовка образцов к измерению была бы простой (необходимо измерять несколько сот образцов), а также, чтобы легко можно было изготовить из изотопа такое органическое соединение, которое растворяется в мазуте, и не разлагается при температуре перегонки. Применяемый изотоп должен соответствовать требованиям здравоохранения, и технической безопасности. Из имеющихся в распоряжение радиоактивных изотопов, Na^{24}, являющийся наиболее подходящим с точки зрения техники измерений, не применялся ввиду того, что хотели избежать применения водорастворимого нафтенового мыла. Применение изотопов с β-излучением не

целесообразно с точки зрения техники измерений, так как хотя эффективность по измерению счетчика Гейгера—Мюллера в случае бета-излучения значительная, но счетчики, с конечным смотровым окном, из за своего малого геометрического фактора измеряют с плохой эффективностью. При помощи жидкостных счетчиков с хорошей эффективностью могут быть измерены только жесткие излучения, имея в виду абсорбцию. Учитывая изложенное выше, было решено применять изотопы Co^{60} и Zn^{65}. γ-излучение обоих изотопов может быть измерено сравнительно с большой эффективностью при помощи сцинтилляционных счетчиков, и образцы могут быть измерены непосредственно, без всякой подготовки.

В качестве носителя трассирующего изотопа была выбрана нафтеновая кислота. Соответствующие соли Zn или Co могут быть изготовлены путем обменного разложения из Na-соли нафтеновой кислоты. Выделяющийся Zn- или Co-нафтенат отделяется от раствора. Обработка Co-нафтената является более простой, так как он менее липкий по сравнению с Zn-нафтенатом. С целью обеспечения необходимой к подаче вязкости, изготовленный нафтенат должен быть разбавлен приблизительно в пятикратном размере. Для разбавления применялась нафтеновая кислота. Zn- и Co-нафтенаты при температуре перегонки (420° C) являются устойчивыми, хорошо растворяются в мазуте, и ввиду того, что они нелетучие соединения, в ходе перегонки удаляются с донным продуктом.

При наших экспериментах мы стремились к тому, чтобы адсорбция активного вещества на стенах установки, была минимальной. Несмотря на то, что измерения проводились далеко от колонны, таким образом адсорбция не оказала влияние на результаты измерений, все таки пришлось понижать адсорбцию, так как адсорбированный на стенах радиоактивный изотоп может вызвать проблемы в отношении санитарной безопасности при чистке колонны. С целью понижения адсорбции активного вещества, активные Zn^{65}-, или Co^{60}-нафтенаты были изготовлены из радиоактивного изотопа с малой удельной активностью. Таким путем удалось добиться того, что после окончания серии экспериментов, на стенах колонны при помощи переносного счетчика Гейгера—Мюллера (тип Aspor) нельзя было установить радиоактивное загрязнение.

Определение количества трассирующего изотопа

При определении количества изотопа необходимо учитывать следующие:

1) эффективность имеющегося измерительного прибора составляет около 5%;

2) приблизительно 1/20-я часть подаваемого мазута выходит в виде цилиндрового масла;

3) унос, принятый в основу расчетов составляет 0,01%;

4) проба для измерения составляет 1/20-ю часть количества, выходящего в течение отбора пробы;

5) предусмотрено измерение десятикратного значения ошибки фона ($\pm$ 40 имп/100 сек).

На основании требований:

$$80.10 = 800 \text{ имп/100 сек.}$$

$800.20 = 16\,000$ (из эффективности измерения)
$16\,000.20 = 320\,000$ (из отношения мазута к цилиндровому маслу)
$320\,000 \cdot 1000 = 3{,}2 \cdot 10^9$ имп/сек (1/1000-я часть ожидаемого уноса)
$3{,}2 \cdot 10^9 \cdot 20 = 6{,}4 \cdot 10^{10}$ имп/100 сек (измеряемая проба составляет примерно 1/20-ю часть цилиндрового масла, выходящего во время отбора пробы).
$6{,}4 \cdot 10^{10}$ имп/100 сек $= 6{,}4 \cdot 10^8$ имп/сек $\cong$ 20 милликюри

Принимая во внимание ожидаемую адсорбцию, вместо полученной на основании расчетов 20 милликюри, для каждого эксперимента применялся радиоактивный изотоп, активностью 50 милликюри.

