ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

L. ERDEY, S. MÜLLER, G. SCHAY

AC

R. BOGNÁR, GY. BRUCKNER, L. CHOLNOKY,
T. ERDEY-GRÚZ, G. FODOR, Z. FÖLDI, M. FREUND, Á. GERECS,
GY. HARDY, Á. KISS, M. KORACH, B. LENGYEL, S. LENGYEL,
K. POLINSZKY, J. PROSZT, E. SCHULEK, Z. SZABÓ, F. TÜDÓS, L. VARGHA

REDIGIT

Z. CSŰRÖS

TOMUS 33. FASCICULUS 1.

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST
1962

ACTA CHIM. HUNG

ACTA CHIMICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK IDEGEN NYELVŰ KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI
CSŰRÖS ZOLTÁN

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

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

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

A közlésre szánt kéziratok a technikai szerkesztő címére küldendők.

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

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

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

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

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

Acta Chimica
Budapest 502, Postafiók 24.

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

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

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

L. ERDEY, S. MÜLLER, G. SCHAY

AC

R. BOGNÁR, GY. BRUCKNER, L. CHOLNOKY,
T. ERDEY-GRÚZ, G. FODOR, Z. FÖLDI, M. FREUND, Á. GERECS,
GY. HARDY, Á. KISS, M. KORACH, B. LENGYEL, S. LENGYEL,
K. POLINSZKY, J. PROSZT, E. SCHULEK, Z. SZABÓ, E. TÜDŐS, L. VARGHA

REDIGIT

Z. CSŰRÖS

TOMUS 33.

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST
1962

INDEX

Tomus 33.

Fasciculus 1.: 30. IX. 1962
Fasciculus 2.: 30. X. 1962
Fasciculus 3.: 15. XI. 1962
Fasciculus 4.: 25. XI. 1962

ACKERMANN, G. s. SCHRADER, R.

ALMÁSSY, GY., KOTSIS, E. und KOTSIS, T.: Herstellung von Reinselen mittels einer Ionenaustauschmethode 187

ALMÁSY, A. and ALMÁSY, G.: Some Reaction Kinetical Problems of the Decontamination of Waters by Ion-exchange 471

ALMÁSY, G. s. ALMÁSY, A.

AZORI, M. s. TÜDŐS, F.

BALOG, J., CSÁSZÁR, J. und KISS, L.: Untersuchung der Reduktion von Co(III)-Komplexen, I. Umwandlung von Co(III)-Amin- und -En-Komplexen auf ultraviolette Lichteinwirkung 77

BALOG, J. s. CSÁSZÁR, J.

BALOGH, CS. s. KUNZ, A.

BÁNYAI, É. s. ERDEY, L.

BARTHA, Z. and SZŐR, P.: Determination of Modulus of Shear in Rubber 359

BELCHER, R.: Selective and Sensitive Organic Reagents 257

BELSKI, B. s. PIOTROWSKI, A.

BERNÁTH, G. s. KOCZKA, K.

BLOCK, J. s. GORDON, L.

BOSC, D. s. BOIRIE, C.

BOGNÁR, R. und WIENIAWSKI, W.: N-Glycosides, VIII. Glycosylated Rhodanine Derivatives 415

BOGNÁR, R. s. MAKLEIT, S.

BOIRIE, C., BOSC, D., HUGOT, G. et PLATZER, R.: Dosage de trés faibles traces d'uranium dans les milieux biologiques (sang et organes) 281

BOIRIE, C. et PLATZER, R.: Dosage du silicium dans l'uranium 267

BOIRIE, C. et PLATZER, R.: Dosage de l'uranium dans les minerais 275

CSÁSZÁR, J., KISS, L. und BALOG, J.: Untersuchung der Reduktion von Co(III)-Komplexen, II. Die Umwandlung Co(III)→Co(II) in Gegenwart von metallischem Quecksilber 399

CSÁSZÁR, J. s. BALOG, J.

CSŰRÖS, Z., DEÁK, GY. and HARASZTHY-PAPP, M.: Preparation of Some New Derivatives of 1-Benzoyl-2,3,4,6-tetraacetyl-β-D-glucose Substituted in the Benzene Ring .. 455

CSŰRÖS, Z., DEÁK, GY. and SZOLNOKI, J.: Condensation of Benzaldehyde with Benzyl Cyanide Catalyzed by Ionexchange Resin. Preparation of Some Ring-substituted α-Phenylcinnamic Nitrile Derivatives. (Preliminary Communication) 341

DANCZEWICZ, D. s. MINCZEWSKI, J.

DEÁK, GY. s. CSŰRÖS, Z.

DUNKEN, H., MIKKELEIT, W. und KNIESCHE, W.: Verwendung einer Hochfrequenz-Fackelentladung als Anregungsquelle für die Lösungsspektralanalyse 67

ERDEY, L., SZABADVÁRY, F. und BÁNYAI, É.: Radiochemische Untersuchung von Fällungsaustauschreaktionen, II. Chloridaustausch mit Quecksilbersalzen 387

ERDEY, L. s. GIMESI, O.

FARKAS, L. und VÁRADY, J.: Polyoxychromone, IV. Synthese des Isocaviunins 179

FARKAS, L. und VÁRADY, J.: Über die Ringisomerisierung von Isoflavonen, V. Endgültige Struktur des Caviunins. Synthese des 7-Methylcaviunins 183

FARKAS, L., VÁRADY, J. und GOTTSEGEN, Á.: Über die Ringisomerisierung von Isoflavonen, VII. Synthese des 4'-Methyltectorigenins 449
FEJES, P., FROMM-CZÁRÁN, E. und SCHAY, G.: Neuere Untersuchungen über frontale Gas-Chromatographie, unter Berücksichtigung der Veränderlichkeit der Strömungsgeschwindigkeit während der Sorption, I. Bestimmung von Adsorptionsisothermen aus stationären Frontgestalten im Diffusionsgebiet 87
FROMM-CZÁRÁN, E. s. FEJES, P.
GAÁL, GY. D. s. MAKLEIT, S.
GÉCZY, I. s. SOMOGYI, Á.
GIMESI, O., RÁDY, GY. und ERDEY, L.: Komplexometrische Bestimmung von elementarem Schwefel und elementarem Selen 381
GÖMÖRYOVÁ, A.: Paper Chromatographic Determination of Formic and Acetic Acids . 251
GORDON, L., BLOCK, J., HABERMAN, N. and SALESIN, E. D.: Precipitation Processes and Precipitation from Homogeneous Solution 299
GOTTSEGEN, Á. s. FARKAS, L.
GRUND, H. s. SCHRADER, R.
HABERMAN, N. s. GORDON, L.
HARASZTHY-PAPP, M. s. CSŰRÖS, Z.
HOLLY, S. s. TÜDŐS, F.
HORN, G.: Physikochemische Untersuchungen an N-Oxiden, II. Polarographische Untersuchungen heterocyclischer N-Oxide 287
HORVÁTH, J. and NOVÁK, M.: Contributions to the Mechanism of Anaerobic Microbiological Corrosion, II. Correlations between pH-Values, Oxidation-reduction Potentials and Composition of Solid Corrosion Products 221
HUGOT, G. s. BOIRIE, C.:
JÁSZ, Á. and LENGYEL, T.: Investigations of Ion-exchange with Radioactive Tracer Method, IV. Investigations of Ion-exchange Equilibria of Ternary Monovalent Cationic Systems 395
JOKL, J. und KNIŽEK, J.: UV-spektrophotometrische Bestimmung des o-, m-, p-Xylol- und Äthylbenzolgehaltes im Gemisch 17
KISS, I. s. KÓSA-SOMOGYI, I.
KISS, L. s. BALOG, J.
KISS, L. s. CSÁSZÁR, J.
KNIESCHE, W. s. DUNKEN, H.
KNIŽEK, J. s. JOKL, J.
KOCZKA, K. and BERNÁTH, G.: Configurative Stability of the Nitrogen Atom of Codeine 165
KOCZKA, K. and BERNÁTH, G.: Steric Structure of 14-Hydroxy-codeinone and -4-Hydroxy-dihydro-codeinone 173
KOMPOLTHY, T. s. KUNZ, A.
KÓSA-SOMOGYI, I., KISS, I. and SCHILLER, R.: pH-Dependence of Radiolytic Processes in Dichromate Solutions 143
KOTSIS, E. s. ALMÁSSY, GY.
KOTSIS, T. s. ALMÁSSY, GY.
KOUŘIM, V. s. LAVRUKHINA, A. K.
KUNZ, A., KOMPOLTHY, T. und BALOGH, CS.: Studien auf dem Gebiete der Nitrierung mit Mischsäure, IV. Nitrocellulose, Dauer der Nitrierung 463
Лаврухина, А. К., Коуржим, В. и *Родин, С. С.:* Новый метод хроматографического разделения радиоактивных рубидия и цезия. — (LAVRUKHINA, A. K., KOUŘIM, V. and RODIN, S. S.: New Method for the Chromatographic Separation of Radioactive Rubidium and Cesium.) 309
LENGYEL, T. s. JÁSZ, Á.
LŐCSEI, B.: Contributions to the Kinetics of Mullite Formation in the System Aluminium Fluoride—Silica, I. Temperature Parameters of the Formation of SiF_4 and $3\,Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$ 197
MAKLEIT, S., GAÁL, GY. D. und BOGNÁR, R.: Steroid-alkaloid-glykoside, IV. Über die Untersuchung des Gehaltes an Steroid-glycoalkaloiden einiger Solanumarten 407
MAROS, L., PINTÉR-SZAKÁCS, M., MOLNÁR-PERL, I. und SCHULEK, E.: Schnellverfahren zur Bestimmung des Gesamt-Kohlendioxidgehaltes in Wässern 59
MIKKELEIT, W. s. DUNKEN, H.
Минчевский, Е., Данцевич, Д. и *Вонсович, С.:* Определение следов кислорода в металлическом натрии. — (MINCZEWSKI, J., DANCEWICZ, D. and WĄSOWICZ, S.: Determination of Oxygen in Metallic Sodium) 51
MINCZEWSKI, J. s. NOWICKA-JANKOWSKA, T.

MLINKÓ, S. and SZARVAS, T.: Isotope Analysis of Organic Compounds, I. Gas Analysis of ^{14}C-Carbon in the Form of Methane 107
MOLNÁR-PERL, I. s. MAROS, L.
NÉMETH, A.: Über die Untersuchung des Zusammenhanges zwischen der Zündgrenze und der Verbrennungs-Massengeschwindigkeit im Druckgebiet von bis 10 at .. 211
NOWICKA-JANKOWSKA, T., SZYSZKO, H. and MINCZEWSKI, J.: Reactions of Rare Earth Elements with Some Polyhydroxyflavones 135
NOVÁK, M. s. HORVÁTH, J.
PARRÁK, V.: Untersuchung der Stabilität der wässerigen Lösung des Alkaloids Physostigmin 121
PÉTER, L.: Die Rolle der Gegenelektrode bei gleichgerichteter Funkenanregung, I.. 1
PINTÉR-SZAKÁCS, M. s. MAROS, L.
PIOTROWSKI, A. und BELSKI, B.: Über die Abhängigkeit des Grenzstromes im Element Zn—Hg (Tropfelektrode) von der Konzentration mancher Kationen ohne Anlegung einer äußeren Spannung 11
PLATZER, R. s. BOIRIE, C.
RÁDY, GY. s. GIMESI, O.
RÁSKAI, B.: Über den Verkokungsverlauf ungarischer Braunkohlenteere in Funktion der Temperatur, I. Untersuchung charakteristischer Braunkohlenarten 237
RÁSKAI, B.: Über den Verkokungsverlauf ungarischer Braunkohlenteere in Funktion der Temperatur, II. Versuche über die thermische Behandlung von ungarischen Braunkohlenteeren 343
RODIN, S. S. s. LAVRUKHINA, A. K.
SALESIN, E. D. s. GORDON, L.
SASVÁRI, K.: Rutile Sister Structures with Vacant Places 317
SCHAY, G. s. FEJES, P.
SCHILLER, R. s. KÓSA-SOMOGYI, I.
SCHRADER, R., ACKERMANN, G. und GRUND, H.: Neue Methoden zur Bestimmung des Gasgehaltes in Salzen, II. Verfahren zur Isolierung der Salzgase für die gaschromatographische Bestimmung 31
SCHULEK, E. s. MAROS, L.
SIMENAUER, A.: Dosage de traces d'azote superficiel dans le zirconium et les zircaloys 295
SOMMER, L.: Über die genaue spektrophotometrische Eisen(III)- und Titan(IV)bestimmung mit Polyphenolen und verwandten Verbindungen 23
SOMOGYI, Á. und GÉCZY, I.: Synthetische lineare Polymere, IX. Propfkopolymerisation mittels Bestrahlung in Anwesenheit von Benzoylperoxid-Dimethylanilin 327
SZABADVÁRY, F. s. ERDEY, L.
SZABÓ, D.: Über die durch Säuren katalysierten Cyclisierung des Phorons in einem nichtwässerigen Medium 425
SZARVAS, T. s. MLINKÓ, S.
SZOLNOKI, J. s. CSŰRÖS, Z.
SZŐR, P. s. BARTHA, Z.
SZYSZKO, H. s. NOWICKA-JANKOWSKA, T.
TÓTH, J.: Gas-(Dampf)adsorption an festen Oberflächen inhomogener Aktivität, IV. 153
TÖRÖK, T.: Automatische optische und röntgenspektralanalytische Einrichtungen. Heutiger Stand und Perspektiven ihrer Anwendung 39
TÜDŐS, F., AZORI, M., VARSÁNYI, GY. und HOLLY, S.: Synthese des 1 1-Diphenyl-2-(2.4-bzw--2.6-dinitrophenyl)-hydrazyls 433
VÁRADY, J. s. FARKAS, L.
VARSÁNYI, GY. s. TÜDŐS, F.
WĄSOWICZ, S. s. MINCZEWSKI, J.
WIENIAWSKI. W. s. BOGNÁR, R.

DIE ROLLE DER GEGENELEKTRODE BEI GLEICHGERICHTETER FUNKENANREGUNG, I.*

L. PÉTER

(Lehrstuhl für Chemie der Technischen Universität für Schwerindustrie Miskolc, Ungarn)

Eingegangen am 9. Februar 1961

Einleitung

Frühere Untersuchungen über gleichgerichtete Hochspannungs-Funkenentladungen wiesen darauf hin, daß die kennzeichnenden Eigenschaften der Spektren — wie der Charakter der Anregung, die Werte der Linienintensität und der Untergrundschwärzung — im Falle identischer elektrischer Parameter, identischer Elektrodenabständen und identischer Muster von Material der beim Abfunken angewandten Gegenelektrode abhängen. Außer den auf den Spektren wahrnehmbaren Abweichungen wird auch die Form der Funkenentladungen durch das Material der Gegenelektrode wesentlich beeinflußt.

Wir beobachteten diese Erscheinungen bei unseren Untersuchungen über den zum Zwecke von Lokalanalysen bereiteten Fadenanreger [1, 2]. Das Ziel dieser Untersuchungen war hauptsächlich die Ermittlung der optimalen Bedingungen der Lokalanalyse. Daher wurden nur solche Gegenelektroden angewandt, mittels welcher man auf der untersuchten Substanz eine entsprechend geringe Abfunkoberfläche erreichen konnte. Um jene Ursachen zu erklären, die für die in den unter identischen Versuchsbedingungen mit verschiedenen Gegenelektroden ermittelten Spektren beobachteten Unterschiede verantwortlich sind, wurden bei unseren diesbezüglichen Untersuchungen mehrere Metalle herangezogen.

Anreger und Gegenelektroden

Der Ladestrom des Kondensators von 400 pF Kapazität des bei unseren Untersuchungen angewandten Anregers wurde durch zwei parallel geschalteten Gleichrichterröhren vom Typ V22/2000 von einem Meßtransformator von 10 kV Spitzenspannung geliefert. Durch Anwendung der Gleichrichterröhre läßt sich erreichen, daß der Kondensator nur in einer Halbperiode geladet werden kann, und so behalten die Elektroden ihre bestimmte Polarität während der Anregungszeit.

Das in dem auf Abb. 1 dargestellten Schaltungsschema bezeichnete andere Gleichrichterelement besteht gleichfalls aus zwei Elektronenröhren, deren Aufgabe es ist, den nach der Hauptentladung gebildeten Überladungsstrom kurzzuschalten. Im Entladungskreis gibt es kein Steuerungselement, das die Entladungsspannungen regeln sollte. So finden Entladungen dann statt, wenn die Kondensatorspannung die Durchschlagsspannung des Funkenabstandes

* Part II: Acta Chim. Hurg. **28**, 33 (1961); Part III: Acta Chim. Hurg. **28**, 41 (1961

erreicht. Bei einem geringen Funkenabstand liegt diese Spannung immer unter der Spitzenspannung des Transformators, daher entstehen in einer Halbperiode — in Abhängigkeit von der Durchschlagsspannung der Funkenstrecke — mehr oder weniger Entladungen so lange, bis sich die Spannungs des Transformators unter die Durchschlagsspannung sinkt. Diese Teilentladungen werden jedoch auch alle gleichgerichtet sein, wie dies aus den Oszillogrammen auf Abb. 2 hervorgeht. Der Umladungsstrom des Kondensators geht nämlich nicht durch die Funkenstrecke, sondern durch die mit ihr und mit dem Kondensator parallel geschalteten Elektronenröhren.

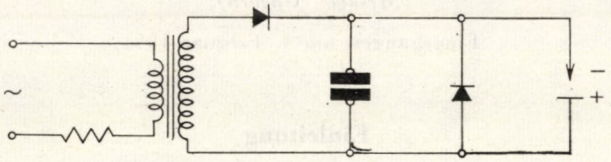
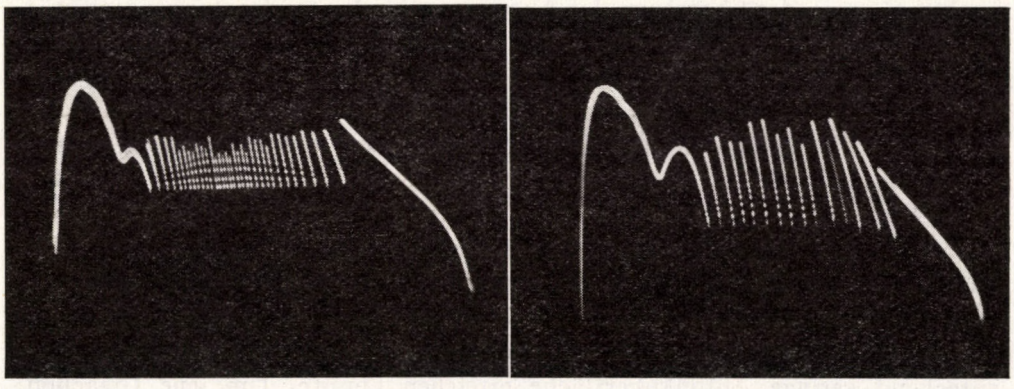


Abb. 1. Schaltschema des Anregers



a) *b)*

Abb. 2. Oszillogramme der Kondensatorentladungen auf der Funkenstrecke bei 1 mm Elektrodenabstand
a) bei einer Eisenprobe mit Magnesiumelektrode; *b)* bei einer Eisenprobe mit Platinelektrode

Bei vorliegen den Untersuchungen wurden reinste polierte zylindrische Metallblöcke von verhältnismäßig großer Masse (15 mm Durchmesser und 20 mm Länge) angewandt. Die Gegenelektroden bestanden aus Mg, Al, Ti, Fe, Zn, Ag, W und Pt. Sie wurden als Zylinder mit 4 mm Durchmesser verwendet, an deren Ende sich ein bei 30° Spitzwinkel bearbeiteter konischer Zapfen von 10 mm Länge und 1 mm Durchmesser angelegt wurde.

Versuchsergebnisse

Die erste Gruppe der Spektren wurde von reinem Eisen mit Gegenelektroden negativer Polarität ermittelt. Bei diesen Aufnahmen auf Agfa Blau Rapid Platten (Spektrograph Zeiss Qu 24, Zwischenbelichtung bei 30 μ Spaltbreite und 1 mm Elektrodenabstand) betrug die Belichtungsdauer 20 Sek. Bei der Wahl der Aufnahmebedingungen war der entscheidende Standpunkt, bei einer verhältnismäßig kurzen Belichtung schon Aufnahmen mit einer gut

meßbaren Grundschwärzung zu erhalten. Auf den ermittelten Spektren wurden die absoluten Intensitäten der Linien Fe II 3062.23 und Fe I 3059.08, ferner der Wert der Grundschwärzung neben der Linie Fe II gemessen. Aus den Messungsangaben wurden zwei Schwärzungsunterschiede — nämlich die Grundschwärzungswerte Fe II/Fe I bzw. Fe II/Untergrundschwärzung — berechnet.

Die auf Grund der mit verschiedenen Gegenelektroden aufgenommenen Spektren gemessenen Angaben wiesen von einander stark abweichende Zahlenwerte auf.

Aus der Zunahme der Linienintensitäten, aus dem funkenmäßigeren Charakter der Anregung und aus den Oszillogrammen der in der Funkenstrecke stattfindenden Spannungsveränderungen konnte man die Folgerung ziehen, daß die Kondensatorentladungen im Falle der einen Elektrodensorte bei einer höheren Spannung beginnen, als bei den anderen Typen. Die Zunahme der Entladungsspannung erhöht sich mit dem Austrittspotential der Gegenelektroden (Abb. 7). So schien die Annahme richtig, daß dem Austrittspotential der Gegenelektroden bei der Gestaltung dieser Erscheinungen eine bedeutende Rolle zugeschrieben werden kann.

Bei Berücksichtigung der Austrittspotentiale der Gegenelektroden ergeben sich gewisse Zusammenhänge zwischen den oben erwähnten Kennzeichen der Spektren und den Austrittspotentialen der bei den Aufnahmen angewandten Gegenelektroden. Diese Zusammenhänge sind in Abb. 3, 4 und 5 dargestellt.

Abb. 3 zeigt den linearen Zusammenhang zwischen den logarithmischen Werten von Fe II/Untergrundschwärzung und von den Austrittspotentialen der Gegenelektroden. Die zu den unterschiedlichen Gegenelektroden gehörenden Pünkte liegen — mit Ausnahme des Eisens — auf einer Gerade. Die anormale Lage der Eisen-Gegenelektrode kann dadurch erklärt werden, daß bei den Aufnahmen mit dieser Elektrode die Linienintensität der Gegenelektrode mit den Werten der Linienintensitäten mitgemessen wird, wogegen dies bei den übrigen Metallen nicht der Fall ist.

Auf Abb. 4 wird die Abhängigkeit des Wertes Fe II/Fe I d. h. des Anregungscharakters des Eisenspektrums vom Austrittspotential der Gegenelektrode dargestellt. Wie aus diesen Angaben hervorgeht, verändern sich die Werte — mit Ausnahme des Aluminiums und Magnesiums — linear mit dem Austrittspotential.

Die absolute Intensität der Linie Fe II weist — abgesehen von den mit Gegenelektroden aus Ti, Al bzw. Fe ermittelten Aufnahmen — den vorangehend erwähnten Fällen ähnlich eine lineare Veränderung mit dem Austrittspotential der Gegenelektrode auf (Abb. 5).

Die beschriebenen Zusammenhänge verschwinden bei größeren Elektrodenabständen, so sind sie z. B. bei einem Abstand von 1,5 mm schon gar nicht bemerkbar. Die Anregungsnatur des gebildeten Spektrums wird durch

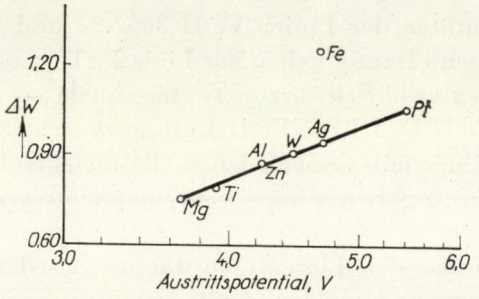


Abb. 3. Änderung von Fe II 3062/Untergrundschwärzung mit dem Austrittspotential der Gegenelektrode

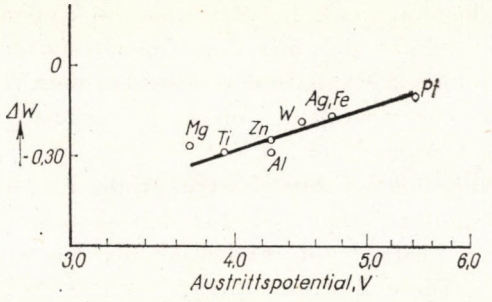


Abb. 4. Änderung von Fe II 3062/Fe I 3059 mit dem Austrittspotential der Gegenelektrode

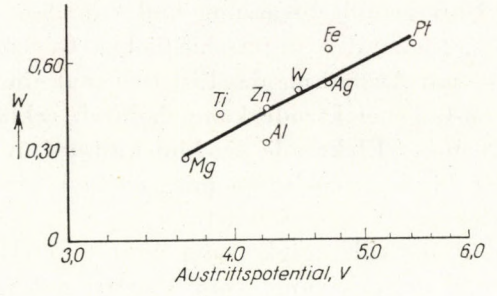


Abb. 5. Schwärzungsänderungen der Linie Fe II 3062 mit dem Austrittspotential der Gegenelektrode

eine von der untersuchten Probe weiter gelegene Gegenelektrode scheinbar nicht beeinflußt.

In der nächsten Gruppe der Versuche wurden die Aufnahmen auf solche Weise bereitet, daß bei einem Elektrodenabstand von 1 mm größere Stücke der bei den früheren Aufnahmen als Gegenelektrode angewandten Metalle als Untersuchungsproben dienten, während Eisen von negativer Polarität als Gegenelektrode benützt wurde. Auf Grund der unter ähnlichen Bedingungen,

wie die der ersten Aufnahmenreihe aufgenommenen Spektren wurden die W-Werte der Untergrundschwärzung und jene von Fe II, und Fe I ausgemessen. Nach den in Tabelle I dargestellten Messungsergebnissen bestehen nur geringe Unterschiede zwischen den Anregungscharakter der Aufnahmen abgesehen von den Aufnahmen des Eisens.

Die Werte von Fe II/Untergrundschwärzung waren — mit Ausnahme der vom Magnesium und Eisen bereiteten Aufnahmen — praktisch dieselben. Die absoluten Intensitäten der Eisenlinien und der Untergrundschwärzung wiesen beträchtliche Änderungen auf.

Diese Untersuchungen wurden bei großen Elektrodenabständen durchgeführt, um die Änderungen des Anregungscharakters entlang der Funkenstrecke messen zu können. Die Änderungen wurden auf solche Weise gemessen, daß man Aufnahmen von einem bestimmten Teil der Funkenstrecke mittels doppeltlinsiger Abbildung und Zwischenspaltblende bereitete. Die Gegenelektroden bestanden aus den schon erwähnten Materialien, ihre Gestalt war dieselbe wie vorangehend beschrieben. Die auf den Aufnahmen der 0.5 mm Schichten des 3.5 breiten Elektrodenabstandes gemessenen Linienintensitäten und der aus diesen berechnete Anregungscharakter bei einer Höhe von 0.0—1.5 mm über der Eisenprobe sind für 0.5 mm starke Schichten aus Tabelle II ersichtlich.

Bei einer größeren Höhe — ohne Rücksicht auf das Material der angewandten Gegenelektroden — zeigten sich die zur Messung dienenden Spektrallinien schon nicht. Dies beweist, daß sich die Dampfräume der beiden Elektroden gut trennen.

Im Falle des Magnesiums, Aluminiums und Titans erschienen die zur Bestimmung des Anregungscharakters angewandten Linien sogar schon im Funkenstreckenanteil 1.0—1.5 mm weit von der Probe nicht. So schien die Annahme wahrscheinlich, daß auch die Höhe des Dampfraumes der untersuchten Substanz durch das Material der Gegenelektroden stark beeinflußt wird.

Die Verteilung des Dampfraumes der Elektroden kann am besten durch Spaltabbildung untersucht werden, weil jede andere Belichtungsmethode nur Auskünfte über die durchschnittliche Materialverteilung eines ausgewählten Teils der Funkenstrecke zu liefern vermag. Die Ausdehnung der Dampfräume wird durch die Aufnahmen linienarmer Elemente auf eine übersichtlichere Weise gezeigt. Daher wurden hier statt des in den früheren Versuchen verwendeten Eisens Aluminium, Cadmium und Blei als Untersuchungssubstanzen herangezogen. Aufnahmen der ganzen Funkenstrecke — die auch jetzt 3.5 mm betrug — wurden mit Aluminium-, Eisen- und Blei-Gegenelektroden mittels Spaltabbildung bereitet. Einige Spektrenteile sind auf Abb. 6*a*, 6*b*, 6*c* dargestellt. Aus diesen Spektren geht hervor, daß die Länge der eingezeichneten Linien, d. h. die Höhe der Dampfräume der untersuchten Proben bei allen drei untersuchten Metallen auf den mit einem Aluminium-Gegenelektrode

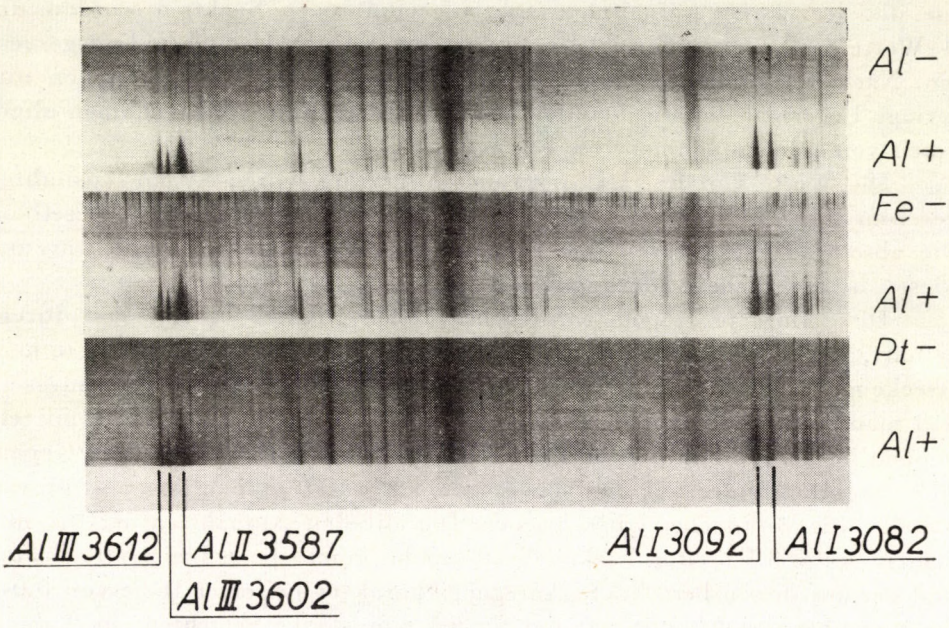

Al −
Al +
Fe −
Al +
Pt −
Al +
Al III 3612
Al II 3587
Al III 3602
Al I 3092
Al I 3082

Abb. 6a

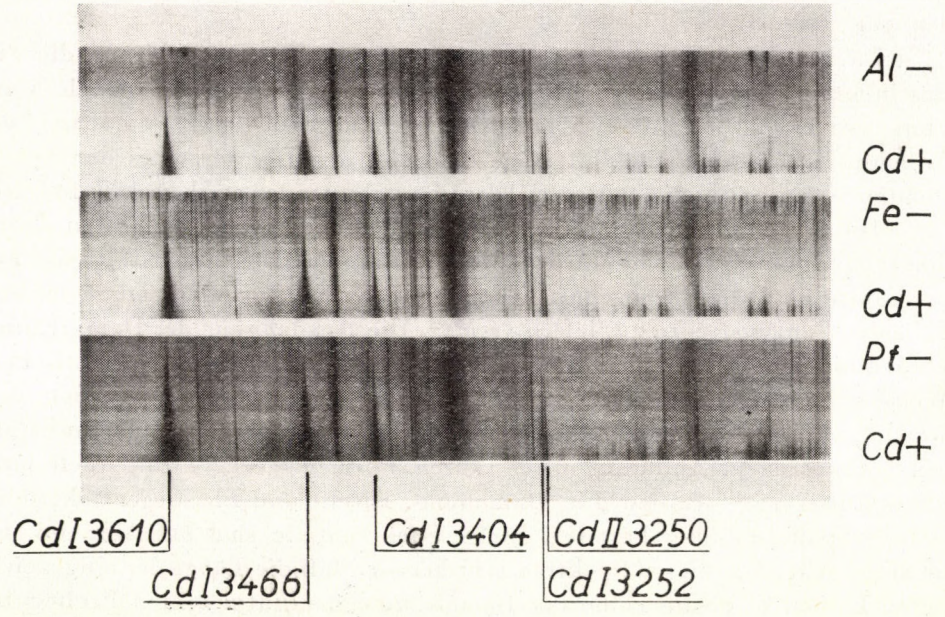

Al −
Cd +
Fe −
Cd +
Pt −
Cd +
Cd I 3610
Cd I 3466
Cd I 3404
Cd II 3250
Cd I 3252

Abb. 6b

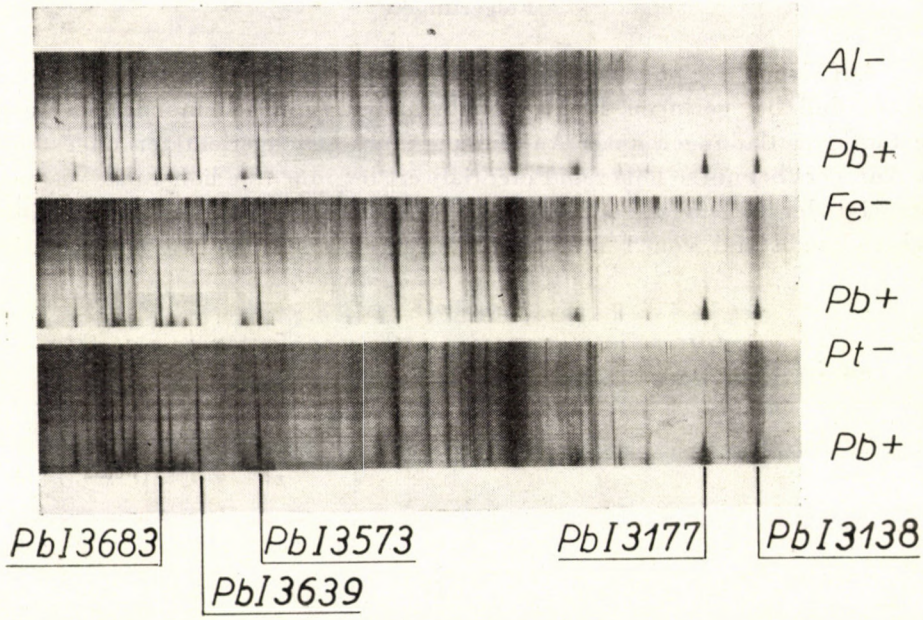


Abb. 6c

Abb. 6a, b, c. Ein Teil des Spektrums von Aluminium-, Cadmium- und Bleiproben mit Gegenelektroden aus Aluminium, Eisen und Platin bei Spaltabbildung

Tabelle I

W-Werte der Linien Fe II 3062 und Fe I 3059, ferner der Untergrundschwärzung bei Abfunken verschiedener Metalle mit Eisen-Gegenelektroden

Untersuchte Substanz	Fe II 3062 W	Fe I 3059 W	Untegrund-schwärzung W	Fe II/Fe I ΔW	Fe II/Unter-grund schwärzung ΔW
Mg	—0.15	0.27	—0.58	—0.42	0.43
Al	0.57	0.99	—0.31	—0.42	0.88
Ti	0.28	0.72	—0.61	—0.44	0.89
Fe	0.65	0.82	—0.60	—0.17	1.25
Zn	0.08	0.58	—0.80	—0.50	0.88
Ag	0.19	0.65	—0.73	—0.46	0.92
W	0.27	0.68	—0.63	—0.41	0.90
Pt	0.30	0.70	—0.62	—0.40	0.92

bereiteten Aufnahmen am geringsten war, wogegen diese Werte bei Platin-Gegenelektroden die maximale Höhe zeigten, während sie bei den mit Eisen-Gegenelektroden bereiteten Aufnahmen zwischen den Extremwerten lagen.

Folgerungen

Auf Grund der oben beschriebenen Versuchsergebnissen kann man feststellen, daß bei geringen Elektrodenabständen (von 1 mm oder darunter) die Funkenentladungen unter Anwendung eines gleichgerichteten ungesteuerten Anregers bei um so höherem Potentialwert beginnen, je höher das Austrittspotential der Gegenelektrode ist. Dies wird einerseits durch die mit einem Elektrodenabstand von 1 mm bereiteten Spektralaufnahmen bewiesen, bei

Tabelle II

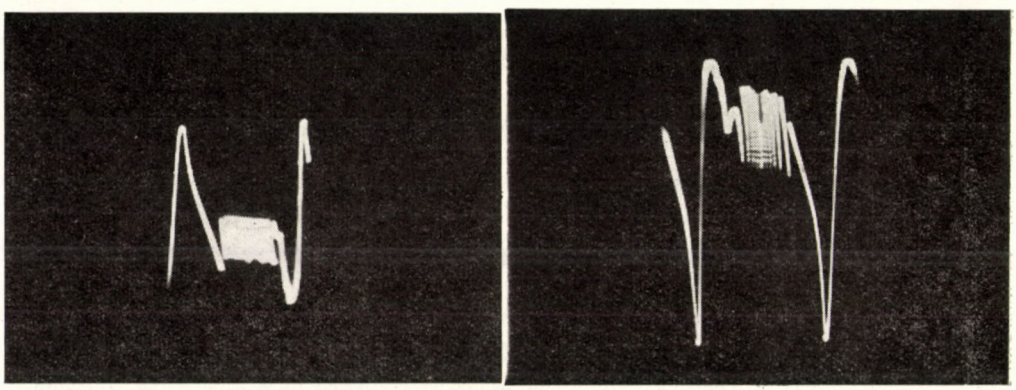
W-Werte der Linien Fe II 3062 und Fe I 3059 bei Verwendung verschiedener Gegenelektroden in den Schichten 00.0—0.5, 0.5—1.0 bzw. 1.0—1.5 mm über der Eisenprobe

Abstand der untersuchten Schicht von der Eisenprobe, mm	Linie	Gegenelektroden aus							
		Mg	Al	Ti	Fe	Zn	Ag	W	Pt
0—0.5	Fe II 3062 W	—0.03	—0.02	0.09	0.28	0.32	0.28	0.32	0.36
	Fe I 3059 W	—0.22	0.40	0.19	0.41	0.39	0.40	0.40	0.40
	Fe II/Fe I ΔW	0.25	—0.38	—0.10	—0.13	—0.07	—0.12	—0.08	—0.04
0.5—1.0	Fe II 3062 W	—0.25	—0.38	—0.03	0.30	0.44	0.31	0.36	0.41
	Fe I 3059 W	0.20	0.13	0.34	0.59	0.64	0.55	0.60	0.66
	Fe II/Fe I ΔW	—0.45	—0.51	—0.37	—0.29	—0.20	—0.24	—0.24	—0.25
1.0—1.5	Fe II 3062 W	Keine Linie			—0.01	—0.07	—0.02	—0.01	—0.03
	Fe I 3059 W	Keine Linie			0.61	0.62	0.57	0.58	0.58
	Fe II/Fe I ΔW				—0.62	—0.69	—0.59	—0.59	—0.61

denen der Anregungscharakter mit der Erhöhung des Austrittspotentials der Gegenelektrode funkenartiger wird, andererseits aber auch durch die Oszillogramme der Potentialveränderungen, die in der Funkenstrecke stattfinden (Abb. 7).

Bei größeren Elektrodenabständen weisen andere Faktoren stärkere Einflüsse auf. Unserer Meinung nach soll man von diesen Faktoren hauptsächlich das Atomgewicht der Gegenelektroden berücksichtigen. Wir nehmen dabei an, daß beim Beginn der Entladung die verdampfte und ionisierte Substanz infolge Einwirkung des elektrischen Kraftfeldes in Richtung der anderen Elektrode mit umso höherer Geschwindigkeit wandert, je geringer ihre Masse ist. Unter den gleichen Bedingungen können Metalle geringeren

Atomgewichtes einen längeren Weg durchlaufen, d. h. sie können sogar in die unmittelbare Nähe der anderen Elektrode gelangen und deren Dampfwolke zurückdrängen. Diese Annahme wird durch die auf Abb. 6 dargestellten Aufnahmen unterstützt. Aus diesen ist nämlich zu ersehen, daß die Dämpfe der untersuchten Substanz in dem über der Probe befindlichen Raum eine um so größere Höhe erreichen, je höher das Atomgewicht der Gegenelektrodensubstanz ist. Diese Wirkung ist wahrscheinlich dafür verantwortlich, daß bei den



a) *b)*

Abb. 7. Oszillogramme der in der Funkenstrecke verlaufenden Potentialänderungen bei 1 mm Elektrodenabstand
a) bei einer Eisenprobe mit Magnesiumelektrode; *b)* bei einer Eisenprobe mit Platinelektrode

mit größeren Elektrodenabständen im Falle von Gegenelektroden aus Magnesium, Aluminium bzw. Titan bereiteten Aufnahmen, verhältnismäßig geringe Linienintensitäten und ein mehr bogenartiger Anregungscharakter beobachtet wurden. Über der mit den erwähnten Gegenelektroden angeregten Probe befindet sich nämlich eine geringere verdampfte Substanzmenge, und dies verursacht eine Schwächung der Funkenlinien. Zusammenfassend kann daher festgestellt werden, daß bei der Gleichstrom-Hochspannungsfunkenanregung der Anregungscharakter der entstandenen Spektren, die absoluten Intensitäten der Linien und die Untergrundschwärzung des Spektrums durch das Austrittspotential und Atomgewicht der angewandten Gegenelektroden in gewissem Maße beeinflußt werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Nach den mittels gleichgerichteten Hochspannungsfunkenentladungen durchgeführten Untersuchungen sind — bei gleichen elektrischen Parametern und derselben Untersuchungssubstanz — der Charakter des Spektrums, die absolute Intensität der Linien und die Untergrundschwärzung auch vom Material der angewandten Elektrode abhängig. Diese Bedingungen wurden im Falle reines Eisens unter Verwendung von Gegenelektroden aus Platin, Silber, Eisen, Aluminium, Zink, Wolfram und Magnesium untersucht. Auf Grund der Spektralaufnahmen sind — falls der Elektrodenabstand gering (0.5—1.0 mm) ist, und die Gegenelektrode

eine negative Polarität besitzt — zwischen den oben erwähnten Eigenschaften der Spektren und den Austrittspotentialen der beim Abfunken angewandten Gegenelektroden gewisse Zusammenhänge feststellbar. Bei größeren Elektrodenabständen verschwinden jedoch diese Relationen.

Ferner werden die Intensitäten der Variantlinien entlang der Funkenstrecke in den Schichten 0—0.5, 0.5—1.0 und 1.0—1.5 mm über der untersuchten Probe dargestellt.

LITERATUR

1. PÉTER, L., PAKSY, L.: Megjegyzések a fonálszikragerjesztéshez, I. (Bemerkungen zur Fadenfunkenanregung, I.) Wettbewerbsarbeit. Nehézipari Műszaki Egyetem Közl. (im Druck).
2. PÉTER, L., PAKSY, L.: Megjegyzések a fonálszikragerjesztéshez, II. (Bemerkungen zur Fadenfunkenanregung, II.) Wettbewerbsarbeit. Nehézipari Műszaki Egyetem Közl. (im Druck).

Role of Counter-electrodes in Rectified Spark Excitation, I.

L. PÉTER

Summary. According to investigations carried out with rectified high voltage spark discharges, the nature of spectra, the absolute intensity of lines and the background radiation blackening depend also on the nature of counter-electrodes applied, when the electric parameters and the investigated sample are identical. These conditions were studied pure iron, using platinum, silver, iron, aluminium, zinc, tungsten and magnesium as counter-electrodes. On the basis of the established spectra, some correlations were evolved between the above-mentioned properties of spectra and the exit potentials of the counter-electrodes used in sparking, provided the electrode distances are small (0.5 to 1.0 mm), and the counter-electrode possesses a negative polarity. However, these correlations disappear at greater electrode distances.

Further, the intensities of variant lines along the spark gap are given for the layers 0—0.5, 0.5—1.0 and 1.0—1.5 mm over the investigated sample.

Роль противоэлектродов при выпрямленном искровом возбуждении, I.

Л. ПЕТЕР

Резюме. Согласно испытаниям, проведенным при помощи выпрямленных искровых разрядов высокой частоты — в случае одинаковых электрических параметров и испытуемого вещества — характер спектра, абсолютная интенсивность линий и излучение фона зависят также и от применяемых электродов. Эти условия автор изучал в случае чистого железа с применением платиновых, серебряных, железных, алюминиевых, цинковых, вольфрамовых и магниевых противоэлектродов. На основании снятия спектров можно установить зависимости между вышеуказанными свойствами спектров и выходными напряжениями применяемых при искрении противоэлектродов, если электродное расстояние небольшое (0,5—1,0 мм) и противоэлектрод обладает отрицательной полярностью. При более большом электродном расстоянии эти зависимости становятся незаметными.