Подача радиоактивного изотопа

Подача радиоактивного изотопа осуществлялась под давлением инертного газа в выходящий (паровой) трубопровод трубчатой печи. Принципиальная схема и принцип действия устройства дозировки указаны на рис. 1.

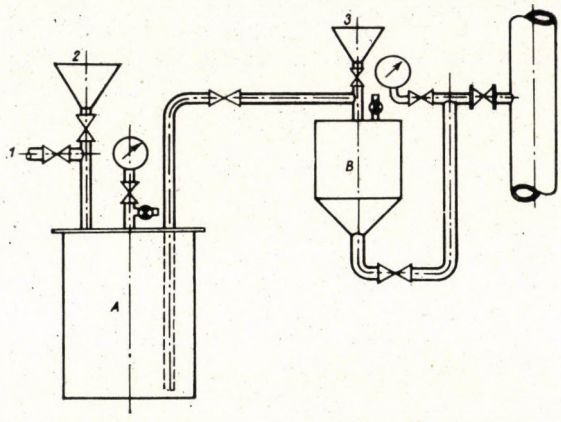


Рис. 1. 1 — Подача инертного газа, 2 — Подача промывочного мазута, 3 — Подача радиоактивного изотопа, 4 — Выходящий трубопровод трубчатой печи

В сосуд А наливается горячий мазут (предназначенный для переработки), служащий в качестве промывочной среды, а в сосуд В подается раствор с радиоактивными изотопами. Подача осуществлялась при помощи

CO_2 — газа под давлением 5 атм; конец подачи указывался резким падением давления, но кроме этого проверялся также при помощи радиометра.

С целью достижения нужной практики, были проведены эксперименты по подаче при применении неактивного вещества; перед каждым экспериментом были осуществлены две закачки неактивного вещества с целью проверки исправности установки.

Места подачи и отбора проб указываются на рис. 2.

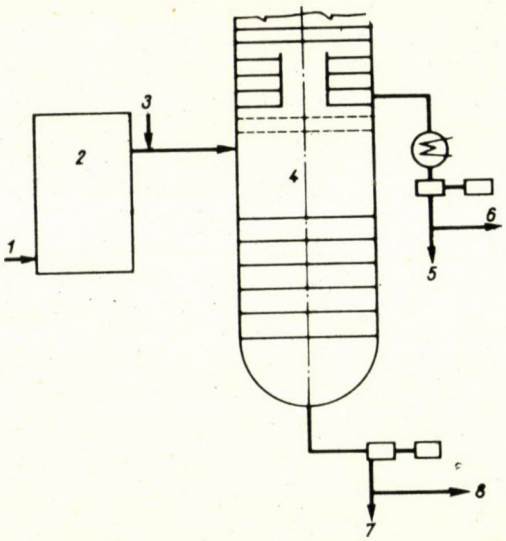


Рис. 2. 1 — Подача, 2 — Трубчатая печь, 3 — Подача радиоактивного изотопа, 4 — Вакуумная колонна, 5 — Отбор пробы парафинистого цилиндрового масла, 6 — Разгрузка парафинистого цилиндрового масла, 7 — Отбор пробы сырого битума, 8 — Разгрузка сырого битума

Отбор пробы

Отбор пробы осуществлялся из насосов данного продукта (битума) и нижнего бокового продукта (дестиллят парафинистого цилиндрового масла). Отбор проб начался одновременно с подачей радиоактивного изотопа, и в течение 1 часа проводился через каждые 2 минуты. Следующих 10—10 проб были отобраны через каждые 30 минут, а дальнейшие 10—10 через каждый 1 час. Пробы были отобраны в металлические сосуды, весом 1 кг или 1/2 кг.

Отбор при помощи насоса дестиллята парафинистого цилиндрового масла установлен за охладителями и баком для слива, таким образом, пиковое значение активности предположительно более поздно появляется и будет более основательным по сравнению с активностью битума. Поэтому при некоторых экспериментах было обеспечено особое место для отбора проб непосредственно из выступающего из колонны трубопровода. Для этой цели отдельно были применены небольшой охладитель и насос.

Измерение проб

Измерение проб осуществлялось при помощи сцинтилляционного счетчика (тип ЕКСО, автоматическая сцинтилляционная измерительная головка типа 559 А, 45 мм Ø, кристалл Na J/Tl). Сцинтилляционная измерительная головка была снабжена свинцовым экранированием толщиной 5 см, но кроме того при измерениях было применено дополнительное экранирование из свинцового кирпича толщиной 5 см. Пробы в металлических сосудах, весом 1 кг или 1/2 кг были поставлены перед счетчиком, и было определено количество импульсов в течение 100 сек. Изменения количеств битума и цилиндрового масла, находящихся в сосуде, были ниже предела ошибок измерения (10%), таким образом одинаковые условия измерений были обеспечены.

Эксперименты

Измерения были проведены в двух сериях. При первых двух экспериментах первой серии был применен Zn^{65}-нафтенат, а при остальных-Co^{60}-нафтенат. Изображая активности битума и цилиндрового масла, относящихся к одному и тому-же эксперименту,

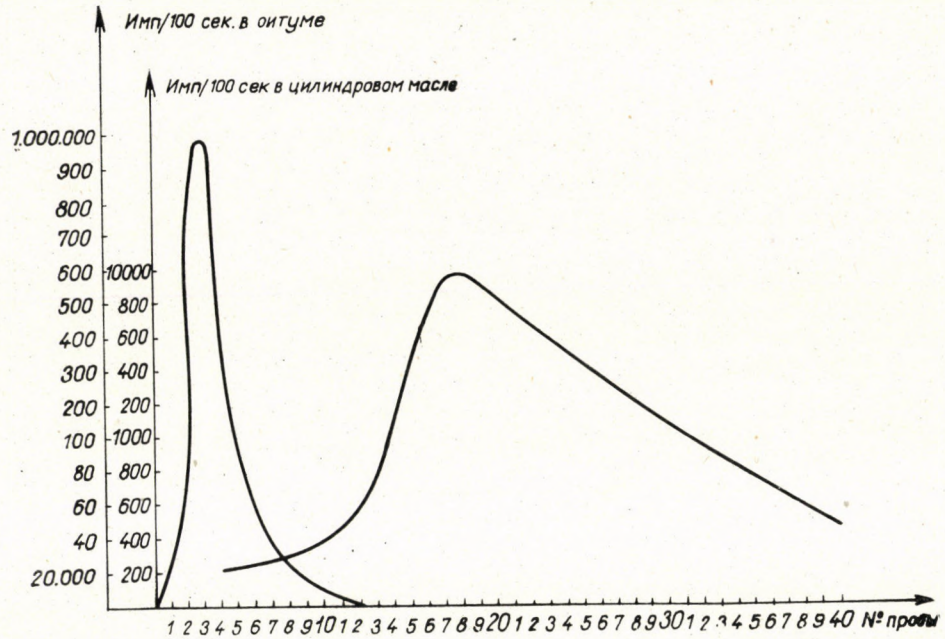


Рис. 3

можем установить, что максимальное значение активности цилиндрового масла появляется более поздно по сравнению с активностью битума (рис. 3.). В случае непосредственного отбора пробы (из выходящего трубопровода цилиндрового масла при помощи небольшого охладителя и насоса), максимальные значения активностей битума и цилиндрового масла получились ближе друг к другу (рис. 4.).

Активности в случае кривых измеренного (или расчитанного на одинаковую активность битума) уноса изображены на рис. 5. В случае первых трех экспериментов активность цилиндрового масла появляется более поздно, (так как проба не отбиралась непосредственно из трубопровода), кроме того ход активности продолжается более длительно