Кроме этого в работе приводятся интенсивности вариантных линий вдоль искрового промежутка, над испытуемым веществом в слоях толщиной 0—0.5, 0.5—1.0 и 1.0—1.5 мм.

László PÉTER; Miskolc, Egyetemváros, Ungarn

ÜBER DIE ABHÄNGIGKEIT DES GRENZSTROMES IM ELEMENT Zn — Hg (TROPFELEKTRODE) VON DER KONZENTRATION MANCHER KATIONEN OHNE ANLEGUNG EINER ÄUSSEREN SPANNUNG

A. Piotrowski und B. Belski

(Lehrstuhl für Allgemeine Chemie der Berg- und Hüttenakademie Kraków, Polen)

Eingegangen am 4. März 1961*

Zu den einfachsten elektroanalytischen Methoden gehört die sogenannte innere bzw. spontane Elektrolyse. Sie wird gewöhnlich für Bestimmungen geringer Mengen von edleren Metallen in Gegenwart von mehr aktiven Hauptbestandteilen der Legierungen oder Erze angewandt und zeichnet sich vor allem durch ihre sehr einfache Ausführung aus. Die für die einzelnen Bestimmungen notwendige Zeit ist größer als bei gewöhnlicher Elektrogravimetrie, da man in diesem Falle die Stromdichte und somit die Ausscheidung des Stoffes nicht nach Belieben regulieren kann. Dabei kann manchmal auch die vollständige quantitative Ausscheidung ausbleiben.

Unseren Erfahrungen nach ist es in manchen Fällen möglich die elektrogravimetrische Grundlage solcher Bestimmungen durch die Messung des Stromes einer entsprechenden Zelle zu ersetzen, soweit natürlich dieser Strom der Konzentration des zu bestimmenden Stoffes proportional ist. Bei den in der inneren Elektrolyse benutzten Elektrodensystemen und Zellen fällt diese Voraussetzung aus. Wenn man jedoch eine unedle Metallanode (z. B. Zn, Fe, Al) mit einer Quecksilbertropfelektrode verbindet und in die Lösung eines entsprechenden Depolarisators eintaucht, entsteht ein galvanisches Element mit einem stabilen Grenzstrom, dessen Stärke der Konzentration des Depolarisators proportional ist so, wie in der Polarographie. Auf diesem Wege kann die Zeit der Bestimmung sehr verkürzt werden und gleichzeitig fällt die Notwendigkeit weg, sich einer polarographischen Apparatur zu bedienen, was unter gewissen Umständen nicht bedeutungslos sein kann.

In der Literatur hat man bisher über eine derartige Synthese der Grundlagen der inneren Elektrolyse und der Polarographie zu Zwecken der analytischen Praxis nichts berichtet.

Meßeinrichtung und Versuche

Abb. 1 zeigt eine einfache Schaltung zur Messung des Stromes im Element Zn—Hg. In die zu analysierende Lösung *N* wird eine Quecksilbertropfelektrode *K* und eine Zinkanode *A* (aus reinstem Zink, 99,99 %) getaucht. Die Zinkanode wird in Form einer Scheibe von 13

* Vorgetragen auf dem Kongreß für Analytische Chemie, Budapest, April 1961.

mm Durchmesser in Bakelit eingehüllt, so daß nur ein kreisförmiger Querschnitt als aktive Oberfläche offen bleibt. Dieser Querschnitt wird zunächst mit Benzin und Alkohol gereinigt, zum Schluß aber durch Eintauchen für 10 Sekunden in eine 5%ige Kollodiumlösung mit einer dünnen Kollodiumschicht überzogen, dies hat den Zweck, die späteren Zementationserscheinungen zu vermeiden. Durch wasserdichte und elektrisch isolierte metallische Verbindung

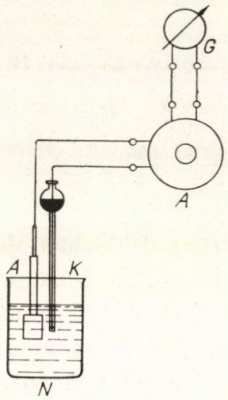


Abb. 1. Schaltschema zur Messung des Stromes im Element Zn—Hg
A — Zinkanode, *K* — Quecksilbertropfelektrode, *N* — Gefäß mit der zu analysierenden Lösung, *R* — Empfindlichkeitsreduktor, *G* — Galvanometer

wird dann die Einschaltung der Anode in den Stromkreis ermöglicht. Ein entsprechender isolierender Griff z. B. aus Plexiglas oder Bakelit hält die beiden Elektroden in konstanter Entfernung und zugleich in senkrechter Lage.

Die Stromstärke wurde mit Hilfe eines Galvanometers mit Lichtmarke (Empfindlichkeit $7.4 \cdot 10^{-8}$ A/ Skalenteil) und Dämpfung, unter Zuhilfenahme eines Reduktors der Empfindlichkeit gemessen. Ein solches Meßinstrument wurde von uns zweckmäßig zur Vereinfachung der notwendigen Meßeinrichtung angewandt.

Es wurden folgende Lösungen untersucht:

1. $CuSO_4$ bei Konzentrationen von cca 10^{-2}—10^{-4} Mol in Gegenwart von 0.1 Mol bzw. 0.5 Mol KCl (als Grundelektrolyt);
2. $AgNO_3$ bei Konzentrationen von cca 10^{-2}—10^{-4} Mol im 0.1 bzw. 0.5 Mol KCl (ammoniakalische Lösung) oder 0.1 Mol bzw. 0.5 Mol KNO_3 (neutrale Lösung);
3. $CdSO_4$ bei Konzentrationen 10^{-2}—10^{-3} Mol in 0.1 Mol bzw. 0.5 Mol KCl;
4. $CuSO_4 + AgNO_3$ bei Konzentrationen 10^{-3}—10^{-4} Mol in ammoniakalischer Lösung und in Gegenwart von 0.1 Mol bzw. 0.5 Mol KCl. Die Lösungen wurden sowohl in Anwesenheit von Luftsauerstoff als auch nach dessen Beseitigung mit Na_2SO_3, im gewöhnlichen Becherglas, bei konstanter Temperatur untersucht.

Es wurden insgesamt cca 30 Stromstärkekonzentrationskurven für verschiedene Konzentrationsbereiche und Meßempfindlichkeiten bestimmt. Zur Bestimmung jeder Kurve wurden gewöhnlich 5 Lösungen eines gegebenen Kations mit entsprechend wachsender Konzentration benutzt.

Meßergebnisse

Die Ergebnisse zeigen, daß die Abhängigkeit der Stromstärke von der Konzentration eine Gerade bildet. Auf Abb. 2 wird z. B. eine Kurve für Kupfersulfatlösung dargestellt. Die beiden Punkte x_1, x_2 zeigten, daß sich zwei zusätz-

liche Lösungen, deren Konzentrationen als unbekannt angenommen wurden, gut auf der Eichkurve auffinden lassen u. zw. im Einklang mit ihren wirklichen Konzentrationswerten. Abb. 3 stellt die Reihenfolge der Kurven für $AgNO_3$ [3], $CuSO_4$ [2], und die Mischung dieser Salze [1] dar, wobei die Konzentration von Cu^{2+} und Ag^+ sowohl in Mischung wie in einzelnen Lösungen konstant gehalten wird. Man sieht, daß sich die Diffusionsströme beider Komponenten

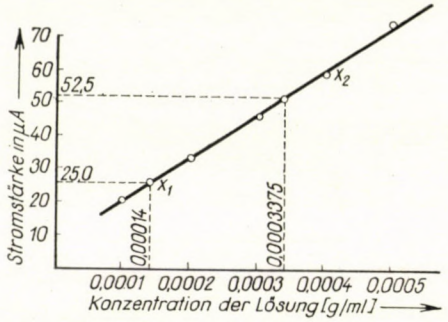


Abb. 2. Eichkurve für $CuSO_4$-Lösung (cca 10^{-3} m) in Gegenwart von 0,5 Mol KCl. Die Lösung neutral und ohne Entlüftung; Zinkanode mit Kollodiumschicht überzogen

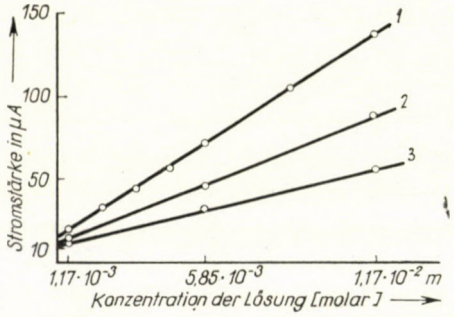


Abb. 3. Eichkurven für gemischte Lösungen von $CuSO_4 + AgNO_3$ (Kurve 1) mit einem Konzentrationsbereich von cca 10^{-3}—10^{-2} m und für einzelnen Lösungen von $CuSO_4$ (2) und $AgNO_3$ (3) in demselben Konzentrationsbereich, bei Gegenwart von 0.5 m KCl. Alle Lösungen ammoniakalisch und ohne Entlüftung. Anode mit Kollodiumschicht

addieren. Die Versuche wurden ohne Beseitigung des Sauerstoffs und im 0.5 m KCl-Lösung durchgeführt.

Abb. 4 zeigt die Eichkurven für Silbernitratlösung und eine Zinkanode ohne Kollodiumschicht [1], dann aber dieselbe Anode jedoch mit Kollodiumschicht bedeckt [2]. Kurve 1 beweist, daß mit genügend verdünnten Lösungen auch ohne Kollodiumschicht gearbeitet werden kann, da praktisch keine Zementation an der Anode festzustellen ist und der Diffusionsstrom sich ohne Störung gestalten kann. Der Unterschied der Stromwerte für beide Kurven

ist hinsichtlich des Widerstandes der Schicht verständlich. Bei mehr konzentrierten Lösungen konnten die Zementationsvorgänge an der Anode schon mit bloßem Auge beobachtet werden, was mit gleichzeitiger Störung im regelmäßigen Verlauf der Kurven verbunden ist. In konzentrierten Lösungen weist auch eine mit Kollodiumschicht bedeckte Anode eine kürzere Lebensdauer auf, jedoch läßt sich diese durch Erneuerung der Oberfläche und Auftragen einer frischen Schicht wieder rasch herstellen.

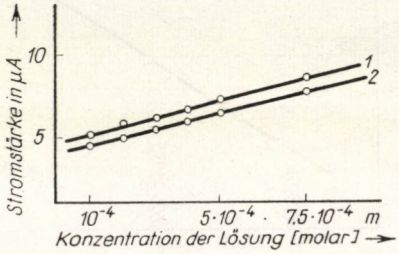


Abb. 4. Eichkurven für $AgNO_3$-Lösung im Konzentrationsbereich von 10^{-4}—$7.5 \cdot 10^{-4}$ Mol mit 0.5 Mol KCl. Die Lösung neutral, ohne Luftbeseitigung
Linie 1 — Zinkanode ohne Kollodiumschicht, Linie 2 — Zinkanode mit Kollodium

Die für eine einzelne Bestimmung erforderliche Zeit ist sehr kurz und beträgt nach Vorbereitung der Lösung 1—2 Minuten. Kurz nach dem Eintauchen der Elektroden in die Lösung setzt sich der Strom fest und bleibt lange Zeit stabil. Nach dem Entfernen des Luftsauerstoffs aus der Lösung nimmt der Strom ab, jedoch auch in Gegenwart von Sauerstoff können während der Arbeit unter gleichen Bedingungen und mit nicht allzusehr verdünnten Lösungen richtige Ergebnisse erzielt werden. Es scheint, daß unter solchen Umständen kein Sauerstoffmaximum entsteht, da in nur reines KCl als Leitungssalz enthaltenden Lösungen, eine Zugabe von Gelatin keinen Einfluß auf den Grundstrom der Zelle ausübte. Die Anwesenheit eines Sauerstoffdiffusionsstromes konnte jedoch in diesem Falle festgestellt werden, da die Einführung des Stickstoffes in die Lösung die Stromstärke stark herabsetzte.

Bei den meisten Versuchen haben wir, wie ersichtlich, eine Zinkanode benützt. Es muß jedoch bemerkt werden, daß auch mit »Armco«-Eisen gute Ergebnisse erhältlich sind. Mit einem sehr reinem Aluminium kann man anfangs auch regelmäßige Versuche durchführen, jedoch scheint eine Al-Anode schon bald ihre Leistungsfähigkeit infolge einer passiven Schicht zu verlieren, die sich an der Oberfläche entwickelt.

Folgerungen

Die Ergebnisse zeigen, daß in dem von uns angewandten System eine durch den inneren Strom der Zelle kathodisch polarisierte Quecksilbertropfelektrode ein für die Reduktion mancher Kationen notwendiges Potential annehmen kann. Infolge einer verhältnismäßig großen Anodenfläche bleibt das Potential der Anode während deren Arbeit unverändert. Gleichzeitig sinkt infolge hoher Stromdichte an der Tropfelektrode ihr Potential fast bis auf das Potential der Anode — im Falle eines vernachlässigbaren Widerstandes im gesamten Stromkreis der Zelle.

Man kann hoffen, daß sich auch die Bestimmung der mehrkomponentigen Lösungen auf diesem Wege verwirklichen läßt, z. B. durch entsprechende Änderung des Potentials der Tropfelektrode mit Hilfe eines äußeren Widerstands im Stromkreis der Zelle, oder auch durch eine Verschiebung der Reduktionspotentiale mit dazu geeigneten komplexbildenden Substanzen. Die diesbezüglichen Untersuchungen sind im Gange. Es scheint, daß die von uns angewandte Methode mancher einfacher Bestimmungen die Vorzüge der inneren Elektrogravimetrie (einfache Einrichtung) ohne die für Ausscheidung notwendige Zeit zu erfordern, mit jenen der polarographischen Methode verbindet, doch ohne deren komplizierte Apparatur und photographische Registration der Wellen.

Darüber hinaus ist es ersichtlich, daß auch bei amperometrischen Titrationen ein derartiges System in vielen Fällen anwendbar sein kann.

ZUSAMMENFASSUNG

In einem aus einer Zinkanode (eine Zinkscheibe von 13 mm Durchmesser, mit dünner Kollodiumschicht überzogen) und einer Quecksilbertropfelektrode bestehenden Galvanoelement, ohne Anlegung einer äußeren Spannung, zeigt die Abhängigkeit der Stromstärke von der Konzentration für verdünnte Lösungen von Ag, Cu, Cd in Gegenwart von KCl bzw. KNO_3-Überschuß einen linearen Zusammenhang. Auf dieser Grundlage kann man eine einfache Methode zur quantitativen Bestimmung einiger Kationen in den eine Komponente enthaltenden Lösungen anwenden. Es wird auf die Entwicklungsmöglichkeiten hinsichtlich einer Analyse mehrkomponentiger Lösungen hingewiesen.

On the Dependence of Limit Current on the Concentration of Some Cations in the Element Zn—Hg (Dropping Electrode) without Use of External Potential

A. PIOTROWSKI and B. BELSKI

Summary. Current intensity in the galvanic element consisting of a zinc anode (a zinc disk of 13 mm diameter coated by a thin collodion film) and of a dropping mercury electrode, without the use of any external potential, showed a linear correlation with the concentration of cations

in dilute solutions of silver, copper and cadmium, in the presence of potassium chloride and potassium nitrate, respectively.

On this basis, a simple method was evolved for the quantitative determination of some cations in solutions where only one component is present. It is pointed out that the method can possibly be developed for use also in multicomponent solutions.

О зависимости предельного тока от концентрации отдельных катионов в элементе цинк—ртуть (капающий электрод), без применения внешнего напряжения

А. ПИОТРОВСКИ и Б. БЕЛСКИ

Резюме. В гальваническом элементе, состоящем из цинкового анода (цинковый диск диаметром в 13 мм, покрытый тонким слоем коллодия) и капающего ртутного электрода, без применения внешнего напряжения, в случае разбавленных растворов серебра, меди и кадмия, в присутствии хлористого или азотнокислого калия, интенсивность тока обнаруживает линейную зависимость с концентрацией катионов. На этом основании авторы разработали простой метод для количественного определения отдельных катионов в растворах, в которых присутствует только один компонент. Указывают на возможность развития метода в отношении анализа многокомпонентных растворов.

Doz. Dr. Antoni PIOTROWSKI
Mgr. Ing. Bronislaw BELSKI
Berg- u. Hüttenakademie Kraków, Polen

UV-SPEKTROPHOTOMETRISCHE BESTIMMUNG DES o-, m-, p-XYLOL- UND ÄTHYLBENZOLGEHALTES IM GEMISCH

J. JOKL und J. KNIŽEK

(Institut für Makromolekulare Chemie der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Praha)

Eingegangen am 5. Mai 1961*

Xylol ist in den letzten Jahren ein wichtiger Industriestoff geworden. Es hat sich deshalb die Notwendigkeit ergeben, für die analytische Kontrolle bei seiner Erzeugung, Isomeration und Isolation eine exakte und schnelle Methode für die Gehaltsbestimmung der Quaternärgemischkomponenten o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol und Äthylbenzol auszuarbeiten.

Eine der ältesten Methoden für die Xylolgemischanalyse ist die Methode nach Reichl. Diese Methode ermöglicht jedoch die Bestimmung des m-Xylolgehaltes bloß im Gemisch mit p- und o-Xylol. Das Resultat ist vom Komponentenverhältnis im Gemisch abhängig. Die Bestimmung basiert auf der verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeit der Nitrierung und der geringen Löslichkeit des entstandenen 2,4,6-Trinitro-m-Xylols, welches gravimetrisch bestimmt wird. Für heutige Ansprüche ist jedoch diese empirische Methode unzulänglich.

Eine erfolgreiche Lösung der Xylolanalyse können bloß physikalisch-chemische Methoden gewähren, besonders Gas-Flüssigkeitschromatographie und Spektrophotometrie.

Spektrophotometrische Methoden basieren auf der Voraussetzung einer exakten Gültigkeit des Lambert—Beerschen Gesetzes. Arbeiten verschiedener Autoren variieren in bezug auf die Wahl von Wellenlängen, auf die Art der Berechnung, der angewendeten Apparatur und verschiedener Grade der Abweichungskorrektur, in bezug auf den Einfluß von Küvetten und von Interferenzstoffen.

Mit der Ultrarotspektrophotometrie von Xylol befaßten sich zum Zwecke der quantitativen Analyse einige Autoren.

KAYE und OTIS [1] beschreiben die quantitative Xylol- und Äthylbenzolbestimmung im Ultrarotspektralgebiet (700—800 K) in einer Schwefelkohlenstofflösung. Die verhältnismäßig einfache Methode weist gute Ergebnisse auf, soweit in der Probe keine größere Menge Äthylbenzol anwesend ist. Bei dieser Methode ist es angebracht, Küvetten mit einer kontinuierlich veränderlichen Schichte anzuwenden. Die Autoren benützen mathematische Korrektu-

* Vorgetragen auf dem Kongreß für Analytische Chemie, Budapest, April 1961.

ren für Abweichungen vom Lambert—Beerschen Gesetz. Es wird eine Fehlergrenze von 1% angegeben.

SCHNURMANN und KENDRICK [2] benützten Differentialspektrophotometrie am Apparat P. E. — 21. In ihrer Arbeit befassen sie sich ausführlich mit dem Einfluß des Apparaturfaktors auf die zu erreichende Genauigkeit auf einem Zweistrahlgerät. Diese Autoren lösen die Probe in einem Heptan-Isooctangemisch. Sie wenden empirisch festgestellte Korrekturen und führen eine Durchschnittsabweichung von $\pm 0.1\%$ an.

MARTIN, JOHNSTON, und O'NEAL befaßten sich mit einer analogen Thematik; außer Xylol und Äthylbenzol bestimmen sie auch andere aromatische Kohlenwasserstoffe.

Nach schlechten Erfahrungen mit der Apparatur, welche für das Messen von UR-Spektren (Spektralphotometer Zeiss UR-10) in unserer Anstalt zur Verfügung steht und eine ungenügende photometrische Genauigkeit aufweist, haben wir diese Methodik aufgegeben und versucht, die Aufgabe durch Spektrophotometrie im UV-Spektralgebiet zu lösen.

Vom analytischen Standpunkt aus verlaufen die UV-Spektra der einzelnen Xylole und des Äthylbenzols ungünstiger als im UR-Spektralgebiet; trotzdem ist es gelungen, eine genaue und schnelle quantitative Methode für die Bestimmung des o-, m-, p-Xylol- und Äthylbenzolgehaltes im Vierkomponentengemisch auszuarbeiten.

Mit der Xylolanalytik im UV-Spektralgebiet befaßten sich einige Autoren, z. B. TUNNICLIFF, BRATTAIN und ZUMWALT [3] und TUNNICLIFF, RASMUSSEN und MORSE. Sie arbeiten mit dem Beckmannschen Quarzspektralphotometer. Sie benützen eine komplizierte Interpretation der gemessenen Werte. Für das Vierkomponentengemisch führen sie eine 1%ige, für das Sechskomponentengemisch eine 2%ige Fehlergrenze an. Die Art der Fehlerkorrektur stellen sie in einer anderen Arbeit in Anwesenheit eines absorbierenden Untergrundes dar.

In der Sowjetunion befaßten sich mit einer ähnlichen Thematik ZIMINA und SIRJUK. Diese Autoren arbeiten mit dem sowjetischen Spektralphotometer SF—4.

In unserem Laboratorium wurde das Spektralphotometer UNICAM SP — 500 mit dem Sekundärelektronenvervielfacher-Adapter SZG 500 angewendet. Die Apparatur erwies sich als gut geeignet für diesen Zweck, da sie die Arbeit mit sehr guter Monochromation ermöglicht. Das Gerät wird mit stabilisiertem Strom gespeist. Wir benützten eine konstante Spaltbreite von 0.04 mm. Als Lösungsmittel verwenden wir spektralreines Cyclohexan, aus welchem wir vorher durch Chromatographie auf Silikagel die Aromatspruren beseitigen.

Nach wiederholten Messungen der UV-Spektren von verdünnten Cyklohexanlösungen reiner Standarde wurden die für die Bestimmung einzelner Komponenten geeignetsten Messwellenlängen gewählt. Durch Messen von Binärmischungen, die aus diesen Grundlösungen bereitet wurden, wurde bei 6 gewählten Wellenlängen λ_1—λ_6 die Gültigkeit des Lambert—Beerschen-

Gesetzes erwiesen, und die für die Lösung nötigen Werte von 16 Extinktionskoeffizienten sehr genau festgestellt. Die gefundenen Abhängigkeiten waren in den Grenzen von Versuchsfehlern linear.

Nachdem die Gültigkeit des Lambert—Beerschen-Gesetzes und die Additionsfähigkeit der Extinktionswerte der Gemischkomponenten verifiziert

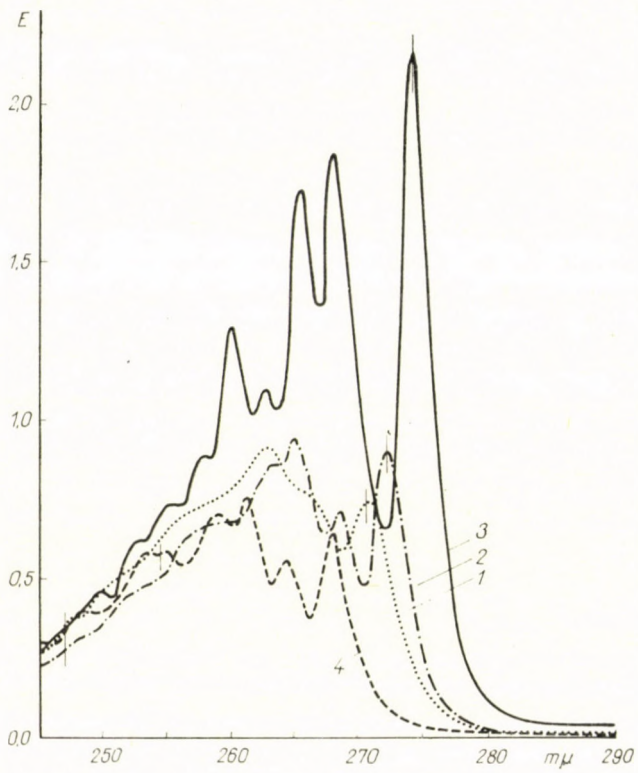


Fig. 1

waren, mußte die unbekannte Komponentenkonzentration aus dem Lambert—Beerschen Gesetz für das Vierkomponentengemisch errechnet werden.

$$E_{\lambda n}^{c,d} = \sum_{i=1}^{i=4} X_i \cdot x_{i\varepsilon_{\lambda n}}^{c,d}$$

wo $E_{\lambda n}$ die gemessene Probenextinktion bei λ_n in einer Küvette von optischer Länge d bedeutet, wobei die Probe durch ein transparentes Lösungsmittel auf die Konzentration c verdünnt wurde, X_i die Konzentrationen einzelner Gemischkomponenten, und $x_{i\varepsilon_{\lambda n}}^{c,d}$ die betreffenden Extinktionskoeffizienten sind.

Da das Lambert—Beersche Gesetz unter den angewendeten Versuchsbedingungen gültig ist, kann man von einer graphischen oder numerischen Lösung der angeführten Gleichung abzusehen. Wir haben uns zwecks Zeitersparnis ein Inversionsgleichungsystem abgeleitet, in welchem die gesuchten Konzentrationen lineare Funktionen von experimental bestimmten optischen Dichten — bei gewählten Wellenlängen — darstellen. Diese gesuchten linearen Funktionen wurden ein für allemal errechnet und wir benützen sie zur Berechnung realer Proben.

Nach Einsetzen der gemessenen Extinktionswerte für λ_1 bis λ_4 in die Arbeitsgleichungen, kann die Konzentration der einzelnen Gemischkomponenten direkt berechnet werden. Diese Interpretationsart der gemessenen Werte ist bedeutend rascher als die graphischen Methoden oder die numerische Lösung der ursprünglichen Gleichungen.

Voraussetzung für die richtigen Resultate ist die Einführung von Korrekturen in bezug auf die ungleiche optische Durchlässigkeit der Küvetten. Die Proben dürfen durch weitere Komponenten nicht verunreinigt sein. Es ist daher zweckmäßig, die Proben nicht nur bei analytischer Wellenlänge, sondern auch noch bei weiteren zwei Wellenlängen λ_5 und λ_6, die die Mehrzahl der in Betracht kommenden Verunreinigungen zeigen, zu messen.

Da die Ergebnisse stets die Differenz von 2 großen Zahlen, die als Produkt experimentaler Daten entstehen, darstellen, müssen die Messungen mit äußerster Genauigkeit durchgeführt und einigemal wiederholt werden. Falls in der Messung der Extinktionswerte ein Fehler von 1% unterläuft, kann unter extrem ungünstigen Umständen der Fehler im Endresultat 10% und auch noch mehr betragen. Von großer Wichtigkeit ist die Speisstromstabilität, ferner eine präzise und reproduzierbare Einstellung der Wellenlänge und der Spektralspaltbreite der Apparatur. Es ist auch nötig, ab und zu die Dispersion des Spektrophotometers zu kontrollieren.

Die praktische Durchführung der Analyse beruht auf der Verdünnung der zu analysierenden Probe mittels Cyclohexans auf die gewünschte Konzentration (0.02%). Diese Lösung messen wir dann in einer 1 cm-Küvette bei 4 Meßwellenlängen und 2 Kontrollwellenlängen. Nachdem wir die gemessenen Extinktionswerte in die Arbeitsgleichungen eingesetzt haben, können wir die Gleichungen auf einer halbautomatischen Rechenmaschine berechnen. Das Resultat ergibt direkt den Volumprozentgehalt der einzelnen Komponenten.

Falls die Probe den angeforderten Kriterien entspricht, muß die Summe der gefundenen % die Zahl $100 \pm 1\%$ ergeben. Verunreinigungen enthaltende Proben können von dem Endsummenwerte 100% bedeutend abweichen, je nachdem, ob die Verunreinigung durch einen absorbierenden Stoff (+) oder durch einen transparenten Stoff (—) verursacht ist. Stärker verunreinigte Proben müssen redestilliert oder chemisch gereinigt werden, z. B. auf die

Weise, daß die Cyclohexanlösung mit alkalischem $KMnO_4$ durchgeschüttelt wird usw.

Nach Ausarbeitung der Methode wurde eine Serie von 90 künstlich hergestellten Zwei-, Drei- und Vierkomponentengemischen gemessen. Somit wurde die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit des Verfahrens beglaubigt. Die Genauigkeit ist im Vergleich mit den in der Literatur beschriebenen Methoden dieselbe oder auch besser, denn sie beträgt für p-Xylol $\pm 0.4\%$, für m-Xylol $\pm 0.8\%$, für o-Xylol und Äthylbenzol $\pm 1\%$.

In praktischer Durchführung ist das Verfahren schnell und verläßlich. Die vollständige Analyse einer Probe (Vierkomponentengemisch) in Seriendurchführung unter Benützung der Rechenmaschine dauert ungefähr eine Stunde. Bisher haben wir mittels dieser Methode cca. 1600 Proben gemessen.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde festgestellt, daß der o-, m-, p-Xylol- und Äthylbenzolgehalt von Gemischen durch UV-pektrophotometrie bestimmt werden kann. Zur Analyse wurde ein mit SEV-Adapter versehener Unicam SP 500 Spektrophotometer angewandt. Es werden die zur Analyse und Kontrolle verwendbaren Wellenlängen, wie auch die Daten der Konzentrationsabhängigkeit der Extinktion angegeben.

LITERATUR

1. Kaye, W. I., Otis, M. V.: Anal. Chem. **20,** 1006 (1948).
2. Schnurmann, R., Kendrick, E.: Anal. Chem. **26,** 1263 (1954).
3. Tunnicliff, D. D., Brattain, R. R., Zumwalt, L. R.: Anal. Chem. **21,** 890 (1949).

Analysis of Mixtures of o-, m-, p-Xylene and Ethylbenzene by Ultraviolet Spectrophotometry

J. JOKL and J. KNIŽEK

Summary. It was proved by experiments that it is possible to determine the content of o-, m-, p-Xylene and ethylbenzene in mixtures by ultraviolet spectrophotometry. For the analysis a Unicam SP 500 spectrophotometer equipped with a SEV-adapter was used. The wave-lengths suitable for analysis and control, and the dependence of extinction values on concentrations are also given.

Анализ смесей о-, м- и п-ксилола и этилбензола путем ультрафиолетовой спектрофотометрии

Й. ЙОКЛ и Й. КНИЖЕК

Резюме. Определение содержания о-, м- и п-ксилола и этилбензола в смеси проводимо путем ультрафиолетовой спектрофотометрии. При анализе авторы пользовались спектрофотометром «Unicam SP 500», снабженным адаптером SEV. Приводят длины волн, применяемых при анализе и контроле, а также зависимость экстинкции от концентраций.

Jan Jokl
J. Knižek } Praha, Chotkowa 7, ČSSR

ÜBER DIE GENAUE SPEKTROPHOTOMETRISCHE EISEN(III)- UND TITAN(IV)-BESTIMMUNG MIT POLYPHENOLEN UND VERWANDTEN VERBINDUNGEN

L. SOMMER

(Institut für Analytische Chemie der Purkyně-Universität, Brno)

Eingegangen am 5. Mai 1961*

Die Genauigkeit einer spektrophotometrischen Methode wird überwiegend vom physikalischen Standpunkte der Präzision des Apparates und des Grades des monochromatischen Charakters der adsorbierten Strahlung geschätzt. Dagegen wurden die chemischen Gleichgewichte in den Lösungen absorbierbarer Verbindungen lange nur durch empirisch festgestellte Bedingungen geregelt.

Die komplizierten Gleichgewichte in den Lösungen farbiger Komplexe, die so oft als Grundlage spektrophotometrischer Metallbestimmungen dienen, können heute durch spektrophotometrische Untersuchungsmethoden exakt verfolgt werden [1]. Die Bildung eines einheitlichen relativ stabilen Komplexes in gewissem pH- und Reagenskonzentrationsgebiet ist eine notwendige Bedingung für eine exakte spektrophotometrische Methode.

Polyphenole wurden in der quantitativen Analyse lange Zeit wenig benützt. Analytisch interessant sind Polyphenole mit o- und peri-Dihydroxylgruppierung, deren eines Hydroxyl auch durch die Carboxyl- oder Ketogruppe substituiert werden kann (o-Phenolcarbonsäuren, Hydroxy-γ-pyrone). Vom komplexchemischen Standpunkte sind Verbindungen mit diesen Gruppierungen wenig selektive Liganden für eine Reihe von Metallionen unter denen jene mit der äusseren Elektronenstruktur 8 der edlen Gase überwiegen. In der Lösung bilden sich stufenweise mehrere einkernige Chelatkomplexe mit fünf- oder sechsgliedrigem Ring mit stark polarisierter Bindung $\left[\begin{smallmatrix} O—M—O \\ | \quad\quad | \\ \text{Ligand} \end{smallmatrix}\right]$ unter gleichzeitiger Protonenabspaltung.

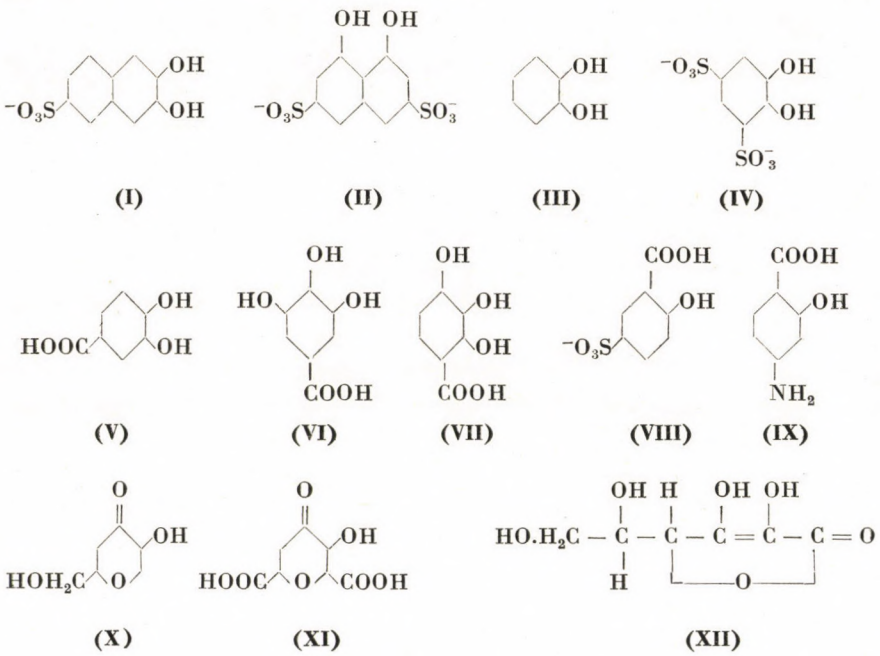
Von den farblosen, löslichen Chelaten der M^{II}, M^{III} und M^{IV} haben bisher nur die Chelate von Be(II), B(III), Ge(IV) und Al(III) analytische Bedeutung. Kationen mehrerer Valenzmöglichkeiten im »oxydierenden«, Zustand: Fe(III), Ti(IV), UO_2^{2+}, VO_2^{+}, VO^{2+}, Nb(V), Ta(V), W(VI), Mo(VI), Cr(VI), Ce(IV), Ru(III) Ru(IV), Os(III), Os(IV), Re(IV) bilden mit großer Empfindlichkeit mit dieser Gruppe organischer Reagenzien intensiv gefärbte Chelate [2]. Zwei Sauerstoffatome oder Radikale in o-, vizinaler oder peri-Stellung direkt an

* Vorgetragen auf dem Kongreß für Analytische Chemie, Budapest, April 1961.

einer π-Elektronensystem geknüpft können als analytische Gruppe für jedes Kation dieser Reihe betrachtet werden. Die typischen Elektrontransfer-Spektra der Chelate hängen mit einem π-Elektronenübergang vom Ligand zum Metallion in »oxydierendem« Zustand zusammen, das Absorptionsmaximum der Chelate verschiebt sich bathochrom mit steigender Stabilität der M—O-Bindung, oder hypsochrom durch Substituente hoher Elektronenaffinität im aromatischen Kern (Verzögerung des Elektronenüberganges).

Zur spektrophotometrischen Eisen(III)- und Titan(IV)-Bestimmung ist eine große Reihe von Liganden organischer Reagenzien bekannt. Sie wurden bei uns vom Standpunkte einer exakten, empfindlichen und selektiven Methode geprüft. Es zeigte sich, daß gerade Polyphenole mit o- und peri-Dihydroxylgruppierung die empfindlichsten Methoden für diese Metalle erlauben. Die analytisch interessantesten, von uns geprüften Reagenzien sind in Tab. I zusammengestellt:

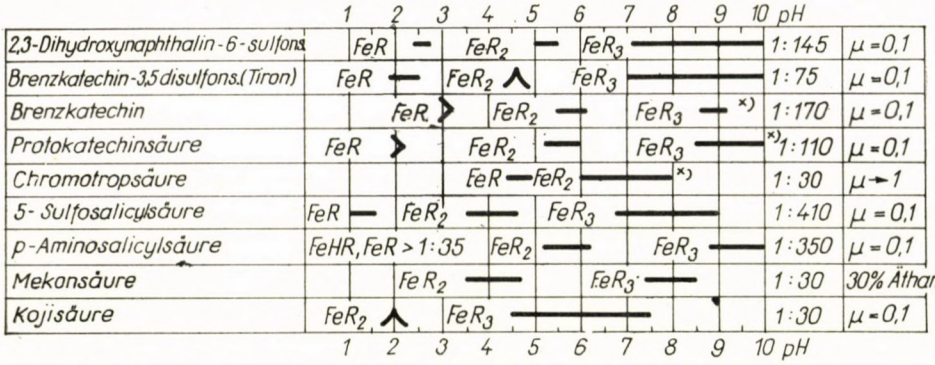
Tabelle I



2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsäure(**I**), Chromotropsäure(1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure) (**II**), Brenzcatechin(**III**), Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure (Tiron) (**IV**), Protocatechusäure(**V**), Gallussäure(**VI**), Pyrogallol-4-carbonsäure(**VII**), 5-Sulfosalicylsäure-(**VIII**), p-Aminosalicylsäure(**IX**), Kojisäure(**X**), Mekonsäure(**XI**), Ascorbinsäure(**XII**).

In den Fe(III)-Lösungen mit Reagensüberschuß bilden sich bei o--Diphenolen und ähnlich auch bei o-Phenolcarbonsäuren und Hydroxy-γ-pyronen stufenweise drei intensiv gefärbte Chelate mit dem Komponentenver-

hältnis Fe : R = 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 in Abhängigkeit von pH und Ligandenkonzentration. Die Färbung der Lösungen übergeht von blau, blauviolett, blaugrün in saurem Medium(FeR) über violett(FeR_2) nach rot, rotorange in alkalischem Medium(FeR_3), die charakteristische Absorptionsmaximumverschiebung mit der steigenden Ligandenkoordination ist hypsochrom. Das Chelat FeR_3 bleibt bei manchen Liganden mit peri-Dihydroxylgruppe (Chromotropsäure) aus sterischen Gründen oder wegen Unstabilität der Chelate oder Reagenzien im alkalischen Medium aus. Bei der Chelatbildung werden beide Protone der Hydroxyl- oder Carboxylgruppen in einem Schritt gespalten. Enthält der Ligand SO_3H-, OH- oder NH_2-Substituenten im aromatischen Kern, so



* Die Extinktion ist bei pH > 8 stark durch die Oxydation des Reagentes beeinflußt

Abb. 1. pH-Gebiete der quantitativen Bildung einiger Fe(III)-Chelate

findet man in saurem Medium auch protonisierte Chelate, die sich optisch wenig von den nicht protonisierten unterscheiden, aber die Gleichgewichte in der Lösung komplizieren. Die pH-Bildungsbereiche aller Chelate sind bei Polphenolen und o-Phenolcarbonsäuren meist gut von einander getrennt. Sie sind für die quantitative Bildung einzelner Chelate auf Abb. 1 zusammengestellt.

Das stabilste Chelat FeR_3 in alkalischem Medium kann mit Vorteil als Grundlage einer empfindlichen Eisen(III)-Bestimmung geringerer Selektivität dienen. Bei Polyphenolchelaten stören aber infolge großer Chelatstabilität F^-, PO_4^{3-}, organische Hydroxysäuren und Oxalate sowie auch EDTA nicht. Bei pH > 8 werden Polyphenole meist leicht zu chinoiden oder noch komplizierteren, bisher wenig bekannten Oxydationsprodukten oxydiert, die im kurzwelligen Wellenbereich stark absorbieren und bei der photometrischen Eisen(III)-Bestimmung störend wirken können. Relativ stabil sind sulfonierte Derivate (Tiron, Chromotropsäure), andererseits sind Derivate des Pyrogallols in alkalischem Medium unbrauchbar. Deshalb überwiegt manchmal der Vorteil

der gegen Oxydation stabileren o-Phenolcarbonsäuren und Hydroxy-γ pyrone den Nachteil kleinerer Stabilität ihrer Chelate [3]. Für die selektivere Eisen(III)-Bestimmung in saurem Medium (pH-Bereich für FeR) sind nur o-Phenolcarbonsäuren geeignet, die Empfindlichkeit ist aber geringer, bei Polyphenolen verblaßt die Extinktion in saurem Medium oft, weil das FeR-Chelat hier infolge der Oxydation des Reagenses zersetzt wird und die Bereiche der quantitativen Bildung nur schlecht entwickelt sind. In Tab. II sind als Maß der Empfindlichkeit die molaren Extinktionskoeffizienten für charakteristische Wellenlängen zusammengestellt.

Tabelle II

Molare Extinktionskoeffizienten der Fe(III)Komplexe

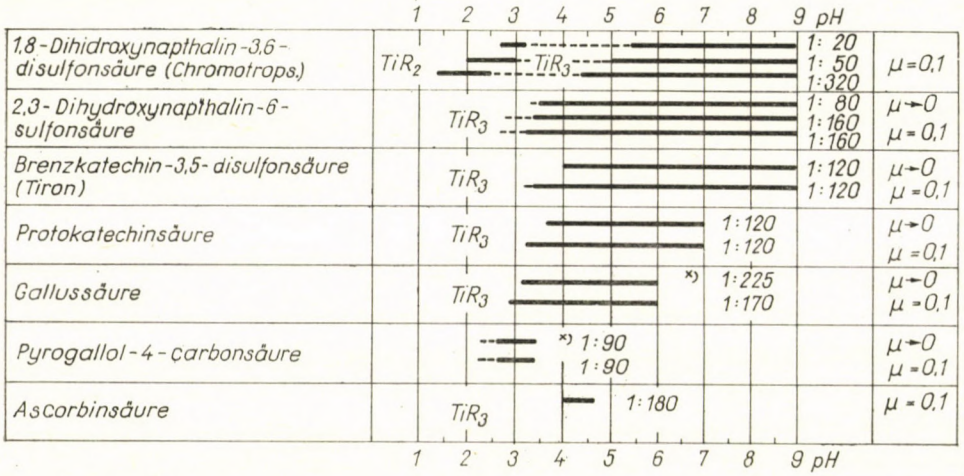
	FeR_3 $\varepsilon \cdot 10^{-3}$	$\lambda m\mu$
Mekonsäure	4.50	420
Kojisäure	4.00	420
5-Sulfosalicylsäure	2.07*	500*
	5.45	427
4-Aminosalicylsäure	4.51	420
Chromotropsäure	4.05**	640**
Brenzcatechin	4.36	490
Protocatechinsäure	5.48	490
Tiron(Brenzcatechin-3.5-disulfonsäure)	5.92	480
2,3-Dihydroxynaphthalin	8.74	470
2,3-Dihydroxynapththalin-6-sulfonsäure	10.50	460

* Für den Komplex FeR.
** Für den Komplex FeR_2.

Als neues empfindliches Reagens für die Eisen(III)-Bestimmung schlagen wir die 2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsäure (pH-Bereich 7.5—9.0 bei 460 mμ) und die Protocatechusäure (pH 8.5—9.5 bei λ 490 mμ) im Medium des Natriumtetraboratpuffers und in Gegenwart eines 150—200fachen Reagensüberschusses vor. Von den Derivaten der Salicylsäure und Naphthoesäure haben nur die 5-Sulphosalicylsäure (bei pH 2.9—3.1, Formiatpuffer 500 mμ oder bei pH 5—5.5, 430 mμ, Hexamethylentetraminpuffer) und die p-Aminosalicylsäure (pH 5—6, Hexamethylentetraminpuffer und pH 9.1—9.3, Natriumtetraboratpuffer, 420 mμ) praktische analytische Bedeutung. Bei den Hydroxy-γ-pyronen besteht der Vorteil der Kojisäure darin, daß hier die quantitative Bildung des FeR_3 schon bei pH 4.5 beginnt.