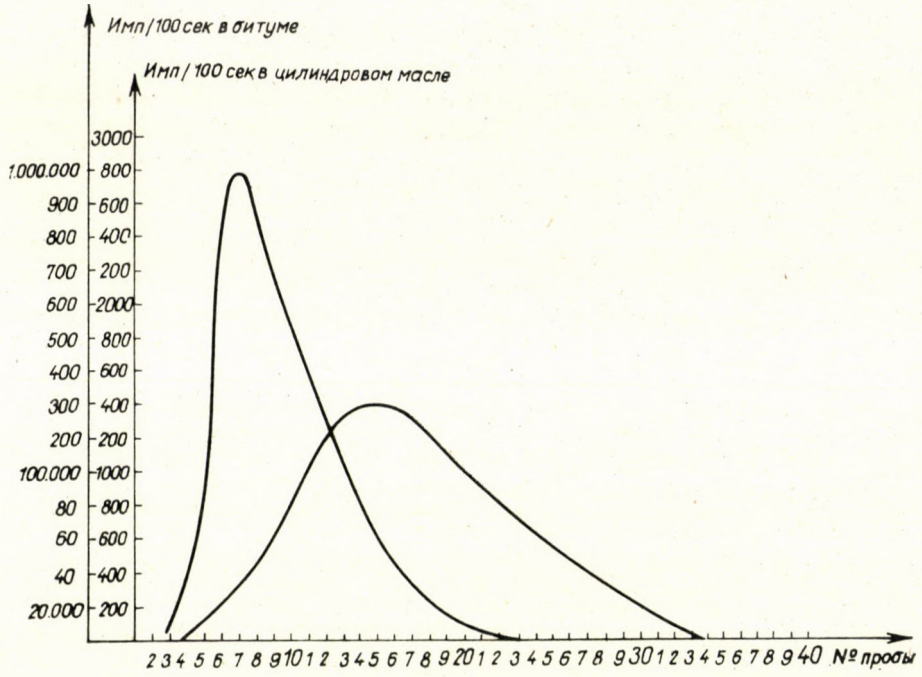


Рис. 4

по сравнению с остальными экспериментами. В случае эксперимента № 6, подачу изотопа не удалось осуществить полностью в виде импульса, поэтому максимальное значение активности и здесь появляется более поздно, несмотря на то, что проба была отобрана уже из трубопровода.

Результаты измерений

Измеренные величины уноса указаны в таблице 1.

Имея в виду, что во время экспериментов относительные выходы донного и бокового продуктов, при различных размерах подачи не были совсем одинаковы, кроме размера подачи нагрузка колоны характеризуется также отношением действительного свободного сечения колонны к допускаемому сечению, определяемому по формуле (1).

Изображая масштаб уноса в зависимости от нагрузки колонны (рис. 6) можем установить, что повышение нагрузки приводит к повышению масштаба уноса. (Экспериментальная точка эксперимента № 6 в значительной мере отличается от остальных данных. Имея в виду, что подачу активного вещества при этом зкспериментe не удалось осуществить таким-же образом,