In den Lösungen der Ti(IV)-Chelate wurden analoge stufenweise Chelatübergänge mit Ti : R = 1 : 1, 1 : 2 und 1 : 3 in Abhängigkeit an pH und Ligan-

denkonzentration festgestellt. Auch hier verschiebt sich das Absorptionsmaximum der Chelate mit steigender Ligandenkoordination hypsochrom. Die Chelate mit Ti : R = 1 : 1 der peri-Diphenole (1,8-Dihydroxynaphtalin, Chromotropsäure) sind anomal violett und rot gefärbt. Der sechsgliedrige Chelatring ist bei diesen Chelaten infolge benzolartiger Mesomerie sehr stabil. Die Stabilität der Titan(IV)chelate mit o-Phenolcarbonsäuren, enoli-



* Die Extinktion ist bei pH > 8 stark durch die Oxydation des Reagentes beeinflußt
—— Optische Ausdehnung der waagerechten Äste für die Extinktion, gemessen bei λ isosbestischer Punkte, oder im Wellenlängebereich, in dem die Extinktion eines Chelates vernachlässigbar ist

Abb. 2. pH-Bereiche der quantitativen Bildung einiger Ti(IV)-Chelate

sierbaren 1,3-Diketonen und Hydroxy-γ-pyronen sinkt stark ab. Das schon in sauren Ti(IV)lösungen quantitativ gebildete Hydrolysenprodukt TiO^{2+} wird oft ohne Spaltung in die Chelate gebunden. Die pH-Bereiche der quantitativen Bildung des TiR_3-Chelates sind gut getrennt und bei mehr als 100fachem Ligandenüberschuß ins schwach saure Medium verschoben (Abb. 2). Bei systematischer Prüfung der Reagenzien haben sich für eine exakte und empfindliche Titan(IV)-Bestimmung folgende gut bewährt: 2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsäure, (pH 3—4, Formiatpuffer, λ = 430 mμ), Gallussäure (pH 3—4, Formiatpuffer λ = 430 mμ) und vor allem das selektivste und empfindlichste Reagens für Ti(IV), die Chromotropsäure (pH 1.5—3.2, ohne Puffer oder Formiatpuffer 470 mμ, bei pH 5.0—6.0, Hexamethylentetraminpuffer, 420—430 mμ). Bei der Chromotropsäure sind die pH-Existenzbereiche der Chelate Ti : R = 1 : 2 und 1 : 3 gut getrennt und ausgebildet. Die charakteristischen molaren Extinktionskoeffizienten sind in Tab. III dargestellt. Bei 300fachem Reagensüberschuß bildet sich das rote Chelat mit Ti : R = 1 : 2 (λmax 470

Tabelle III

Molare Extinktionskoefficienten der Ti(IV)Komplexe

	TiR_3 $\varepsilon \cdot 10^{-3}$		$\lambda m\mu$
Ascorbinsäure	4.41		360
Pyrogallol-4-carbonsäure	8.42	8.10	430
Tiron (Brenzkatechin-3,5-disulfonsäure)	9.91	9.88	430
Protocatechusäure	10.25	10.28	430
Gallussäure	11.70	11.73	430
2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsäure	14.92	14.97	430
Chromatropsäure	18.41		430
	18.69		420
	12.60*		470*

* Für den Komplex der Chromotropsäure mit Ti : R = 1 : 2.

mμ) schon bei pH 1.5 quantitativ und die Extinktion ist bis pH 2.5 unverändert. Der Einfluß kleiner Konzentrationen des orangefarbenen Chelats mit Ti : R = 1 : 3, dessen Bildung stark von der Reagenskonzentration und Ionenstärke abhängt, [4] kann bei pH > 2.5 ausgeschaltet werden, wenn man bei λ des isosbestischen Punktes für den quantitativen Übergang TiR_2 TiR_3 bei 465—470 mμ arbeitet. Bei pH 1.8—2.1 ist der störende Einfluß von VO^{2+}, UO_2^{2+} und Mo(VI) nur gering (Abb. 3). VO_2^+, CrO_4^{2-}, Mo(VI) und Fe^{3+} werden mit Ascorbinsäure bei pH 1—2 reduziert und somit der störende Einfluß ausgeschlossen. Bei pH 1.8—2.1 besteht bei 200fachem Überschuß keine Gefahr, daß Ascorbinsäure der Chromotropsäure Ti(IV) entzieht (Abb. 2, Kurve 7). Die Grenzkonzentrationen einiger störender Elemente für 3.02 μg Ti/ml und bei pH 1.9—2.2 sind in Tab. IV zusammengestellt.

Da Eisen nach Reduktion mit Ascorbinsäure auch im Verhältnis Ti : R = 1 : 10.000 nicht stört, ist eine rasche direkte Bestimmung kleiner Ti-Gehalte in hoch legierten Stählen (10% Ni, 20% Cr) mit Chromotropsäure möglich

Tabelle IV

	μg/ml	Ti : X	% für Ti(IV), 470 mμ
V(V)	104.2	1 : 35	+1.2
Nb(V)	0.4	1 : 0.1	+1.2
Mo(VI)	8.11	1 : 3	+0.2
UO_2^{2+}	15.32	1 : 5	—0.2

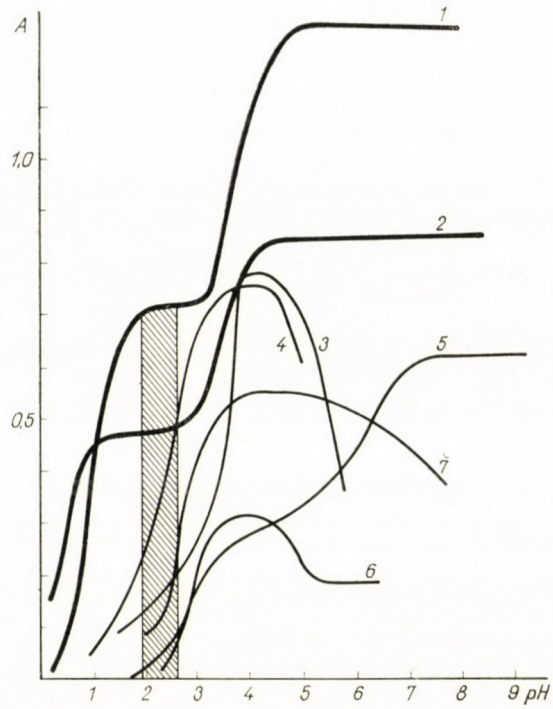


Abb. 3. pH-Extinktionskurven der Chelate der Chromotropsäure mit Ti(IV), UO_2^{2+}, VO^{2+}, Nb(V), Mo(VI). Kurve 1. Chelate mit Ti(IV), 430 mμ, $c_{Ti} = 6.93 \cdot 10^{-5}$ M, 54facher Überschuß des Reagenses. 2. $c_{Ti} = 4.622 \cdot 10^{-5}$ M, 320facher Überschuß des Reagens. 3. Chelate mit Nb(V), $c_{Nb} = 1.395 \cdot 10^{-4}$ M, 480 mμ, 240facher Überschuß des Reagens. 4. Chelate mit Mo(VI), $c_{Mo} = 5.636 \cdot 10^{-4}$, 430 m$\mu$, 30facher Reagensüberschuß. 5. Chelate mit UO_2^{2+}, $c_{UO_2} = 5.368 \cdot 10^{-3}$ M, 420 mμ, 3facher Reagensüberschuß. 6. Chelate mit VO^{2+}, $c_V = 3.068 \cdot 10^{-3}$ M, 460 mμ, 5facher Reagensüberschuß. 7. Chelate der Ascorbinsäure mit Ti(IV). $c_{Ti} = 1.26 \cdot 10^{-4}$ M, 360 mμ, 180facher Reagensüberschuß

[5]. Nb muß früher abgetrennt werden. Wenn man bei pH 1.8—2.1 arbeitet, stören auch höhere V-Gehalte nicht. Die Genauigkeit und Empfindlichkeit dieser Methode überschreitet weitaus die klassische Titanbestimmung mit H_2O_2 [6].

ZUSAMMENFASSUNG

Auf Grund ausführlicher spektrophotometrischen Untersuchungen und mit der Ziel setzung, eine exakte spektrophotometrische Methode zu entwickeln, wurde eine Reihe de Polyphenolen und verwandter Verbindungen geprüft. Für die Bestimmung von Eisen(III wurden als beste die 2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsäure, Brenzkatechin-3,5-disulfon säure, Protokatechusäure, 5-Sulfosalicylsäure, p-Aminosalicylsäure und die Kojisäure gefun den, für die Bestimmung von Titan(IV) wurden die Chromotropsäure 2,3-Dihydroxynaphthalin-6 sulfonsäure und Gallussäure vorgeschlagen.

LITERATUR

1. Übersichtlich bei SOMMER, L., JIN TSIN-JAO: Chem. Listy **55,** 574 (1961).
2. SOMMER, L.: Proc. Symp. Chem. Coord. Compounds, Agra (India), Part III., 210 (1960).
3. JIN TSIN-JAO, SOMMER, L., OKAČ, A.: Collection Czech. Chem. Communs **27,** 1150, 1161, 1171 (1962).
4. SOMMER, L.: Bull. Soc. Chim. France **1959,** 862.
5. SOMMER, L.: Chem. Listy **51,** 875 (1957); Coll. Czech. Chem. Communs. **22,** 1793 (1957).
6. SNELL, F. D., SNELL, C. T.: Colorimetric Methods of Analysis, Vol. I., (Chapman & Hall, London) 1936, S. 355.

Accurate Spectrophotometric Determination of Iron(III) and Titanium (IV), Using Polyphenols and Related Compounds

L. SOMMER

Summary. The complicated equilibria existing in the solutions of the chelate complexes of iron(III) and titanium(IV) ions with polyphenols, o-phenoldicarboxylic acids and hydroxy-γ-pyrones were investigated by spectrophotometric, potentiometric and in some cases the results were checked by electrophoretic methods. Disregarding a few exceptions, it was found that complexes of intensive colour, and of the composition M : R = 1 : 1, 1 : 2 and 1 : 3 form in steps. The equilibria depend to a great extent on the pH values of the solutions and on the concentrations of the components. In an alkaline medium, an autoxidation of polyphenols often occurs yielding an unknown oxidation product which may interfere with the determination in alkaline solutions. These ligands are, owing to the capability of the metal to bind oxygen donor atoms, also group reagents of metal ions with an octet electron configuration. This means that also MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, UO_2^{2+}, Nb(V) and VO^{2+} may interfere. Therefore, experimental conditions favourable to the formation of the chelate of highest stability are to choose.

On the basis of precise spectrophotometric investigations of a number of reagents belonging to this group, the use of chromotropic acid, gallic acid, pyrogallolcarboxylic acid and 2,3-dihydroxynaphthalene-6-sulphonic acid is suggested for the determination of titanium (IV), while that of tiron, protocatechuic acid, 2,3-dihydroxynaphthalene-6-sulphonic acid, 5-sulpho-salicylic acid, kojic acid and p-aminosalicylic acid for the determination of iron(III).

Точное спектрофотометрическое определение железа(III) и титана(IV) при помощи полифенолов и родственных соединений

Л. СОММЕР

Резюме. Спектрофотометрическими, потенциометрическими и в отдельных случаях также и электрофоретическими методами автор изучал сложные равновесия, имеющиеся в растворах хелатных комплексов, которые образуют ионы железа(III) и титана(IV) с полифенолами, о-фенолкарбоновыми кислотами, гидрокси-γ-пиронами. Несмотря на отдельные исключения, ступенчато образуются комплексы интенсивного цвета, состава M:R = 1:1, 1:2, 1:3. Равновесия в значительной степени зависят от значения pH раствора и концентрации компонентов. В щелочной среде часто наступает также и самоокисление полифенолов, дающее неизвестные продукты окисления, что может мешать определению, проводимому в щелочной среде. Эти связанные группы (лиганды) в результате способности металла связывать кислород, являются тоже групповыми реактивами металлических ионов, обладающих октетной конфигурацией электронов. Это значит, что MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, UO_2^{2+}, Nb(V), VO^{2+} также могут оказывать мешающее действие. Поэтому следует подобрать экспериментальные условия, благоприятствующие образованию самого стабильного хелата.

На основании точных спектрофотометрических испытаний, для определения титана(IV) из между многочисленных реактивов этой группы, автор пользовался хромотроповой, галловой, пирогаллол-карбоновой и 2,3-дигидроксинафталин-6-сульфоновой кислотами, а для определения железа(III) — тироном, протокатехудубильной, 2,3-дигидроксинафталин-6-сульфоновой, 5-снульфосалициловой, коевой и п-аминосалициловой кислотами.

Doc. Dr. Lumír SOMMER; Brno, Kotlářská 2, ČSSR

NEUE METHODEN ZUR BESTIMMUNG DES GASGEHALTES IN SALZEN, II.*

VERFAHREN ZUR ISOLIERUNG DER SALZGASE FÜR DIE GASCHROMATOGRAPHISCHE BESTIMMUNG**

R. SCHRADER, G. ACKERMANN und H. GRUND

(Institut für anorganische Chemie der Bergakademie Freiberg)

Eingegangen am 22. Mai 1961

1. Einleitung

In den mitteldeutschen Kalisalz-Lagerstätten sind neben Gasvorkommen in größeren Hohlräumen auch Gase unter hohem Druck in den Mikroporen der Salze eingeschlossen. Vor allem letztere Gase werden beim Sprengen frei und richten zum Teil schwere Verwüstungen in der Grube an. Bei solchen Gasausbrüchen werden neben oft riesigen Gasmengen bis zu mehreren zehntausend Tonnen Salz ausgeworfen.

Aus der Notwendigkeit, den Gasgehalt dieser Kali- und Steinsalze möglichst rasch während des Abbaues ermitteln zu können, entwickelten wir zunächst eine Schnellmethode. Bei diesem Verfahren wird das Salz im abgeschlossenen System mittels einer Schwingmühle in wenigen Minuten mechanisch zerkleinert, das eingeschlossene Gas in Freiheit gesetzt und die Druck- bzw. Volumenänderung im System gemessen [1].

Zur Eichung unseres Schnellverfahrens mußten wir außerdem noch eine exakte Bestimmungsmethode ausarbeiten, da alle bisher bekannten Methoden mit grundsätzlichen Fehlern behaftet sind. Dieses Verfahren beruht auf dem Umlösen des Gassalzes in einem abgeschlossenen System und Messen der Druck- bzw. Volumenänderung des Gasraumes in der Apparatur [1].

Neben dem Gesamtgasgehalt, den man mit den oben angeführten Methoden ermitteln kann, interessiert aber auch die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Gase.

Wegen der z. T. geringen Gasmengen (wenige ml), die für die Untersuchung jeweils zur Verfügung stehen und wegen der voraussichtlich stark wechselnden Zusammensetzung eignet sich als Analysenmethode besonders die Gaschromatographie.

Da nach Literaturangaben [2, 3] und eigenen Untersuchungen [4] die Salzgase auch Stickstoff und Sauerstoff enthalten, mußte darauf geachtet werden, daß die Isolierung der Gase unter vollständigem Luftausschluß erfolgt.

* Auszugsweise vorgetragen auf dem Kongreß für analytische Chemie, Budapest, April 1961.

** Mitt. I: Bergakademie **12**, 543 (1960).

2. Möglichkeiten der Salzgasentbindung für die gaschromatographische Bestimmung

Als geeignete Methoden für eine Gasentbindung diskutierten wir bereits früher [1] das Schmelzen des Salzes, die mechanische Zerkleinerung durch Schwingmahlung und das Lösen des Salzes. Die genannten Methoden besitzen auch für die Isolierung der Gase zur gaschromatographischen Analyse Interesse.

Das Lösen kann im Prinzip in der für die Bezugsmethode zur Bestimmung des Gesamtgasgehaltes entwickelten Apparatur (Salzgasvolumeter [1]) erfolgen.

Prinzip : In einem geschlossenen System wird das gashaltige Salz unter reinem Kohlendioxid mit wenig Wasser umgelöst und dabei das im Salz eingeschlossene Gas in Freiheit gesetzt. Anschließend drückt man das gesamte Gas in ein mit Kalilauge gefülltes Azotometer, wobei das Kohlendioxid quantitativ absorbiert und das Restgas aufgefangen wird. Das kohlendioxidfreie Restgas analysiert man gaschromatographisch.

Der CO_2-Anteil des Salzgases ergibt sich aus der Differenz zwischen dem Gesamtgasgehalt, den man kennt oder besonders bestimmt, und der Menge des über der Kalilauge aufgefangenen CO_2-freien Restgases.

3. Gewinnung der Gasprobe für die Gaschromatographie aus dem Salz

3.1 *Versuchsanordnung*

Wie unser Salzgasvolumeter [1], stellt auch die in Abb. 1 gezeigte Apparatur ein von der Atmosphäre abgeschlossenes System dar.

Auf dem mittleren Schliff des Kolbens (1) sitzt das Lösegefäß (2), welches die Salzprobe aufnimmt. Der Ablaufstutzen (2a) ist mittels eines Gummischlauches mit dem Anschlußstück (1a) des Kolbens verbunden. Der Stutzen (1b) des Kolbens dient zum Anschluß einer Flasche mit gesättigter Kochsalzlösung. Um das Durchfallen kleinerer Anteile der Probe zu verhindern, sind der Ablaufstutzen mit einem Kupferdrahtnetz und das Dampfüberleitungsrohr mit einer Glasschnecke versehen. Auf dem Lösegefäß sitzt der Kugelkühler (3). In dessen oberen Schliff mündet das Verbindungsrohr (4) mit angeschmolzenem Quecksilbermanometer (5). Das Verbindungsrohr trägt den Tschakohahn (4a) zum Anschluß einer Vakuumpumpe und des CO_2-Vorratsgefäßes, sowie die Stutzen (4b) und (4c). An (4b) ist über Kapillarrohr das Ausgleichsgefäß (9) und an (4c) das Azotometer (Abb. 2) angeschlossen. Im Ausgleichsgefäß (9) befindet sich in der mittleren Bohrung des dreifach durchbohrten Gummistopfens (10) der Formkörper (6), über den eine hochelastische Gummiblase (7) gespannt ist, welche von einem kräftigen Gummiring (8) gehalten wird. Über das Rohr (10b) verbindet ein Gummischlauch das Ausgleichsgefäß (9) mit der Niveauflasche (11). Um zu gewährleisten, daß die Aufgabe des über der Kalilauge gesammelten Gases auf die chromatographische Trennsäule unter vollständigem Luftabschluß erfolgt, ist auf das Azotometer eine Gasdosierschleife aufgeschmolzen, wie Abb. 2 zeigt.

3.2 *Versuchsvorbereitung*

a) Beim Aufbau des Ausgleichsgefäßes (9) spannt man über den Formkörper (6) die Gummiblase (7) so, daß keine Falten entstehen und hält die Blase (7) durch Überspannen des Gummiringes (8). Den Gummiring (8) fertigt

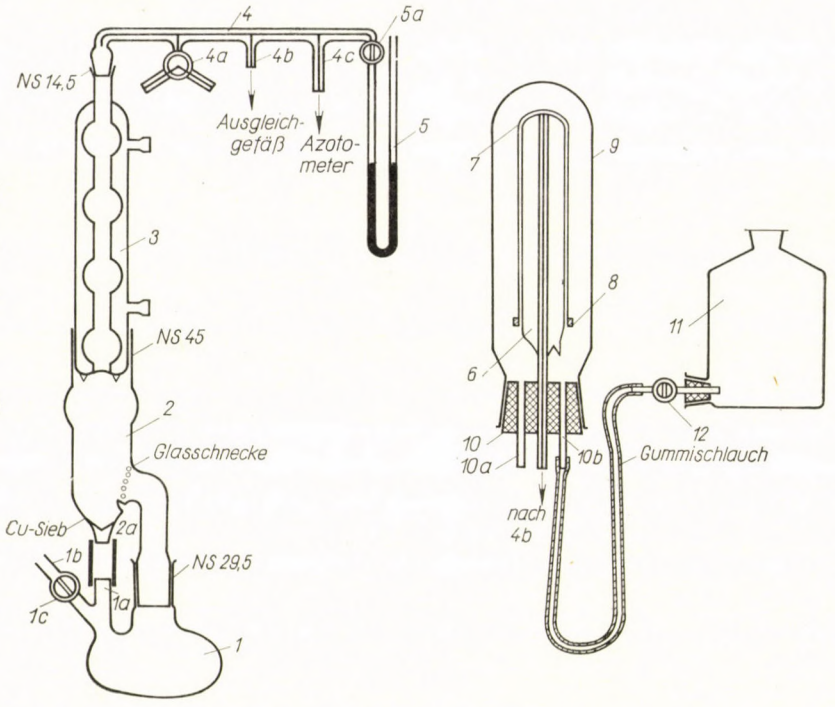


Abb. 1. Apparatur zum Umlösen von Gassalz

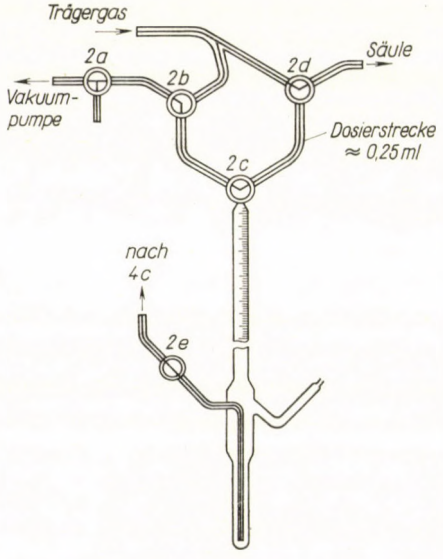


Abb. 2. Azotometer mit Gasdosierschleife (Probeneinführsystem)

man durch Abschneiden eines 3—4 mm langen Stückes von einem Maschinenschlauch etwa der Größe 18 × 3. Der so vorbereitete Formkörper wird durch die mittlere Bohrung des mit den Rohren (10*a*) und (10*b*) versehenen Gummistopfens (10) geführt.

Mit dem Stopfen (10) verschließt man nun das Ausgleichsgefäß (9), sichert den Stopfen und leitet einige Minuten CO_2 ein. Das Rohr (10*b*) wird durch Gummischlauch mit der Niveauflasche (11) verbunden. Man stellt das Ausgleichsgefäß so, daß der Stopfen nach oben zeigt und füllt über die Niveauflasche soweit mit CO_2-gesättigtem Wasser, daß nur ein kleiner Gasraum von 3—4 ml bleibt. In der Niveauflasche (11) steht das Wasser bei gefülltem Ausgleichsgefäß noch bis knapp über den Bodentubus. Nachdem das Rohr (10*a*) mit Schlauchstück und Schlauchklemme verschlossen ist, befestigt man das Ausgleichsgefäß in der Normallage (Stopfen nach unten) mit einer geeigneten Vorrichtung (große Stativklemme). Man prüft nun die Gummiblase (7) auf Dichtigkeit, indem man aus dem Ausgleichsgefäß 500—600 ml Wasser in die Niveauflasche abläßt. Die Gummiblase bläst sich dabei auf und Undichtigkeiten werden am Austreten von Gasbläschen erkannt.

b) Auf das in der Niveauflasche (11) befindliche Wasser und die in der Niveauflasche mit konz. Kochsalzlösung befindliche Flüssigkeit leitet man fortlaufend einen schwachen Strom von CO_2, um einen Zutritt von Luft sicher zu vermeiden.

3.21 Darstellung von reinstem CO_2

Die Isolierung des Salzgases nach unserer Methode verlangt zur Füllung der Apparatur reinstes CO_2. In der Literatur [8, 9] sind verschiedene Methoden zur Reindarstellung von Kohlendioxid beschrieben. Diese eignen sich aber meist nur zur Darstellung kleinerer Mengen des Gases. Für die Reinigung größerer CO_2-Mengen in Stahlflaschen beschreibt VAN DE CRAATS in [5] eine Vorrichtung. Da wir nicht über diese Vorrichtung verfügten, wandten wir das nachfolgend beschriebene vereinfachte Verfahren an, mit dem es gelang, handelsübliche Gärungskohlensäure bis auf $< 0{,}01\%$ in Kalilauge nicht absorbierbare Anteile zu reinigen.

Wir verfuhren dazu wie folgt: Eine kleine, etwa 600 g fassende Stahlflasche füllt man unter Kühlung mit Kohlendioxid. Diese kleine Stahlflasche stellt man nun zu etwa dreiviertel in eine Alkohol-Trockeneis-Kältemischung und kühlt auf —72 bis —75° C ab. Unter diesen Bedingungen läßt man aus der Flasche CO_2 mit einer Geschwindigkeit von 10—12 l/Std. abblasen. Dabei verdampft die Hauptmenge der nichtkondensierbaren Anteile, wie Sauerstoff und Stickstoff. Nach etwa 6 Std. ist der oben angeführte Reinheitsgrad des restlichen Flascheninhaltes erreicht.

Benutzt man dieses vereinfachte Verfahren zur Reinigung von CO_2, so muß man die im Kohlendioxid noch vorhandenen Verunreinigungen bei

der Analyse als Blindwert berücksichtigen. In unserem Falle enthielt die für eine Füllung nach 3.3 erforderliche CO_2-Menge (etwa 800 ml) noch 0.08 ml in Kalilauge nicht absorbierbares Gas. Nach gaschromatographischer Untersuchung bestand dieses Restgas nur aus N_2 und O_2.

Bei der Verwendung eines um eine Zehnerpotenz reineren Kohlendioxides als Füllgas kann der Blindwert vernachlässigt werden.

3.3 *Versuchsdurchführung*

Man verbindet zunächst den Stutzen (1*b*) (Abb. 1) durch einen Gummischlauch mit der Ausgleichsflasche, in der sich CO_2-gesättigte konzentrierte Kochsalzlösung befindet. Mit dieser Lösung füllt man luftblasenfrei den Schlauch, den Stutzen und die Hahnbohrung und verschließt den Hahn (1*c*).

Nun legt man im Kolben (1) 75 ml gesättigte, luftfreie Salzlösung vor, setzt das mit (etwa 100 g) der Salzprobe gefüllte Lösegefäß (2) auf und verbindet das Ganze mit der übrigen Apparatur. Jetzt evakuiert man bei geschlossenem Hahn (2*e*) (Abb. 2) durch entsprechendes Verdrehen des Hahnes (4*a*) (Abb. 1) die Apparatur zunächst langsam bis das Quecksilber im Manometer (5) in den Hahn (5*a*) gestiegen ist. Nach Verschließen des Hahnes (5*a*) evakuiert man die Apparatur vollständig und füllt diese dann über den Hahn (4*a*) mit reinstem Kohlendioxid. Das Evakuieren und Füllen mit CO_2 wird mindestens dreimal wiederholt, um sicher zu sein, daß alle Luft durch CO_2 ersetzt ist.

Durch kurzzeitiges Öffnen des Hahnes (2e) (Abb. 2) spült man das Einleitungsrohr des Azotometers mit CO_2, um auch hier alle Luft zu verdrängen.

Jetzt verschließt man mittels Hahn (4a) die Apparatur, öffnet den Hahn (5a) und erhitzt den Kolben (1) über ein Silikonölbad auf 170—180° C. Die beim Erwärmen auftretende Druckänderung in der Apparatur gleicht man nach Tiefsetzen der Ausgleichsflasche (11) durch Regeln des Wasserabflusses mittels Hahn (12) so aus, daß der Quecksilberstand im U-Rohr (5) auf etwa gleicher Höhe bleibt.

Wenn im Lösegefäß keine löslichen Anteile mehr vorhanden sind, entfernt man das Heizbad. Nach Heben der Ausgleichsflasche (11) regelt man mit Hahn (12) nun den Wasserzulauf zum Ausgleichsgefäß, wodurch die beim Abkühlen eintretende Volumenänderung kompensiert wird.

Inzwischen hat man das Azotometer (Abb. 2) vollständig mit 30%iger Kalilauge gefüllt. Dabei ist vorsichtig zu verfahren, damit keine Lauge in der Bohrung des Hahnes (2c) nach dessen Verschließen zurückbleibt.

Ist die Apparatur soweit abgekühlt, daß die Gummiblase (7) wieder am Formkörper anliegt, so verschließt man den Hahn (12).

Zur Überführung des gesamten Gases in das Azotometer läßt man langsam konzentrierte Kochsalzlösung nach Öffnen des Hahnes (2e) (Abb. 2-

mittels Ausgleichsflasche über den Stutzen (1b) (Abb. 1) in die Apparatur einfließen. Das in der Apparatur befindliche Gasgemisch wird dadurch in das Azotometer gedrückt und hier sämtliches CO_2 absorbiert. Das CO_2-freie Gas sammelt sich über der Kalilauge und steht zur gaschromatographischen Untersuchung zur Verfügung.

Die Aufgabe dieses Gases auf die Trennsäule erfolgt über die auf das Azotometer aufgeschmolzene Gasdosierschleife (Abb. 2).

Während das Trägergas über den Hahn (2d) in die Säule strömt, evakuiert man den Raum zwischen den Hähnen (2a, 2b, 2c und 2d). Danach läßt man über den Hahn (2c) das zu untersuchende Gas aus dem Azotometer in die Dosierstrecke zwischen den Hähnen (2c) und (2d) eintreten und dreht den Hahn (2b) so, daß Trägergas über die Zweigleitung bis zum Hahn (2c) strömen kann. Jetzt stellt man den Hahn (2c) wieder auf Durchgang zwischen den Hähnen (2b) und (2d) und schließlich den Hahn (2d) so, daß das Trägergas die Probe aus der Dosierstrecke in die Trennsäule spült.

4. Gaschromatographische Untersuchung der Salzgase

Für die gaschromatographische Untersuchung der Salzgase benutzten wir die in Abb. 3 schematisch dargestellte Anordnung. Zur Trennung des Gasgemisches diente eine Säule von 100 cm Länge mit 6 mm Innendurch-

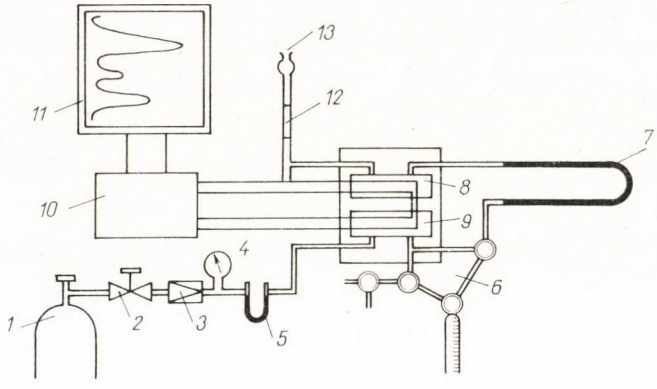


Abb. 3. Schematische Darstellung des gaschromatographischen Teils der Apparatur
1: Trägergasflasche, 2: Reduzierventil, 3: Feinventil, 4: Manometer, 5: U-Rohr mit P_2O_5, 6: Probeneinführsystem, 7: Trennsäule, 8: Meßkammer, 9: Vergleichskammer, 10: elektr. Einrichtung, 11: Kompensationsschreiber, 12: Strömungsmesser, 13: Gasaustritt

messer. Die Füllung bestand aus Molekularsieb A 5. Als Detektor benutzten wir eine Wärmeleitfähigkeitszelle und als Trägergas Wasserstoff.

Die Tabelle I enthält die mit dieser Anordnung ermittelte Zusammensetzung einiger Salzgase unter Berücksichtigung der Blindwerte für O_2 und N_2.

Tabelle I

Zusammensetzung einiger Salzgase

Herkunft der Probe	Gesamtgasgehalt ml/100 g Salz	% CO_2	% N_2	% O_2	% CH_4
Werra-Revier					
Menzengraben	5.0	68.0	21.5	9.6	1.0
Menzengraben	3.2	42.1	47.3	8.9	1.7
Unterbreizbach	40.4	92.3	5.5	1.9	0.3
Südharz-Revier					
Bischofferode	5.8	31.0	43.3	6.1	19.7
Bischofferode	8.1	14.3	65.2	6.6	13.9

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird eine Apparatur beschrieben, die es gestattet, das in Kali- und Steinsalzen in Mikroporen eingeschlossene Gas unter Ausschluß der Atmosphäre zu isolieren. Mit Hilfe einer an dieses Gerät angeschlossenen Gasdosierschleife kann das angereicherte Gas auf einen Gaschromatographen übertragen und dort weiter untersucht werden. Einige Meßergebnisse von Salzlagerstätten der DDR werden mitgeteilt.

LITERATUR

1. SCHRADER, R., ACKERMANN, G., GRUND, H.: Bergakademie **12,** 543 (1960).
2. TAMMANN, G., SEIDEL, K.: Z. anorg. allg. Chem. **205,** 211 (1932).
3. MÜLLER, P., HEYMEL, W.: Bergbautechnik **6,** 313 (1956).
4. GRUND, H.: Diplomarbeit, Freiberg 1959.
5. KEULEMANS, A. J. M.: Gaschromatographie. (Verlag Chemie, Weinheim. Bergstraße) 1959.
6. KAISER, R.: Gas-Chromatographie. (Geist & Portig, Leipzig) 1960.
7. GIMM, W.: Freiberger Forschungsheft A **42** (1955).
8. LUX, H.: Anorgan.-chem. Experimentierkunst. (Barth, Leipzig) 1954.
9. MOSER, L.: Reindarstellung von Gasen. (Enke, Stuttgart) 1920.

New Methods for the Determination of the Gas Content in Salts, II.

Method for Isolation of Salt Gases for Gas Chromatographic Determination

R. SCHRADER, G. ACKERMANN and H. GRUND

Summary. An apparatus is described for the isolation of the gas occluded by the micropores of potassium salts and sodium chloride, under exclusion of the atmosphere. The enriched gas can be transferred, by means of a gas dosing slide which can be attached to the apparatus, into a gas chromatograph for further investigation. Some analytical results are given of the samples originating from various salt occurrences in the German Democratic Republic.

Новые методы для определения содержания газов в солях, II.

Метод для изолирования газов в солях для газохроматографического определения

Р. ШРАДЕР, Г. АККЕРМАН и Х. ГРУНД

Резюме. Авторы приводят прибор, подходящий для изолирования включенного в микропоры поваренной и калийных солей газа, при исключении атмосферы. При помощи присоединяемого к этому прибору скользуна для подачи газа, обогащенный газ можно перенести в газохроматограф и провести там дальнейшее его испытание. Приводят несколько результатов испытаний проб, происходящих из соляных отложений Германской Демократической Республики.

Prof. Dr. R. Schrader
Prof. Dr. G. Ackermann
Dipl.-Chem. H. Grund

Freiberg (Sachs), Leipziger Strasse, Clements-Winkler-Bau, DDR.

AUTOMATISCHE OPTISCHE UND RÖNTGEN-SPEKTRALANALYTISCHE EINRICHTUNGEN — HEUTIGER STAND UND PERSPEKTIVEN IHRER ANWENDUNG

T. Török

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

Eingegangen am 23. Mai 1961*

Einleitung

Als Beginn der optischen chemischen Emissions-Spektralanalyse gilt im allgemeinen der im Winter des akademischen Jahres 1859/1860 an der Universität zu Heidelberg gehaltene Vortrag Bunsens und Kirchhoffs. Die Existenzberechtigung der Spektralanalyse wurde schon in den ersten Jahren ihrer Entwicklung durch die Entdeckung einer Reihe neuer Elemente unter Beweis gestellt. Eine besondere Bedeutung verlieh ihr auch die Tatsache, daß die Grenzen der wissenschaftlichen analytischen Forschung eben mit Hilfe dieser Methode auch auf das Reich der Himmelskörper mit eigener Strahlung ausgedehnt werden konnte.

Im Laufe der letzten 50 Jahre wurde das Anwendungsgebiet der anfänglich nur für die qualitative Analyse der flammenfärbenden Elemente geeigneten Spektralanalyse auch auf das Gebiet der Schwermetalle und nichtmetallischen Elemente ausgedehnt und es entwickelten sich die Methoden der quantitativen Analyse. Die Emissionsmethoden wurden mit Absorptionsverfahren ergänzt und das Gebiet der sichtbaren optischen Strahlung vorerst in das mittlere und dann in das tiefe Ultraviolett, in das nahe und ferne Infrarot und später bis in den Röntgen- und Radiofrequenzbereich ausgedehnt. Über die neuen Methoden wurde die moderne chemisch-analytische Spektroskopie zu einem der reichhaltigsten und am vielseitigsten anwendbaren Zweige der instrumentalen Analyse.

In diese Arbeit werden die Grundprinzipien und praktischen Anwendungsmöglichkeiten sowie die Perspektiven der optischen Emissions- und Röntgenfluoreszenz-Spektralanalyse behandelt.

* Vorgetragen auf dem Kongreß für Analytische Chemie, Budapest, April 1961.

Die wichtigsten Charakterzüge der optischen Emissions-Spektralanalyse

Die Methoden der optischen Emissions-Spektralanalyse können in drei Hauptgruppen eingeteilt werden, je nach dem, ob die Auswertung des Spektrums auf visuellem oder photographischem Wege, oder aber durch direkte Lichtmessung erfolgt. Die drei Gruppen repräsentieren die spektroskopische und spektrographische Methode, bzw. das Direkt-Ableseverfahren.

Die spektroskopische Methode wird in der Praxis außer dem qualitativen Nachweis der flammenfärbenden Elemente in erster Linie zur schnellen und zur Orientierung genügend genauen Bestimmung der metallischen Komponenten der Stähle verwendet.

Das spektrographische Verfahren ist zum sehr empfindlichen Nachweis bzw. zur. Bestimmung nicht nur der metallischen sondern auch der nichtmetallischen Elemente geeignet. Die Fehlergrenze des Verfahrens beträgt in allgemeinen ± 5 rel.%.

Das spektrographische Verfahren wird zur Analyse von Legierungen, Mineralien, Gesteinen, anorganischen Stoffen, Salzgemischen, Schlacken, keramischen Stoffen, Gläsern usw. sowie hauptsächlich zur Bestimmung der metallischen Komponenten organischer Stoffe, meist nach entsprechender Aufbereitung, z. B. Anreicherung, ausgedehnt angewendet. Beim spektrographischen Verfahren kann die Aufnahme der Spektren, d. h. die Weiterbeförderung und Anregung der Proben, die Exposition der Aufnahmen und die Beförderung der Plattenkasette vollkommen automatisiert werden. Die vollständige Automatisierung der Ausarbeitung der Aufnahmen läßt sich zwar durchführen, bringt jedoch keinen wesentlichen Vorteil. Zweckmäßig ist jedoch die Mechanisierung der Entwicklung, da hierdurch der photographische Fehler vermindert werden kann. Die zumindest halbautomatische Durchführung der von den photometrierten Werten zu den Endergebnissen führenden Berechnungen ist zweckmäßig. Die jede Korrektion beeinhaltende moderne Form der photographischen Auswertung bedeutet nämlich nicht etwa eine einfache mathematische Operation. Diese Aufgabe kann z. B. mit verschiedenen nach dem Prinzip der elektrischen Analogrechner konstruierten Zweckmaschinen einfach, rasch und verlässig durchgeführt werden.

Bei den direkten Auswerteverfahren wird das Intensitätsverhältnis der Linien auf dem Wege direkter Lichtmessung bestimmt. So wird das indirekte photographische Verfahren ausgeschaltet, dies erhöht die Genauigkeit der Berechnungen wesentlich und reduziert den Zeitbedarf weitgehend. Der mathematische Teil der Auswertung ist viel einfacher, als beim photographischen Verfahren, bei dem die Bestimmung der Intensitätsverhältnisse aus den Schwärzungswerten den Großteil der Berechnungen ausmacht. Es ist dies ein wesentlich einfacheres und daher auch leichter schablonisierbares Verfahren als das spektrographische und kann vollständig mechanisiert werden.

Die Genauigkeit des direkten Auswerttungsverfahrens beträgt ± 1—2 rel.%. Die Dauer der totalen Analyse z. B. einer Stahlprobe beträgt — Probenahme, Probetransport und Vorbereitung nicht inbegriffen — ungefähr 1—2 Minuten, die Kapazität der Vorrichtung also 100—200 Proben in einer Arbeitsschicht.

Direkt anzeigende optische Verfahren der Analyse

Die direkte Messung der Intensität mit sehr geringen Lichtintensitäten emittierter Spektrallinien wurde erst nach der Entdeckung bzw. Weiterentwicklung der Elektronenvervielfacher möglich. Da jedoch das jeweilige Intensitätsverhältnis der Linien infolge der ungleichmäßigen Verdampfung des untersuchten Materials zeitliche Schwankungen aufweist, muß zum Zwecke der quantitativen Analyse für die Integration der Intensitätswerte gesorgt werden. Dies kann auf zweierlei Arten erfolgen. Nach der häufiger angewandten Methode werden mit dem Kollektorstrom der zu den Gliedern der homologen Linienpaare gehörenden Elektronenvervielfacher Kondensatoren aufgeladen. Während der Integrationszeit ist nun die in den Kondensatoren angesammelte Ladung — d. h. bei identischen Kapazitäten die Klemmspannung — mit dem zeitlichen Integral der auf die Elektronenvervielfacher gefallenen Lichtintensität proportional. Zur Feststellung der Intensitätsverhältnisse der Linien werden im allgemeinen zweierlei Verfahren verwendet, nämlich die Aufladungs- bzw. Entladungsmethode.

Nach der Aufladungsmethode führt man die Integration so lange durch, bis die Klemmspannung des Integrierkondensators des Grundelements einen, gewissen, im voraus bestimmten Wert erreicht. Die Klemmspannungen der Integrierkondensatoren der zu bestimmenden Elemente wird dann dem Integral des Intensitätsverhältnisses der Linien direkt proportional sein.

Die Durchführung der Auswertung kann nach drei verschiedenen Methoden geschehen. Die Klemmspannungen werden von dekadischen Rechnern abgelesen Optica Milano (B3C) oder mit einer Potentiometer-Schreibvorrichtung auf ein Registrierband aufgezeichnet (Applied Research Laboratories PCQ, Quantovac). In diesen Fällen erhält man die gesuchten prozentuallen Werte aus den abgelesenen Werten mit Hilfe von Kalibrationskurven. Die dritte Möglichkeit weicht von der letzteren darin ab, daß die Registrierbänder keine gleichmäßigen Einteilungen besitzen, sondern mit solchen Skalen versehen sind, die zur direkten Ablesung der gesuchten Konzentrationswerte geeignet sind (Applied Research Laboratories JRQ).

Nach der Entladungsmethode wird die Integration in einer, im voraus bestimmten Zeitdauer durchgeführt. Nach Beendigung der Integration werden die Kondensatoren durch Widerstände der gleichen Werte entladen und wird jene Zeitdauer gemessen, die notwendig ist, damit die Klemmspannungen

der Kondensatoren bis auf einen im voraus bestimmten Wert abnehmen. Infolge der bestehenden exponentiellen Zusammenhänge ist die Differenz zwischen den beiden Entladungszeiten proportional mit dem Logarithmus des Integrals der Linienintensitätsverhältnisse. Praktisch wird die Auswertung z. B. so durchgeführt, daß Servomotoren während der Differenz der zu den Integrierkondensatoren des zu bestimmenden und des Grundelements gehörenden Entladungszeiten Konzentrationsskalen in Bewegung setzen (z. B. bei den Boird-Apparaten).

Die Integration der Intensitätsverhältnisse kann jedoch auch auf graphischem Wege durchgeführt werden (amea Spectro-Lecteur). Die Differenz der auf dem Arbeitswiderstand des auf die zwei Glieder des Analysenlinienpaars eingestellten Elektronenvervielfachers erhaltenen Spannungen wird verstärkt einer Potentiometer-Schreibvorrichtung zugeleitet. Bei genügend großer Zeitkonstante der Stromkreise erhält man während der Integrationszeit eine nur aus einigen Zickzacken bestehende Kurve, deren Mittelung auf graphischem Wege leicht durchführbar ist.

Der Lichtzerlegungsteil der Direkt-Meßvorrichtungen ist meist ein Polychromator. Die Austrittsspalte sind auf die Stellen der nach dem Analyseprogramm zu messenden Spektrallinien fix justiert. Außer den fixen Spalten und den zu diesen gehörigen Elektronenvervielfachern sind manchmal auch beliebig einstellbare Austrittsspalte eingebaut, um die Möglichkeit zu haben, auch vom vorher festgelegten Programm abweichende Linien zu verwenden (IRQ). In einzelnen Fällen ist es üblich, statt einer Bezugslinie bei Gitterzerlegung ein Spektrum nullter Ordnung, bzw. bei der selteneren Prismenzerlegung die gesamte, von der dem Kollimator zugewendeten Fläche des Prismas reflektierte Strahlung zu verwenden.

Beim Spectro-Lecteur wird nicht das Prinzip des Polychromators sondern die sog. Abtast-Methode verwendet. Bei diesem ist ein auf die Linie des Grundelements eingestellter Elektronenvervielfacher fixiert, während der andere dem Spektrum »entlangfährt«. Dieser Elektronenvervielfacher stellt sich nach dem im voraus festgelegten Programm nacheinander auf die Analyselinien ein. Der Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß es durch Austausch der Programmleisten möglich wird, die verschiedensten analytischen Aufgaben unmittelbar nacheinander durchzuführen. Ein weiterer Vorteil ist, daß eventuelle Betriebsstörungen der Vorrichtung oder Inhomogenitäten der Probe im regelwidrigen Ablauf der Registrate sofort zutage treten und das Bedienungspersonal aufmerksam machen. Das Verfahren kann auch deshalb günstig angewendet werden, weil es gegen Temperaturschwankungen weniger empfindlich ist. Der Preis einer solchen Vorrichtung beträgt ungefähr die Hälfte der nach den vorangehend besprochenen Prinzipien arbeitenden Instrumente. Ein Nachteil des Spectro-Lecteurs ist jedoch seine geringe Dispersion — demzufolge kann er zur Analyse komplizierterer Spektren nicht verwendet werden

— und, daß die auf ein Element entfallende Integrationszeit zu Schaden der Genauigkeit kürzer, die Dauer der gesamten Analyse jedoch länger ist, als bei den simultan mit mehreren Elektronenvervielfachern arbeitenden Apparaten. Schließlich muß auch noch jener Umstand als Nachteil gewertet werden, daß die komplizierten Fahrvorrichtungen des Elektronenvervielfachers, sowie die elektronisch-mechanischen Steuerungsvorrichtungen leicht versagen.

Eine ganz besondere Stellung nimmt die durch BRECKPOT entwickelte sog. »Profilage-Methode« ein. Nach dieser sind die Austrittsspalte fix eingestellt, der Eintrittsspalt des Polychromatros hingegen führt eine Bewegung aus. Da die Spektrallinien bei stigmatischer Abbildung die stigmatischen Bilder des Eintrittsspalts darstellen, werden die Linien vor den Austrittsspalten gleichfalls eine Bewegung ausführen. Die Schreibvorrichtung des Instruments wird also das Registrat der Intensitätswerte der Linien innerhalb eines engen Wellenlängenintervalls liefern, d. h. es wird sich das Profil der Linien abzeichnen. Die Auswertung erfolgt auf Grund der Messung der Intensitätsmaxima der Linien der zu bestimmenden Elemente. Diese Werte sind bei Funkenanregung gemäß dem Feussnerschen Prinzip nach den Ergebnissen der Versuche nur Funktionen der Konzentrationen. Der Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß die, infolge der temperaturabhängigen Veränderungen der Masse eintretenden Linienverschiebungen nicht stören. Die zu den Analyselinien eventuell sehr nahe liegenden fremden Linien stören gleichfalls nicht. Nach Literaturangaben wurde das Verfahren mit guten Erfolgen z. B. zur Bestimmung des Kohlenstoff-, Phosphor-, Silicium- und Mangangehalts der Stähle verwendet. Bei der Messung der Kohle- und Phosphorlinien wird die störende Wirkung der sehr nahe liegenden Linien gut ausgeschaltet. Dieses Verfahren konnte sich aber trotz seiner Vorteile nicht allgemein durchsetzen, da es mit jenem großen Nachteil behaftet ist, daß die Bestimmung nicht auf den relativen sondern auf den absoluten Intensitätswerten der Linien beruht, ein Umstand, der die Genauigkeit der quantitativen Analyse bekanntermaßen stark einschränkt. Nachteilig ist auch, daß die Integration nur innerhalb sehr enger Zeitgrenzen durchgeführt werden kann.

Neuerdings beginnt man an Stellte der normalen, in Luft arbeitenden Polychromatoren Vakuumeinrichtungen zu bauen. Dies wurde notwendig, weil die über große Anregungspotentiale verfügenden Grundlinien der nichtmetallischen Elemente im Schumannschen Bereich liegen, in dem die Luft stark absorbiert. Als Lichtzerlegungselement wird am zweckmäßigsten ein Rowland-Gitter verwendet; in einzelnen Fällen arbeitet man mit Fluoritprismen bzw. Linsen. Die Funkenstrecke befindet sich in einer strömenden Argonatmosphäre. Die in kontrollierter Atmosphäre erfolgte Anregung gewährleistet im Gegensatz zur Anregung in Luft eine bessere Reproduzierbarkeit. Ein großer Vorteil der Vorrichtung besteht darin, daß sie eine komplette Analyse der metallischen und nichtmetallischen Komponenten gleichzeitig

liefert. Hierzu muß jedoch bemerkt werden, daß bei nickelfreien legierten Stählen der Kohlenstoff und bei einem Kupfergehalt unter 0.5% der Phosphor auch mit dem Nicht-Vakuumgerät bestimmt werden kann. Neben beträchtlichen Vorteilen müssen bei diesem Verfahren jedoch auch heute noch große Nachteile mit in Kauf genommen werden. Im einzelnen sind diese folgende: Inhomogenitäten der Probe und eventuelle Gaseinschlüsse stören in der in Argon erfolgten Anregung ungemein. Sehr stark störend wirken auch gegebenenfalls vorhandene Verunreinigungen des Argongases, so in erster Linie sei Sauerstoffgehalt. Das Gas darf nicht mehr als insgesamt 40 mg/kg. Verunreinigungen enthalten und auch die Qualität der in geringeren Mengen vorhandenen Verunreinigungen ist keineswegs indifferent. Die aus den Ölumlaufpumpen in den Polychromatorraum gelangenden Öldämpfe — deren Tension zwar sehr gering ist — verursachen auch ohnehin schon ziemliche Probleme. Sie erleiden infolge der intensiven Ultraviolettstrahlung Photokoagulation und es schlägt sich demzufolge an manchen Stellen eine sehr feine Ölschicht nieder, die infolge ihrer Fluoreszenzeigenschaften beträchtliche Schwierigkeiten bereitet. Während sie vom Fenster vor dem Spalt noch mit Leichtigkeit entfernt werden kann, bedeutet die Reinigung im Inneren des Polychromators auch dann ein großes Problem, wenn sie nur in großen Zeitabständen durchgeführt werden muß.

Eine viel diskutierte Frage ist, ob diese Einrichtungen im Betrieb selbst oder neben dem klassischen chemischen bzw. spektralanalytischen Laboratorium d. h. im zentralen Werkstoffprüfungslaboratorium untergebracht werden sollen. Unserer Ansicht nach ist es einzig richtig, das Laboratorium auf dem Gebiete der Materialprüfungslaboratorien unterzubringen. Die Argumente hierfür sind folgende: Die Luft in der Umgebung der Betriebe ist oft außerordentlich verunreinigt und auch intensive Bodenerschütterungen kommen nicht selten vor. Im Gebäude der Materialprüfungslaborien bestehen diese Störungen nicht — vorausgesetzt natürlich, daß dieses an richtiger Stelle errichtet wurde. Außerdem stehen im Materialprüfungslaboratorium alle jene Hilfslaboratorien, die zur Arbeit mit dem Instrument notwendig sind, an Ort und Stelle zur Verfügung. In diesen können bei Betriebsstörungen des Instruments die Analysen vorübergehend durchgeführt werden und es ist auch möglich, hier Kontrolluntersuchungen vorzunehmen. Ein wichtiger Gesichtspunkt ist weiterhin, daß die Weiterentwicklung auf dem Gebiete des Materialprüfungslaboratoriums in jeder Hinsicht gesichert ist. So wird ein optisches Quantometerlaboratorium — sobald die Voraussetzungen gegeben sind — mit einem Röntgenquantometer-Laboratorium ergänzt werden müssen, da mit dem Röntgenquantometer höhere prozentuelle Gehalte mit größerer Genauigkeit bestimmt werden können.

Das Quantometerlaboratorium und der Betrieb sind durch Rohrpost und Fernschreiber miteinander verbunden. Die Ergebnisse können über den

Fernschreiber sofort an den Betrieb abgegeben werden. Diese Methode der Nachrichtenübermittlung liefert ein »lebendiges Protokoll« das jede weitere Administration überflüssig macht. Die von der Probenahme bis zum Einlaufen des Ergebnisses verstrichene Zeit gestaltet sich z. B. in einem Stahlbetrieb folgend: Probenahme: 3 Minuten; Probetransport 1 Minute; Vorbereitung: 2 Minuten; Analyse und Weitergabe des Ergebnisses: 2 Minuten, d. h. der ganze Arbeitsgang beansprucht 8 Minuten. Zur Durchführung der Laboratoriumsarbeit sind in einer Schicht 3 Personen nötig, die stündlich 100—200 quantitative Ergebnisse abgeben können.

Die automatischen Direkt-Ablesevorrichtungen der optischen Spektralanalyse werden heute bereits in den meisten Hüttenwerken zur Durchführung der Analysen der Schnell- und Endproben verwendet, an einigen Stellen arbeitet man sogar ausschließlich mit diesen. In der Deutschen Bundesrepublik wurden im Jahre 1959 nur auf dem Gebiete des Eisenhüttenwesens bereits 14 optische spektralanalytische Direkt-Ablesevorrichtungen verwendet [1]. Es handelte sich dabei durchwegs um Vorrichtungen mit fixierter Zelle und nur zwei unter ihnen waren Vakuumapparate. Die 14 Einrichtungen versehen die Schnell- bzw. Endprobenanalysen der Hochöfen, Öfen, Konverter und Mischer in 12 Betrieben. Im Durchschnitt führt ein Apparat täglich 100—250 Analysen durch, was keineswegs das Maximum ihrer Kapazitäten bedeutet.

In der Schweiz lassen z. B. die Firmen Sulzer sowie Georg Fischer alle Stahl- und Gusseiseneinsätze der verschiedensten Qualitäten quantometrisch untersuchen. Bei diesen Firmen sind die Apparate übrigens musterhaft und außerordentlich modern installiert.*

In Italien wurde das Direkt-Meßverfahren zur regelmäßigen Analyse der aus den Kartern von Dieselloks entnommenen Ölproben eingestellt. Die Abnutzung der Zylinder wird durch das Erscheinen von Spuren aus dem unter der harten Schicht liegenden Metall im Öl verraten. Die Lok wird dann zur Überholung aus dem Verkehr gezogen. Man errechnete, daß eine große Zahl regelmäßig wiederkehrender Untersuchungen am wirtschaftlichsten mit dem Quantometer durchgeführt werden kann.**

Röntgenfluoreszenzverfahren der Analyse

Auch für analytische Zwecke stellte man die Röntgenspektren anfang durch Bombardement des Stoffes mit einem Elektronenstrahl von hoher Ge schwindigkeit her. Heute wird fast ausschließlich die Röntgenfluoreszenz-Met hode verwendet. Bei diesem Verfahren wird die Anregung mit kontinuierlicher

* Nach eigener Erfahrung.
** Persönliche Mitteilung der Herrn Ing. dr. BÜCKERT (Optica Milano).

Röntgenstrahlung, d. h. mit Hilfe von Röntgenphotonen durchgeführt, die einfach mittels einer Röntgenröhre erhalten werden können. Die der Bestrahlung ausgesetzte Probe mit glatter Oberfläche wird beim Nachweis der Elemente mit Ordnungszahlen über 22 einfach von Luft umgeben. Bei Elementen mit der Ordnungszahl 22 (Ti) bis 11 (Na) erhält man infolge der relativ niedrigen Kernladung Röntgenphotone mit geringer Energie, die in der Luft absorbiert werden. Um in diesem Wellenlängenbereich über 2 Å arbeiten zu können, müssen die Probe und alle anderen röntgenoptischen Einheiten der Vorrichtung im Vakuum untergebracht werden. Mit der Fluoreszenzmethode lassen sich auch Lösungen anregen, bei den Elementen mit niedriger Ordnungszahl wird die Lösung in solchen Fällen in einer Heliumatmosphäre untergebracht. Die aus der Probe emittierte charakteristische Fluoreszenzstrahlung wird mit Hilfe eines Spaltraster-Kollimators in ein paralleles Strahlenbünden gesondert. Die Zerlegung besorgt ein Kristall mit einer dem gewünschten Wellenlängenbereich entsprechenden Gitterkonstante. Die von den elementaren Flächen des Kristalls reflektierten Strahlen verstärken einander in den von den λ-Werten abhängigen Richtungen. In die Bahn dieser Strahlen wird ein zweiter Spaltraster-Kollimator angeordnet, und der Kristall wird langsam gedreht. Die hinter dem zweiten Kollimator angebrachte G—M-Röhre wird positive Indikation bei den den λ-Werten der im Strahlenbünden vorhandenen monochromatischen Röntgenstrahlung entsprechenden Lagen des Kristalls anzeigen. Auf diese Weise läßt sich eine quantitative Analyse durchführen.

Zur quantitativen Analyse sind zweierlei Methoden üblich. Bei quantitativer Schnellanalyse mit orientierender Genauigkeit führt man Mittelwertmessung mit dem Frequenzmesser als Funktion der Winkeldrehung des Kristalls durch. Im Interesse einer besseren Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist es zweckmäßig, die zu den Meßlinien gehörenden Frequenzwerte auf die mit der Primärstrahlung erhaltenen »Referenz«-Frequenzwerte zu beziehen. Die Drehung kann z. B. mit einer Geschwindigkeit von 2°/Min erfolgen, was eine Analysedauer von ungefähr 15—20 Minuten bedeutet. Dieses Verfahren eignet sich insbesondere zur Bestimmung geringer Mengen, da sich die Linie mit der Impulsfrequenz-Meßmethode gut von dem durch die kontinuierliche Strahlung verursachten Untergrund unterscheiden läßt. Zur genauen Bestimmung höherer prozentueller Gehaltswerte führt man am besten Impulszählung mit dem auf die ausgewählten Analyselinien eingestellten Instrument durch. Auf diese Weise beansprucht die Bestimmung von 5—6 Elementen mit höherer Ordnungszahl insgesamt 8—10 Minuten. Mit der Verlängerung der Integrationszeit kann die Streuung der Analyse im Verhältnis $1/\sqrt{N}$ reduziert werden, wobei N die Impulszahl bedeutet. So ist es zweckmäßig, bei Elementen mit Ordnungszahlen zwischen 11 und 22 — bei denen die Analysegenauigkeit auch ohnehin schon geringer ist — Integrationszeiten von 8—10 Minuten je Element zu wählen.

Die Empfindlichkeit der Röntgenspektralanalyse beträgt bei den Elementen mit Ordnungszahlen über 22 im allgemeinen 0.01—0.001%, zwischen 22 und 11 ungefähr 0.1—0.01%. Die Genaugkeit der Analyse wird weitgehend vermindert, wenn ein fremdes Element mit naheliegender Ordnungszahl (Matrix) in größerer Menge vorhanden ist.

Die Röntgenspektralanalyse kann, ebenso wie die direktmessenden Verfahren der optischen Spektralanalyse, weitgehend mechanisiert werden. Mit der im voraus festgelegten programmäßigen Veränderung der Position des Kristalls sowie des Papiers läßt sich auch eine automatisierte digitale Auswertung durchführen.

Zieht man eine Parallele zwischen der optischen und Röntgenfluoreszenz-Spektralanalyse, so ergeben sich folgende wichtigste praktische Schlußfolgerungen: Die optische Spektralanalyse ist für die Zwecke der praktischen Spurenanalyse besser geeignet und genauer als die Röntgenspektralanalyse. Letztere eignet sich demgegenüber besser zur Bestimmung höherer, im allgemeinen über 10% gelegener Konzentrationen. Zur Bestimmung der Elemente mit niedriger Ordnungszahl ist die optische, eventuell die flammenphotometrische Spektralanalyse am vorteilhaftesten anwendbar. Die Röntgenspektralanalyse ist ein »zerstörungsfreies« analytisches Verfahren im engsten Sinne des Wortes. Die Etalons werden z. B. nie vollkommen verbraucht. Bei der Röntgenspektralanalyse lassen sich die in Form von Pulvergemischen oder Lösungen hergestellten synthetischen Etalons gut verwenden. Natürlich muß sich dann auch die eigentliche Probe im gleichen physikalischen Zustand befinden. Mit der primären Röntgenstrahlung kann eine große Probeoberfläche bestrahlt werden, was insbesondere gemeinsam mit der Drehung der Probe die durch Inhomogenitäten verursachten Fehler ausschaltet, die bei der optischen Spektralanalyse leicht Störungen verursachen können. Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse ist der »Dritte—Partner-Effekt«, d. h. die Typenwirkung viel intensiver als bei der optischen Spektralanalyse und so muß bei der ersterwähnten Methode die Kalibration mit Etalons entsprechender Typen mit besonderer Sorgfalt durchgeführt werden.

Aus dem Anwendungsgebiet der Röntgenfluoreszenz-Spektralanalyse möchte ich hier nur zwei Beispiele herausgreifen. Nach einer Literaturmitteilung konnte die Analyse einer hitzebeständigen Stahlsorte mit großer Genauigkeit und Schnelligkeit durchgeführt werden. Zur Analyse dieser eigenartig zusammengesetzten, aus Tantal, Niob, Wolfram und Molybdän bestehenden Legierung gelang es bisher noch nicht, eine klassische chemische Methode auszuarbeiten. Mit Hilfe synthetischer Standarde war die Röntgenspektralanalyse mit voller Sicherheit durchführbar. Bei einem anderen Beispiel konnte im voraus errechnet werden, daß mit einem für 75 000 DM anzuschaffenden Röntgenquantometer in einem Hüttenbetrieb innerhalb eines Jahres eine Ersparnis an Nickel im Werte von 78 000 DM ermöglicht. Die erreichbare

große Genauigkeit gewährleistet nämlich eine um 0.5 abs.% genauere Bestimmung des ca 20% betragenden Nickelgehalts, was mit einer Nickelersparnis des gleichen Ausmaßes gleichwertig ist.*

Perspektiven auf dem Gebiete der mechanisierten Spektralanalyse

Es ergibt sich nun die Frage, ob beim heutigen Entwicklungsgrad der automatischen Spektralanalyse überhaupt noch Perspektiven auf diesem Gebiete möglich sind? Diese Frage kann selbstverständlich mit einem entschiedenen Ja beantwortet werden. Möglichkeiten der Entwicklung auf dem Gebiete der optischen Analyse gibt es auf drei Gebieten: 1. Die Verwendung der neusten und noch zu erwartenden Ergebnisse der »klassischen« Spektralanalyse, 2. Weiterentwicklung der Methodik und Einrichtungen der Direkt-Meßmethode selbst und 3. Ausdehnung des Anwendungsgebiets. Über diese kann kurz folgendes gesagt werden:

1. Die Spektrographie verfügt über zahlreiche Forschungsergebnisse, die in die Methoden der Direkt-Messverfahren bisher noch überhaupt nicht eingeführt wurden, bzw. deren Einführung sich noch im Anfangsstadium befindet. Solche sind z. B. folgende: Die zeitliche Zerlegung der Bogen- und Funkenentladungen, womit insbesondere die Empfindlichkeit der Analyse gesteigert werden könnte. Mit diesem Problem beschäftigt man sich in der Deutschen Bundesrepublik im Institut Professors KAISER. Die Erprobung von Zerstäubungsverfahren. Auf dem Gebiet dieser Fragen arbeiten GUTTMANN, MÜLLER—URI und Mitarbeiter in der DDR. Die Aufteilung der Emission nach Entladungszonen zum Zwecke der empfindlicheren und eventuell genaueren Bestimmung der nichtmetallischen Elemente. Die Kombination der räumlichen und zeitlichen Zerlegung der Entladung. Die Anwendung verschiedener spezieller Anregungsverfahren in der Quantometrie, wie z. B. elektronisch gesteuerte Bogen- und Funkenentladungen, Fadenfunken, Flesh usw. und noch viele andere.

2. Es wäre notwendig, die Methodik bzw. das Instrumentenarsenal der Direkt-Meßmethoden in mehreren Richtungen weiterzuentwickeln. An Stelle einer oder zweier Referenzlinien bzw. der totalen Emission wäre es notwendig, mehrere Referenzlinien zu verwenden. Seit langem ist nämlich bekannt, daß die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse — abgesehen von den photographische Gesichtspunkten — weitgehend von der richtigen Linienpaarbildung abhängig ist. Außerdem sollen die Glieder der Analysenlinienpaare nach Möglichkeit nicht weit von einander entfernt liegen. Die störende Wirkung der sich auf die einzelnen optischen Elemente niederschlagenden, immer selektiv absorbierenden bzw. das Licht zerstreuenden und die Kalibrationskurve

* Persönliche Mitteilung von Herren dr. MORITZ und JAKOB.

verschiebenden Schichten könnte auf diese Weise vermindert werden. Zweckmäßig wäre, die Intensitätsänderung irgendeiner Referenzlinie oder noch besser, eines entsprechend gewählten Analyselinienpaares während der Integrationszeit in Form eines Registrats herzustellen, um eventuelle störende Umstände, falsche Vorbereitung, Festbrennen, Probeinhomogenitäten usw. erkennen zu können. Unter Ausschaltung der gegenwärtig bestehenden und bereits erwähnten praktischen Schwierigkeiten ist das Einschalten des Vakuums und eventuell des unteren Infrarotbereichs gleichfalls unbedingt notwendig.

3. Die Ausdehnung der Anwendungsgebiete der Direkt-Meßverfahren scheint in der Hauptsache ein Wirtschaftlichkeitsproblem zu sein. Ließe sich nämlich der gegenwärtig sehr hohe, das 5- bis 10fache der Kosten einer spektrographischen Einrichtung betragende Preis der Vorrichtung auf die Hälfte oder ein Drittel reduzieren, so könnten sich wesentlich mehr Routine- und auch Forschungslaboratorien auf die automatisierte Spektralanalyse umstellen. Dabei sei jedoch mit Nachdruck betont, daß die Direkt-Meßmethode die spektrographischen Verfahren nie vollkommen verdrängen können wird, wie auch letztere die einfache spektroskopische Methode nicht überflüssig machen.

Sich über die Perspektiven der automatischen Röntgenfluoreszenz-Spektralanalyse zu äußern wäre wohl noch verfrüht. Erst muß noch mit den gegenwärtigen Methoden dieses Verfahrens ein Erfahrungsmaterial annähernd von gleichem Volumen gesammelt werden, wie es uns heute über die optische Spektralanalyse schon zur Verfügung steht.

ZUSAMMENFASSUNG

Als Einleitung wurde die Entwicklung der chemischen optischen Emissionsspektralanalyse von BUNSEN und KIRCHHOFF bis heute kurz geschildert. Im Weiteren werden die wichtigsten Charakterzüge und besonders die Automatisierungsmöglichkeiten der spektroskopischen, spektrographischen und direktanzeigenden Instrumente verglichen. Es werden die Grundprinzipien der automatischen, direktanzeigenden Instrumente besprochen. Unterbringung und Arbeit des automatisierten Laboratoriums an Hand von Beispielen. In der zweiten Teil werden die Grundprinzipien der automatisierten Röntgenfluoreszenzspektralanalyse besprochen und mit der optischen Methode verglichen. Die praktische Anwendung wird an Hand von zwei Beispielen erörtert. Schließlich werden die zukünftigen Aussichten der automatischen spektralanalytischen Methoden und der gegenwärtige Stand der Einführung der automatischen Geräte in Ungarn behandelt.

LITERATUR

1. Archiv f. Eisenhüttenwesen **32**, 1 (1957).

Automatic Optical and X-ray Spectroanalytical Devices. Their Present State and Perspectives of their Future Uses

T. TÖRÖK

Summary. As an introduction, the development of chemical optical emission spectroanalysis is surveyed from BUNSEN and KIRCHHOFF up to the present. Subsequently, the important characteristics and particularly the possibilities of automation of spectroscopic, spectrographic and direct-indicating instruments are compared. The fundamental principles of automatic, direct-indicating instruments are discussed. The layout and operation of the automated laboratory is presented by some examples. In the second part, the fundamental principles of automated X-ray fluorescence spectroanalysis are described and compared with the optical method. Its practical availability is proved by two examples. Lastly, the future perspectives of automatic spectroanalytical methods and the present state of introduction of automatic instruments n Hungary are discussed.

Автоматические оптические и рентгеноспектрально-аналитические оборудования, настоящее их положение и перспективы применения

Т. ТЭРЭК

Резюме. В введении приводится краткая история оптического химического эмиссионного спектрального анализа с времен Бунзена и Кирхгоффа до настоящего времени. В дальнейшем приводится сравнение основных характерных черт, и особенно возможностей механизации спектроскопических, спектрографических и прямо-отсчетных оборудований. Затем следует изложение основных принципов автоматических оборудований прямого отсчета, и примеры размещения и работы автоматических лабораторий.

Вторая часть работы занимается основными принципами автоматического рентгеновского флюоресцентного спектрального анализа и сравнением последнего с оптическими методами. Практическое применение освещается на двух примерах. В заключение работа занимается перспективами методов автоматического спектрального анализа и настоящим положением введения указанных оборудований в Венгрии.

Dr. Tibor TÖRÖK; Budapest XI. Zólyomi út 41

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ КИСЛОРОДА В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ НАТРИИ

Е. МИНЧЕВСКИ, Д. ДАНЦЕВИЧ и С. ВОНСОВИЧ

(Аналитическое отделение, Институт ядерных исследований Пол. Акад. Наук Варшава)

Поступило 26 мая 1961г.*

В связи с применением в реакторной технике натрия в качестве теплоносителя, определение содержания кислорода в металлическом натрии является одним из важных вопросов.

Окись натрия, присутствующая в металлическом натрии, в большой степени влияет на скорость коррозии трубопроводов.

Уже относительно небольшое повышение содержания кислорода в натрии вызывает весьма сильное увеличение скорости выщелачивания отдельных легирующих металлов нержавеющей стали.

Из литературных данных известно [1, 2], что при температуре 496° С и содержании кислорода в натрии 0.003 весовых %, скорость выщелачивания из нержавеющей стали для:

железа	составляет	2.5	мгсм²/мес.
кобальта	«	0.2	« «
тантала	«	1.0	« «
марганца	«	7.2	« «

При той же самой температуре (496° С) повышение содержания кислорода в натрии с 0.003 весовых % до 0.01 весовых % усиливает скорость выщелачивания

железа	16-ти кратно
кобальта	5-ти «
марганца и тантала	4-х «

Кроме того нерастворимые окислы, осаждающиеся в некоторых условиях из жидкого натрия на стенках трубопроводов, ухудшают теплообмен.

Накопление окислов на стенках в холодных частях системы может вызвать закупорку трубопроводов [3].

Существует несколько методов определения кислорода в натрия. Один из них основан на применении ситовых перегородок с мелкими отверстиями. Перегородки эти вмонтированы в трубопровод. Если снижать температуру циркуляционного натрия, тогда при некоторой температуре (ниже температуры насыщения), часть окислов выпадает из сплава и собирается на ситовой

* Доклад в конгрессе по аналитической химии, Будапешт, апреля 1961 г.

перегородке. Зная температуру, при которой происходит закупорка, можно определить содержание окислов в циркуляционном натрии, используя зависимость между растворимостью окиси натрия в металлическом натрии и температурой.

Метод этот известен под названием «Пробкового индикатора» (**Pluging indicator**) [4, 5, 6].

Из группы химических методов определения кислорода в натрии известный метод, основанный на реакции Вюртца [7, 8, 9, 10], является очень затруднительным, ибо здесь органические реагенты должны быть строго безводные и безалькогольные.

Чаще применяется метод, основывающийся на амальгамировании натрия ртутью [13, 14, 15, 16].

Среди различных опубликованных модификаций ртутных методов очень интересной является статья Шампе, Дарра и Дюфльо [17]. Они приспособили ртутный метод для определения очень малых количеств кислорода в натрии.

Нами разработан ртутный метод. После вступительных работ, проведенных в аппарате Пепковица [13] мы разработали конструкцию нового, более простого аппарата, которым мы пользовались в дальнейшей работе получая достаточно хорошие результаты.

Экспериментальная часть

Аппаратура

Самым затруднительным в этом методе является отбор образцов и амальгамирование натрия, который нужно провести в условиях полной изоляции от внешней атмосферы, кислорода и влаги, влияющих на результаты определения.

Сконструированный нами для этой цели стеклянный аппарат (рис. 1) состоит из шести основных частей.

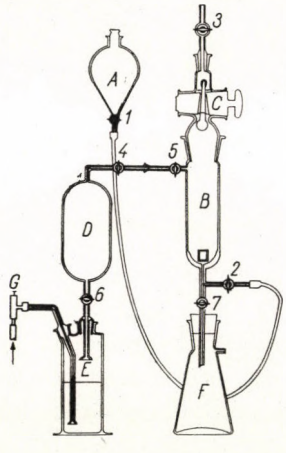


Рис. 1. Аппарат для определения кислорода в натрии.

A) Бачок с трехкратно дестиллированной ртутью, соединенный с экстрактором (B) при помощи эластичного шланга. B) Экстрактор в котором проводится амальгамирование натрия и растворение окиси. Железная колодка (в стеклянной оболочке) употребляется в качестве магнитной мешалки. C) Кран для разбивки ампулы с образцом. D) Уравнительный бачок для выравнивания давления в экстракторе. E) Промывалка азота (или аргона) для очистки от следов кислорода и влаги, которые поглащаются в эвтектике Na—K, F) Бачок амальгамата натрия. G) Регулировочный кран для продувного газа.

Приготовление аппарата и проведение амальгамирования

Составные части прибора, тщательно промытые и осушенные, составляются как видно на рис. 1. После составления аппарата все краны должны быть закрыты. Экстрактор нагревается снаружи горячим воздухом, а затем несколько раз продувается аргоном в направлении на A а потом на C и F (см. рис. 1). После этого бачок A наполняем ртутью. Переливая ртуть из бачка A в экстрактор (краны 1, 2, 3 открыты) устраняем из экстрактора, находящийся в нем газ через вентиляционный кран (3).

Во время наполнения экстрактора ртутью следует обратить внимание на то, чтобы не осталось газовых пузырьков ни на стенках экстрактора ни в шланге.

Когда ртуть доходит до вентиляционного крана, следует его закрыть а затем, подвешивая ртутный бачок ниже уровня экстрактора, ртуть переливается обратно в бачок A. В то время открываются краны (4, 5) с целью выравнения давления между экстрактором и уравнительным бачком.

Операция наполнения и опоражнивания экстрактора повторяется три или четыре раза. Это обеспечивает достаточно безкислородную атмосферу в экстракторе. Теперь можно разломать ампулу с образцом. С этой целью вращается сердцевина крана C. Отломанная верхняя часть ампулы остается в сердцевине, а нижняя падает в экстрактор.

Бачок с ртутью перемещается выше уровня экстрактора, а потом вводится в экстрактор небольше чем 15—20 мл ртути.

Натрий в соприкосновении с ртутью стремительно реагирует взрывая ампулу.

Когда закончится реакция амальгамирования, содержимое экстрактора перемешивают при помощи железной колодки, которая поднимается постоянными магнитами.

После этого содержимое экстрактора оставляют в спокойствии в течении около 15-ти минут. Окись натрия, как нерастворимая ни в ртути ни в амальгаме, отделяется и накапливается на поверхности.

Когда окись натрия отстоялась надо большинство амальгамы спустить в бачок «F». В экстракторе оставляют несколько миллилитров амальгамы с накопленными на ее поверхности окислами. Потом вновь вводят в экстрактор около 10—15 мл. ртути, смешивают, оставляют в спокойствии на несколько

минут и после этого большинство амальгамата слускают как раньше в бачок «**F**».

Промывание ртутью стенок и содержания экстрактора повторяется до тех пор, пока взятые из экстрактора порции амальгамы не перестанут красить воду с 2—3 каплями фенолфталеина.

Обычно промывание необходимо повторить 7—9-ти кратно. Когда в экстракторе имеется уже только ртуть и окись натрия, надо снять часть «С» и растворить окись водой.

Этот раствор фильтрируется в мерную колбу на 100 мл. Экстрактор промывается несколько раз водой и мерная колба дополняется до метки.

Определение натрия в этом растворе проводится пламенным фотометром, пересчитывая содержания натрия на кислород.

Всю амальгаму натрия вместе с ртутью от промывания гидролизируют 5. **N**. соляной кислотой. Отделяется водяной слой от ртути, ртуть промывают несколько раз водой. В водном растворе определяют натрий, как раньше сказано, пламенным фотометром.

Из содержания натрия в амальгаме вычисляется навеска натрия взятая для определения.

Приготовление стандартных образцов металлического натрия

Для приготовления отдельных серий образцов сплавленный (в трубе 2) натрий фильтровался в маленькие стеклянные ампулы через фильтр (4) из пористого стекла.

Приготовление образцов проводилось в атмосфере аргона. Газ пропускался через промывалку с эвтектиком **Na—K**.

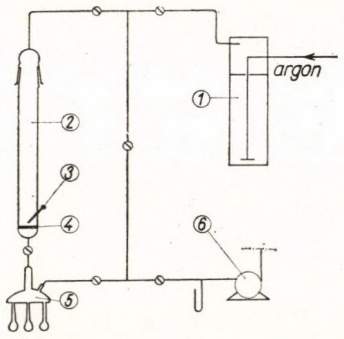


Рис. 2. Схема установки для приготовления образцов натрия

1. Поглотитель кислорода, с эвтектиком **Na — R**. 2. Стеклянная труба с нагревательной обмоткой. 3. Термопара. 4. Фильтр из пористого стекла № 3. 5. Сосуд с ампулами для фильтрата натрия. 6. Вакуумнасос.

Мы были заинтересованы в том, чтобы получить отдельные серии образцов натрия, отличающиеся между собой содержанием кислорода. Использован факт разной растворимости окиси в натрии при разных температурах. Поэтому каждая серия образцов фильтровалась при разных температурах.

Фильтрат собирался в специальный сосуд (5) ко дну которого были припаяны девять ампул. Ампулы с застывшим натрием либо запаивались, либо отламывались и концы ампул обеспечивались замазкой Котинского. Схема установки для приготовления образцов показана на рис. 2.

Вспомогательные аппараты

Все определения натрия исполнялись при помощи пламенного фотометра Цайс модель III.

Результаты

Вышеуказанным способом исполнено несколько серий определения содержания окиси натрия в металлическом натрия, фильтрованным при разных температурах, имеющих разные содержании кислорода.

Целью определения повторяемости метода и оценки конструированного нами аппарата для каждой серии результатов вычислялась стандартная ошибка [23]. Результаты показаны на табл. I.

Как видно из этой таблицы, стандартная ошибка первых трех серий не превышает 13 ч. н. м.

Средние результаты содержания кислорода являются высшими на 12—20 ч. н. м. в сравнении с содержанием, полученным из кривой растворимости Na_2O в металлическом натрии [4, 6, 16, 18—22]. Возникающие отклонения, как можно предполагать, являются результатом присутствия на

Таблица I

№	Температура фильтрования °C	Теоретическое содержание кислорода (с кривой растворимости O_2 ч. н. м.	Определено ч. н. м. O_2	Число определений	Стандартная ошибка ч. н. м.
1.	208 ± 5	38 — 42	54 ± 13	5	10
2.	200 ± 5	85 — 90	102 ± 16	5	13
3.	300 ± 5	142 — 150	162 ± 13	6	12
4.	350 ± 5	245 — 260	282 ± 36	5	29
5.	ок. 400	460	609 ± 115	4	75

стенках аппарата небольших адсорбированных следов влаги очень трудных для устранения.

Результаты определения в образцах, взятых при температуре выше 300° С, показывают большое рассеяние, что подтверждает предположение Пепковица [13] и Янса [16], что при температуре выше 300° С кислород стекла реагирует с натрием переходя в образец. Это предположение довольно ярко подтверждается в результатах анализа образцов, полученных при температуре натрия около 400° С.

Стекло ампул при этой температуре меняет цвет, а результаты анализа этой серии образцов показывают довольно большое рассеяние.

Исходя из этих данных можно сказать, что при использовании стеклянных ампул, образцы должны отбираться при температуре не выше 300° С.

Из полученных нами результатов видно, что сконструированный нами аппарат может быть использован в технике с достаточно хорошими результатами для определения количеств кислорода в натрии порядка около 50 ч. н. м. и выше.

В этих случаях стандартная ошибка не больше 13 ч. н. м. Для сравнения приводится, что другие авторы, как Вильямс и Миллер [14] получали стандартную ошибку порядка 5 ч. н. м., Пепковиц и Джуд [15] — 17 ч. н. м., а Янэ и Вайдман [16] — 7 — 12 ч. н. м.

Наименьшее рассеяние результатов при определении кислорода в натрии ртутным методом получали Шампе, Дарра и Дюфльо [17], у которых повторяемость метода в зависимости от способа приготовления образцов составляет 0,8 — 7 ч. н. м., но такие результаты они получали на очень сложной установке.

Время исполнения одного определения не превышает 5-ти часов. Использование ртути около 2-х кг для одного определения.

В заключении мы желаем выразить благодарность инженеру А. Верушу и его сотрудникам из теплотехнической лаборатории Отделения реакторной инженерии института ядерных исследований Польской Академии Наук за очень для нас ценное сотрудничество и всестороннюю помощь при разработке настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Баус, Р.* et al.: Материалы международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева 1955 г. *Т.* 9, (Из-во АН СССР, Москва) 1957 г., стр. 438.
2. Жидкометаллические теплоносители. (Из-во иностр. лит. Москва) 1958 г.
3. *Кирилов, П. Л., Субботин, В. И., Суворов, М. Я., Троянов, М. Ф.:* Атомная энергия **6**, 382 (1959).
4. Gray, J. L., Neal, R. L., Voorhees, B. G.: Nucleonics **14**, Nr. 10, 34 (1956).
5. Bruggemann, W. H.: A. I. Ch. E. Journal **2**, 153 (1956).
6. *Кирилов, П. Л., Козлов, Ф. А., Субботин, В. И., Турчин, И. М.:* Атомная энергия **8**, 30 (1960).
7. White, J., Ross, W., Rowan, R. jr.: J. Anal. Chem. **26**, 210 (1954).
8. Silverman, L., Shideler, M.: Anal. Chem. **27**, 1660 (1955).

9. SMYTHE, L. E., DE BRUIN, H. J.: Analyst **83,** 242 (1958).
10. DE BRUIN, H. J.: Anal. Chem., **32,** 360 (1960).
11. HUMPHREYS, J. R.: Amer. Inst. Chem. Eng. — Nuclear Eng. and Sci. Congress Preprint Nr. 67.
12. WHITE, J. C.: Nucl. Sci. Abstr. **11,** 909 (1957).
13. PEPKOWITZ, L. P., JUDD, W. C.: Anal. Chem. **22,** 1283 (1950).
14. WILLIAMS, D. D., MILLER, R. R.: Anal. Chem. **23,** 1865 (1951).
15. PEPKOWITZ, L. P., JUDD, W. C., DOWNER, R. J.: Anal. Chem. **26,** 246 (1954).
16. JAHNS, W., WEIDMANN, G.: Nukleonik **1,** 189 (1959).
17. CHAMPEIX, L., DARRAS, R., DUFLÓ, J.: J. Nucl. Mater. **1,** 113 (1959).
18. SIEGEL, S., CARTER, R. L., BOWMAN, F. E., HAYWARD, B. R.: Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva 1955, *T.* **9,** 321.
19. *Мак-Лайн, С.:* Лекции по технике реакторостроения. Ленинград, 1957 г.
20. MC INTOSH, A. B., BAGLEY, K. A.: J. Brit. Nucl. Energy Confer., **3,** 15 (1958).
21. SALMON, O., COSHMAN, T.: J. Inst. Metals **84,** 7 (1956).
22. FARIS, F. E. et. al.: Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva 1958, *T.* **9,** 493.
23. ROKOSZ, A.: Wiad. Chem. **9,** 545, (1955).

Bestimmung von Sauerstoffspuren in metallischem Natrium

J. MINCZEWSKI, D. DANCEWICZ und S. WĄSOWICZ

Zusammenfassung. Die vorgeschlagene Methode beruht auf der Bildung des Natriumamalgams bei der Reaktion des Natriums mit Quecksilber. Das Natriummonoxid ist im gebildeten Amalgam unlöslich, und schwimmt auf der Oberfläche. Das Amalgam wird durch Extraktion mit Quecksilber vollkommen entfernt, dann wird die Amalgambildung in einem speziellen Extraktionsapparat in Argonatmosphäre vorgenommen. Das dazu dienende Argongas wird vorangehend durch Behandlung mit einer Natrium—Kaliumlegierung gereinigt. Die Natriumproben werden in Glaskapseln aufbewahrt. Nach der Extraktion wird Natriummonoxid in Wasser gelöst, und der Sauerstoff indirekt flammenphotometrisch bestimmt. Das Natrium wird entweder so bestimmt, daß man das Amalgamat einer Hydrolyse unterwirft und den Säureüberschuß mit Natriumhydroxid in Anwesenheit von Phenolphthalein titriert, oder auf flammenphotometrischem Wege. Es wurden Natriumproben von 1 g verwendet. Mittels des entwickelten Verfahrens ist es möglich, in Natriumproben von 1 g Sauerstoffmengen von über 50 ppm verläßlich zu bestimmen. Die Standardabweichung der Bestimmungen betrug werigerals 13 ppm.

Determination of Traces of Oxygen in Metallic Sodium

J. MINCZEWSKI, D. DANCEWICZ and S. WĄSOWICZ

(Department of Analytical Chemistry Institute of Nuclear Researches, Polish Academy of Science, Warszawa)

Summary. The method is based on the formation of sodium amalgam with mercury. Sodium monoxide is insoluble in the resulting amalgam and floats on the surface. The amalgam is then completely removed by extraction with mercury. Amalgamation is performed in a special extractor in argon atmosphere which is previously purified by passing it through a sodium—potassium alloy. Samples of sodium are stored in glass capsules.

Following the extraction, sodium monoxide is dissolved in water, and oxygen is determined indirectly by flame photometry. Sodium is determined either by hydrolyzing the amalgamate followed by titration of excess acid with sodium hydroxide to a phenolphtalein end point, or by flame photometry. The size of the sample amounted 1 g sodium. This method was used to determine oxygen in amounts above 50 ppm. The standard deviation of several series of analysis did not exceed 13 ppm.

Prof. Dr. Jerzy MINCZEWSKI
D. DANCEWICZ
S. WĄSOWICZ

Warszawa, Dorodna 16, Poland

SCHNELLVERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DES GESAMT-KOHLENDIOXIDGEHALTES IN WÄSSERN

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

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

Eingegangen am 30. Mai 1961

Die Bestimmung des Kohlendioxidgehaltes von Wässern ist eine sehr oft vorkommende analytische Aufgabe. Den meisten in der Literatur vorgeschlagenen Verfahren nach wird das Kohlendioxid auf geeignete Weise isoliert und dann gravimetrisch bzw. volumetrisch bestimmt. WINKLER [1] bestimmt den Gesamt-Kohlendioxidgehalt natürlicher Wässer. Er treibt das mit Säure in Freiheit gesetzte Kohlendioxid mit Hilfe des in der Lösung gleichzeitig entwickelten Wasserstoffes aus, leitet das CO_2 in Kaliumhydroxid und bestimmt die Gewichtzunahme des Kaliapparats. Die Bestimmung beanpsrucht 3 Stunden. CLARKE [2] beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung des Kohlendioxidgehaltes der Industriewässer. Er läßt das in einem geschlossenen System in Freiheit gesetzte Kohlendioxid mit Hilfe eines Luftstromes durch Bariumhydroxidlösung zirkulieren, bis das CO_2 quantitativ absorbiert ist. Der Bariumhydroxidüberschuß wird dann in Gegenwart von Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert. SMITH, GILBERT und HOWIE [3] modifizierten das Clarkesche Verfahren und stellten fest, daß über einer gewissen Menge ein konstanter Fehler auftritt. Sie dehnten ihr Verfahren auch auf die Untersuchung sulfit- und sulfidhaltiger Wässer aus. JENNINGS und OSBORN [4] bestimmen unter Anwendung des erwähnten Prinzips den Kohlendioxidgehalt von Kesselspeisewässern. Die Absorption des Kohlendioxids wird in carbonatfreier Natronlauge durchgeführt; das Verfahren ist auch zur Bestimmung geringer Kohlendioxidmengen geeignet.

Die erwähnten Verfahren sind ziemlich langwierig, beanspruchen besondere Einrichtungen und arbeiten in der Regel mit großen Wassermengen. In früheren Arbeiten [5, 6] beschrieben wir ein einfaches und schnelles Verfahren zur Bestimmung des Kohlendioxids. Das CO_2 wird bei dieser Methode durch Destillation isoliert. Die verlustfreie Destillation des Kohlendioxids wird mit einem modifizierten Schulekschen Destillationsapparat (siehe Abb. 1, S. 60) durchgeführt, mit dem die blasenfreie quantitative Absorption des CO_2 in der Bariumhydroxidlösung gewährleistet werden kann. Mit Hilfe von über die als Vorlage verwendete Bariumhydroxidlösung geschichtetem Pentan läßt sich die störende Wirkung der Luftkohlensäure ausschalten. Die Destilla-

tionsvorrichtung und der Destillationsprozeß sind in einer von uns veröffentlichten früheren Arbeit [5] eingehend beschrieben.

Das beschriebene Verfahren eignet sich zur Bestimmung des Kohlendioxidgehalts von Wässern. Da die Destillation nur 20 Minuten beansprucht, ist die Methode schnell und besitzt den großen Vorteil, auch mit geringen Wassermengen durchgeführt werden zu können. Zu den Untersuchungen wer-

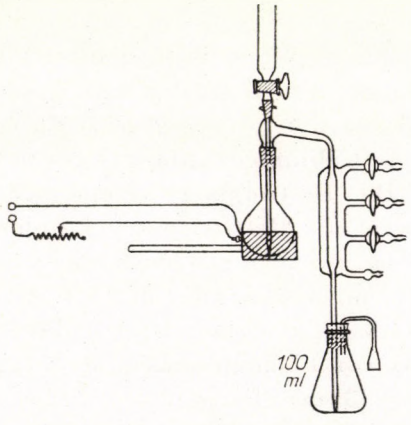


Abb. 1

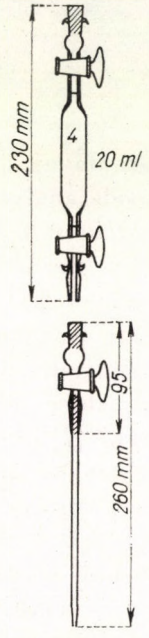


Abb. 2

den Wassermengen von 5—10 ml verwendet; der Fehler der Methode liegt unter 1% (Tab. I).