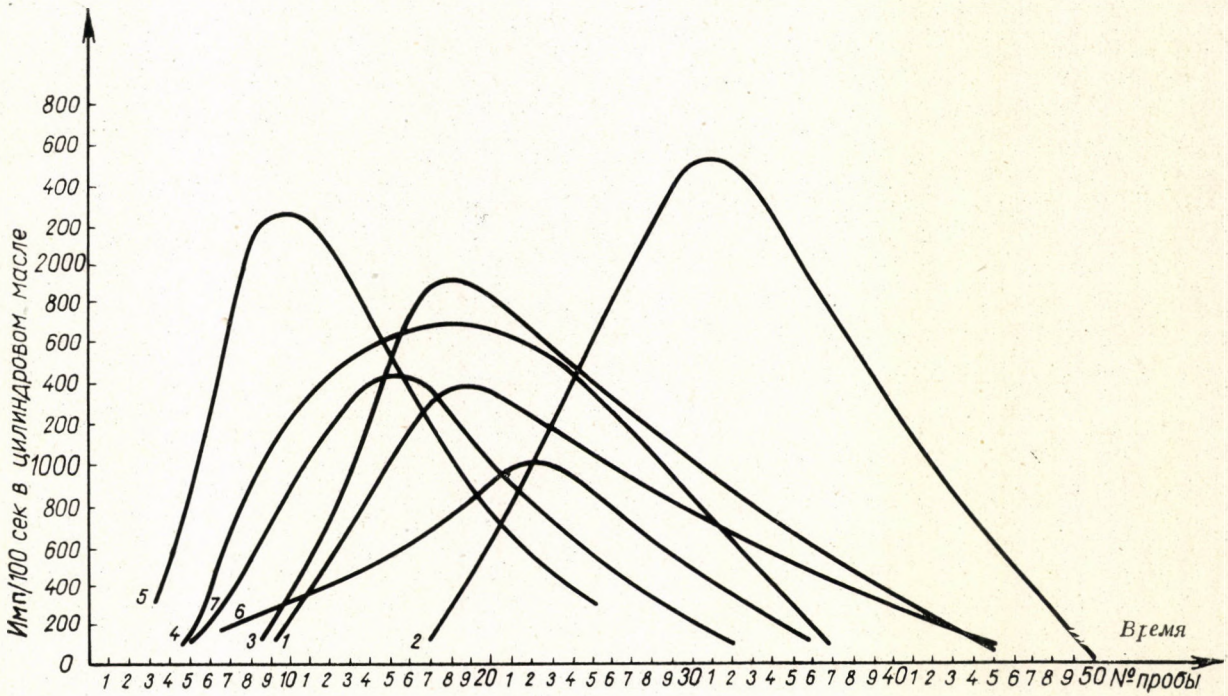

Имп/100 сек в цилиндровом масле
800
600
400
200
2000
800
600
400
200
1000
800
600
400
200
0
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 1 2 3 4 5 6 7 8 9 20 1 2 3 4 5 6 7 8 9 30 1 2 3 4 5 6 7 8 9 40 1 2 3 4 5 6 7 8 9 50 № пробы
Время
1
2
3
4
5
6
7

Рис. 5

Таблица I

№№ ПП	№ эксперимента	Подаваемый мазут кг/един. времени	Цилиндровое масло кг/ед. врем.	Все дестилляты в%	Унос в %
1	7	9 180	890	74	0,14
2	4	9 380	430	71	0,17
3	6	10 500	550	78	0,10
4	1	11 000	830	75	0,14
5	5	12 100	880	71	0,22
6	3	12 800	470	75	0,20
7	2	13 000	900	81	0,25

как при других экспериментах, упомянутая экспериментальная точка при оценке не была учтена).

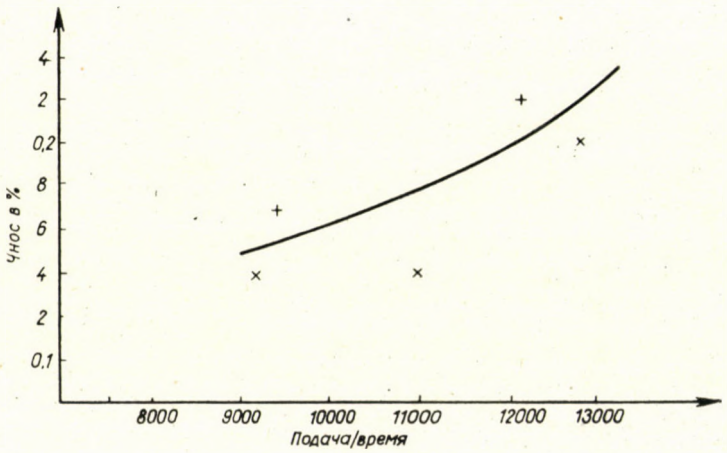


Рис. 6

Оценка результатов

Результаты экспериментов доказали, что масштаб уноса повышается по мере повышения нагрузки колонны. Для выяснения опасности уноса в исследуемой зоне колонны вакуумной перегонки подходит как метод испытания при помощи радиоизотопов, так и расчетный метод.

Было доказано, что колонна, являющаяся на основании расчетов, проведенных для наивысшей тарелки, значительно перенагруженной при выбранных для переработки количествах, в исследуемой зоне остается ниже предела опасности уноса, что касается качества продукта. Этот факт был доказан как данными, полученными при радиоактивных измерениях уноса,

так и аналитическими данными, и практическими данными по дальнейшей переработке нижнего бокового продукта.