Im Laufe unserer Arbeiten bestimmten wir den Gesamt-Kohlendioxidgehalt des Budapester Leitungswassers, des Donauwassers sowie der Wässer von vier Budapester Heilquellen (Tab. II). Die Probenahme erfolgte an Ort und Stelle mit Hilfe einer für solche Zwecke geeigneten Pipettenserie, bestehend aus mit zwei Hähnen verschließbaren kalibrierten Pipetten, um eventuelle Kohlendioxidverluste zu vermeiden. Die Pipette kann mit Hilfe eines an ihrem unteren Ausflußrohr befindlichen Schliffes an den für solche Zwecke ausgebildeten Hahntrichter des Destillationsapparats angeschlossen werden (Abb. 2). Die Pipette wird in ein mit dem untersuchten Wasser mehrmals gefülltes geräumigeres Gefäss getaucht, blasenfrei voll gefüllt und mit Hilfe der Hähne verschlossen. Falls der pH-Wert des zu untersuchenden Wassers 7 oder mehr beträgt, und falls die Probe innerhalb kurzer Zeit analysiert

Tabelle I

Bestimmung des Kohlendioxidgehalts des Donauwassers

Eingemessene Wassermenge ml	Verbrauch, 0.01n $Ba(OH)_2$ ml	Gefunden, CO_2, g/v%	
		einzeln	Durchschn.
5.03	2.34	0.0102	0.0102
4.94	2.30	0.0102	
10.08	4.75	0.0103	0.0104
9.79	4.65	0.0104	
9.93	4.70	0.0104	
19.78	9.12	0.0101	0.0102
19.95	9.25	0.0102	

Tabelle II

Der CO_2-Gehalt einiger Budapester Mineralwasser (%)

Leitungswasser, Probenahme am 4. 5. 1960.	0.0163
Donauwasser, Probenahme bei d. Margarethenbrücke. Am 6. 6. 1960	0.0103
»Hungária« Quelle, Probenahme: »Rudas« Bad, Am 16. 8. 1960	0.0504 (Nach Stehen für 1 Woche: 0.0345)
»Juventus« Quelle, Probenahme: »Rudas« Bad, Am 16. 8. 1960	0.0550
»Attila« Quelle, Probenahme: »Rudas« Bad, Am 16. 8. 1960 ..	0.0582
»Margarethen« Quelle, Probenahme: »Palatinus« Bad, Am 24. 8. 1960	0.0482

Bemerkung : Das Ergebnis ist der Durchschnitt von 4—5 Bestimmungen. Die Analysen wurden am Tage der Probenahme durchgeführt.

wird, kann auch eine gewöhnliche Pipette verwendet werden. Unseren Erfahrungen nach bestehen zwischen den Ergebnissen der mit diesen zwei verschiedenen Methoden der Probenahme durchgeführten Messungen selbst bei wärmeren Wässern (30—35° C) keine wesentlichen Unterschiede (Tab. III). Bei längere Zeit hindurch gelagerten Thermalwässern nimmt der Kohlendioxidgehalt gleichzeitig mit der Ausscheidung eines Niederschlages ab (Tab. II).

Den Ergebnissen unserer Untersuchungen gemäß kann die störende Wirkung des in aus größeren Tiefen stammenden Quellenwässern häufig vorhandenen Schwefelwasserstoffes durch Oxydation mit Permanganat ausgeschaltet werden.

Nach Bestimmung des Gesamt-Kohlendioxidgehaltes stellten wir uns die Aufgabe, ein Verfahren für die Isolation und Bestimmung des freien

Tabelle III

Vergleich der Ergebnisse der zwei verschiedenen Methoden der Probenahme

Quelle	Mit d. üblichen Pipette genommene Probe ml	Verbrauch 0.05n $Ba(OH)_2$ ml	Gefunden CO_2 %	Mit d. Probenahme-Pipette ml	Verbrauch 0.05n $Ba(OH)_2$ ml	Gefunden CO_2 %
»Juventus«	4.99	2.50	0.0551	4.94	2.48	0.0552
	10.04	5.09	0.0555	4.92	2.44	0.0546
		5.06				
»Attila«	10.04	5.26	0.0575	4.87	2.59	0.0585
		5.24		4.84	2.59	0.0588

Kohlendioxids auszuarbeiten. Wir gingen dabei von der Überlegung aus, daß bei Destillation einer neutralen Lösung nur das freie und das in Form von Hydrogencarbonaten gebundene Kohlendioxid in die als Vorlage verwendete Bariumhydroxidlösung gelangt. Die Ergebnisse unserer Versuche zeigten jedoch, daß dem nicht so ist.

Bei verschieden lange Zeit hindurch (20, 40, 50 Minuten) fortgesetzter Destillation neutraler Lösungen zeigt die Kohlendioxidmenge eine dauernde Zunahme. Bie niedrigem CO_2-Gehalt erreicht die Menge des im Laufe von 50—60 Minuten überdestillierenden Kohlendioxids bei neutralen Lösungen nahezu den Wert des Gesamt-Kohlendioxidgehaltes (Tab. IV). Zur Klärung dieses Prozesses führten wir die oben erwähnte Destillation mit je 0.10 g Calciumcarbonat durch und bestimmten die Menge des freigewordenen Kohlendioxids. Nach 60 Minuten ist die gemessene Kohlendioxidmenge mit 1 ml 0.01 n Bariumhydroxidlösung äquivalent. Gleichzeitig beobachteten wir eine geringe Zunahme des pH-Wertes der Lösung. Nach einstündigem Kochen nahm der pH-Wert der calciumcarbonathaltigen Lösung um eine pH-Einheit zu.

Tabelle IV

*Ohne Ansäuern überdestilliertes CO_2 als Prozentsatz des Gesamt-CO_2-Gehaltes**

Destillationszeit Min.	CO_2 %
10	57.4
20	80.2
40	88.9
50	96.3

* In der mit 1 ml 10%iger Schwefelsäure angesäuerten Lösung beträgt die CO_2-Menge nach 20 Minuten Destillation 100%.

Aus den Ergebnissen dieser Versuche konnte gefolgert werden, daß das Calciumcarbonat — ähnlich wie das Magnesiumcarbonat — bei längerem Kochen infolge von Hydrolyse Kohlendioxid abgibt. Die Carbonathärte kann also auf Grund dieser Versuche nicht als ein konstanter Wert betrachtet werden, und so läßt sich auch die Menge der freien Kohlensäure mit der Destillationsmethode nicht direkt bestimmen.

Beschreibung des Verfahrens

Reagenzien:

10%ige Schwefelsäure,
0.1n Kaliumpermanganatlösung,
0.05n Bariumhydroxidlösung (enthält 5% $BaCl_2$),
0.01n Bariumhydroxidlösung (enthält 5% $BaCl_2$ und 30% Äthanol),
0.05 bzw. 0.01n Salzsäure,
1%ige alkoholische Thymolblaulösung,
Pentan,
Bimsstein (⌀: 1.5—2 mm),

In den Hahntrichter des Destillationsapparats wird von unten her blasenfrei ausgekochtes destilliertes Wasser aufgesogen und der Hahn dann verschlossen. Den 100 ml fassenden Destillationskolben beschickt man mit 30—40 ml destilliertem Wasser und säuert mit 1 ml Schwefelsäure an. (Bei Sulfid bzw. Schwefelwasserstoff enthaltenden Wässern wird die Lösung mit 3 ml Kaliumpermanganatlösung versetzt.) Nach eintragen von einigen Körnern Bimsstein in die Lösung wird der Apparat zusammengesetzt und die Heizung eingeschaltet. Man kocht die Lösung lebhaft, dabei wird die Luft aus dem Apparat verdrängt. Nach 1—2 Minuten dauernden intensiven Kochen (es entweicht nur mehr Wasserdampf aus dem Kolben) wird der untere Abflußhahn des Kühlers geöffnet, die beiden oberen Hähne verschlossen, und das Kühlwasser eingeschaltet. Währendessen bereitet man die Absorptionslösung vor. Auf einem 100 ml fassenden Erlenmeyer-Schliffkolben wird das Volumen von 50 ml markiert und in den Kolben 5 ml Pentan gegossen. Aus einer automatischen Bürette läßt man nun 15.00 ml Bariumhydroxidlösung in den Kolben einlaufen. (Bei Mineralwässern arbeitet man mit 0.05n, bei Flußwässern mit 0.01n Bariumhydroxidlösung.) Die Innenwand des Kolbens wird mit einigen ml ausgekochtem destilliertem Wasser nachgespült und der Kolben dann mit Hilfe eines doppelt durchbohrten Korken am Ausflußrohr des Kühlers befestigt. In das durch die zweite Bohrung des Korken geschobene Trocknungsröhrchen schiebt man einen mit Bariumhydroxidlösung durchtränkten Wattebausch. Das Ende des Kühlerrohres muß mit mäßigem Druck am Boden des Vorlagekolbens anliegen. Durch Öffnen des mittleren Hahnes des Kühlers und Schließen des unteren sorgt man nun dafür, daß die Bariumhydroxidlösung im Kühlerrohr nach aufwärts steigt. Während der Destillation

soll das Niveau der Bariumhydroxidlösung ungefähr im unteren Drittel des Kühlerrohres stehen, dies läßt sich durch entsprechendes Schließen bzw. Öffnen der Hähne erreichen. Damit wird gewährleistet, daß das Kohlendioxid verlust- und blasenfrei destilliert.

Nun werden 10.00 ml des zu untersuchenden Wassers in den Hahntrichter des Destillationsapparats pipettiert und in kleinen (ca. 0.5 ml betragenden) Anteilen in den Destillationskolben einlaufen gelassen. Der Trichter wird in kleinen Anteilen mit 2 × 5 ml destilliertem Wasser nachgespült.

Bei Verwendung der mit Hähnen verschließbaren Pipette geht man wie folgt vor: Die vollgefüllte Pipette wird in einen Ständer eingespannt, der obere Hahn geöffnet und das Wasserniveau durch entsprechende Regelung des unteren Hahnes auf die obere Marke eingestellt. Der Tropfen am unteren Schliff der Pipette wird abgenommen und die Pipette dann in den geschliffenen Trichter des Destillationsapparats gestellt. Man öffnet nun auch den untern Hahn der Pipette und läßt das zu untersuchende Wasser in kleinen Anteilen bis zur unteren Marke in den Kolben einlaufen. Der Hahn der Pipette wird hierauf verschlossen, die Pipette entfernt und der Trichter mit 5 × 2 ml ausgekochtem destilliertem Wasser nachgespült.

Man kocht den Kolbeninhalt nun 20—25 Minuten hindurch und ersetzt, falls notwendig, das aus dem Kolben abdestillierte Wasser mit ausgekochtem, destilliertem Wasser. Der untere Hahn des Kühlers wird nun geöffnet und der Vorlagekolben so weit gesenkt, daß das Ausflußrohr des Kühlers über die Flüssigkeit im Kolben zu stehen kommt. Nach 1—2 Minuten wird das Sieden eingestellt.

Man ergänzt das Volumen der Flüssigkeit mit ausgekochtem destilliertem Wasser auf 50 ml und titriert den Überschuß des Bariumhydroxids unter intensivem Rühren in Gegenwart von Thymolblau-Indikator mit 0.05 bzw. 0.01n Salzsäure zurück. Die Titration wird bis zum Erscheinen der grünen Farbe des Indikators fortgesetzt; vor dem Endpunkt muß die Lösung einige Male energisch durchgeschüttelt werden.

Gleichzeitig führt man unter Anwendung aller Reagenzien eine Blindprobe (auch Destillation) durch und kalkuliert mit der Differenz zwischen den beiden Ergebnissen.

1 ml 0.05n HCl entspricht 1.10025 mg, 1 ml 0.01n HCl 0.22005 mg Kohlendioxid.

LITERATUR

1. Winkler, L. W.: Z. anal. Chem. **42,** 735 (1903); **52,** 422 (1913).
2. Clarke, F. E.: Ind. Eng. Chem. **19,** 889 (1947).
3. Smith, J. B., Gillert, E. K., Howie, M. P.: Anal. Chem. **26,** 667 (1954).
4. Jennings, P. P., Osborn, E. M.: Analyst **82,** 671 (1957).
5. Maros, L., Schulek, E., Molnár-Perl, I., Pintér-Szakács, M.: Anal. Chim. Acta **25,** 390 (1961).
6. Maros, L., Pintér-Szakács, M., Schulek, E.: Anal. Chim. Acta **25,** 546 (1961).

ZUSAMMENFASSUNG

Mit der vorgeschlagenen einfachen Destillationsmethode kann der Gesamt-Kohlendioxidgehalt natürlicher Wässer aus 5—10 ml betragenden Probevolumina innerhalb von 25—30 Minuten bestimmt werden. Bei 0.01—0.05%igem Kohlendioxidgehalt liegt die Fehlergrenze des Verfahrens innerhalb von 1%

Der Kohlendioxidgehalt einiger Budapester Mineralwässer sowie des Donauwassers wird angegeben.

Rapid Method for the Determination of the Total Content of Carbon Dioxide in Waters

L. MAROS, M. PINTÉR-SZAKÁCS, I. MOLNÁR-PERL and E. SCHULEK

Summary. Using the suggested method, the total content of carbon dioxide in natural waters can be determined by a simple distillation of samples of 5—10 ml within 25 to 30 minutes. At carbon dioxide contents of 0.01 to 0.05%, the error of the method ranges below 1%.

The content of carbon dioxide of some mineral waters of Budapest and of Danube water determined by this method is presented.

Быстрый метод для определения общего содержания двуокиси углерода в воде

Л. МАРОШ, М. ПИНТЕР-САКАЧ, И. МОЛЬНАР-ПЕРЛ и Э. ШУЛЕК

Резюме. Для определения общего содержания двуокиси углерода в естественных водах, авторы предлагают простой дестилляционный метод. Определение выполнимо в 5—10 мл-ых образцах в течение 25—30 минут. Ошибка полученных данных при 0,01—0,05%-ом содержании двуокиси углерода не превышает 1%.

В качестве примера приводят определенное предлагаемым методом содержание двуокиси углерода нескольких будапештских минеральных вод и дунайской воды.

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

Budapest VIII. Múzeum körút 4/b

VERWENDUNG EINER HOCHFREQUENZ-FACKEL-ENTLADUNG ALS ANREGUNGSQUELLE FÜR DIE LÖSUNGSSPEKTRALANALYSE

H. DUNKEN, W. MIKKELEIT und W. KNIESCHE

(Institut für Physikalische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität, Jena)

Eingegangen am 2. Juni 1961*

Einleitung

Da wir vor der Aufgabe stehen, Lösungen bzw. Flüssigkeiten in großer Zahl auf ihren Gehalt an Metallen spektralanalytisch zu untersuchen, versuchen wir gegenwärtig, die Acetylen-Luft-Flamme bei der Flammenphotometrie zu ersetzen durch die Hochfrequenz-Fackelentladung, um bei vorhandener Energiequelle auf die Acetylen- und die Preßluftbombe verzichten zu können und die Anzahl der mit Hilfe der Flammenphotometrie bestimmbaren Metalle zu vergrößern. Andererseits soll die Hochfrequenz-Fackelentladung auch in gewissem Maße, d. h. hinsichtlich bestimmter zu bestimmender nicht zu schwer anregbarer Metalle, die Art der Lösungsspektralanalyse ersetzen, wie sie mit Hilfe des Hochspannungsfunkens zwischen einem rotierenden Kohlerädchen und einer spitzen Kohlegegenelektrode betrieben wird. Damit kann man sich in gewissem Grade unabhängig von den teuren Spektralkohlen machen.

Wir wurden durch die Arbeit von BADARAU, M. und GH. GIURGEA und TRUTIA [1] angeregt, die Hochfrequenz-Fackelentladung als Spektralquelle zu verwenden und ihre diesbezüglichen Möglichkeiten zu untersuchen. Über ihre Erfahrungen bezüglich der Verwendung der Hochfrequenz-Fackelentladung für die Lösungsspektralanalyse berichteten sie 1956 auf dem internationalen Colloquium über Fragen der Spektroskopie in Amsterdam.

Die Hochfrequenz-Fackelentladung ist eine flammenähnlich aussehende Entladung, die bei hochfrequenten Spannungen ausreichender Größe vorzugsweise an einer Metallspitze entsteht und frei in Luft brennen kann, wenn die zur Zündung nötigen Ladungsträger vorhanden sind. Die Zündung erfolgt entweder durch die hohe Feldstärke der Metallspitze selbst oder mittels einer sogenannten Funkenpistole (Teslatransformator) oder auf eine andere Art.

Apparativer Teil

Als Energiequelle zur Erzeugung der Hochfrequenz-Fackelentladung wurde in der vorliegenden Arbeit bewußt zunächst ein handelsübliches Ultratherm-Kurzwellengerät älterer Bauart von Siemens (ohne Veränderung des Aufbaues des Senders) mit einer Frequenz

* Vorgetragen auf dem Kongreß für Analytische Chemie, Budapest, April 1961

von 50 MHz (= 6 m Wellenlänge) und einer Schwingleistung im Hochfrequenzkreis von 300 W verwendet. Das Prinzipschaltbild des Ultratherm-Kurzwellengerätes ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die Sendetriode R wird bei Halbwellenbetrieb in Dreipunktschaltung betrieben. Der induktiv angekoppelte Hochfrequenz-Schwingkreis versorgt ein Leczer-System L der Länge $\lambda/4 = 1.5$ m. In dem Spannungsbauch des einen Endes der Leitung wird auf der als Metallspitze ausgebildeten Elektrode E_1 die Fackelentladung gezündet. Die Resonanzabstimmung erfolgt mit dem Kondensator K.

Der Sender arbeitete mit unstabilisierter Primärspannung bis zu 250 V.

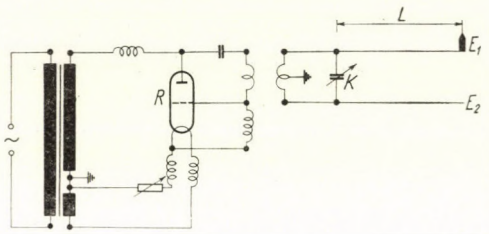


Abb. 1. Prinzipschaltbild des als Energiequelle für die Hochfrequenz-Fackelentladung dienenden Ultrathermgerätes von Siemens.
R : Sendetriode in Dreipunktschaltung; *K :* Abstimmkondensator; *L :* Lechersystem [Länge $4/\lambda$]; E_1 *:* Metallspitze, an der sich die Entladung bildet; E_2 *:* freiliegendes Ende der einen Lecherleitung

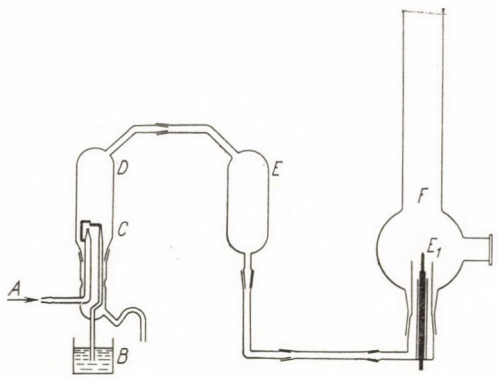


Abb. 2. Zerstäuber und Entladungsgefäß für die Hochfrequenz-Fackelentladung.
A : Druckluft; *B :* zu untersuchende Lösung; *C :* Zerstäuber; *D, E :* Gefäße zur Abscheidung großer Tröpfchen; E_1 *:* auswechselbare Metallspitze, auf der die Fackel brennt; *F :* Gefäß für die Hochfrequenz-Fackelentladung

In Abb. 2 ist der zur Zerstäubung der zu untersuchenden Lösungen (B) verwendete pneumatische Zerstäuber C wiedergegeben. Die Druckluft wurde bei A mittels eines Kompressors (4 atü) zugeführt, nach Zwischenhaltung einer Glasfilterfritte als Druckausgleich und Druckreduzierung mit Reduzier- und Nadelventil. Strömungsgeschwindigkeit und Menge der durch den Zerstäuber und das Entladungsgefäß hindurchgedrückten Luft wurden mit einem Schwebekörperdurchflußmesser kontrolliert. In den Gefäßen D und E schieden sich die größeren Tröpfchen ab, so daß ein Nebel mit kleinen und nahezu gleich großen Tröpfchen das Entladungsgefäß F erreichte. Die Konstruktion des Entladungsgefäßes gewährleistet eine allseitige Umspülung der Elektrode E_1 durch einen laminaren Gasstrom, wobei die Strömungsgeschwindigkeit in der Größenordnung des Konvektionsstromes der brennenden Fackel egen soll. Unter den gegebenen Verhältnissen erwies sich Elektrolytkupfer als geeignetes

Elektrodenmaterial. (Die Kupferspitze verzunderte stark. Infolgedessen auftretende Zündschwierigkeiten wurden durch erneutes Abdrehen der Elektrodenspitze vor jeder Versuchsreihe beseitigt. Die durch in die Fackel gelangte Teilchen der blättrigen Oxidschicht hervorgerufenen Intensitätsschwankungen von emittierten Spektrallinien wurden durch Mittelung über größere Zeiträume ausgeglichen.) Eine Einbrennzeit für die Fackel erwies sich als nicht notwendig. Auf mit Salzlösung getränkter Spektralkohle konnte die Fackel nicht gezündet werden. In Abb. 3 ist eine Fackelentladung in Luft (Konvektionsströmung) zu sehen. Die

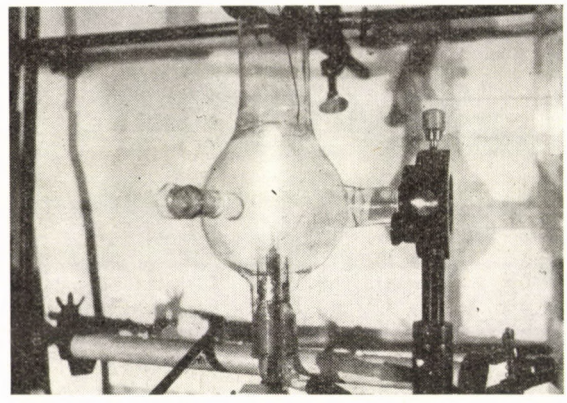


Abb. 3. Fackelentladung in Luft (Konvektionsströmung)

durchschnittliche Höhe der Fackel betrug 8 cm. Die Zone um 1 cm über der Elektroden spitze wurde auf dem Spektrographenspalt abgebildet. Neben einer möglichst symmetrischen und ruhigen Luft- bzw. Nebelzufuhr bei gut zentrierter Elektrode stellten Alkoholzusätze zu der zu untersuchenden Lösung ein recht wirksames Mittel zur Gewährleistung eines ruhigen Brennens der gegenüber Schwankungen der Luftströmung sehr empfindlichen Fackel dar.

Experimentelle Durchführung und Auswertung

Für die Aufnahme der Spektren wurde der mittlere Quarzspektrograph Q 24 (VEB Carl Zeiss Jena) verwendet. An Plattenmaterial wurden Spektralplatten »Gelb rapid« vom VEB Filmfabrik Agfa Wolfen benutzt (Entwickler: Rodinal 1 : 20; 6 min; 18° C). Schwärzungsmessungen wurden am Schnellphotometer II vom VEB Carl Zeiss Jena durchgeführt. (Alle auf den folgenden Abbildungen vorhandenen diesbezüglichen Zahlenwerte sind die mit 100 multiplizierten Schwärzungs- bzw. transformierten Schwärzungswerte) (Aufnahmebedingungen im Einzelnen waren: Zwischenabbildungsoptik, ohne Zwischenblende, Spaltbreite: 20 μ, Spalthöhe 1—2 mm, Kamerablende 1 : 15, Belichtungszeit 2 min. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 3.5 l/min. Der Äthanolgehalt der Lösungen betrug stets 10 Vol %).

Zunächst wurden Aufnahmen mit Ba- und Sr-Salzlösungen gleichbleibender Konzentration gemacht, um die Reproduzierbarkeit der Schwärzungswerte unter den beschriebenen Bedingungen zu überprüfen. Es ergab sich, daß unter den gegebenen Bedingungen auf die Verwendung eines inneren Standards nicht verzichtet werden konnte. Das heißt, daß statt Schwärzungswerten bzw. Intensitätswerten Schwärzungsdifferenzen bzw. Differenzen transformierter Schwärzungen von je einer Linie des zu analysierenden Elements das als innerer Standard verwendet wurde, als Ordinatenwerte für die aufzustellenden Eichkurven verwendet wurden. Die Schwankungen in den gemesse-

nen Schwärzungswerten ergaben sich daraus, daß die Temperatur der auf dem Spalt des Spektrographen abgebildeten Zone der Fackel und damit die Intensität des emittierten Lichtes schwankte, und zwar durch Änderung der Senderleistung, die nicht automatisch konstant gehalten wurde, durch geringes »Auswandern« der Fackel als Folge einer geringen Formänderung der Elektrodenspitze, die daraufhin jeweils nachjustiert wurde. Es wurden Eichkurven ($\Delta S/\log c$; $\Delta W/\log c$) der Elemente Ca, Sr, Ba und Cr mit Mn als innerem Standard von Mn mit Cr als innerem Standard aufgenommen. Ca, Sr, Ba und Mn wurden in Form der Chloride in Lösung gebracht, Cr als Kaliumdichromat. Die Konzentrationsbereiche für die einzelnen Elemente erstreckten sich wie folgt:

Ca:	von	2	bis	80	mg	Ca	pro	100	ml Lösung
Sr:	von	21	bis	700	mg	Sr	pro	100	ml Lösung
Ba:	von	130	bis	900	mg	Ba	pro	100	ml Lösung
Cr:	von	3	bis	60	mg	Cr	pro	100	ml Lösung
Mn:	von	10	bis	150	mg	Mn	pro	100	ml Lösung

In Abb. 4 sind die Eichkurven für Ba, Sr, Ca wiedergegeben, jeweils für einen kleinen Bereich der geringsten verwendeten Konzentrationen und für den Gesamtbereich. Die Aufnahmen für jede einzelne Eichkurve wurden auf einer Platte gemacht. Von jeder Lösung des betreffenden Salzes innerhalb einer Konzentrationsreihe wurden zwei Aufnahmen auf derselben Platte gemacht und über die gemessenen Schwärzungswerte bzw. Schwärzungsdifferenzen oder transformierte Schwärzungsdifferenzen gemittelt. Die Schwärzung jeder einzelnen Linie wurde dreimal gemessen. Die nach Aufstellung mehrerer Eichkurven für jedes einzelne Element auftretenden Schwankungen und Verschiebungen von einer Eichkurve zur anderen und damit von einer Platte zur anderen waren so erheblich, daß die Aufstellung einer Haupteichkurve unangebracht war. Unter den vorliegenden Bedingungen mußte man die Spektren der Eichlösungen und die der unbekannten Probe stets unmittelbar hintereinander und auf einer Platte aufnehmen.

Aus Fehlerabschätzungen bzw. Fehlerberechnungen ergibt sich z. B. für eine Ba-Bestimmung im Konzentrationsbereich von 180—300 mg Ba/100 ml Lösung ein Fehler, der nicht größer ist als 10%.

Bei den in Abb. 4 wiedergegebenen Eichkurven wurden folgende Analysen- und Bezugslinien verwendet:

Ba-Eichkurve:	Analysenlinie	Ba	4554	Å;	Bezugslinie	Mn	4041	Å
Sr-Eichkurve:	Analysenlinie	Sr	4077	Å;	Bezugslinie	Ba	4554	Å
Ca-Eichkurve:	Analysenlinie	Ca	4226	Å;	Bezugslinie	Mn	4041	Å

Im Gebiet niederer Konzentrationen der Sr-Eichkurve (< 45 mg/100 ml Lsg) erfordert die Krümmung der $\Delta S/\log c$-Kurve eine Streckung durch die Seidelsche Schwärzungstransformation (gestrichelte Linie: $\Delta W/\log c$). Bei niederen Konzentrationen (< 16 mg/100 ml Lsg) ist die Ca-Eichkurve

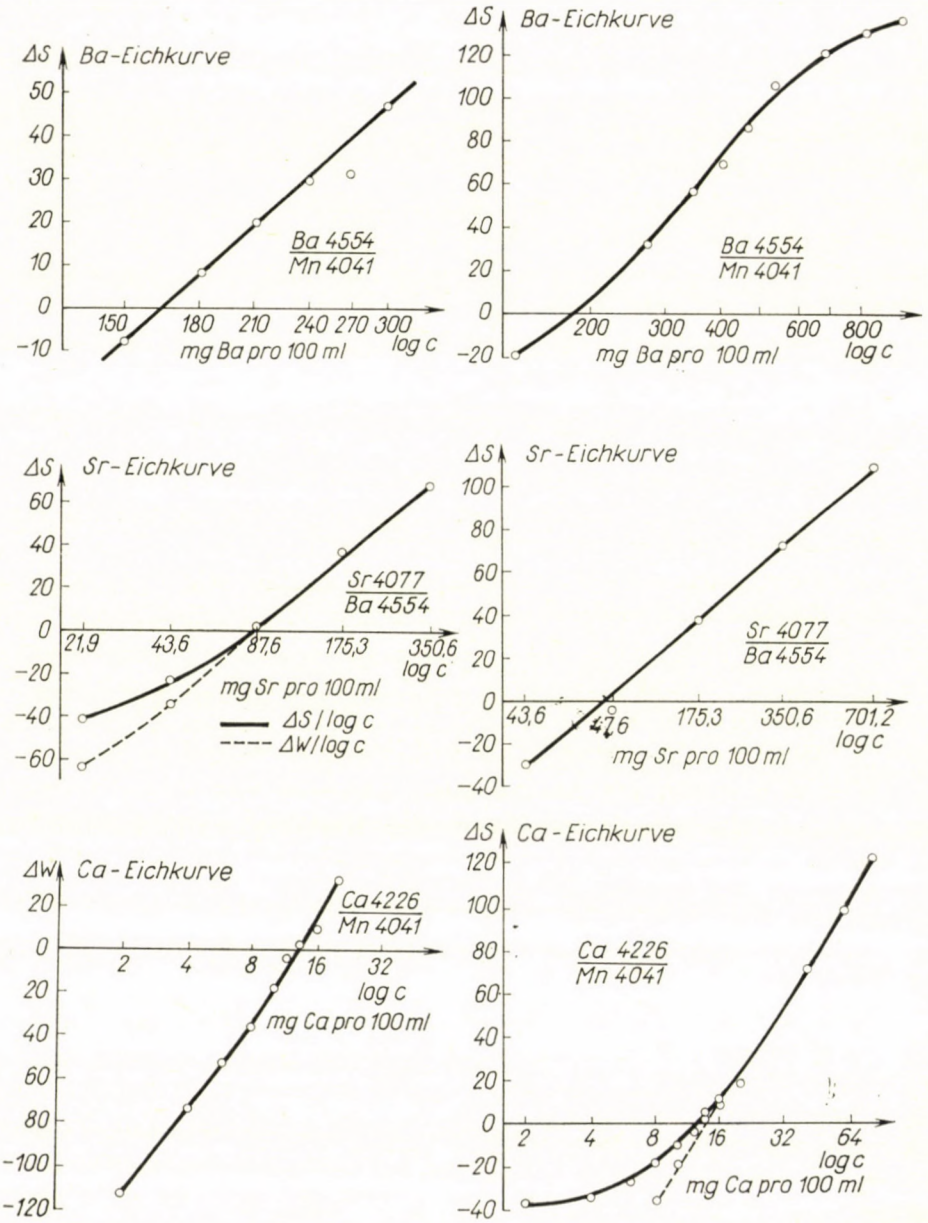


Abb. 4. Ba-, Sr-, Ca-Eichkurven für je zwei Konzentrationsbereiche

stark gekrümmt. Die linke Ca-Eichkurve in Abb. 4 zeigt, daß auch hier die Seideltransformation die Bestimmung bis herab zu 2 mg Ca/100 ml Lösung ermöglicht. Bei Vergrößerung der Belichtungszeit wäre die Erfassung noch geringerer Mengen Ca möglich.

Die Untergrundschwärzung an der Stelle der vermessenen Spektrallinien wurde in keinem Falle berücksichtigt, da sie zu schwach war.

Bei analytischen Aufgaben sind oftmals die Erdalkalien nebeneinander zu bestimmen. Daher wurden auch Lösungen in die Fackel eingesprüht, die Ca, Sr und Ba enthielten. Die Konzentrationen wurden aus den Konzentrationsreihen, in denen nur jeweils eine Ionenart, Ca oder Sr oder Ba, vorlag, ausgewählt. Die Lösungen wurden so vermischt, daß mit steigendem Ca-Gehalt auch der Gehalt an Sr und Ba anstieg. Abb. 5 zeigt die erhaltenen Eichkurven. Die Ba-Eichkurve ist in ihrem Verlauf derjenigen sehr ähnlich, die mit reinen Ba-Salzlösungen gewonnen wurde.

Für Konzentrationen < 180 mg/100 ml Lösung zeigt eine Seideltransformation Linearisierung der Eichkurve. Bei der Ca-Eichkurve führt dagegen eine Seideltransformation der S-Werte nicht zu der erwünschten Linearisierung der Eichkurve für Konzentrationen < 10 mg Ca/100 ml Lösung. Allgemein zeigte sich, daß die Erdalkalien nebeneinander bestimmt werden können, wobei die Genauigkeit mit der bei den Einzeluntersuchungen vergleichbar ist.

Bei den in Abb. 5 wiedergegebenen Eichkurven wurden folgende Analysen- und Bezugslinien verwendet:

Ba-Eichkurve:	Analysenlinie	Ba	4934 Å;	Bezugslinie	Mn	4041 Å
Ca-Eichkurve:	Analysenlinie	Ca	3933 Å;	Bezugslinie	Mn	4048 Å
Sr-Eichkurve:	Analysenlinie	Sr	4607 Å;	Bezugslinie	Mn	4041 Å

Weiterhin wurde, wie Abb. 6 zeigt, Lösungen von Salzen der leicht anregbare Schwermetalle Cr und Mn in der Hochfrequenz-Fackelentladung untersucht.

Bei der Cr-Eichkurve wurde als Analysenlinie Cr 4254 Å und als Bezugslinie Mn 4041 Å benutzt.

Bei der Mn-Eichkurve wurde als Analysenlinie Mn 4030 Å und als Bezugslinie Cr 4254 Å benutzt.

Auch hier wurde die Seidel-Transformation der ΔS-Werte zur Linearisierung der Eichkurven für die niederen untersuchten Konzentrationen benutzt. Hinsichtlich der gerade noch bestimmbaren Konzentration ist das Cr dem Ca vergleichbar. (Bei der Mn-Eichkurve beginnt der gekrümmte Teil der Eichkurve, verglichen mit der Cr-Eichkurve, bei höheren Konzentrationen.)

Zu den Äthanolzusätzen zu jeder Lösung sei noch folgendes gesagt. Bei Äthanolzusatz brannte die Fackel nicht nur, wie schon gesagt, ruhiger, sondern zeigte auch hinsichtlich des Durchmessers und der Höhe eine Vergrößerung und eine deutliche Intensitätserhöhung. Letzteres wird im wesentlichen durch feineren Nebel bedingt sein, der bei geringerem Materialverbrauch

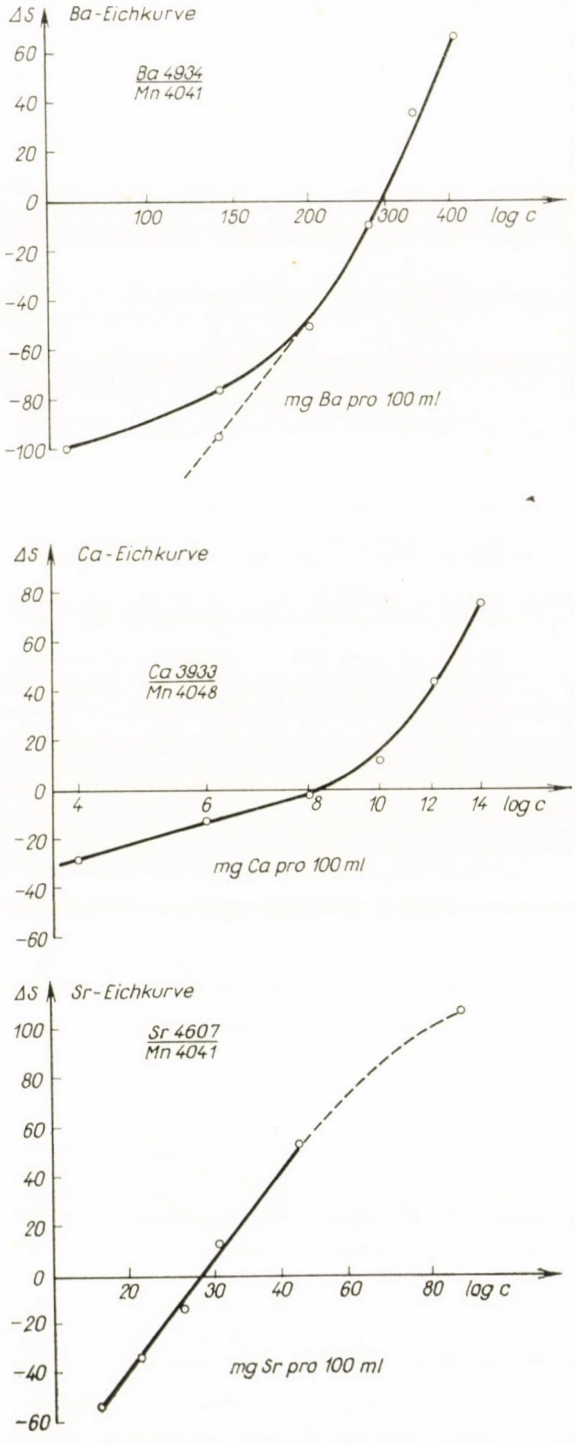
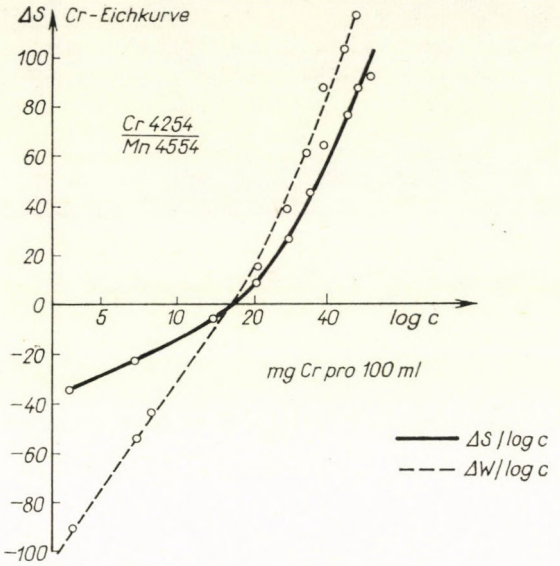


Abb. 5. **Ba-, Ca-, Sr-Eichkurven für Lösungen, die Ca, Sr, Ba nebeneinander in abgestuften Konzentrationen enthalten**



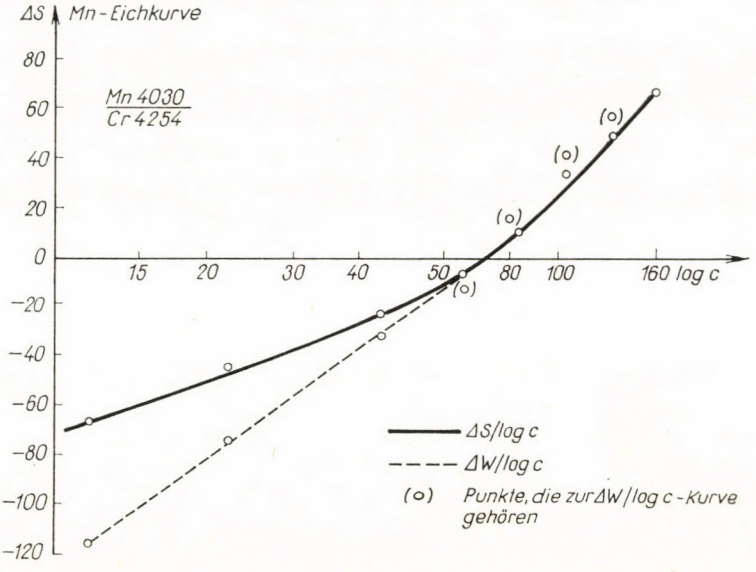


Abb. 6. Cr-, Mn-Eichkurven

mehr Substanz in die Fackel zu bringen gestattet. Z. B. wurde bei einem Äthanolgehalt von 20 Vol % nur die Hälfte der Lösung in der gleichen Zeit verbraucht wie bei Lösungen ohne Äthanolzusatz. Weiterhin wurde festgestellt, daß sich in Abhängigkeit von der Konzentration des zugesetzten Alkohols auch die Form der Fackel ändert. Versuche mit Propanol ergaben, daß der Einfluß von Propanol auf Größe, Intensität und Form der Fackel viel geringer ist als der von Äthanol.

Zusammenfassend sei gesagt, daß Ca, Sr, Ba auch in Gemischen der drei Elemente untereinander und Cr und Mn in den genannten Konzentrationsbereichen bei Verwendung eines inneren Standards und Seideltransformation der erhaltenen Eichkurven für die geringen Konzentrationen der untersuchten Konzentrationsbereiche mit einem maximalen Fehler von 10% unter den beschriebenen Versuchsbedingungen bestimmt werden können. Weiterhin ist damit auch gezeigt, daß eine Sendeleistung von 300 W im Hf-Kreis zur Erzeugung einer genügend großen Fackel ausreicht.

Die vorliegende Arbeit stellt einen Versuch dar, die Hochfrequenz-Fackelentladung mit einem handelsüblichen Kurzwellensender zu erzeugen und als Anregungsquelle für die Lösungsspektralanalyse zu verwenden. Die Untersuchungen werden fortgesetzt mit dem Ziel der Erhöhung der Reproduzierbarkeit und des Verzichtes auf inneren Standard unter Verwendung eines in allen Teilen elektrisch stabilisierten Senders bei optimaler Anordnung der Elektroden, Herabsetzung der Strömungsgeschwindigkeit und Konstanthaltung der Größe der in die Entladung gelangenden Tröpfchen.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Hochfrequenz-Fackelentladung, die mit einem Ultratherm-Kurzwellengerät von Siemens (Frequenz 50 MHz) auf einer Kupferspitze als Elektrode erzeugt wurde, wurde auf ihre Verwendbarkeit für die Lösungsspektralanalyse untersucht. Die Lösung wurde mit Hilfe eines pneumatischen Zerstäubers in die Fackel eingebracht. Zusätze von Äthanol zu den wäßrigen Lösungen wirkten sich günstig auf Zerstäubung und Entladung aus. Die Aufnahmen wurden mit dem Quarzspektrographen Q 24 vom VEB Carl Zeiss Jena gemacht. Es wurden Eichkurven ($\Delta S/\log c$; $\Delta W/\log c$) der leicht anregbaren Elemente Ca, Sr, Ba und Mn mit Mn, während Mn mit Cr als innerem Standard aufgenommen. Konzentrationsbereiche (in mg pro 100 ml Lösung): Ca: 8—80; Sr: 21—700; Ba: 130—190; Cr: 3—60; Mn: 10—10. Aus den Eichkurven ergab sich eine maximale Abweichung der Einzelwerte von 10%.

LITERATUR

1. Badarau, E., Giurgea, M., Giurgea, Gh., Trutia, A. T. H.: Spectrochimica Acta, Colloquium Spectroscopicum Internationale VI (Amsterdam 1956) S. 441.

Use of High-Frequency Torch Discharge as Excitation Source in Solution Spectroanalysis

H. DUNKEN, W. MIKKELEIT and W. KNIESCHE

Summary. The suitability of high-frequency torch discharge produced on a copper peak as an electrode by means of an Ultratherm-short wave instrument Siemens (frequency 50 mHz) for use in solution spectroanalysis was examined. The test solution was transferred into the torch by a pneumatic sprayer. Addition of ethanol to the aqueous solutions proved to affect favourably both the spraying and the discharge processes. The spectra were established by a quartz spectrograph Q 24 of VEB Carl Zeiss Jena. Calibration curves ($\Delta S/\log c$; $\Delta W/\log c$) of the easily excitable elements Ca, Sr, Ba and Cr were taken on using Mn, while Mn on using Cr as internal standard. The applied concentration ranges (mg per 100 ml of solution) were as follows: Ca 8—80, Sr 21—700, Ba 130—190; Cr 3—60 and Mn 10—150. On the basis of the calibration curves the maximum deviation of the single results ranged 10%.

Применение факельного разряда высокого напряжения в качестве источника возбуждения при спектральном анализе растворов

Х. ДУНКЕН, В. МИККЕЛЕЙТ и В. КНИШЕ

Резюме. При помощи коротковолнового ультратермного прибора Сименса (частотой в 50 мГ), авторы проверили применяемость факельного разряда высокого напряжения, созданного на электроде из медного стержня, при спектральном анализе растворов. Раствор вносили в факель при помощи пневматического распылителя. С точки зрения распыления и разряда оказалось благоприятным, если в водный раствор добавляли этанол. Снимки проводили на кварцевом спектрографе Zeiss Q24. Оценочные кривые ($\Delta S/\log c$; $\Delta W/\log c$) легко возбуждаемых металлов (Ca, Sr, Ba и Cr) снимали с марганцем и Mn с хромом, как с внутренним стандартом. Применявшийся диапазон концентраций был следующим: 8—80 мг Ca; 21—700 мг Sr; 130—190 мг Ba; 3—60 мг Cr и 10—150 мг Mn в 100 мл раствора. Из оценочных кривых выяснилось, что максимальное отклонение между отдельными величинами равно 10%.

Prof. Dr. H. DUNKEN
Dipl.-Chem. W. MIKKELEIT
W. KNIESCHE

Jena, Ricarda-Huch-Weg 16, DDR

UNTERSUCHUNG DER REDUKTION VON KOBALT(III)-KOMPLEXEN, I.

UMWANDLUNG VON KOBALT(III)-AMIN- UND -EN-KOMPLEXEN AUF ULTRAVIOLETTE LICHTEINWIRKUNG

J. Balog, J. Császár und L. Kiss

(Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität Szeged)

Eingegangen am 10. Mai 1961

1. Einleitung

Die auf Lichteinwirkung eintretende Umwandlung von Co(III)-Aminkomplexen ist schon vor langem beobachtet worden. Burger [1] stellte in der wässerigen Lösung von Nitrosopentamin-Co(III) nitrat als Resultat photochemischer Zerzetzung die Entstehung von $Co(OH)_2$ fest. Schwartz u. a. fanden im Falle von Co(III) nitroaminen [2] und Tetramin-Co(III)-Komplexen [3] einen Zusammenhang zwischen Empfindlichkeit der Verbindungen, deren Säurecharakter und der Orientation des Liganden. Linhard [4, 5] setzt bei der Photolyse verschiedener Co(III)-Aminkomplexe die Reduktion Co(III) → Co(II) voraus, mit Berücksichtigung eines Ligand → Co(III) Elektronüberganges. Ähnliche Feststellungen machte Beacom [6] bezüglich anderer Co(III) Komplexe.

Klein u. a. [7] stellten bei Untersuchung der Tris-En-Co(III)-Haloide fest, daß sich die Lichtempfindlichkeit in der Reihenfolge F > Cl > Br > J ändert. Das Produkt der Photolyse enthält Co(III), Co(II) im Verhältnis 1 : 1 und kann als mehrkerniger Komplex oder durch Kation-Anion-Wechselwirkung stabilisiert werden. Ihrer Ansicht nach bildet sich eine zweikernige Struktur aus, in der ein aus dem En durch Kondensation entstehendes Polyamin die Co(III)- und Co(II)-Ionen miteinander verbindet. Das Photolyseprodukt ist, 2 Elektronen entsprechend, paramagnetisch; nach ihren polarographischen Messungen sind Co(III)- und Co(II)-Ionen vorhanden. Bezüglich des Mechanismus des Photoreduktionsprozesses stellten sie verschiedene Hypothesen auf, mit denen aber die Frage nicht eindeutig zu behandeln ist.

Mit Berücksichtigung der bisherigen Literaturangaben erachteten wir es als zweckmäßig, die Frage mittels Auswahl entsprechender Modellverbindungen systematisch und mit verschiedenen Methoden zu untersuchen. In gegenwärtiger Arbeit berichten wir über unsere Ergebnisse bezüglich der bei den Verbindungen $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, $[Co(NH_3)_5Br]Cl_2$, $[CoEn_3]Cl_3$, $[Co(NH_3)_5SCN](SCN)_2$ auf Einwirkung von UV-Bestrahlung eintretenden Veränderungen.

2. Untersuchungsmethode

Die Darstellung der untersuchten Verbindungen erfolgte aus Merck p.a. Chemikalien auf Grund von Literaturangaben [8]. Die Proben für die Bestrahlung wurden auf folgende Weise vorbereitet: 0.5 ml der 0.1 bzw. 0.02 molaren Lösung der einzelnen Verbindungen wurden auf Chromatographiepapier aufgetropft, dann, nach Trocknen, mit einer analytischen Orion-Quarzlampe Typ TH-1 aus 7 cm Entfernung ohne Anwendung eines Filters mit verschiedener Dauer bestrahlt. Nach Bestrahlung wurde die Substanz mit einem 48.56 g KSCN, 100 ml Wasser und 150 ml Azeton enthaltenden Lösungsmittelgemisch extrahiert. Es ist zu bemerken, daß das Fehlen irgendeines der drei Komponenten die Stabilisierung der Co(II)-Form unmöglich macht. Die einzelnen Lösungen wurden mit dem genannten Lösungsmittel auf 25 ml ergänzt, so daß die Konzentration 0.002 bzw. 0.0004 Mol/l betrug.

Die auf Lichteinwirkung erfolgende Umwandlung wurde spektrophotometrisch verfolgt. Die Extinktion der einzelnen Lösung wurde bei 630 mμ mittels eines Beckman DU-Spektrophotometers in 1 cm-Küvette bei Zimmertemperatur gemessen.

Die Reproduzierbarkeit der Extraktion wurde durch parallele Messungen kontrolliert, bei welchen wir eine maximale Abweichung von $\pm$ 0.02 log ε fanden.

3. Versuchsdaten

a) *Einwirkung der Bestrahlung auf das sichtbare Spektrum.*

Mit dem Absorptionsspektrum der wässerigen Lösungen der untersuchten Co(III)-Komplexe haben sich schon zahlreiche Forscher befaßt [9—11]. Da wir unsere Messungen im obengenannten Lösungsmittelgemisch durchführten, war es angezeigt, die Absorptionskurve dieser Komplexe auf dem Gebiete der charakteristischen Absorptionbanden auch in diesem Lösungsmittel auszumessen. Die Extinktionskurven des $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ und $[CoEn_3]Cl_3$ in Wasser (Kurve 1a, 2a) und im genannten Lösungsmittel (Kurve 1, 2) sind auf Abb. 1 dargestellt, und die mμ- und log ε-Werte der langwelligen Bande sämtlicher Komplexe in Tab. I zusammengefaßt.

Es ist ersichtlich, daß die langwellige Bande in fast unveränderter Lage und Höhe erscheint, während die kurzwellige infolge der großen Eigenabsorption des Vergleichlösungsmittels nicht vollkommen ausmeßbar ist; auch sind die Minima mehr oder weniger verschwommen.

Es wurde auch die Absorptionskurve der reinen Co(II)-Lösung im KSCN-H_2O-Acetongemisch ($C_{Co^{II}}$) = 0.002, C_{SCN} = 2.0 M) ausgemessen. Der Verlauf der Kurve (Abb. 1, Kurve 3.) ist demjenigen der schon früher untersuchten [12—14] $(CoCl_4)^{-2}$ (Abb. 1, Kurve 4.) und $(CoCl_2X_2)$-Komplexe (X = Pyridin, Chinolin usw.) sehr ähnlich. Bei 630 mμ erscheint mit der Höhe log ε = = 3.28 die für tetraedrische Co(II)-Komplexe charakteristische scharfe Bande, mit einer ausgesprochenen Inflexion an der kurzwelligen Seite.

Die Wirkung der Bestrahlung des Komplexes auf das Spektrum zeigt Abb. 2. Im Spektrum des durch die Kurve 1 der Abb. 1 charakterisierten $[Co(NH_3)_6]Cl_3$-Komplexe erscheint als Resultat der von 10 sec bis zu 180 Minuten dauernden Bestrahlung die vorerwähnte Co(II)-Bande bei 630 mμ mit steigender Intensität, während im Gebiete unter 470 mμ das Spektrum all-

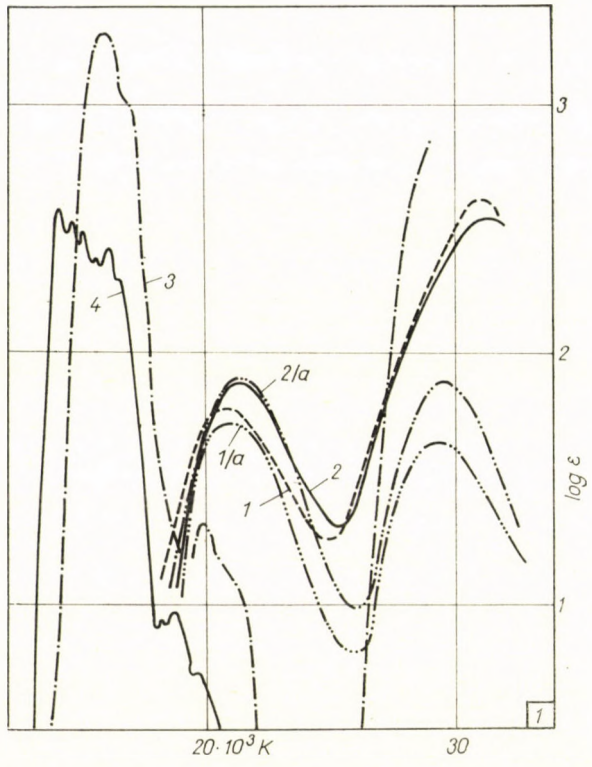


Abb. 1. Kurve 1 und 2: $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ bzw. $[CoEn_3]Cl_3$ im Lösungsmittelgemisch; Kurve 1*a* und 2*a*: Dieselbe Verbindungen in Wasser; Kurve 3: Co(II) im Lösungsmittelgemisch; Die Konzentration der einzelnen Lösungen ist 0.002 M. Kurve 4: $(CoCl_4)^{2-}$ in konz. HCl

Tabelle I

Komplex	mμ und log ε	
	im Wasser	im Mischlsgsm.
$[CoEn_3]Cl_3$	470 (1.91)	472 (1.91)
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	475 (1.74)	480 (1.79)
$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	534 (1.71)	522 (1.81)
$[Co(NH_3)_5Br]Cl_2$	548 (1.77)	543 (1.82)
$[Co(NH_3)_5SCN](SCN)_2$	495 (2.24)	510 (2.31)

mählich verschwommen wird, vermutlich infolge der Wechselwirkung der nebeneinander vorhandenen Co(II)- und Co(III)-Ionen.

b) *Untersuchung der Zeitabhängigkeit des Reaktionsverlaufes.*

Zwecks Untersuchung des Verlaufes der Reaktion in der Zeit wurden die auf die vorerwähnte Weise vorbereiteten Proben einer Bestrahlung von

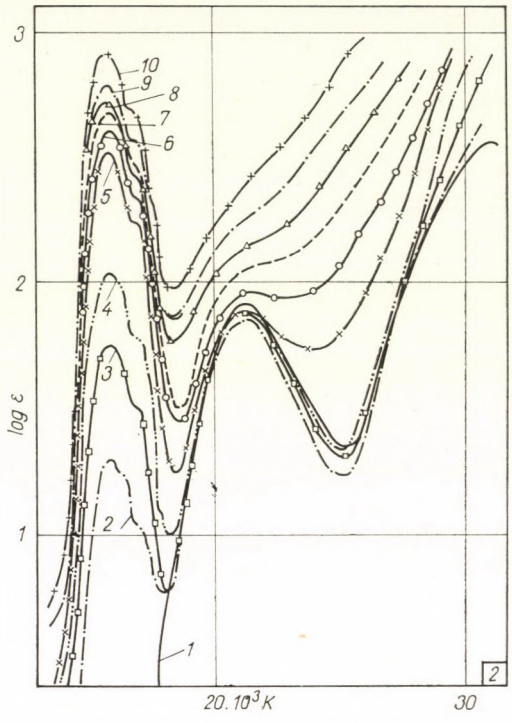


Abb. 2. Kurve 1: $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ im Lösungsmittelgemisch ohne Bestrahlung; Kurve 2—10: nach verschiedener Strahlungsdauer (s. Tabelle II)

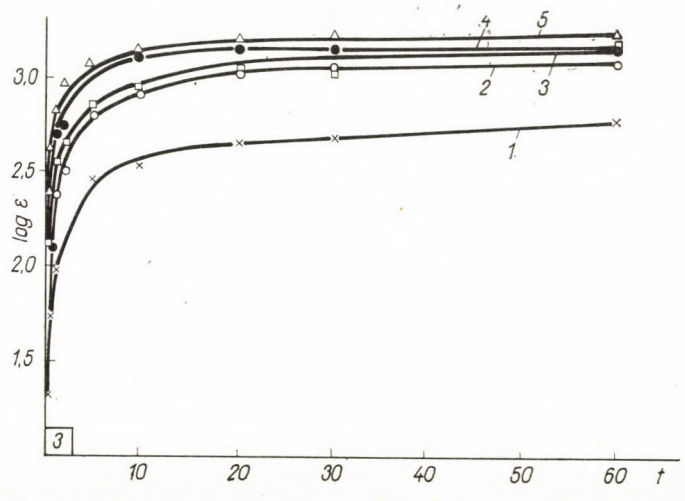


Abb. 3. Zusammenhang zwischen log ε und t. 1: $[CoEn_3]Cl_3$; 2: $[Co(NH_3)_6]Cl_3$; 3: $[Co(NH_3)_5Br]Cl_2$; 4: $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$; 5: $[Co(NH_3)_5SCN](SCN)_2$

10 bzw. 30 sec, 1, 2, 5, 10, 20, 30, 60 Minuten unterworfen. Die Extraktion wurde sofort nach der Bestrahlung durchgeführt und die Extinktion bei 630 mμ in den so gewonnenen Lösungen gemessen. Durch Darstellung der Werte log ε in Abhängigkeit von der Zeit erhielten wir die aus Abb. 3. ersichtlichen Zusammenhänge.

Der Prozentgehalt des im Verlaufe der Bestrahlung von verschiedener Dauer entstandenen Co(II), der auf Grund der Extinktion des reinen Co(II) und Co(III) sowie des Gemisches berechnet wurde, ist in Tab. II zusammengefaßt.

Wir beobachteten, daß sich auf Einwirkung der Bestrahlung die Farbe der auf das Chromatographiepapier aufgetragenen Substanz in grünlichblau

Tabelle II

Zeit	Co(II)%				
	$[CoEn_3]Cl_3$	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	$[Co(NH_3)_5Br]Cl_2$	$[Co(NH_3)_5SCN](SCN)_2$
10″	40.24	54.26	68.90	64.63	73.78
30″	52.44	64.33	80.18	72.87	82.01
1′	60.67	72.87	82.62	78.05	85.98
2′	68.21	77.74	83.84	80.79	90.55
5′	74.69	85.98	94.21	86.58	93.90
10′	77.44	89.33	95.43	88.72	96.34
20′	81.09	92.07	96.34	86.58	98.17
30′	81.71	93.29	96.34	92.07	99.08
60′	84.76	94.21	96.65	97.56	99.70

verwandelte. Nach Beeindigung der Bestrahlung verblaßte diese Farbe allmählich mit der Zeit und das Papier bekam seine ursprüngliche Farbe zurück. Bei längerwährender Bestrahlung stieg die Temperatur an der Oberfläche des Papiers auf 70° C; doch zeigte die im Kristallzustand bis zur Zersetzungstemperatur erhitzte Substanz ohne Bestrahlung keine ähnliche Verfärbung. Es kam in Frage, ob sich die auf Einwirkung des UV-Lichtes entstehende Veränderung nach Abschluß der Bestrahlung in entgegengesetzter Richtung abspielt. Wir nahmen diesbezüglich Versuche vor, u. zw. derart, daß wir die 60 Minuten bestrahlten Proben vor der Extraktion 10, 20, 30, 40, 60 Minuten in diffusem Licht stehen ließen. Wie aus Abb. 4 ersichtlich ist, entstand dadurch keine wesentliche Änderung in den Extinktionswerten, die infolge Einwirkung der Bestrahlung eintretende Umwandlung ist also irreversibel.

4. Deutung der Versuchsdaten

Im Absorptionsspektrum der diamagnetischen Co(III)-Komplexe erscheinen — falls die Liganden keine große Eigenabsorption haben, im sichtbaren Gebiet zwei Banden mittlerer Intensität. Diese Banden sind mit einer Aufspaltung des Grundterms des Co(III)-Ions in Zusammenhang zu bringen und entsprechen den Übergängen $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ und $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ [15]. In dem bei unseren Versuchen verwendeten KSCN-H_2O-Aceton Lösungsmittelgemisch ist die Bande des Überganges $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, von einer Verschiebung geringeren Maßes abgesehen, unverändert vorzufinden (Abb. 1, Tab. I), während die Bande des zweiten Überganges infolge der Eigenabsorption der in der Lösung in großem Überschuß vorhandenen SCN-Ionen verschwommen ist. Die geringe Abweichung zwischen den in Wasser und in dem erwähnten Lösungsmittel ausgemessenen Spektren läßt darauf schließen, daß weder bei $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, wo bis zu einem gewissen Grade mit Hydrolyse zu rechnen ist [16], noch bei Pentaminverbindungen — trotz des großen (1000×) SCN-Überschusses — keine Austauschreaktion eintritt z. B.:

$$[Co(NH_3)_5X]^{++} + SCN^- = [Co(NH_3)_5SCN]^{++} + X^-$$

$$(X = H_2O,\ Cl^-,\ Br^-).$$

Würde sich nämlich dieser Prozeß abspielen, so müßten mit Rücksicht auf die Lage und Höhe der $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$-Bande des Pentaminrodanids, sowohl in der Wellenlänge als auch in der Extinktion wesentlichere Veränderungen auftreten.

Klein u. a. [7] stellten fest, daß auf UV-Lichteinwirkung mit einer teilweisen Umwandlung Co(III) → Co(II) zu rechnen sei. Als wir im Laufe unserer Versuche das auf Einwirkung der Bestrahlung entstandene Produkt mit dem KSCN-H_2O-Aceton Lösungsmittel aus dem Chromatographiepapier eluierten, wurde der Co(II)-Zustand — unseres Erachtens — in Gestalt eines $[Co(SCN)_4]^{2-}$-Ions stabilisiert. Diese Feststellung wird durch die Tatsache unterstützt, daß die Lage der in den nach Bestrahlung aufgenommenen Spektren bei 630 mμ erscheinenden scharfen Bande mit derjenigen in demselben Lösungsmittel ausgemessen Bande des Co(II) genau übereinstimmt. Als weiterer Beweis ist zu betrachten, daß im Spektrum der wässerigen Lösung von $[Co(SCN)_4]^{2-}$ bei 598 mμ [17], in dem in einem Wasser-Acetongemisch ausgemessenen Spektrum des $Ba[Co(SCN)_4]$ bei 620 mμ [18], im Kristallspektrum des $K_2[Co(SCN)_4].4H_2O$ aber bei 602 mμ [19] die charakteristische Bande des auch von uns vorausgesetzten $[Co(SCN)_4]^{2-}$-Komplexes vorzufinden ist. Diese Bande großer Intensität ist durch eine Aufspaltung des Grundzustandes ^4F des Co(II) im tetraedrischen Kristallfeld zu deuten, infolgedessen der Grundzustand ^4F in drei Aufspaltungsprodukte: $^4A_{2g}(F)$, $^4T_{2g}(F)$ und $^4T_{1g}(F)$

zerfällt, während der höher liegende, durch $^4T_{1g}$ repräsentierte Term ^4P nicht aufspaltet. Mit Rücksicht auf die Auswahlregeln ist die um 630 mμ erscheinende Bande dem Übergange $^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ zuzuordnen [20, 21]. Im sichtbaren Gebiet des $(CoPy_2Cl_2)$ bzw. $(CoCl_4)^{2-}$-Spektrums erscheinen vier [22] bzw. sechs [23] schon früher beobachtete Schwingungsbanden (overlapping band), und die hohe Intensität der $^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$-Bande des $(CoCl_4)^{2-}$ wird mittels Überdecken der Liganden- und Metallbahnen gedeutet.

Mit Rücksicht auf die Werte der magnetischen Momente der Co(II)-Komplexe [21, 25] sowie die von KLEIN [7] für das photolysierte Produkt

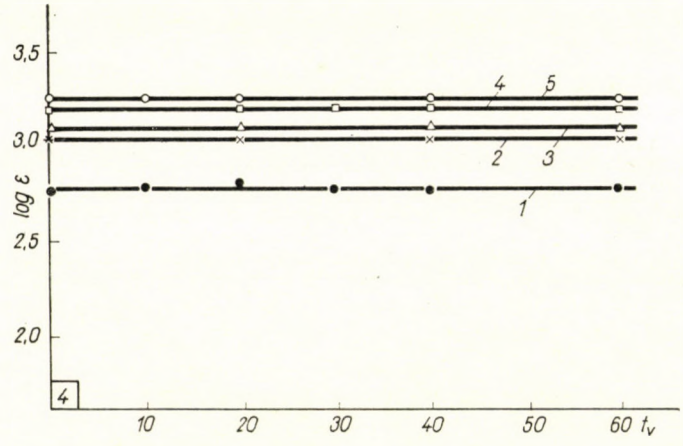



Abb. 4. Änderung der log ε Werte mit der Rückwandlungszeit. Kurve 1: $[CoEn_3]Cl_3$; 2: $[Co(NH_3)_6]Cl_3$; 3: $[Co(NH_3)_5Br]Cl_2$; 4: $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$; 5: $[Co(NH_3)_5SCN](SCN)_2$

angegebene BM-Werte 2.9—3.2 ist es offensichtlich, daß das von ihnen untersuchte grüne Photolyseprodukt diamagnetische Co(III)- und auch paramagnetische Co(II)-Ionen enthielt; die Umwandlung war also — wie wir bereits darauf hinwiesen — nur eine teilweise.

Dieselbe Folgerung kann auch auf Grund unserer eigenen Versuchsergebnisse gezogen werden, mit der Bemerkung, daß die Umwandlung den Versuchsbedingungen entsprechend — wie es auch aus Tab. II ersichtlich ist — in viel höherem Ausmaß stattfand. Die Untersuchung der Veränderung des log ε mit der Bestrahlungsdauer ergibt einen mehr oder minder logarithmischen Zusammenhang. Nach der steilen Anfangsphase zeigen die Werte der Extinktion von der 6. Minute an keine größere Veränderung. Wird die 630 mμ-Bande dem Vorhandensein des Co(II)-Komplexes zugeschrieben — wie es zweifellos bestätigt ist —, so muß die Höhe dieser Bande der Konzentration des Co(II) proportional sein. So ergeben die Kurven auf Abb. 4 Zusammenhänge zwischen Substanzmenge und Zeit. Auf dieser Grundlage haben wir

reaktionskinetische Berechnungen durchgeführt. Unsere Rechnungen führten aber zu keinem eindeutigen Ergebnis, woraus wir schließen, daß es sich um einen verwickelten, aus mehreren Nebenreaktionen bestehenden Prozeß handelt.

Wir wollen bemerken, daß sich die Reaktion auch auf Einwirkung von β- und γ-Strahlung, sowie in Gegenwart von metallischem Quecksilber auch bei diffusem Licht und im Dunkeln abspielt. Über unsere Versuche zwecks Klärung des Mechanismus des Reduktionsprozesses und der Bestimmung der Umwandlungsgeschwindigkeit bzw. die in Gegenwart von Quecksilber ausgeführten Untersuchungen werden wir in einer späteren Arbeit berichten.

ZUSAMMENFASSUNG

Die auf Einwirkung von UV-Licht erfolgende Umwandlung der Verbindungen $[CoEn_3]Cl_3$, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, $[Co(NH_3)_5SCN](SCN)_2$ und $[Co(NH_3)_5Br]Cl_2$ in festem Zustand wurde untersucht. Die im Verlaufe der Photoreduktion entstandenen Co(II)-Ionen wurden in Gestalt von $[Co(SCN)_4]^{2-}$ Komplexionen stabilisiert. In den in einem KSCN-H_2O-Aceton Lösungsmittelgemisch aufgenommenen Absorptionsspektren der bestrahlten Komplexe erscheint bei 630 mμ eine scharfe Bande, deren Intensität sich mit der Zeitdauer der Bestrahlung logarithmisch ändert. Reaktionskinetische Berechnungen führten — vermutlich infolge des verwickelten Mechanismus des Prozesses — zu keinem eindeutigen Ergebnis.

LITERATUR

1. Burger, O. K. H.: Proc. Chem. Soc. **27,** 160 (1911).
2. Schwartz, R., Weiss, H.: Ber. **58** *B*, 746 (1925).
3. Schwartz R., Tede, K.: Ber. **60** *B* 63 (1927).
4. Linhard, M., Flygare, H.: Z. anorg. allg. Chem. **262,** 328 (1950).
5. Linhard, M., Weigel, M.: Z. anorg. allg. Chem. **263,** 245 (1950); **264,** 321 (1951); **266,** 73 (1952); **267,** 113, 121 (1952).
6. Beacom, S.: Doctoral Thesis, Univ. of Connecticut, 1954.
7. Klein, D., Moeller, C. W., Ward, R.: J. Am. Chem. Soc. **80,** 265 (1958).
8. Gmelin—Kraut: Handbuch anorg. Chem., 8. Aufl. (Berlin), 1930., Nr. 58.
9. Linhard, M., Weigel, M.: Z. anorg. allg. Chem. **263,** 233 (1950); **266,** 49 (1951); **271,** 103 (1952).
10. Kiss Á. und Mitarb.: Z. anorg. allg. Chem. **235,** 407 (1938); **246,** 281 (1941).
11. Shimura, Y., Tsuchida, R.: Bull. Chem. Soc. Japan **28,** 572 (1955); **29,** 311 (1956).
12. Ballhausen, C. J., Jörgensen, C. K.: Acta Chem. Scand. **9,** 397 (1955).
13. Jörgensen, C. K., Bjerrum, J.: Acta Chem. Scand. **9,** 180 (1955).
14. Chiswell, B., Livingstone, S. E.: J. Chem. Soc., **1960,** 97.
15. Ballhausen, C. J., Moffitt, W.: J. Inorg. Nuclear Chem., **3,** 178 (1956).
16. Basolo, F.: Chem. Revs. **52,** 459 (1953).
17. Kiss, Á., Csokán, P.: Z. physik. Chem. *A* **186,** 239 (1940).
18. Brunaker, C. H., Jr., Johnson, C. E.: J. Am. Chem. Soc. **80,** 5037 (1958).
19. Yamada, S., Tsuchida, R.: Bull. Chem. Soc. Japan **27,** 436 (1954).
20. Ferguson, J.: J. Chem. Phys. **32,** 528 (1960).
21. Holm, R. H., Cotton, F. A.: J. Chem. Phys. **31,** 788 (1959); **32,** 1168 (1960).
22. Katzin, L. V., Gebert, E.: J. Am. Chem. Soc. **72,** 5464 (1950).
23. Brode, W. R.: Proc. Roy. Soc. (London) *A* **118,** 286 (1928).
24. Ballhausen, C. J., Liehr, A. D.: J. Mol. Spectroscopy **2,** 342 (1958).
25. Figgis, B. N., Nyholm, R. S.: J. Chem. Soc. **1959,** 338.

Investigation of the Reduction of Co(III) Complexes, I.

Conversion of Co(III)-Amine- and -En-Complexes on the Effect of Ultraviolet Irradiation

J. BALOG, J. CSÁSZÁR and L. KISS

Summary. The conversion of the compounds $[CoEn_3]Cl_3$, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, $[Co(NH_3)_5SCN](SCN)_2$ and $[Co(NH_3)_5Br]Cl_2$ in solid state on the effect of ultraviolet irradiation was examined. The Co(II) ions formed during photoreduction were stabilized in form of complex $[Co(SCN)_4]^{2-}$ ions. The absorption spectra of the irradiated complexes established in a solvent mixture potassium thiocyanate—water—acetone disclosed at 630 mμ a sharp band whose intensity varied in a logarithmic way with the duration of irradiation. Reaction-kinetical calculations gave no unequivocal results, presumably due to the complicated mechanism of these processes.

Изучение восстановления комплексов Co(III), I.

Превращение Co(III)-аминовых и -эн-комплексов под влиянием уф света

Я. БАЛОГ, Й. ЧАСАР и Л. КИШ

Резюме. Авторы изучали превращения соединений $[CoEn_3]Cl_3$, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $[CO(NH_3)_5Cl]Cl_2$, $[Co(NH_3)_5SCN](SCN)_2$ и $[Co(NH_3)_5Br]Cl_2$, происходящие под влиянием ультрафиолетового света в твердом состоянии. Образующиеся в процессе фотовосстановления ионы Co(II) стабилизировали в виде комплексных ионов $[Co(SCN)_4]^{2-}$. В спектре поглощения облученных комплексов, снятом в смеси растворителей KSCN-H_2O-ацетон, при 630 $m\mu$ появляется резкая полоса, интенсивность которой изменяется с временем облучения согласно логарифмической кривой. Проведенные авторами реакционнокинетические расчеты — по-видимому вследствие сложного механизма процесса — не привели к однозначным результатам.

Dr. János BALOG
Dr. József CSÁSZÁR
László KISS
Szeged, Rerrich Béla tér

NEUERE UNTERSUCHUNGEN ÜBER FRONTALE GAS-CHROMATOGRAPHIE, UNTER BERÜCKSICHTIGUNG DER VERÄNDERLICHKEIT DER STRÖMUNGSGESCHWINDIGKEIT WÄHREND DER SORPTION, I.

BESTIMMUNG VON ADSORPTIONSISOTHERMEN AUS STATIONÄREN FRONTGESTALTEN IM DIFFUSIONSGEBIET*

P. FEJES, Frau E. FROMM-CZÁRÁN und G. SCHAY

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

Eingegangen am 25. Mai 1961

Das Bestreben, aus der zeitlichen Verteilung eines mit der frontalen Methode erhaltenen chromatographischen Konzentrationsprofils die entsprechende Sorptionsisotherme abzuleiten, ist nicht neu. Unter Voraussetzung der Bedingungen der sog. »idealen« Chromatographie (Vernachlässigbarkeit der Längsdiffusion in der Kolonne und jeweilige vollständige Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes) hat GLUECKAUF [1], fußend auf den Arbeiten von WILSON [2], WEISS [3] und DE VAULT [4], die theoretischen Beziehungen abgeleitet, mittels derer aus sich lang hinziehenden diffusen Elutionsfronten die Isotherme berechnen läßt, und für den Fall der Flüssigkeits-Chromatographie die Richtigkeit dieser Beziehungen auch experimentell erwiesen. Kürzlich ist von GREGG und STOCK [5] gezeigt worden, daß dieselben Beziehungen unter entsprechenden Versuchsbedingungen (hinsichtlich der Diskussion dieser Bedingungen vgl. SCHAY [6]) auch auf die Adsorption von Dämpfen mit Erfolg angewandt werden können. Obwohl dies von den genannten Autoren nicht erwähnt wird, scheint auf Grund von theoretischen Überlegungen und auch nach unseren Erfahrungen die Anwendbarkeit der Methode hinsichtlich der maximalen Konzentration des fraglichen Dampfes im Trägergasstrom beschränkt zu sein (tatsächlich übersteigt diese Konzentration in den von GREGG und STOCK mitgeteilten Versuchen nicht etwa 15 Volumprozent), da bei höheren Konzentrationen der Effekt der bei der Berechnung vernachlässigten Veränderlichkeit der Gasströmungsgeschwindigkeit zu groß wird.

Sowohl theoretische als experimentelle Befunde zeugen dafür, daß sich in einer Sorptionskolonne Fronten von stationärer Gestalt ausbilden können, durch das Zusammenwirken zweier entgegengesetzter Effekte, nämlich der durch den Vorgang der Sorption bzw. Desorption verbundenen hydrodynami-

* Ein Teil vorgetragen auf dem 3. Symposium über Gas-Chromatographie, Schkopau (DDR), Mai 1961.

schen Quelleneffekt verursachten Geschwindigkeitsänderung im Gasstrom einerseits und der kinetischen Verzögerung des Sorptionsprozesses oder der Diffusionsverbreiterung der fortschreitenden Front andererseits. Derartige Fronten sind dadurch gekennzeichnet, daß in ihnen jede Konzentration mit derselben, gemeinsamen Geschwindigkeit fortschreitet, während in den oben kurz erörterten diffusen Fronten zu jedem Konzentrationswert eine verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit gehört, was je nach den Umständen entweder zu einer Verschärfung oder zu einem dauernd Breiterwerden der Front führt.

Die Ausbildung von stationären Fronten im obigen Sinn wurde im Fall großer Strömungsgeschwindigkeiten, d. h. im sog. kinetischen Gebiet, wo es zu jeweiliger Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes nicht kommen kann und zugleich auch der Effekt der Diffusion praktisch in den Hintergrund tritt, erstmalig von WICKE [7] festgestellt. In früheren Arbeiten [8, 9] konnten wir zeigen, daß die Möglichkeit des Zustandekommens derartiger Fronten durch die Gestalt der Sorptionsisotherme beschränkt wird, sonst jedoch die Isotherme höchstens nur ganz indirekt, über die Sorptionskinetik, einen Einfluß auf die Frontgestalt ausübt. Es konnte auch gezeigt werden, daß die transienten Lösungen der entsprechenden Differentialgleichungen asymptotisch tatsächlich in die stationäre Lösung übergehen.

Für das sog. Diffusionsgebiet, das durch genügend geringe Strömungsgeschwindigkeit und praktisch vollkommene jeweilige Gleichgewichtseinstellung gekennzeichnet ist, konnten — wegen des Diffusionsgliedes, das zweiten Grades ist — die transienten Lösungen wohl nicht entwickelt werden, die theoretische Möglichkeit des Zustandekommens stationärer Frontgestalten jedoch ebenfalls erwiesen werden. Im Fall gewisser einfacher Isothermengleichungen kann die Integration der entsprechenden Differentialgleichungen bis zur expliziten Darstellung der Frontgestalt durchgeführt werden. Ist hingegen die Isotherme unbekannt, so ist nur eine einmalige Integration der einschlägigen Differentialgleichung zweiten Grades explizit ausführbar, und das Integral enthält noch die erste Ableitung der Konzentration nach der für diesen Fall geeigneten kombinierten Variablen:

$$\psi = \tau - \frac{z}{u} \,. \tag{1}$$

Die Resultierende Gleichung lautet (vgl. G. SCHAY; Theoretische Grundlagen der Gaschromatographie, Gl. 4.45, unter Berücksichtigung von Gl. 4.46):

$$\frac{a}{a^\circ} = \frac{\varphi(x)}{\varphi(x^0)} = \frac{sD_{\text{eff.}}}{m\varphi^0 u^2} \frac{dx}{d\psi} \frac{1}{1-x} + \frac{1-x^0}{x^0} \frac{x}{1-x} \tag{2}$$

mit der Frontwanderungsgeschwindigkeit:

$$u = \left(\frac{dz}{d\tau}\right)_x = \frac{c^0}{1 + \dfrac{m\varphi(x^0)}{sx^0}} . \tag{3}$$

Für eine lineare Isotherme (a = Ax) ergibt sich z. B. aus Gl. (2):

$$\frac{dx}{d\psi} = \frac{mAu^2}{sD_{\text{eff.}}} x(x^0 - x) . \tag{4}$$

Man sieht, daß diese Gleichung unmittelbar integriert werden kann, woraus für die Frontgestalt resultiert:

$$\frac{2x}{x^0} - 1 = th\left[\frac{mAx^0\, u^2}{2sD_{\text{eff.}}}(\tau - \tau_{1/2})\right] . \tag{5}$$

Für den Durchgang der Front durch einen festgelegten Querschnitt der Säule ist nämlich für $\dfrac{dx}{d\psi}$ die Ableitung nach der Zeit, $\left(\dfrac{dx}{d\tau}\right)_Z$, am Säulenende insbesondere $\left(\dfrac{dx}{d\tau}\right)L$ einzusetzen. Bei Registrieren der aus der Säule austretenden jeweiligen Konzentration als Funktion der Zeit, ist das der Differentialquotient der Frontdurchbruchskurve, der graphisch oder numerisch aus dem Chromatogramm ermittelt werden kann. Damit gibt die Gl. (2) die Möglichkeit, zu jedem Wert von x den dazugehörigen Gleichgewichtswert von a (der spezifisch adsorbierten Menge), den wir mit $\varphi(x)$ bezeichnen, mithin die Sorptionsisotherme anzugeben. Im Folgenden soll über den Erfolg dieser Art der Isothermenbestimmung berichtet werden.

Bevor wir jedoch auf die Versuchsergebnisse eingehen, sind einige prinzipielle Erörterungen angebracht. Die erste Frage ist die nach der Größe des effektiven Diffusionskoeffizienten $D_{\text{eff.}}$ bzw. nach seinem Zusammenhang mit dem normalen Gasdiffusionskoeffizienten D_g (in der gegebenen Mischung Dampf-Trägergas). Das gesamte Gasraumvolum s der Säule (auf die Längeneinheit bezogen) ist aufzuteilen auf das Porenvolum m ϱ (ϱ ist das Porenvolum pro Masseneinheit des Adsorbens) und das freie Kanalraumvolum s_0 zwischen den Körnern der aktiven Füllung. Offenbar erfolgt die Diffusionsverbreiterung der Front nur in dem letzteren Raumteil, wobei jedoch infolge der Gewundenheit des Kanalsystems für den Diffusionsweg nicht einfach die längs der Säulenachse gemessene Entfernung einzusetzen ist. Diesem Umstand kann man derart Rechnung tragen, daß man den wirklichen Diffusionskoeffizienten mit einem sog. Labyrinthfaktor $\chi < 1$ multipliziert [10]. Der Faktor kann aus Diffusionsversuchen, ausgeführt mit praktisch nicht sorbierbaren Gasen, empirisch ermittelt werden. Nach unseren Erfahrungen [11] kann man mit

hinreichender Zuverlässigkeit mit dem einfachsten theoretischen Erwartungswert $\chi = 1/\sqrt{2} = 0{,}7$ rechnen. Auf jeden Fall scheint der Wert von χ für eine gegebene Füllung von der Art des Gasgemisches unabhängig zu sein. Wir setzen mithin:

$$sD_{\text{eff.}} = s_0 D_g \chi . \tag{6}$$

Es ist dazu noch zu bemerken, daß in den Grundgleichungen, die zur Gl. (2) führen, nicht mit s_0, sondern unbedingt mit s zu rechnen ist, da diese Bilanzgleichungen darstellen, die sich auf das gesamte Gasraumvolum beziehen müssen.

Eine zweite Bemerkung bezieht sich auf die Steilheit der Frontkurve. Solange die Grenze des Gleichgewichts- bzw. Diffusionsgebietes nicht überschritten wird (bekanntlich entspricht diese Grenze etwa dem Minimum in der üblichen HETP-Darstellung in Funktion der Geschwindigkeit), muß, da Gl. (2) einen eindeutigen Zusammenhang zwischen a und x darstellt, das erste Glied auf der rechten Seite konstant bleiben, unabhängig von der Einströmungsgeschwindigkeit c°, der die Frontwanderungsgeschwindigkeit u proportional ist. Das bedeutet, daß die Steilheit der Frontkurve an jeder Stelle proportional u^2 anwachsen muß, die zu verschiedenen Geschwindigkeiten gehörigen Kurven mithin durch einfache lineare Transformation ineinander überführbar sein müssen.

Wenn man durch weitere Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit in das kinetische Gebiet gelangt, konvergiert das erste Glied auf der rechten Seite von Gl. (2) gegen null. Abgesehen nämlich vom Grenzfall $x^\circ = 1$ (Einführung des Adsorptivs ohne Trägergas, vgl. [12]), bleibt infolge der kinetischen Verzögerung $\frac{dx}{d\tau}$ immer endlich. In der Grenze geht daher die Gl. (2) über in:

$$\frac{a}{a^0} = \frac{g(x)}{\varphi(x^0)} = \frac{1 - x^0}{x^0} \frac{x}{1 - x} . \tag{7}$$

Da jeder Vorgang spontan nur in Richtung der Gleichgewichtseinstellung verlaufen kann, muß in einer Sorptionsfront, um die Einstellung einer stationären Gestalt prinzipiell zu ermöglichen, überall die Bedingung $g(x) < \varphi(x)$ erfüllt sein, d. h. die Sorptionsisotherme muß über der durch die »Zwangsbeziehung« Gl. (7) dargestellten Kurve verlaufen. Das ist übrigens auch daraus ersichtlich, daß das erste Glied auf der rechten Seite von Gl. (2) für eine Sorptionsfront nur positiv sein kann. Ist die Aufwärtskrümmung der Isotherme so stark, daß (gegebenenfalls nur auf einem mittleren Abschnitt) $g(x) > \varphi(x)$ gilt, so kann keine stationäre Sorptions-, wohl aber eine derartige Desorptionsfront zustandekommen. Diese Bedingungen gelten gleicherweise im Diffusions- als auch im kinetischen Gebiet. Nach Gl. (2) ist eine umso schärfere Front zu erwarten, je größer die Differenz $\varphi(x)$—$g(x)$ ist, d. h. je mehr sich die Iso-

therme von der »Zwangsbeziehung« entfernt. Da der letzteren Beziehung eine nach oben gekrümmte Kurve entspricht, ist im Fall von nach unten gekrümmten Isothermen hinreichende Schärfe von vornherein gewährleistet. Wenn hingegen bei nach oben gekrümmter Isotherme besagte Differenz gering wird, ist eine sich lang hinziehende, flache Front zu erwarten, die sich ihrem Aussehen nach von einer nicht stationären, diffusen Front kaum mehr unterscheidet.

Drittens wollen wir noch darauf hinweisen, daß der Ableitung der Gl. (2) die Annahme zu Grunde liegt, daß vor Versuchsbeginn (d. h. vor der Einführung des mit dem Sorptiv beladenen Trägergasstroms) die Kolonne nur das reine Trägergas enthält. Der Versuch kann jedoch auch derart geführt werden, daß die Säule vorher mit einer Menge der sorbierbaren Komponente beladen wird, die mit einem Volumbruch x_1^0 im Trägergas das Gleichgewicht hält, und dann auf einen größeren Volumbruch x_2^0 im Trägergasstrom umgeschaltet wird. Statt der Gl. (2) ergibt sich in diesem Fall:

$$a = \varphi(x) = \frac{sD_{\text{eff.}}}{mu^2}\left(\frac{dx}{d\tau}\right)_L \frac{1}{1-x} + \frac{\varphi(x_2^0)(1-x_2^0)(x-x_1^0) + \varphi(x_1^0)(1-x_1^0)(x_2^0-x)}{(x_2^0-x_1^0)(1-x)} \tag{8}$$

mit den Variabilitätsbereichen der Veränderlichen:

$$x_1^0 \leqslant x \leqslant x_2^0 \text{ und } \varphi(x_1^0) \leqslant a \leqslant \varphi(x_2^0)\,. \tag{9}$$

Es sei bemerkt, daß Gl. (2) als Spezialfall aus dieser allgemeineren Beziehung hervorgeht, wenn man $x_1^0 = 0$ und $\varphi(x_1^0) = 0$ setzt. Die der Gl. (8) entsprechende stationäre Frontwanderungsgeschwindigkeit ist gegeben durch

$$u = \frac{c^0}{1 + \frac{m}{s}\,\frac{\left[\varphi(x_2^0) - \varphi(x_1^0)\right](1-x_1^0)}{x_2^0 - x_1^0}}\,, \tag{10}$$

welche Beziehung im Fall von $x_1^0 = 0$ in die frühere Gl. (3) übergeht.

Experimentell bietet diese Methode der »Nachadsorption« die Möglichkeit, einzelne besonders interessante Abschnitte der Isotherme zur Untersuchung aus einem größeren Konzentrationsbereich abzusondern, oder die vollständige Isotherme in Einzelabschnitte geteilt zu bestimmen.

Beschreibung der Versuche

Die Versuche wurden mit einer schon früher beschriebenen [13, 14] chromatographischen Apparatur durchgeführt, mit nur einer wesentlichen Änderung: es wurde darauf geachtet, daß das Totvolum zwischen Säulenfüllung und Katharometer so klein als möglich sei, um die austretende Frontgestalt ohne nennenswerte Verzerrung beobachten zu können (auch so waren

bei sehr niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten die Fronten manchmal flacher als erwartet, eine nachträgliche Diffusionsverbreiterung mithin nicht immer ganz zu vermeiden). Nach dem Katharometer wurde mit Hilfe eines Seifenblasenmessers auch das austretende Gasvolum als Funktion der Zeit fortlaufend bestimmt, d. h. die Volumkurve $W(\tau)$.

Außer Adsorptionsversuchen führten wir auch eine Reihe mit Verteilerflüssigkeit aus, um uns zu überzeugen, daß die Methode auch zur Bestimmung von Löslichkeitsisothermen geeignet ist.

Als Adsorbens diente ein Al_2O_3-Kontakt der Leuna-Werke, mit einer spezifischen Oberfläche von 242 m^2/g (bestimmt aus der statisch gemessenen Adsorptionsisotherme von n-Butan bei 0° C) und einem durchschnittlichen Porenradius von 4.3 nm. Die Einfüllänge im U-förmigen Adsorptionsrohr betrug 25 cm, die Adsorbensmenge $m = 0.336$ g/cm, Gasraumvolum $s = 0.404$ ml/cm, Kanalraumvolum $s_0 = 0.21$ ml/cm.