Экспериментами было доказано, что данная конструкция колонны (диаметр, внутреняя конструкция), при указанных условиях подачи может обеспечить предотвращение попадания капель битума из испарительной зоны в нижний боковой продукт.

Практическое значение приведенных выше установлений заключается в том, что на их основании данная колонна вакуумной перегонки может быть эксплуатирована при испытанных количествах переработки, даже, в случае незначительного уменьшения резкой фракционированности головного продукта и верхних продуктов, при сохранении качества низшего продукта, как целевого продукта, колонна в некоторых пределах еще может быть нагружена.

Проблемы санитарной и технической безопасности

Подготовка радиоактивного изотопа для экспериментов (изготовление металлоорганического соединения) осуществлялась в Чепельской Лаборатории Радиоизотопов, где для такой работы обеспечены все необходимые условия. При промышленных экспериментах работы были организованы так, что кроме обслуживателя подающего устройства никто не потерпел влияния радиоактивного излучения. При эксперименте № 6 подача радиоактивного вещества осуществлялась медленно, поэтому обслуживатель подающего устройства потерпел радиоактивное излучение в течение более длинного времени. В этом случае была измерена доза 30 миллирентген (при помощи дозиметра, типа **Philips**). С целью понижения загрязнения колонны, вызываемого адсорбцией радиоактивного вещества, было применено металлоорганическое соединение с небольшой удельной активностью. После проведения экспериментов, и перед очисткой колонны были осуществлены измерения, результаты которых доказали, что загрязнение не произошло в измеряемых масштабах; это значит, что очистка колонны может быть проведена без всяких предупредительных мер (измерения были проведены при помощи дозиметра типа «**Aspor**»).

РЕЗЮМЕ

Нами был разработан метод для исследования уноса в вакуумной колонне радиоактивными изотопами, при применении неразлагающегося, и нелетучего металлоорганического соединения. Для экспериментов было сконструировано безопасное подающее устройство, а при применении соединений с небольшой удельной активностью, загрязнение колонны, вызываемое адсорбцией было доведено до минимума.

Было нами установлено, что данная колонна вакуумной перегонки, при испытанных количествах переработки, может быть эксплоатирована, даже, в случае незначительного уменьшения резкой фракционированности головного продукта и верхних боковых продуктов, а при сохранении качества низшего бокового продукта, как целевого продукта, колонна в некоторых пределах еще может быть нагружена.

Авторы выражают благодарность всем своим сотрудникам, которые со стороны Лаборатории Радиоизотопов Чепельского Металлургического Комбината, а также Чепельского Нефтеперерабатывающего Завода, своим участием содействовали проведению экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nelson: Petroleum Refinery Engineering 1949.
2. Wagner, C. D., Lukens, H. R. jr. and Hughes, R. R.: Nucleonics **14**, 78 (1956).
3. Oil and Gas Journal **54**, 268 (1956).

DETERMINATION OF CARRY-OVER WITH THE USE OF RADIOACTIVE ISOTOPE AT THE VACUUM DISTILLATION OF MAZUT

L. VAJTA, K. VARGA, B. PÉCELI and J. FODOR

(Institute for Chemical Engineering, Technical University, Budapest, Hungarian Petroleum Industry Trust, Budapest, and Radioisotop Laboratory of Csepel Iron and Metal Works, Budapest—Csepel)

Received February 12, 1960

Summary

A method was evolved for the determination of the carry-over of droplets with the use of isotopes, in vacuum columns, applying undecomposing and non-volatile organic metal compounds. A dosing device was constructed which makes possible to dose the agent with satisfactory security. On using low specific activities, contamination of column due to adsorption could be avoided.

It was found that the given vacuum distillation column can be operated with the applied amounts. Besides, certain overlaods may be applied without deteriorating the quality of the lowest side product, when the sharp fractionation of the head product and the higher side products is insignificantly reduced.