Als Verteilerkolonne wurde ein ähnliches U-Rohr mit einem Schamotte-Mehl (»Termolit«), in einer Länge von 28.8 cm gefüllt (Korngröße 0.2—0.4 mm, spezifische Oberfläche 4.79

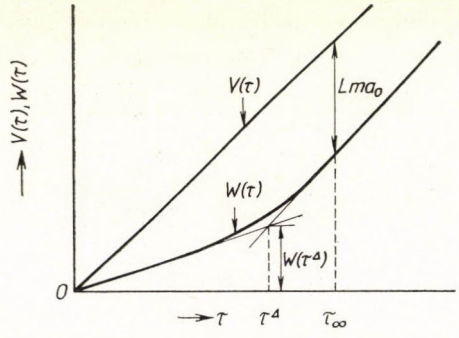


Abb. 1

m^2/g, bestimmt aus der Adsorptionsisotherme von Krypton bei —195° C). Benetzt wurde mit Squalan, $m = 0.0408$ g/cm. Gasraumvolum: $s = 0.372$ ml/cm; Kanalraumvolum: $s_0 = 0.17$ ml/cm.

Die untersuchten Adsorptive waren Äthan, Propan und n-Butan, Trägergas Wasserstoff. Prinzipiell wäre die Gl. (2) zur Isothermenbestimmung bis zur Konzentration $x^0 = 1$ (reines Adsorptiv) zu gebrauchen, praktisch ist jedoch auf einem Chromatogramm, das ein so großes Konzentrationsintervall umfaßt, die Ablesegenauigkeit nicht genügend, um die graphische oder numerische Differentiation mit hinreichender Zuverlässigkeit zu gewährleisten. In Fällen, wo man mit der Isothermenbestimmung bis zu $x^0 = 1$ hinaufgehen will, empfiehlt es sich daher, die Messung in geeignete Intervalle aufzuteilen, d. h. die oben erwähnte Methode der Nachadsorption heranzuziehen.

Die zur Untersuchung gelangenden Gasmischungen mit der jeweils gewünschten Konzentration x^0 wurden in Vorratsflaschen mit Flüssigkeitsverschluß manometrisch hergestellt.

Von den zur Isothermenbestimmung nach Gl. (2) bzw. (8) benötigten Größen wurde $D_{eff.}$ nach Gl. (4) berechnet, unter Verwendung eigener Diffusionsversuche (vgl. [11]). Die noch nötigen Daten, nämlich $a^0 = \varphi(x^0)$ und u, wurden aus dem mit dem Seifenblasenmesser immer gleichzeitig aufgenommenen Volumchromatogramm (schematisch dargestellt in Abb. 1) bestimmt, auf die von G. SCHAY: Theoretische Grundlagen der Gaschromatographie, Abschn. 4.1 beschriebene Weise. Es sei dazu noch bemerkt, daß bei der Nachadsorption die Differenz $V(\tau) - W(\tau)$ nach dem Durchbruch die zusätzlich adsorbierte Menge

$$\Delta a^0 = \varphi(x_2^0) - \varphi(x_1^0)$$

angibt. Das Volumchromatogramm ergibt außerdem auch die Möglichkeit, den manometrisch eingestellten Wert von x^0 unabhängig nachzuprüfen. Es gilt nämlich:

$$x^0 = \frac{1}{1 + \dfrac{W(\tau^{\Delta}) - Ls}{Lma^0}} \tag{11}$$

bzw. bei der Nachadsorption*:

$$x_2^0 = \frac{1 + \dfrac{W(\tau^{\Delta}) - Ls}{Lm\Delta a^0} x_1^0}{1 + \dfrac{W(\tau^{\Delta}) - Ls}{Lm\Delta a^0}} \cdot \tag{12}$$

Versuchsergebnisse

Es wurden zunächst die $x(\tau)$ Kurven von Äthan, Propan und Butan bei Zimmertemperatur, mit einer Einführungskonzentration $x^\circ \approx 0.5$ aufgenommen. Die aus den Volumchromatogrammen folgenden Werte sind in Tabelle I zusammengestellt (es sei auf die letzte Zeile hingewiesen, aus der zu

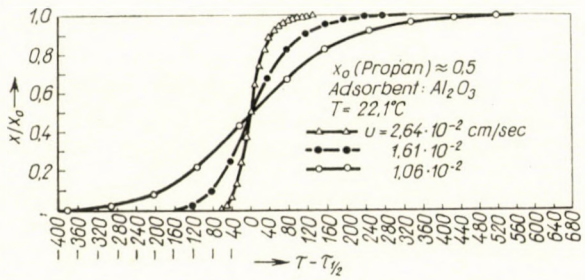


Abb. 2

ersehen ist, wie vorzüglich die aus Durchbruchszeit und Wanderungsgeschwindigkeit berechnete Füllänge mit der tatsächlichen übereinstimmt). In den drei mit Propan durchgeführten Versuchen wurde die Strömungsgeschwindigkeit absichtlich in möglichst weiten Grenzen variiert, um die aus Gl. (2) folgende Abhängigkeit von u^2 nachzuprüfen. Abb. 2 zeigt die entsprechenden Durchbruchskurven, aus denen das Anwachsen der Steilheit mit zunehmender Geschwindigkeit qualitativ sofort zu sehen ist. Auf Grund der numerischen Differentiation dieser Kurven wurde Abb. 3 konstruiert, das den Ausdruck

* Bei frisch hergestellten Mischungen ergab sich dabei immer vorzügliche Übereinstimmung. Nach längerem Stehen wurde der aus dem Chromatogramm bestimmte Wert etwas geringer, zum Zeichen dessen, daß sich infolge Auflösung in der Sperrflüssigkeit die Zusammensetzung geändert hatte. Als Grundlage für die weiteren Berechnungen wurde daher immer der chromatographisch ermittelte Wert genommen.

Tabelle I

Sorption von Äthan, Propan und Butan bei Zimmertemperatur an Aluminiumoxid, Trägergas Wasserstoff

$m = 0.336$ g/cm, $s = 0.404$ ml/cm, $s_0 = 0.21$ ml/cm, $L = 25$ cm

Alle Angaben beziehen sich auf die Versuchstemperatur

	No 1 C_2—H_2	No 2 C_2—H_2	No 3 C_3—H_2	No 4 C_3—H_2	No 5 C_3—H_2	No 6 C_4—H_2	No 7 C_4—H_2
T (°K)	294.7	294.8	295.2	295.2	295.2	294.9	294.9
x° manom.	0.506	0.506	0.506	0.507	0.507	0.511	0.511
chromatogr.	0.495	0.478	0.502	0.507	0.502	0.507	0.511
$P_{bar.}$ (Torr)	747.1	747.0	753.5	752.4	753.6	749.8	748.5
v (ml/sec)	0.105	0.083	0.062	0.093	0.148	0.0964	0.126
c° (cm/sec)	0.260	0.206	0.153	0.230	0.366	0.239	0.312
u (cm/sec)	0.0479	0.0375	0.0106	0.0161	0.0264	0.0077	0.0098
w (ml/sec)	0.062	0.050	0.033	0.049	0.079	0.049	0.063
Lma° (ml)	22.1	21.7	68.28	68.16	65.18	155.4	158.7
$a^\circ = \varphi(x^\circ)$	2.63	2.58	8.12	8.10	7.75	18.5	18.9
$D_{eff.}$ (cm²/sec)	0.18	0.18	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
τ^A (sec)	522	670	2354.6	1559.3	949.0	3287.5	2555.0
$u\tau^A$ (=L)	25.0	25.1	24.95	25.1	25.0	25.3	25.04

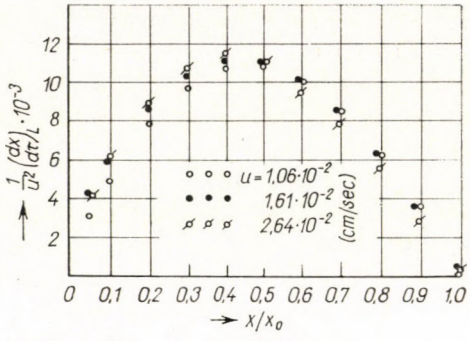


Abb. 3

$\left(\frac{dx}{d\tau}\right)_L \frac{1}{u^2}$ als Funktion von x/x° darstellt. Man sieht, daß die drei Meßreihen tatsächlich innerhalb der Meß- und Rechenfehler (bei der numerischen Differentiation) praktisch dieselben Werte liefern.

Bei genauerem Hinsehen bemerkt man jedoch, daß die zur geringsten Geschwindigkeit $u = 1.06 \cdot 10^{-2}$ cm/sec gehörigen Werte im Gebiet vor dem

Maximum systematisch etwas kleiner sind. Dies hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß die Ausströmungsgeschwindigkeit aus der Säule beim Durchbruchsbeginn noch so klein war, daß in dem Verbindungsrohr zwischen Säule und Katharometer die Front schon eine merkliche Diffusionsverflachung erlitt. Dieser Gesichtspunkt ergibt eine untere Grenze für die praktisch noch zulässige Geschwindigkeit. Bei der Geschwindigkeit $u = 2.64 \cdot 10^{-2}$ cm/sec zeigt sich eine ähnliche Abweichung, diesmal jedoch im Gebiet der größeren Konzentrationen. Das mag wiederum damit zusammenhängen, daß wir in diesem

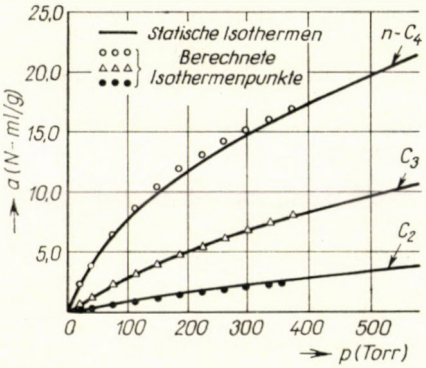


Abb. 4

Fall etwa die obere Grenze des Diffusionsgebietes erreicht haben und daß sich die kinetische Verzögerung der Gleichgewichtseinstellung bemerkbar zu machen beginnt.

Abb. 4 zeigt die aus den Durchbruchskurven berechneten Isothermen der drei fraglichen Kohlenwasserstoffe, verglichen mit den statisch bestimmten Isothermen. Nur im Fall von Butan zeigt sich eine merkliche Abweichung, die jedoch auch nirgends mehr als 6% beträgt, was wohl noch im Bereich der allgemein üblichen Reproduzierbarkeit liegt. Es scheint mithin, daß die hier dargelegte Methode der Isothermenbestimmung sich tatsächlich bewährt.

Zunächst könnte man noch denken, daß die Brauchbarkeit der Methode auf Isothermen vom gezeigten einfachen Typ beschränkt ist. Gregg und Stock [5] konnten ihr Verfahren auf die verschiedensten Isothermentypen mit Erfolg anwenden, unter jeweiliger geeigneter Wahl von Adsorptiv und Adsorbent. Uns schien es einfacher, zur Prüfung der Leistungsfähigkeit der hier dargestellten Methode Butan-Isothermen an Aluminiumoxid bei niedrigeren Temperaturen aufzunehmen, da der Gang dieser Isothermen genügend abwechslungsreich ist, mit konkaven und konvexen Abschnitten.

Die Butan-Isotherme bei 0° C wurde in fünf Abschnitten aufgenommen, zwischen den Druckgrenzen 0—120.6—302.4—496.4—603.5—751.5 Torr (im

Tabelle II

Sorption von Butan bei 0° C (in fünf Abschnitten, mit Nachadsorption, No 11—15) *und —9.2° C* (No 16 u. 17 Parallelversuche, No 18 mit diffus eintretender Front)

	No 11	No 12	No 13	No 14	No 15	No 16	No 17	No 18
x° (ml/ml)	0.161	0.404	0.663	0.803	1.000	0.668	0.667	0.674
$P_{\text{bar.}}$ (Torr)	749.3	748.6	748.7	751.5	751.5	752.1	749.4	748.9
v (ml/sec)	0.177	0.184	0.203	0.204	0.159	0.177	0.177	0.175
c° (cm/sec)	0.439	0.455	0.504	0.505	0.393	0.439	0.439	0.432
u (cm/sec)	0.00578	0.0137	0.0117	0.0112	0.0421	0.00443	0.00421	0.00411
w (ml/sec)	0.149	0.132	0.120	0.121	0.013	0.0599	0.0603	0.0588
$Lm\Delta a^\circ$ (ml)	122.2	94.5	185.5	185.0	84.1	665.2	681.8	694.0
Δa° (ml)	14.5	11.24	22.04	22.0	10.0	79.08	81.0	82.5
$D_{\text{eff.}}$ (cm²/sec)	0.095	0.095	0.095	0.095	0.095	0.089	0.089	0.089
τ^Δ (sec)	4322.0	1827.0	2146.0	2242.0	598.0	5667.0	5865.0	6061.0
$u\tau^\Delta$ $(=L)$	25.0	25.02	25.1	25.1	25.2	25.8	24.7	24.91

letzten Abschnitt ohne Trägergas eingeführt). Die aus den entsprechenden Volumchromatogrammen ermittelten Größen sind in Tabelle II zusammengestellt. Abb. 5 zeigt die Konzentrationsdurchbruchskurven,* während die aus diesen berechneten Isothermenabschnitte auf den Abb. 6—10 zu sehen sind. Man sicht, daß den konvexen Abschnitten lang hingezogene, flache Frontkurven entsprechen (vgl. insbesondere Abschn. III). Das bedeutet, daß hier die Ableitung $dx/d\tau$ sehr klein ist, so daß das erste Glied auf der rechten Seite der Gl. (8) nur eine Korrektion von wenigem Prozent darstellt. Obwohl sich die Isotherme hier schon fast der »Zwangsbeziehung« anschmiegt, bleibt die Differenz φ (x)—g (x) doch noch positiv, womit die Stationaritätsbedingung erfüllt ist. Besonders Abb. 8 zeigt, daß tatsächlich die Zwangsbeziehung die Grenze für die Möglichkeit der Ausbildung der stationären Front bildet und daß eine solche Front auch bei konvexer Isotherme sich einstellen kann.

Die einzeln bestimmten Abschnitte sind in Abb. 11 zu der vollständigen Isotherme zusammengefügt. Sowohl aus diesem, wie aus den Teilbildern sieht man, daß die Übereinstimmung mit der statisch bestimmten Isotherme recht befriedigend ist. Verhältnismäßig am größten sind die Abweichungen im I. und II. Abschnitt, ähnlich wie im Abb. 4. Um zu sehen, ob auch die auf diese Weise bestimmte Isotherme zur Oberflächenberechnung geeignet ist, wurde die Transformation nach B. E. T. vorgenommen. Das Resultat zeigt Abb. 12.

* Der Nullpunkt der Zeitachse ist hier, wie auch bei den anderen ähnlichen Bildern, von einem willkürlichen Zeitpunkt aus gerechnet. Vgl. die Werte von τ^Δ in den entsprechenden Tabellen.

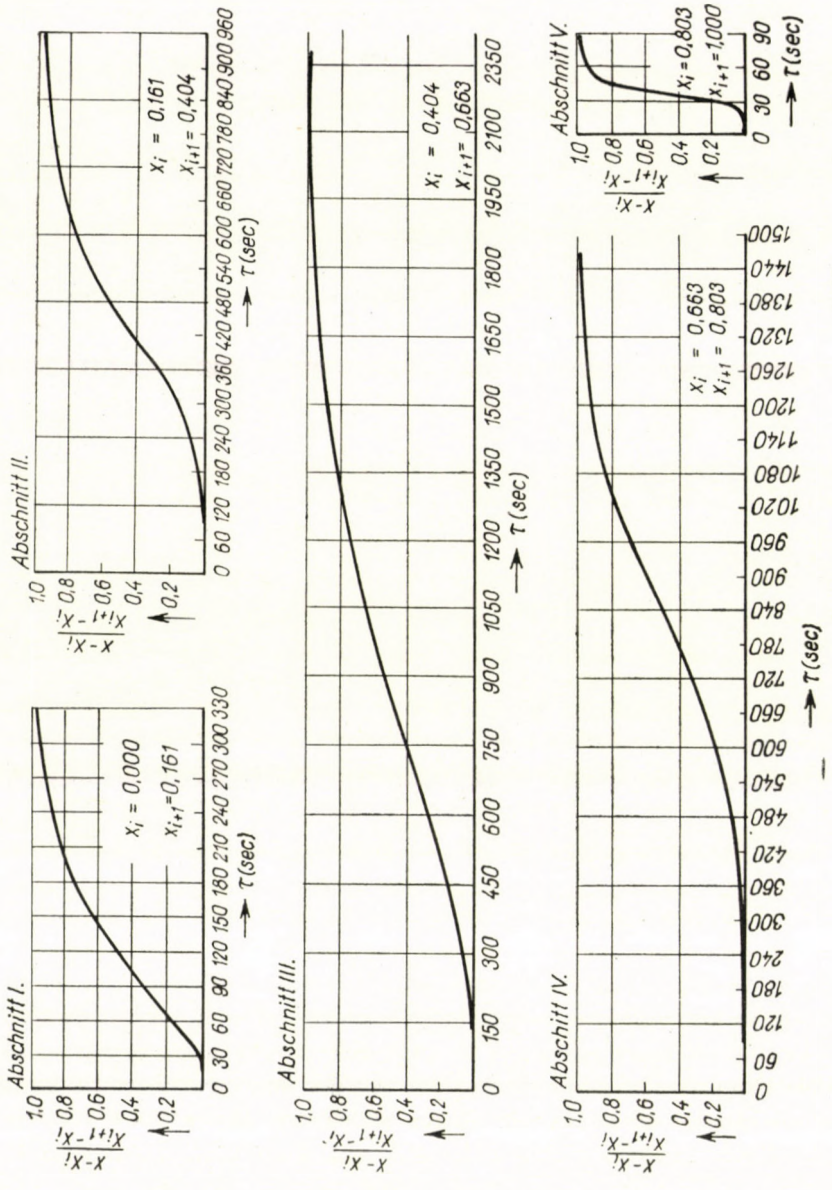

Abschnitt I.
Abschnitt II.
Abschnitt III.
Abschnitt IV.
Abschnitt V.
τ (sec)
x_i = 0,000
x_{i+1}=0,161
x_i = 0,161
x_{i+1}= 0,404
x_i = 0,404
x_{i+1}= 0,663
x_i = 0,663
x_{i+1} = 0,803
x_i = 0,803
x_{i+1}=1,000

Abb. 5

Tabelle III

Sorption von Butan in Squalan bei Zimmertemperatur

Träger: Schamottemehl »Termolit«. Trägergas: Wasserstoff.

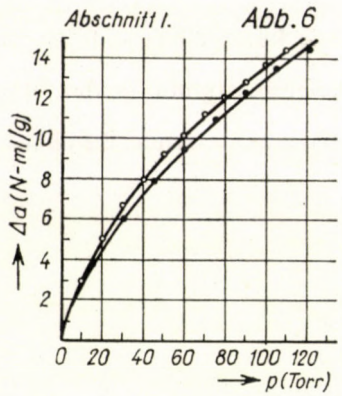
$$m = 0.0408 \frac{g_{Fl.}}{\text{cm}}, \quad s = 0.372 \frac{\text{ml}}{\text{cm}}, \quad s_0 = 0.17 \frac{\text{ml}}{\text{cm}},$$

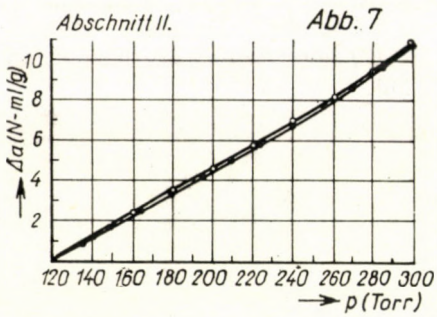
$$L = 28.8 \text{ cm}, \quad T = 293.2 \text{ K°}, \quad D_{eff} = 0.145 \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$$

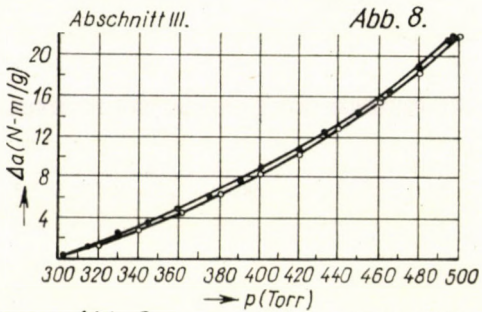
	No 19	No 20	No 21	No 22	No 23	No 24	No 25	No 26
$x^\circ \left(\frac{\text{ml}}{\text{ml}}\right)$ manom.	1.000	1.000	0.524	0.524	0.268	0.268	0.268	0.268
$x^\circ \left(\frac{\text{ml}}{\text{ml}}\right)$ chrom.			0.534	0.526	0.281	0.275	0.283	0.276
$P_{\text{bar.}}$ (Torr)	763.3	763.3	760.0	762.0	755.4	753.7	753.7	756.4
v (ml/sec)	0.210	0.210	0.095	0.121	0.068	0.096	0.114	0.164
c° (cm/sec)	0.565	0.565	0.255	0.325	0.182	0.257	0.307	0.411
u (cm/sec)	0.0534	0.0534	0.0324	0.0399	0.0242	0.0343	0.0399	0.0601
$w \left(\frac{\text{ml}}{\text{sec}}\right)$ berechn.	0.0198	0.0202	0.051	0.064	0.052	0.073	0.087	0.125
$w \left(\frac{\text{ml}}{\text{sec}}\right)$ gemessen	0.0199	0.0199	0.051	0.064	0.051	0.073	0.087	0.125
Lma° (ml)	102.6	101.8	38.6	40.7	19.08	19.05	19.62	18.60
$a^\circ = \varphi(x^\circ)$ (ml/g)	87.6	86.7	32.9	34.7	16.25	16.20	16.71	15.84
τ^Δ (sec)	539.0	534.0	890.0	727.0	1170.0	840.0	708.0	481.0
$u\tau^\Delta$ (=L) (cm)	28.78	28.5	28.8	29.0	28.3	28.8	28.3	28.9
$\frac{a^\circ}{x^\circ}$ (ml/g)	87.2		63.8		58.2			

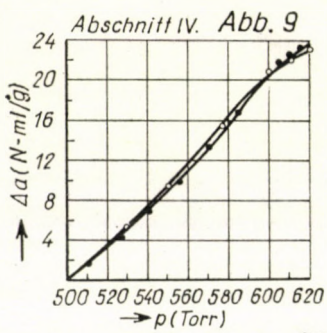
Die aus Achsenabschnitt und Richtungstangens der Geraden berechnete spezifische Oberfläche des Adsorbens ergibt sich zu 242.1 m²/g, zufälligerweise genau derselbe Wert wie der aus der statischen Isotherme berechnete (242 m²). Auf jeden Fall scheint unser Verfahren auch zur Oberflächenbestimmung geeignet zu sein.

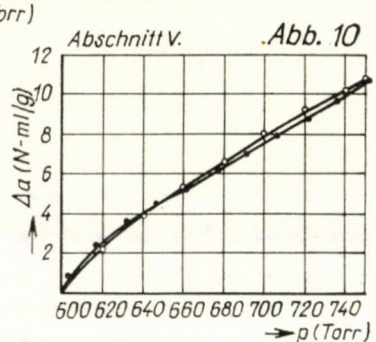
Als letztes Beweisstück soll noch eine Butan-Isotherme in Abb. 11 gezeigt werden, die in einem Stück aufgenommen wurde. Wie eingangs erwähnt, ist es nicht tunlich, in einem einzigen Versuch den ganzen Konzentrationsbereich $x^\circ = 0$ bis 1 zu erfassen. Geht man jedoch mit der Temperatur weiter herunter, so wird die Sättigung schon bei einem geringeren Molenbruch erreicht. So wurde die Isotherme von Butan bei —9.2° C aufgenommen, mit dem Molenbruck 0.670 im Trägergas, was einem Relativdruck 0.934, also schon fast der Sättigung entspricht. Gemäß der im Abb. 13 gezeigten Kalibrationskurve wurde der Galvanometerausschlag $G(\tau)$ auf Konzentration umgerechnet (Abb. 14) und die so erhaltene Frontdurchbruchskurve numerisch differen-

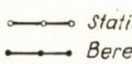

Abschnitt I.
Abb. 6
Δa (N-ml/g)
14
12
10
8
6
4
2
0 20 40 60 80 100 120
p (Torr)


Abschnitt II.
Abb. 7
Δa (N-ml/g)
10
8
6
4
2
120 140 160 180 200 220 240 260 280 300
p (Torr)


Abschnitt III.
Abb. 8.
Δa (N-ml/g)
20
16
12
8
4
300 320 340 360 380 400 420 440 460 480 500
p (Torr)


Abschnitt IV.
Abb. 9
Δa (N-ml/g)
24
20
16
12
8
4
500 520 540 560 580 600 620
p (Torr)


Abschnitt V.
Abb. 10
Δa (N-ml/g)
12
10
8
6
4
2
600 620 640 660 680 700 720 740
p (Torr)


Statisch gemessen
Berechnet

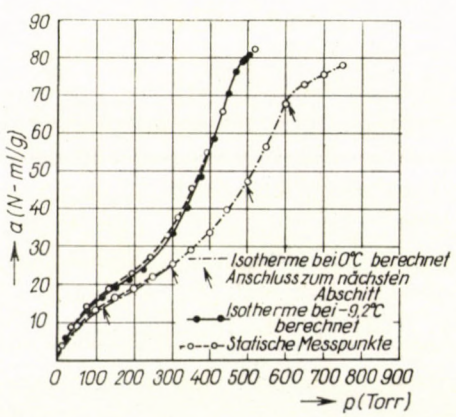

a (N-ml/g)
90
80
70
60
50
40
30
20
10
Isotherme bei 0°C berechnet
Anschluss zum nächsten Abschitt
Isotherme bei −9,2°C berechnet
Statische Messpunkte
0 100 200 300 400 500 600 700 800 900
p (Torr)

Abb. 11

tiiert. Aus dem oberen linken Bild sieht man, wie kompliziert sich der Gang der Ableitung $\frac{dx}{d\tau}$ ergibt. Trotzdem ist die Übereinstimmung der daraus nach Gl. (2) berechneten Isotherme mit der statisch gemessenen durchaus befriedigend.

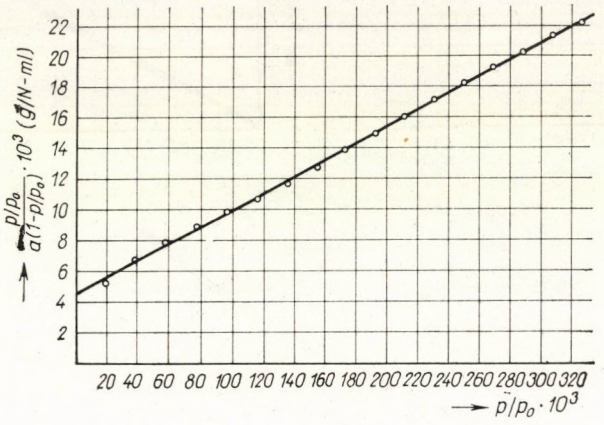


Abb. 12

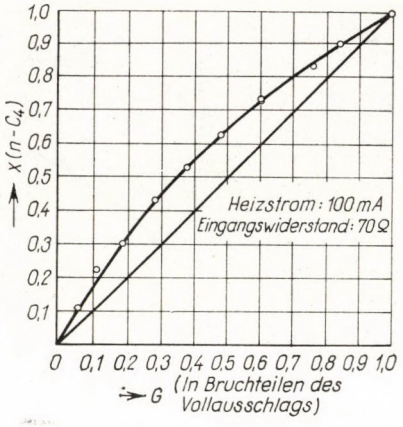


Abb. 13

Obwohl die mitgeteilten Ergebnisse unseres Erachtens zur genüge beweisen, daß unsere Theorie der stationären Fronten zu recht besteht, soll ein weiterer, noch unmittelbarerer Beweis hier mitgeteilt werden. Um einen solchen Beweis zu erbringen, könnte man die Säulenlänge variieren und zusehen, ob die austretende Frontgestalt dabei unverändert bleibt, so wie das WICKE 1. c. getan hat. Dasselbe wird jedoch offenbar geleistet, wenn man in

ein und dieselbe Säule Fronten von verschiedener Gestalt einführt: die stationär sich einstellende austretende Frontgestalt muß davon unberührt bleiben. In den bisher beschriebenen Versuchen wurde immer ein praktisch scharfes Konzentrationsprofil in die Säule eingeführt. In unserem letzten Versuch (Nr. 18 in Tab. II) schalteten wir vor die Säule eine 30—35 ml fassende Vorkammer, wo das Profil durch Diffusion stark verflacht wurde (Abb. 15, oben)

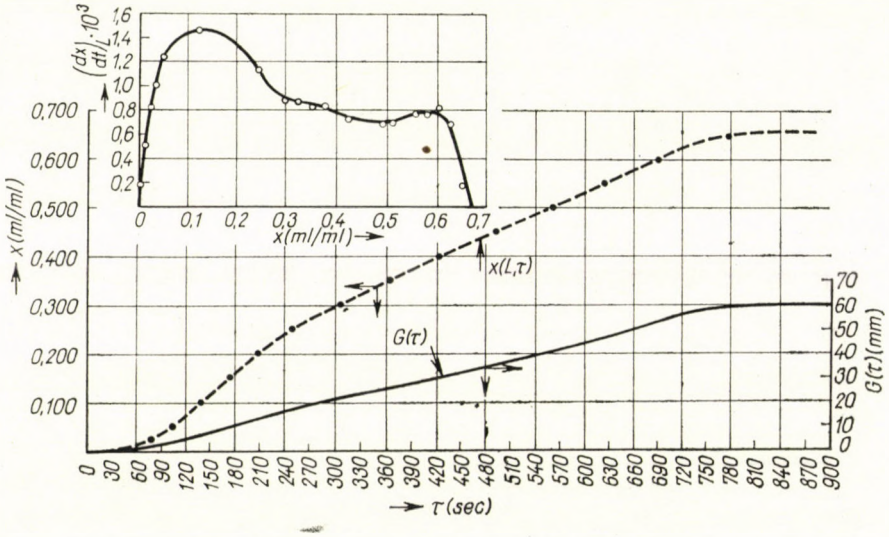


Abb. 14

und bestimmten dann wieder die Durchbruchskurve bei —9.2° C. Aus dem unteren Teil der Abb. 15 sieht man, daß die Frontgestalt vollkommen unverändert blieb.

Es war uns bei unseren Versuchen in erster Reihe darum zu tun, die Stichhaltigkeit unserer Theorie der stationären Sorptionsfronten endgültig zu beweisen. Ob die dargestellte Methode zur Isothermenbestimmung über ihre theoretische Bedeutung hinaus auch vom praktischen Nutzen sein wird, möge einstweilen dahingestellt bleiben. Von diesem Gesichtspunkt aus ist sie etwa ebenso wie die von Gregg und Stock benutzte zu bewerten. Man könnte daran denken, daß die in den letzten Bildern gezeigten Butan-Durchbrüche schon so flach sind, daß sie auch nach der letztgenannten Methode ausgewertet werden könnten. Das ist jedoch durchaus nicht der Fall, ein derartiger Berechnungsversuch ergab einen vollkommen falschen Isothermenverlauf. Es wurde daraufhin versucht, die sicher nicht stationäre Desorptionskurve aufzunehmen und aus ihr die Berechnung nach GREGG und STOCK bzw. GLUECKAUF auszuführen. Der Versuch scheiterte jedoch daran, daß unter Zugrunde

legen der unveränderten Trägergasgeschwindigkeit aus der Fläche unter der Desorptionskurve sich die desorbierte Menge viel zu klein ergab (nur wenig mehr, als die Hälfte der tatsächlichen Belegung). Das liegt zum Teil wohl daran, daß im Fall der bei uns vorkommenden großen Konzentrationen die Veränderlichkeit der Strömungsgeschwindigkeit auch im nicht stationären Fall nicht vernachlässigt werden kann, zum anderen Teil aber bei tiefen Temperaturen

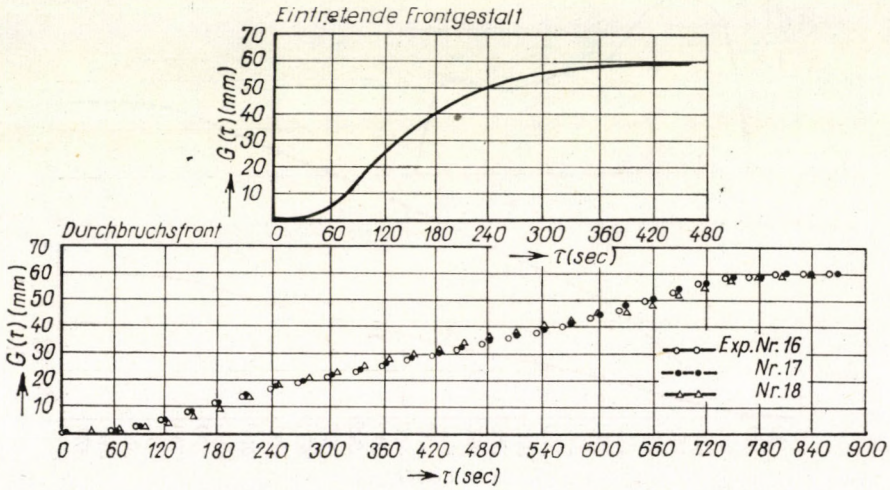


Abb. 15

das Butan in absehbarer Zeit überhaupt nicht vollständig eluiert werden kann.

Wir glauben daher, daß der Bereich der Anwendbarkeit der Methode von GREGG und STOCK viel beschränkter ist, als der der unseren.

Wie schon erwähnt, führten wir auch eine Versuchsreihe mit Squalan als Verteilerflüssigkeit aus, und zwar mit Butan, in Wasserstoff als Trägergas, bei 20° C. Die aus den Volumchromatogrammen erhaltenen Größen sind in Tabelle III zusammengestellt. Aus der letzten Zeile ist schon ersichtlich, daß die Löslichkeitsisotherme schwach nach oben gekrümmt ist, was einer positiven Abweichung vom Raoult-Gesetz entspricht. Tatsächlich ist, diese Abweichung etwas geringer, als es nach den Zahlen der Tabelle den Anschein hat, denn die angegebenen Verteilungswerte beziehen sich auf die Einheitsmenge des Lösungsmittels, d. h. die Zunahme der Lösungsmänge infolge des Auflösungsprozesses ist nicht berücksichtigt worden. Für die Aufwärtskrümmung zeugen auch die Konzentrations-Durchbrucksfronten, die sich auch im Fall der geringsten eingeführten Konzentration ($x^\circ \approx 0.28$) lang hinziehen: sie sind der Kurve

III in der Abb. 5 ähnlich. Die Löslichkeitsisotherme läßt sich durch folgende Interpolationsformel darstellen:

$$a^0 = 7{,}26 \cdot 10^{-2} p_{c_4} - 7{,}46 \cdot 10^{-6} p_{c_4}^2 + 7{,}56 \cdot 10^{-8} \cdot p_{c_4}^3.$$

Aus dieser Formel folgt als Grenzwert für verschwindendes p_{c_4}: $\dfrac{a^0}{x^0} = 55.1$, was mit dem nach der üblichen Elutionstechnik bestimmten Wert von 53.8 gut übereinstimmt.

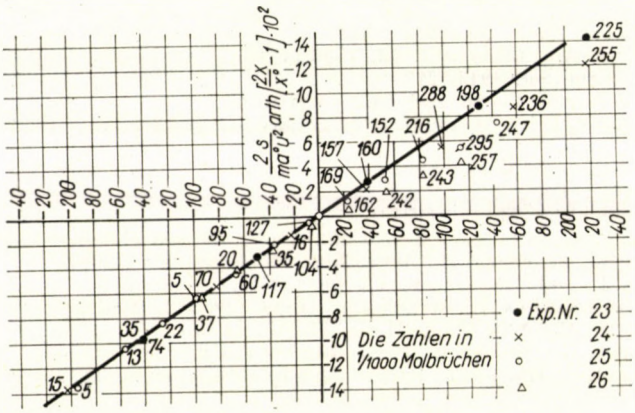


Abb. 16

Um die Abweichungen von der Linearität besser beurteilen zu können, wählten wir in Abb. 16. eine Darstellung, die der »linearisierten« Form der Gl. (5):

$$\frac{2s}{\mathrm{ma}^0 u^2} \operatorname{arth}\left(\frac{2x}{x^0} - 1\right) = \frac{1}{D_{\mathrm{eff.}}}(\tau - \tau_{1/2}) \qquad (13)$$

entspricht. Dargestellt sind die Ergebnisse der Versuche No. 23—26. Man sieht, daß bis etwa $\tau = \tau_{1/2}$ (mithin bis etwa $x^\circ = 0.13$, d. h. etwa $p_{c_4} = 100$ Torr) die Kurven praktisch gerade verlaufen und ihr Richtungstangens gemeinsam, unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit ist. Das Abbiegen der Kurven im Bereich der höheren Konzentrationen ist nicht nur durch die Isothermenkrümmung bedingt, sondern — insbesondere bei den größeren Geschwindigkeiten — sicherlich auch durch die kinetische Verzögerung der Gleichgewichtseinstellung. Aus dem gemeinsamen Richtungstangens der linearen Abschnitte folgt: $D_{\mathrm{eff.}} = 0.145$ cm²/sec ein durchaus vernünftiger Wert. Unter Zugrundelegen des tatsächlichen Diffusionskoeffizienten folgt weiter nach Gl. (6) für den Labyrinthfaktor: $\chi = 0.79$, mithin fast der theoretisch zu erwartende Wert $(1/\sqrt{2} = 0.71)$.

ZUSAMMENFASSUNG

Die früher entwickelte Theorie der stationären Sorptionsfronten im Diffusionsgebiet wird zur Bestimmung von Sorptionsisothermen herangezogen und gezeigt, daß die Methode zuverlässige Ergebnisse liefert, was als Bestätigung der Theorie angesehen werden darf. Von dem Gesichtspunkt der praktischen Isothermenbestimmung aus ist die Methode wie die von GREGG und STOCK vorgeschlagene zu bewerten. Der Bereich der Anwendbarkeit ist jedoch nicht auf die kleinsten Adsorptivkonzentrationen beschränkt, wie bei GREGG und STOCK, da die durch die Sorption verursachte Veränderlichkeit der Strömungsgeschwindigkeit in der Theorie mitberücksichtigt wird.

LITERATUR

1. GLUECKAUF, E., J. Chem. Soc. **1947,** 1302.
2. WILSON, J. N.: J. Am. Chem. Soc. **62,** 1583 (1940).
3. WEISS, J.: J. Chem. Soc. **1943,** 297.
4. de VAULT, E.: J. Am. Chem. Soc. **65,** 523 (1943).
5. GREGG, S. J., STOCK, R.: in DESTY, D. H.: Gas Chromatography Symp. 1958 (Butterworths), S. 90.
6. SCHAY, G.: Theoretische Grundlagen der Gaschromatographie (Deutscher Verl. d. Wiss., 1960), Abschn. 4.4.
7. WICKE, E.: Kolloid. Z. **93,** 156 (1940).
8. FEJES, P., NAGY, F., SCHAY, G.: Acta Chim. Hung. **20,** 451 (1959).
9. SCHAY, G., PETHŐ, Á., FEJES, P.: Acta Chim. Hung. **22,** 285 (1960).
10. HOOGSCHAGEN, J.: Ind. Eng. Chem. **47,** 906 (1955).
11. FEJES, P., FROMM-CZÁRÁN, E.: Acta Chim. Hung., **29,** 161 (1961).
12. FEJES, P., SCHAY, G.: Acta Chim. Hung. **17,** 377 (1958).
13. FEJES, P., SCHAY, G.: Acta Chim. Hung. **14,** 439 (1958).
14. SCHAY, G., FEJES, P., HALÁSZ, I., KIRÁLY, J.: Acta Chim. Hung. **11,** 381 (1957).

Zeichenerklärung

τ (sec) Zeit, τ^{Δ}(sec) Durchbruchszeit, $\tau_1/_2$ (sec) Durchbruchszeit der Halbwert-Konzentration
x (ml/ml) veränderliche Gaskonzentration, x^0 eingeführte Konzentration
c° (cm/sec) lineare Gasgeschwindigkeit am Eintrittsende der Säule
a (ml/g) spezifische sorbierte Gasmenge
$\varphi(x)$ (ml/g) die mit der Konzentration x im Gleichgewicht sorbierte Menge
s (ml/cm) Gasraumvolum in 1 cm der Säule
s° (ml/cm) Kanalraumvolum in 1 cm der Säule
m (g/cm) Adsorbensmenge in 1 cm der Säule
u (cm/sec) lineare Frontwanderungsgeschwindigkeit
L (cm) Länge der Säulenfüllung
w (ml/sec) Austrittsgeschwindigkeit des Gases vor Durchbruchsbeginn
v (ml/sec) Volumgeschwindigkeit der Gaszuführung

Recent Investigations on Frontal Gas Chromatography, on Taking into Account the Variations of Flow Rate during Sorption, I.

Determination of Adsorption Isotherms on the Basis of the Shape of the Stationary Front in the Diffusion Region

P. FEJES, E. FROMM-CZÁRÁN and G. SCHAY

Summary. The theory earlier evolved on the stationary sorption fronts in the region of diffusion sorption fronts was applied for the determination of sorption isotherms. It was proved that this method yields reliable results, and this can be considered as a verification of the theory.

From the aspect of the practical determination of isotherms, the method appears to have the same value as that suggested by GREGG and STOCK. However, the region of applicability is not limited to the minimum adsorptive concentrations as the method of GREGG and STOCK because the theory evolved by the authors of the present discussion takes into account also the variations of flow rate due to sorption.

Новейшие исследования по фронтальной газовой хроматографии с учетом изменчивости, возникающей в процессе сорпции в скорости потока, I.

Определение адсорпционных изотерм из вида стационарного фронта в диффузионном диапазоне

П. ФЕЙЕШ, Э. ФРОММ-ЦАРАН и Г. ШАИ

Резюме. Разработанную ранее теорию стационарных сорпционных фронтов в диффузионном диапазоне, авторы применяли для определения сорпционных изотерм, и показали, что метод дает надежные результаты, что можно считать подтверждением теории. С точки зрения практического определения изотерм метод приходится оценивать так-же, как и метод предложенный Греггом и Штоком, однако диапазон применяемости не ограничивается на самые малые адсорпционные концентрации, как у Грегга и Штока, так как теория разработанная авторами, учитывает также и вызванную сорпцией изменчивость скорости потока.

Dr. Pál FEJES
Frau E. FROMM-CZÁRÁN
Prof. Dr. Géza SCHAY
Budapest II. Pusztaszeri ut 59/67

GAS ANALYSIS OF ^{14}C-CARBON IN THE FORM OF METHANE

S. MLINKÓ and T. SZARVAS

(Central Research Institute for Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest, and Isotope Research Group of the Factory of Chemical Reagents "Reanal", Budapest)

Received June 2, 1961

In the gas phase activity determination of radiocarbon the question arose, why the use of an expensive and cumbersome vacuum apparatus was necessary, and why the activity measurements could not be carried out in a simpler way.

Gas phase activity measurements as reported in literature have almost exclusively been carried out with carbon dioxide. The counting characteristics of carbon dioxyde are unfavourable. Used by itself it can be counted only with external quenching circuits; in the case of self-quenching counters a suitable quenching vapour and a counting-gas has to be admixed. The partial pressure of carbon dioxyde does not exceed 100—160 torr in either case, which means that the volume of the counter has to be 5 or 10 times that of the normal-volume of the gas to be counted. As a result, counters of less than 50 ml volume are scarcely used, while on the other hand, counters of 1—2 or even 3 litres are not uncommon. The initial setting up of the gas composition, the elimination of air from the voluminous counters, before filling and decontamination after use, cannot be performed without a vacuum apparatus. The problem is further complicated by the requirement of carbon analysis parallel to activity determination. The manometric determination of carbon requires carefully calibrated volumes and a sensitive manometer which further complicates the construction of a vacuum apparatus.

The use of a vacuum apparatus could be dispensed with if it were possible to transform the carbon content of the sample directly or indirectly into a gas, which owing to its favourable counting properties could by itself be counted and would permit the counters functioning at about atmospheric pressure. In this case the volume of the counters could be reduced tenfold, they could be directly connected to the combustion equipment and easily decontaminated by streaming gas. A further requirement is, that carbon analysis should not be performed manometrically, but by gravimetric or volumetric methods.

As is well known, in proportional gas-counters methane is used, besides carbon dioxide as filling and quenching gas. Besides, these counters operate

at atmospheric pressure. Thus, converting the carbon contents of the samples to methane, the above conditions can be fulfilled.

The immediate hydrogenation of the carbon content of organic compounds to methane cannot be accomplished. The conversion of carbon oxides can easily be performed by catalysis. Therefore the samples have first to be combusted oxidatively and then the carbon dioxide gas, resulting from combustion, to be converted into methane. In respect to activity determination in the form of methane only one publication is reported [1]. This procedure, however, performs the conversion of carbon dioxide in a vacuum apparatus and changes it into a closed circuit.