BESTIMMUNG DER MENGE DER MITGERISSENEN TROPFEN BEI DER VAKUUMDESTILLATION VON PAKURA, MITTELS RADIOISOTOPS

L. VAJTA, K. VARGA, B. PÉCELI und J. FODOR

(Institut für Chemische Technologie der Technischen Universität, Budapest, Ungarischer Erdölindustrietröst, Budapest, und Radioisotoplaboratorium der Csepel Metall- und Eisenwerke, Budapest—Csepel)

Eingegangen am 12. Februar 1960

Zusammenfassung

Eine Methode wurde für die Bestimmung der Menge der mitgerissenen Tropfen mittels Radioisotops in der Vakuumdestillationskolonne entwickelt, wobei eine unzersetzende und nichtflüchtige Metallorganische Verbindung angewandt wird. Für die gefahrlose Dosierung wurde bei den Versuchen ein verlässliches Gerät benützt. Durch Anwendung niedrigen spezi-

fischen Aktivitäten wurde die aus Adsorption stammende Verunreinigung der Kolonne vermeidet.

Es wurde festgestellt, daß die gegebene Vakuumdestillationskolonne die angewandten Substanzmengen verarbeiten kann. Ausserdem ist es möglich, ein gewisses Überlasten anzuwenden ohne Qualitätsverminderung der untersten Produkte falls man die scharfe Fraktionierung des Spitzenproduktes und der oberen Nebenprodukte unwesentlich herabsetzt.

Dr. László Vajta
Károly Varga
Béla Péceli
József Fodor

Budapest V. Szt. István körút 11.

A kiadásért felel: az Akadémiai Kiadó igazgatója Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor
Kézirat beérkezett: 1961. I. 25. — Példányszám: 1200 — Terjedelem: 8 (A/5) ív, 53 ábra

61.52786 — 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 I., Fő utca 32. Account No. 43-790-057-181) or representatives abroad.

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

Les Acta Chimica sont publiés sous forme de fascicules. Quatre 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 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 «*Kultúra*» (Budapest I., Fő utca 32. Текущий счет № 43-790-057-181) или его заграничные представительства и уполномоченные.

INDEX

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

JÓNÁS, K.: Beiträge zur Polarographie des Selens(IV). — *Йонаш, К.:* Данные к полярографии селена(IV) 379

ALMÁSSY, GY.: Über die Verteilung von seleniger Säure zwischen verdünnten wässerigen Salpetersäurelösungen und mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmitteln. Reinigung des Selens mittels einer Extraktion durch Lösungsmittel. — *Альмаши, Дь.:* Распределение селенистой кислоты между разбавленными растворами азотной кислоты и несмешивающимися с водой органическими растворителями. Очистка селена экстракцией при помощи растворителей 391

PHYSIKALISCHE CHEMIE — PHYSICAL CHEMISTRY — ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ERDEY-GRÚZ, T. und DÉVAY, J.: Die Wirkung von Wechselstrom auf die Depolarisation an der Quecksilberelektrode, I. Beschreibung und qualitative Deutung der Erscheinung. — *Эрдеи-Груз, Т.* и *Деваи, Й.:* Влияние переменного тока на деполяризацию на ртутном электроде, I. Описание и качественное объяснение явления 401

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY — ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

LŐW, M.: On the Conformation of Cyclopentane. — *Лев, М.:* Конформация циклопентана 425

FÖLDI, Z., LÁNYI, D. and SZÁNTÓ, T.: On the Condensation of p-Nitro-benzaldehyde with Glycine and Glycine Derivatives. Part I. — *Фельди, З., Лани, Д.* и *Санто, Т.:* О продуктах конденсации п-нитробензальдегида с глицином и производными глицина, I. 433

NYILASI, J.: Polyamin-Metallkomplexe, III. Katalytische Zersetzung der Metallkomplexe von Diaminen. — *Нилаши, Я.:* Металлические комплексы полиаминов, III. Каталитическое разложение металлических комплексов диаминов 443

CHEMISCHE TECHNOLOGIE — CHEMICAL ENGINEERING — ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Ваита, Л., Варга, К., Пецели, Б. и *Фодор, Й.:* Определение уноса путем применения радиоактивных изотопов при вакуумной перегонке мазута. — VAJTA, L., VARGA, K., PÉCZELI, B. and FODOR, J.: Determination of Carry-over with the Use of Radioactive Isotope at the Vacuum Distillation of Mazut 459