Numerous publications deal with the reduction of carbon oxides [2, 3, 4, 5]. While the reduction of carbon monoxyde is quantitative with an equimolecular initial composition, the reduction of carbon dioxide cannot — with the methods used by these authors — be performed with a 100% yield even when hydrogen was in excess. For activity measurements a perfect conversion is not necessary. Proportional gas counters operate without loss of efficiency as long as the partial pressure of carbon dioxide does not exceed 120 torr [6]. This means that 15% of carbon dioxide may pass the conversion unaltered. A revision of the hydrogenation was necessitated by a simultaneous carbon analysis. The only means of carbon determination being the determination by weight of the water formed in the conversion; this, of course, requires a quantitative conversion.

In spite of a great number of experimental results published the question still remained open as to wheather the cause of incomplete conversion in carbon dioxide hydrogenation lies in the inadequate activation by the catalyst, *i. e.* a low rate of reaction or unfavourable equilibrium conditions. If thermodynamic calculations of the equilibrium constant cannot be found in these publications, we think it necessary to compare experimental results with theoretical calculations.

According to experiments by NEUMANN and JACOB [5] the formation of methane from carbon dioxyde is maximal in the temperature range of 300—490° C.

Therefore, we carried out calculations of the equilibrium constant of the reaction

$$CO_2 + 4\,H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2\,H_2O$$

in this temperature interval.

For the temperature dependence of the equilibrium constant we found that by integrating the molar heat functions from standard temperature to the temperatures in question

$$\log K = \frac{39.433}{4.5735} - 7.5729 \log T + 6.3634 \cdot 10^{-4}\, T -$$

$$- \frac{774.53}{T} + 9.7682 \cdot 10^{-8}\, T^2 - \frac{21376}{T^2} + 12.382$$

Omitting details of the calculation we quote the logarithmus of the equilibrium constants in Table I.

Table I

T (K°)	575	600	625	650	675
log K_p calcd.	5.467	4.788	4.149	3.559	3.011
log K_p spectr.	5.478	4.791	4.165	3.582	3.037
Deviation, %	0.20	0.06	0.38	0.64	0.85

Table I also contains equilibrium constants calculated from spectroscopic data. With the aid of equilibrium constants we carried out calculations to determine the equilibrium gas composition. If we denote in the above reaction the initial concentration of carbon dioxide with "y_0", the equilibrium concentration with "y", and the equilibrium concentration of methane with "x", the equilibrium of the reaction can be formulated

$$K = \frac{|x|\ |2x|^2}{|y|\ |4y|^4} = \frac{x^3}{64y^5}.$$

At equilibrium

$$x = y_0 - y, \text{ and } K = \frac{(y_0 - y)^3}{64y^5}.$$

Starting from a stoichiometric composition y = 0.2 atm. and

$$64\ Ky + y^3 - 0.6y^2 + 0.12y - 0.008 = 0.$$

By substituting the equilibrium constants we find for "y" and the equilibrium composition of the gas the values quoted in Table II. In the last column of this table we give the percentage of the unchanged carbon dioxide as related to the initial concentration. A complete conversion cannot be obtained starting from a stoichiometric initial concentration.

We have carried out further calculations in order to establish the excess of hydrogen necessary for quantitative reduction.

Table II

T (K°)	Partial pressures atm.				$\frac{\%P_{CO_2} \cdot 100}{0.2}$
	CH_4	CO_2	H_2	H_2O	
575	0.31203	0.01278	0.05112	0.62406	6.39
600	0.30453	0.01728	0.06912	0.60906	8.64
625	0.29572	0.02265	0.09020	0.59144	11.32
650	0.28504	0.02899	0.11588	0.57008	14.49
675	0.27280	0.03630	0.14520	0.54560	18.15

Denoting by $P_{CO_2} = y_0$, $P_{H_2} = z_0$ the initial concentrations, and by $P_{CO_2} = y$, $P_{H_2} = z$ and $P_{CH_4} = x$ the equilibrium concentrations of the above reaction

$$K = \frac{4x^3}{yz^4}.$$

In case of equilibrium $x = y_0 - y$, $z = z_0 - 4x = z_0 - 4\ (y_0 - y)$, further by putting $z = 1 - y_0$ for an assumed total pressure of 1 atm.:

$$K = \frac{4(y_0 - y)^3}{y\ [z_0 - 4(y_0 - y)]^4}.$$

As requirement is that less than 0.1% unconverted carbon dioxide should remain in the equilibrium composition $y = \frac{y_0}{1000}$, and therefore,

$$K = \frac{4\ (y_0 - 0.001\ y_0)^3}{y_0\ [1 - y_0 - 4(y_0 - 0.001\ y_0)]^4}.$$

Substituting the equilibrium constants and solving the equation with respect to y_0, we find the values of Table III. As can be seen from this table, equilibrium conditions are very unfavourable for a quantitative hydrogenation of carbon dioxide. A quantitative reduction requires an increasing excess of hydrogen with increasing temperature.

Table III

T (°K)	575	600	625	650	675
y	0.17199	0.15983	0.14508	0.12782	0.1088
$\frac{z_0}{y_0}$	4.814	5.256	5.892	6.824	8.191

Comparing our calculations with the experimental results of the authors mentioned here it can be stated, that a hydrogen excess by itself does not insure complete conversion and an adequate reaction rate, too, has to be insured by a suitable choice of temperature. With an increase in temperature the reaction rate increases, but simultaneously equilibrium conditions shift in an unfavourable direction. In the practical execution of the reaction, therefore, a certain compromise is necessary and a temperature has to be chosen where the rate of reaction is already sufficiently high and the equilibrium conditions to insure a quantitative conversion are still favourable. These conditions can be met at 350° C.

To verify that with a calculated hydrogen excess at an appropriate temperature the formation of methane is quantitative, experiments were carried out. The nickel catalyst was prepared after NEUMANN and JACOB in the following way: as a carrier we employed burnt clay of a particle size between 0.2 and 2 mm. Before using the material was boiled in 1 : 1 nitric acid, washed in water and dried for 4 hours at 180—200° C. An amount of nickel nitrate corresponding to 20% by weight of nickel was melted in its own crystal water and absorbed by the clay. The dried catalyst was converted to nickeloxide in a stream of oxygen at 600° C. A length of 16 cm of nickel oxide was filled into the hydrogenating reactor and reduced to nickel in a purified stream of hydrogen at 280° C. The conversion was measured using the method described in the experimental part. Experiments were carried out by steps at 25° C. between 300 and 400° C. Carbon dioxide was produced by combusting benzoic acid. As we did not aim at measuring the conversion equilibrium proper, but only to ascertain whether the calculated reaction goes into the completion with excess hydrogen, we choose the hydrogen concentration in the initial composition according to the calculated values (Table III). The water formed in the conversion and the unchanged carbon dioxide were gravimetrically determined. The experimental results are represented in Table IV. With the calculated quantities of excess hydrogen, conversion was complete in every case at the temperatures investigated.

Table IV

Sample, mg benzoic acid	T(°K)	$\frac{z_0}{y_0}$	CO_2 mg	H_2O mg		Deviation, rel. %
				found	calculated	
4.261	575	4.81	0.027	8.770	8.800	—0.30
4.318	"	"	0.035	8.935	8.918	+0.19
3.922	600	5.25	0.012	8.065	8.100	—0.43
4.830	"	"	0.021	9.960	9.975	—0.15
3.885	625	5.89	0.039	7.871	8.024	—0.66
4.296	"	"	0.040	8.821	8.872	—0.57
4.175	650	6.82	0.000	8.670	8.623	+0.54
4.185	"	"	0.017	8.685	8.643	+0.48
3.993	675	8.19	0.035	8.278	8.247	—0.37
4.498	"	"	0.043	9.312	9.290	+0.23

Besides a quantitative conversion of the carbon dioxide gas we had to insure the complete freezing out of methane. The tension of methane amounts to 10 torr [7], at the temperature of liquid nitrogen, which means that exact

activity measurements cannot be carried out. We solved the freezing of the methane by lowering the temperature of the liquid air. In order to do this, we evaporated a part of the liquid air at reduced pressure, thus further lowering the temperature by evaporation heat. In this way we obtained experimental temperatures of --215° C. At —215° C the tension of methane amounts to but 0.1 torr, which means that using a counter of a volume of 10 ml filled at nearly atmospheric pressure and using 150 ml hydrogen gas to sweep out the methane, the losses caused by partial pressure are less than 0.3%, that is, the error is less than the deviation of the most exact activity measurements known. Even this error is cancelled, as the loss of activity caused by partial pressure is comprised, in the counting factor for determining the value of the product "V_eE" (cf. experimental part).

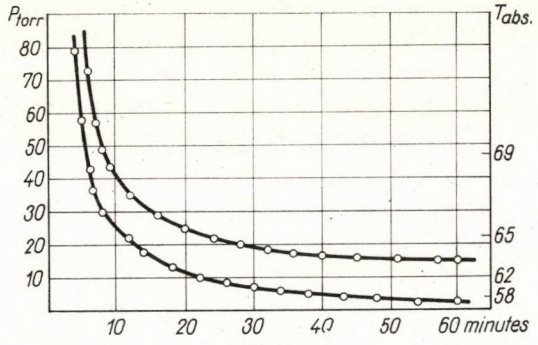


Fig. 1.
Decrease of tension and temperature of liquid air

For the production of low temperatures [8, 9] carefully constructed cryostats were reported. For the sake of simplicity and to handle more easily we despensed with the use of such a cryostat and accomplished cooling in a Dewar-flask provided with a rubber stopper. The temperature of the liquid air was measured with an argon tension thermometer [10]. The decrease of the temperature of the air as a function of time is represented by curve *a* (Fig. 1). Curve *b* of the same figure represents the decrease of the tension of the liquid air. By comparing data it is evident that to control temperature decrease an external, short manometer is sufficient. The lowering of the liquid level in the Dewar-flask caused by evaporation does not exceed 30 mm. For the evacuation of the Dewar-flask we used a pump with an output of 2 m^3/h.

Experimental

In our experiments we used the apparatus shown in Fig. 2. Air as conducted from the gasometer by way of a paraffin oil-filled manostat, purification furnace, bubble counter and a purification tube filled with anhydron and ascarite to the combustion tube. The combustion tube contained a 2 cm long silver wool, 10 cm of cobaltic oxide catalyst [11] and another 5 cm of silver wool, in the order depicted. Water forming on combustion was absorbed by the

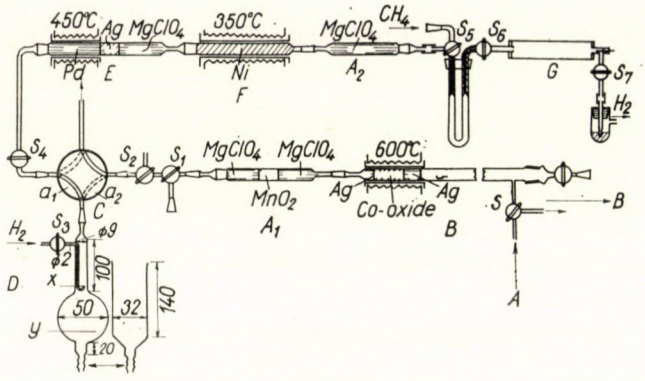


Fig. 2.

A_1, A_2: absorbers; *B:* combustion tube; *C:* trap; *D:* levelling flask; *E:* purification tube; *F:* catalyst tube; *G:* counter

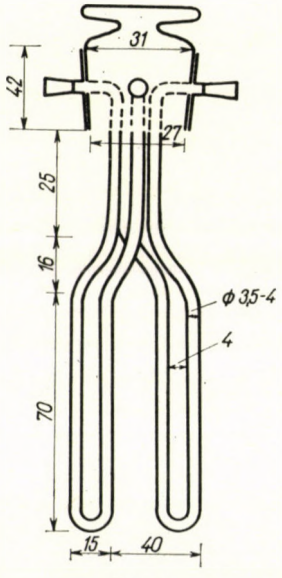


Fig. 3.

anhydron-packing of an absorber in series with the combustion tube. In the middle of the absorber a 5 cm layer of manganese dioxide served to eliminate nitrogen oxides. Freezing out the carbon dioxide is performed in an adjustable, two part trap. A design of the trap showing its dimension is represented in Fig. 3. The trap was connected by a levelling flask filled with paraffin oil perpendicularly to the figure-plane. In this levelling flask the expanded carbon dioxide gas was collected and the conversion mixture adjusted. The volume of the levelling flask was chosen in such a way, that it allowed for the setting up of the initial gas composition required for

quantitative conversion. As conversion was carried out at 350° C, and the filling of the counter required maximum 10 ml of methane, 10 ml of carbon dioxide — according to the calculated factor of 5.9 — were to be diluted in the levelling flask with 60 ml of hydrogen. The elimination of the oxygen adsorbed in the trap and the oxygen content of the hydrogen required moreover a further excess of hydrogen for conversion. According to our experiments, quantitative hydrogenation required at optimum conditions, 70—80 ml of hydrogen gas and thus a levelling flask volume of 80—90 ml. 65—70 ml hereof are furnished by the lower spherical part of the flask, the rest by its upper part and the volume of the trap. The trap was connected to the absorber by a doublestopcock. By appropriate setting of the stopcocks, the trap could be connected to the combustion system and be flushed with hydrogen prior to the expansion of carbon dioxide.

Methane formed in the left hand side of the apparatus. The conversion of carbon dioxide was performed by using the nickel catalyst described in the first part of this paper. The oxygen impurity of the hydrogen gas had to be removed before conversion. For this purpose 5 cm of silver wool, 16 cm of Pd-asbestos [12], another 5 cm of silver wool and 12 cm of anhydron were packed in to the quartz tube following the trap. The Pd-asbestos reduced the oxygen

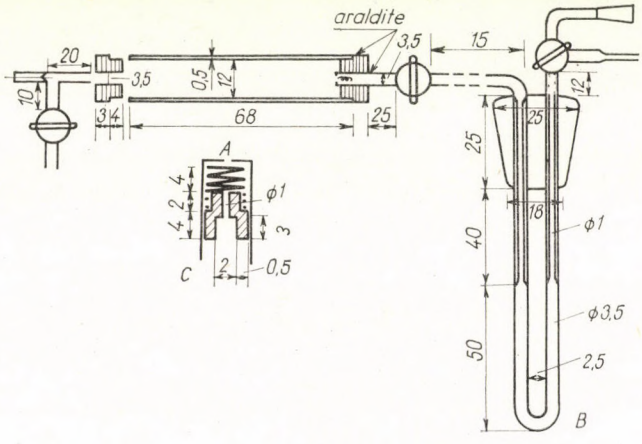


Fig. 4.
A: counter; *B:* trap; *C:* spring support

contents of the hydrogen gas at 450° C to water, without the partial reduction of carbon dioxide The placing of the anhydron packing in a seperate absorber was not necessary. Absorption of water from the purification process did not appreciably exhaust the anhydron packing. The nickel catalyst was placed in a quartz tube 25 cm long, between packings of silver-wool, and heated to 350° C. The temperature of the furnace was controlled by a built-in thermocouple. Water formed in the conversion was absorbed in a tube packed with anhydron. Carbon determinations were performed by weighing the absorber.

The counter was connected to the apparatus by rubber tubing. Its dimensions are shown in Fig. 4. The cathode consisted of a 0.5 mm thick brass tube, the anode was a 0.1 mm tungsten wire. The lead of the anode wire consisted of a 1 mm tungsten wire, welded to a piece of nickel wire, into which one end of the tungsten wire is clamped in turn. The other end was stretched by a steel spring. Because of the small diameter of the tube the placing of the tungsten wire into the center required great care. This was accomplished by well centered bakelite stoppers. The gastight fitting of the parts of the counter was insured by araldite. The cathode was surrounded by a resistance wire wound on a glass jacket, by which the counter could be heated to 60—70° C. Occasional impurities could easily be removed from the counter by heating.

Freezing out of the methane was accomplished in the trap attached to the counter. The trap was built into a conical stopper, which fitted tightly into the cooling flask and could be removed quite easily at the end of the determination. In the construction of the counter we aimed at having a maximum by effective volume of the tube. The connecting tubes of the trap were capillaries. Thus the level of the cooling liquid changed only along the capillaries

and the effective cooling part of the trap always submerged in the cooling liquid. At the same time, by diminishing the trap volume, the effective volume of the counter was increased. The trap was connected by way of a three-way stopcock, (S_5), to a levelling flask, from which the counter could be filled — if required — up to atmospheric pressure. The purification of commercial methane has already been described in detail by MLINKÓ [11] in an earlier paper.

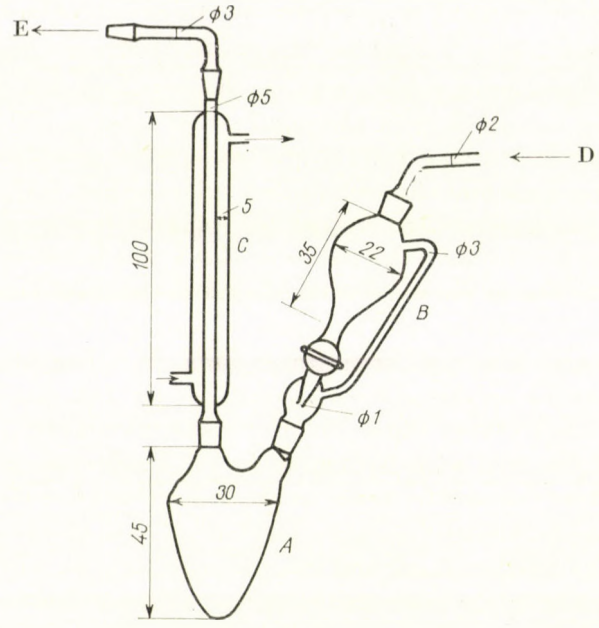


Fig. 5.

A: decomposition vessel; *B:* dropping funnel; *C:* cooler; *D:* air or nitrogen inlet; *E:* to combustion tube

Oxidative combustion can also be carried out by using a wet process. The decomposition reactor can be attached to the apparatus, at the entrance of the combustion tube, by a ground joint. The dimensions of the reactor are shown in Fig. 5. Sulphuric acid vapours which escape on boiling were decomposed by zinc granules placed in to the cooler. The joints of the apparatus were lubricated with concentrated phosphoric acid.

Technique of determination

Dry combustion

The cobalt catalyst is heated in a stream of air, the palladium and nickel catalysts in hydrogen. The paraffin oil level in the levelling flask is brought up to mark "x". In the hydrogenating system there is no pressure difference between the manostat and the levelling flask, so that the differences in level are approximately the same in both vessels. Sampling can be performed in two ways. 1. Roughly taking the activity of the substance to be determined into account, sample sizes are so chosen, that methane formed in the conversion should fill the counter up to atmospheric pressure. In this case an external

supply of methane to the counter is unnecessary. In case of high activity substances, samples can be diluted by the required quantity of inactive material. 2. In case of random samples, the counter has to be filled up to atmospheric pressure from a methane gasometer.

The sample is weighed into a platinum boat and placed into the combustion tube. The trap is cooled by liquid air. Before cooling the capillary of the trap is closed by a rubber cap, so that the pressure drop caused by cooling could be equalized from the combustion system. The active sample is combusted in air at a flow rate of 5 ml/min. After combustion the rate is increased to 10 ml/min and the combustion tube flushed with nitrogen for 15 minutes. During combustion the trap of the counter is placed in the Dewar flask and cooled by reducing the pressure above the liquid air.

Nitrogen has to be removed from the trap prior to the expansion of the carbon dioxide. To achieve this, stopcocks S_4 and S_7 and the capillary of the trap are closed, and the trap turned to position "a_2". The hydrogen pressure regulator is set to a level difference of 10 mm and the equalization of the pressures between the levelling flask and the manostat waited for. Nitrogen is washed out of the trap with hydrogen during 5 minutes. The rate of flow can be observed on the bubbles rising in the manostat. After flushing that part of the trap, into which carbon dioxide had been frozen, this is placed into position between the levelling flask and the hydrogenating part of the apparatus. The level difference on the manostat is reset to the value corresponding to the initial pressure difference, the levelling flask filled with hydrogen to mark "y", stopcock S_3 closed and the carbon dioxide expanded. Subsequently stopcocks S_4 and S_7 are opened and conversion started. The level difference set up in the levelling flask is only slowly equalized because of the great viscosity of paraffin oil. This insures a favourable flow-rate for conversion. After the level of the paraffin oil has risen above the rim of the inlet tube, a level difference equal to that in the manostat is set up to above the mark "x", stopcock S_3 opened and the complete system flushed with hydrogen. The capillary inlet prevents during the flushing period carbon dioxide losses through back diffusion. The flow rate of hydrogen during flushing is 10 ml/min. takes 20 minutes to sweep the system. It is practical to control the flow rate at the outlet, as volume contracts during conversion, the absorption of water and freezing out of methane tend to decrease this flow rate to a certain fraction of its initial value. The hydrogen gas does not contain reaction products any longer, and thus the hydrogen excess in the system can be constantly controlled. After terminating the conversion, the counter and the trap are partially evacuated through a vacuum rubber tubing by turning the tap S_7 for a moment, subsequently tap S_7 is closed, cooling interrupted, and the methane expanded into the counter. The counter is filled up, if necessary, with inactive methane to atmospheric pressure. Hydrogen remaining in the counter does not affect

counting conditions. After the establishment of gas equilibrium, activity measurement is carried out. With the two compartment traps, combustion and hydrogenation can be alternatively performed, thus the duration of a determination lasts 35—40 minutes. In serial determinations two counters are employed. Decontamination of the counter in a gas stream takes 5 minutes.

For carbon determination the absorber is removed after completion of the conversion, conditioned in a purified stream of air and its weight determined by the usual methods of organic microanalysis. Conditioning can be performed within 5 minutes in the rest periods of combustion by passing air or nitrogen through the apparatus at stopcock S_1. Imperfectly burnt clay catalyst supports are apt to partly combine with the water formed in conversion and give releases it but slowly. It is advisable, therefore, to perform a few conversions on putting the apparatus into operation and to determine the time required for collecting the water, by occasional weighing of the absorber. In case the gathering of the water takes more than 10 minutes longer than the freezing out of the methane, the catalyst support has to be changed.

The conversion factor is 0.33332

$$\%\mathrm{C} = \frac{\text{mg } \mathrm{H_2O} \cdot 0.33332 \cdot 100}{B}, \text{ where } B = \text{sample mg}.$$

Wet combustion

For wet combustions Van Slyke's reagent [13] is used. The weighed sample or an aliquot volume of liquid is placed into vessel "A" and the solid component of the reagent added. The decomposing acid is placed into the dropping funnel "B". The apparatus is connected to the combustion tube and a stream of purified air passed through the apparatus and the combustion tube by way of the three-way stopcock "S". The combustion fluid is added to the sample and combustion perfected by a 5 minute boiling. The flow-rate of the air is 10 ml/min in wet combustions. Flushing takes 30 minutes.

The further stages of the determination are carried out as in the case of dry combustion.

To calculate the activity, the following relation was used

$$m\mu\,\mathrm{C/mg} = \frac{I - I_0}{2220 \cdot V_e E \cdot B}.$$

The product "V_eE" was determined by combustion of the standard preparation of known activity (10.2 μ C/mg). The value of the product "V_eE"

I = number of impulses registered per minute, I_0 = background impulses registered per minute, V_e = effective volume of counter, E = probability of count in volume V_e, B = = sample weight, mg.

was 0.78 and 0.80 in the employed counters. For background determinations the counters were filled with inactive methane. The background of the tubes without shielding was 50 counts/min.

Table V

Results of experiments

Substance	Sample weight mg	% C		Spec. activity, cpm		Deviation % rel.
		found	calc.	found	calc.*	
Benzoic acid	1.952	68.70	68.84	20352	20500	+0.15
	1.730	68.65	68.84	20514	20500	+0.05
Acetanilide	3.959	71.40	71.11	4325	4335	—0.25
	6.640	71.44	71.11	4311	4335	—0.60
Diacetyl-naphthylamine	1.285	74.21	73.99	28570	28600	—0.10
	1.237	74.35	73.99	28640	28600	+0.14
Acetone-dinitrophenyl-hydrazone	2.930	45.10	45.37	13112	13110	+0.02
	2.698	45.19	45.37	13140	13110	+0.30
Trimethyl-o-chloro-aniliniumiodide	1.970	35.64	35.72	16915	16950	—0.21
	3.143	35.88	35.72	16980	16950	+0.18

* Mean value of serial measurements on vacuum apparatus with proportional counter.

Activity determinations executed by dry combustion together with carbon determinations are shown in Table V. Experimental results were compared with results of analyses made on a vacuum apparatus built earlier, for serial analyses with a proportional counter. The error of determinations is less than $\pm$ 0.3rel %. It must be mentioned that up till now only a single report [14] mentions activity measurements of a comparable precision. Results of activity measurements with wet combustion are shown in Table VI.

Table VI

Substance	Sample weight mg	Inactive Benzoic acid mg	Specific activity, cpm		Deviation % rel.
			found	calc.*	
Benzoic acid	2.080	5.1	20433	20500	—0.33
	2.265	4.9	20440	20500	—0.30
Acetanilide	4.220	2.9	4351	4335	+0.40
	4.134	2.9	4347	4335	+0.28
Diacetylnaphthylamine	3.757	3.0	28430	28600	—0.60
	3.691	3.0	28445	28600	—0.55
Acetone-dinitrophenyl-hydrazone	3.517	4.9	13162	13110	+0.38
	3.864	5.0	13150	13110	+0.30

* Mean value of serial measurements on vacuum apparatus with proportional counter.

The construction of the apparatus is considerably simpler than the usual vacuum-apparatus for activity measurements. The activity measurement in the form of methane shows a number of advantages in addition. As already mentioned, if the methane formed during conversion fills the counters up to nearly atmospheric pressure, at the temperature of the experiment, activity measurements can be carried out directly or else the counters can be filled

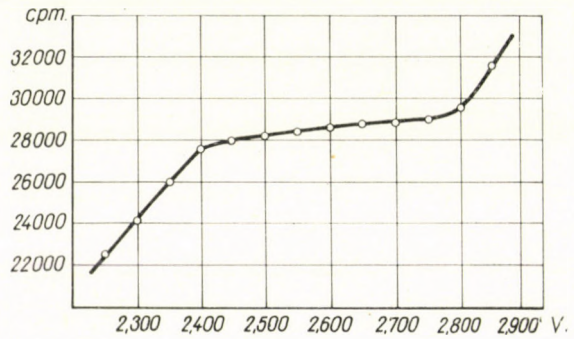


Fig. 6.
Characteristics of the counter

up with inactive methane. Thus, working conditions of the counters are independent of gas volumes, up to volumes corresponding with their own. The counters can accomodate a gas equivalent of 5 mg carbon, to those samples of low specific activity, among them biological preparations can be precisely measured. The methane formed in the conversion insures favourable counting characteristics by virtue of its great purity. The counting characteristics of the counters are illustrated in Fig. 6. The linear portion extends over 350 V, with a slope of less than 1.2%/100 V. Working voltage of the counters is 2700 V. A dielectric breakdown does not occur in the counters up to 4000 V. In counters with a glass envelope, dielectric breakdown occurs above 3000 V so that exact activity measurements have to be made in a room where there is a permanent moisture control. The smaller counter volume brings about a lower working voltage, reduced x-ray sensitivity and a shorter dead time. Methane is chemically indifferent, after conversion there is practically no memory effect.

SUMMARY

A new method for the activity measurement of compounds labelled with ^{14}C in the form of methane was developed. The sample is oxidatively combusted and the formed carbon dioxide converted into methane over a nickel catalyst. The determination dispenses with the use of a vacuum apparatus. The reduced counter volume and the measurement in the form of methane provide numerous advantages. Activity measurements are carried out in the proportional region.

LITERATURE

1. BURKE, W. H., JR., MEINSCHEIN, W. G.: Rev. Sci. Inst. **26,** 1137 (1955).
2. SABATIER, P., SENDERENS, J. B.: Compt. rend. **134,** 514 (1902); **134,** 689 (1902).
3. MAYER, M., HENSELING, F.: J. Gasbeleuchtung **52,** 194 (1902).
4. IPATIEW J. J.: prakt. Chem. **87,** 479 (1913).
5. NEUMANN, B., JACOB, K.: Z. Elektrochem. **30,** 557 (1924).
6. SINEX, F. M., PLASIN, J., CLAREUS, D.: J. Biol. Chem. **213,** 673 (1954).
7. STOCK, A., HENNIG, F., KUSS, E.: Ber. **54,** 1119 (1921).
8. PETERS, K.: Z. angew. Chem. **41,** 505 (1928).
9. LAMMEREN, J. A.: Technik der tiefen Temperaturen (Berlin) 1941.
10. KIENITZ, H.: Bestimmung des Dampfdruckes, in Houben-Weyl: Physikalische Methoden, (Stuttgart) 1955.
11. MLINKÓ, S.: MTA KKKI Közleményei **3,** 73 (1959).
12. BÜRGER, K.: Mikrochim. Acta **1957,** 310.
13. VAN SLYKE, D.: Anal. Chem. **26,** 1706 (1954).
14. BUCHANAN, D. L., CORCORAN, B. J.: Anal. Chem. **31,** 1730 (1959).

Gasanalyse von ^{14}C-Kohlenstoff in Form von Methan

S. MLINKÓ und T. SZARVAS

Zusammenfassung. Zur Aktivitätsbestimmung von organischen, mit ^{14}C markierten Verbindungen in Form von Methan wurde eine neue Methode entwickelt. Nach dieser Methode wird die Gasprobe oxydativ verbrannt, und das gebildete Kohlendioxid über einem Nickelkatalysator zu Methan umgesetzt. Zu diesem Bestimmungsverfahren ist keine Vakuumapparatur erforderlich. Das geringere Volumen des anzuwendenden Zählrohrs, und die Möglichkeit der Messung in Form von Methan weisen zahlreiche Vorteile auf. Die vorliegenden Aktivitätsmessungen wurden im Proportionalbereich durchgeführt.

Газовий анализ ^{14}C-углерода в виде метана

Ш. МЛИНКО и Т. САРВАШ

Резюме. Авторы разработали новый метод для измерения активности меченных C^{14} соединений в виде метана. Исследуемый образец подвергают окислительному сжиганию, а затем газообразную двуокись углерода конвертируют в метан на никелевом катализаторе. Для определения нет необходимости в создании вакуумного оборудования. Небольшой объем счетчика и измерение в виде метана предоставляет много выгод. Измерения активности проводят в пропорциональном диапазоне.

Sándor MLINKÓ; Budapest II. Pusztaszeri út 59/67
Tibor SZARVAS; Budapest XII. Konkoly Thege út

Printed in Hungary

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója — Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor
A kézirat nyomdába érkezett: 1962. VII. 12 — Terjedelem: 10,50 (A/5) ív, 54 ábra

62.55676 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 fascicule seront réunis en un volume (4 volumes par an).

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

Acta Chimica
Budapest 502, Postafiók 24.

Toute correspondance doit être envoyée à cette même adresse.

Le prix de l'abonnement est de 110 forints par volume.

On peut s'abonner à l'Entreprise pour le Commerce Extérieur de Livres et Journaux «*Kultúra*» (Budapest I. Fő utca 32. Compte-courant No. 43-790-057-181) ou à l'étranger chez tous les représentants ou dépositaires.

«*Acta Chimica*» издают трактаты из области химической науки на русском, французском, английском и немецком языках.

«*Acta Chimica*» выходят отдельными выпусками разного объема. 4 выпусков составляют одни 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.

30,— Ft

INDEX

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

PÉTER, L.: Die Rolle der Gegenelektrode bei gleichgerichteter Funkenanregung, I. 1

PIOTROWSKI, A. und BELSKI, B.: Über die Abhängigkeit des Grenzstromes im Element Zn—Hg (Tropfelektrode) von der Konzentration mancher Kationen ohne Anlegung einer äußeren Spannung 11

JOKL, J. und J. KNIŽEK: UV-spektrophotometrische Bestimmung des o-, m-, p-Xylol- und Äthylbenzolgehaltes im Gemisch 17

SOMMER, L.: Über die genaue spektrophotometrische Eisen(III)- und Titan(IV)-Bestimmung mit Polyphenolen und verwandten Verbindungen 23

SCHRADER, R., ACKERMANN, G. und GRUND, H.: Neue Methoden zur Bestimmung des Gasgehaltes in Salzen, II. Verfahren zur Isolierung der Salzgase für die gaschromatographische Bestimmung 31

TÖRÖK, T.: Automatische optische und röntgenspektralanalytische Einrichtungen. Heutiger Stand und Perspektiven ihrer Anwendung 39

Минчевский, Е., Данцевич, Д. и *Вонсович, С.*: Определение следов кислорода в металлическом натрии. — (MINCZEWSKI, J., DANCEWICZ, D. and WĄSOWICZ, S.: Determination of Traces of Oxygen in Metallic Sodium) 51

MAROS, L., PINTÉR-SZAKÁCS, M., MOLNÁR-PERL, I. und SCHULEK, E.: Schnellverfahren zur Bestimmung des Gesamt-Kohlendioxidgehaltes in Wässern 59

DUNKEN, H., MIKKELEIT, W. und KNIESCHE, W.: Verwendung einer Hochfrequenz-Fackelentladung als Anregungsquelle für die Lösungsspektralanalyse 67

PHYSIKALISCHE CHEMIE — PHYSICAL CHEMISTRY — ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

BALOG, J., CSÁSZÁR, J. und KISS, L.: Untersuchung der Reduktion von Kobalt(III)-Komplexen, I. Umwandlung von Kobalt(III)-Amin- und -En-Komplexen auf ultraviolette Lichteinwirkung 77

FEJES, P., FROMM-CZÁRÁN, E. und SCHAY, G.: Neuere Untersuchungen über frontale Gas-Chromatographie, unter Berücksichtigung der Veränderlichkeit der Strömungsgeschwindigkeit während der Sorption, I. Bestimmung von Adsorptionsisothermen aus stationären Frontgestalten im Diffusionsgebiet 87

MLINKÓ, S. and SZARVAS, T.: Gas Analysis of ^{14}C-Carbon in the Form of Methane 107

30. IX. 1962

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

L. ERDEY, S. MÜLLER, G. SCHAY

AC

R. BOGNÁR, GY. BRUCKNER, L. CHOLNOKY, T. ERDEY-GRÚZ, G. FODOR, Z. FÖLDI, M. FREUND, A. GERECS, GY. HARDY, Á. KISS, M. KORACH, B. LENGYEL, S. LENGYEL, K. POLINSZKY, J. PROSZT, E. SCHULEK, Z. SZABÓ, E. TÜDŐS, L. VARGHA

REDIGIT

Z. CSŰRÖS

TOMUS 33. FASCICULUS 2.

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

1962

ACTA CHIMICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK IDEGEN NYELVŰ KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI

CSŰRÖS ZOLTÁN

TECHNIKAI SZERKESZTŐ

FINÁLY ISTVÁN

BUDAPEST XI. MAGYARI ISTVÁN U. 10.

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

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

A közlésre szánt kéziratok a technikai szerkesztő címére küldendők.

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

Az Acta Chimica előfizetési ára kötetenként belföldre 80 forint, külföldre 110 forint. Megrendelhető a belföld számára az Akadémiai Kiadónál (Budapest V. Alkotmány utca 21. bankszámla 05-915-111-46), a külföld számára pedig a „Kultúra" Könyv- és Hírlap Külkereskedelmi Vállalatnál (Budapest I. Fő u. 32. Bankszámla 43-790-057-181 sz.) 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 u. 32. Bankkonto Nr. 43-790-057-181) oder bei seinen Auslandsvertretungen und Kommissionären.

UNTERSUCHUNG DER STABILITÄT DER WÄSSERIGEN LÖSUNG DES ALKALOIDS PHYSOSTIGMIN*

V. PARRÁK

(Staatliches Institut für Arzneimittelkontrolle in Bratislava)

Eingegangen am 29. Mai 1961

Es kommt, trotz aller Vorsichtsmaßnahmen wie z. B. durch Zusatz von Stabilisatoren (Natriumsulfit, Natriumbisulfit, C-Vitamin, Borsäure), Einstellen der Lösungen auf genaue pH-Werte, Verdrängen des Sauerstoffes durch ein inertes Gas oder Stickstoff, u. zw. nicht nur aus der Lösung selbst sondern aus dem leeren Raum über der Injektionslösung in der Ampulle ein aseptisches Verfahren, die Verwendung einer Filtrierung statt der Sterilisierung, häufig vor, daß sich Physostigmin-Injektionslösungen nach 3-, 4- bis 5-jähriger vor Licht geschützter Lagerung, in gut verschlossenen Packungen, rosa bis rot färben.

Da die klassischen Farb- und Fällungsreaktionen zur Beurteilung der angegriffenen Stabilität und zur Bestimmung der Zersetzungsprodukte bei Physostigminpräparaten, wie auch die in den Arzneibüchern angeführten Prüfungen nicht ausreichen, bemühten wir uns zu beurteilen, wie weit die angewandten Stabilisatoren einer Zersetzung vorbeugen können, hauptsächlich aber eine Methode auszuarbeiten, welche nicht nur den Wirkstoff von den Zersetzungsprodukten unterscheidet, sondern auch gestattet, den Verlauf der Zersetzung zu verfolgen und schließlich die gewonnenen experimentellen Ergebnisse bei weiterem Studium der Stabilitätsmaßnahmen, wie auch bei der Bewertung der qualitativen Anforderungen an das Physostigmin in verschiedenen Arzneiformen ausnützen.

Chemisch ist das Physostigmin eine monoacide, ditertiäre Base mit 3-NCH_3 Gruppen [1, 2] und gehört in eine Gruppe von Substanzen, welche vagomimetisch wirken. In der veterinären Praxis wird es als ein Mittel zur Unterstützung der Darmperistaltik und bei drohender Darmverwicklung benützt. Zur Therapie wird das Physostigminsalicylat, -sulfat und -hydrobromid in Kolyrien, Salben und Injektionslösungen für humane Zwecke in 0.1%-iger, für veterinäre Zwecke in 3%iger Konzentration verwendet. Physostigmin wird praktisch in allen Arzneibüchern angeführt.

Zur Stabilisierung der Physostigminlösungen, besonders der Augentropfen, wird Borsäure in 24%iger Konzentration verwendet [3, 4], in anderen

* Vorgetragen auf dem Kongreß für Analytische Chemie, Budapest, April 1961.

Fällen auch C-Vitamin [5]. Eines der vielen Patente [6] verwendet Natriumhydrogensulfit zur Stabilisierung der Injektionslösungen. Die Notwendigkeit einer Lösung dieser Stabilitätsprobleme bestätigen neuere Arbeiten, welche Injektionslösungen und Physostigmin-Augentropfen behandeln [7, 8]. Mit dem Studium der Alkaloide auf dem Wege der Papierchromatographie, befaßten sich mehrere Autoren [9, 10], aber die Stabilität des Physostigmins wurde nicht ausführlicher untersucht.

Beschreibung der Versuche

Verwendete Apparatur und Chemikalien

1. Die Messungen der pH-Werte wurden mit dem elektronischen pH-Meter, Kovodružba, Praha, vorgenommen. Es wurden hochohmige Glaselektroden verwendet.

2. Die spektrophotometrischen Messungen wurden mit dem Junior Spektrophotometer, Coleman, Electric Comp., Modell 6A, in Küvetten von ⌀ 1 cm, bei 20° ± 1° C durchgeführt.

3. Die Absorptionskurven wurden mit dem Universal-Spektrophotometer Carl Zeiss, Jena, gemessen. Es wurden Quarzküvetten von 1 cm verwendet.

4. Das chromatographische Verfahren wurde in Kammern Marke »Chroppa« vorgenommen. Die Kammern wurden gründlich mit dem Lösungssystem etwa 24 Stunden vor der Entwicklung gesättigt. Lösungssystem: n-Butanol-Essigsäure-Wasser (4 : 1 : 5). Entwicklungstemperatur: 20° C ± 1—2° C. Es wurde Schleicher—Schüll B-2043 Papier verwendet und aufsteigend entwickelt. Die Chromatogramme wurden an der Luft bei Zimmertemperatur getrocknet. Nachweis: mit Dragendorff und Bromphenolblau Reagens.

5. Die oszillographischen Messungen wurden auf dem Polaroskop P576, der Firma Křižik, Praha, mit Quecksilbertropfelektrode und mit einer strömenden Elektrode bei Anwendung der Funktion: $dE/dt = f_1(E)$ vorgenommen. Die Bestimmungen wurden im Gefäß nach Heyrovsky und Kalousek durchgeführt. Das Quecksilber entströmte der Kapillare bei einer Höhe der Quecksilbersäule von 60 cm, bei 20°, mit einer Geschwindigkeit von 3 mg/sec. Die Lage der Einschnitte ist mit dem Quotienten (Q) der Entfernung der linken Randspitze der Kurve von der Spitze des Einschnittes zu der Entfernung bei der Randspitze der Kurve ausgedrückt. Verwendet wurde Physostigminsalicylat und -sulfat, Merck, Darmstadt, weiters Erzeugnisse der Firma Spofa, Praha, welche den Qualitätsprüfungen nach PhBsII entsprachen. Alle anderen Chemikalien und Reinsubstanzen hatten den Reinheitsgrad p. a. Standardlösungen von Physostigmin wurden so hergestellt, daß die entsprechende Menge des Alkaloides im frisch destillierten Wasser gelöst wurde.

Ergebnisse und ihre Auswertung

Die subjektive Auswertung der Zersetzung des Physostigminsalicylates, die sich nach außen durch eine Veränderung der Farbe der Lösung von rosa in rot bemerkbar machte, wurde durch objektives spektrophotometrisches Messen ersetzt. Es wurde der Zersetzungsgrad des Physostigminsalicylates in unstabilisierten wässerigen Lösungen bei steigender Konzentration des Alkaloides in Abhängigkeit von der Zeit untersucht (Tabelle I).

Da sich Physostigmin sehr schnell infolge äußerer Einflüsse verändert, wurde die Zersetzung des Physostigmins bei steigender Konzentration in einer Zeitspanne von 15 Minuten beobachtet (Tabelle II).

Tabelle I

Zeitlicher Verlauf der Zersetzung von 0.10% Physostigminsalicylatlösung (Extinktionswerte)

Zeit in Minuten	pH								
	3.0	4.6	5.35	6.1	7.05	8.2	8.95	11	11.8
1	—	—	—	—	—	—	—	0.03	0.10
5	—	—	—	—	—	—	0.02	0.045	0.23
10	—	—	—	—	—	0.018	0.025	0.06	0.42
15	—	—	—	—	—	0.018	0.025	0.085	0.45
30	—	—	—	—	—	0.02	0.030	0.095	0.50
60	—	—	—	—	—	0.02	0.032	0.115	0.51
120	—	—	—	—	—	0.025	0.05	0.155	0.55
180	—	—	—	—	0.015	0.025	0.045	0.185	0.59
240	—	—	—	—	0.025	0.035	0.055	0.20	0.62

Junior Spektrophotometer, Coleman Electric Co., Modell 6A.
Küvetten: ∅ 1 cm, Temp. 20° C ± 1° C.

Tabelle II

Verlauf der Zersetzung von Physostigminsalicylatlösungen bei steigender Konzentration bei pH = 11.8 (Extinktionswerte)

Zeit in Minuten	0.05%	0.10%	0.15%	0.20%
1	0.065	0.07	0.10	0.12
3	0.08	0.11	0.14	0.15
5	0.105	0.135	0.18	0.19
10	0.125	0.185	0.21	0.24
15	0.14	0.19	0.22	0.25

Junior Spektrophotometer, Coleman Electric Co., Modell 6A
Küvetten: ∅ 1 cm, Temp. 20° C ± 1° C.

Die Extinktionswerte wurden im ersten Fall in Lösungen bei steigender Konzentration des Alkaloids ermittelt, wobei alle Lösungen auf denselben (11.8) pH-Wert eingestellt wurden, während im zweiten Fall — in Lösungen konstanter Konzentration des Alkaloids von 0.10%, aber bei steigenden pH-Werten der Lösung (pH 3.0—11.8). Die pH-Werte wurden mittels Britton—Robinson-Puffers eingestellt. In diesem Falle wurde der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Degradation dieses Alkaloids in Abhängigkeit von der Zeit (von 1 Minute bis 4 Stunden) studiert, wobei sich die Lösungen sichtlich verfärben (Abb. 1).

Weiterhin wurde das UV Absorptionsspektrum des Physostigminsalicylates bei verschiedenen pH-Werten (Britton-Robinson-Pufferlösung) gemessen, um festzustellen, wie weit die verschiedenen pH-Werte das Absorptionsspektrum beeinflussen. Aus den experimentellen Ergebnissen geht hervor, daß das Verfolgen der Absorptionskurven in Richtung der alkalischen Seite im Vergleich mit destilliertem Wasser einen bathochromen Effekt oder hypsochrome Veränderung aufweisen kann (Abb. 2).

Da sich Injektionslösungen wie auch Augentropfen mit Physostigmin, im Laufe der Zeit verfärben, wurden Messungen im UV Bereich von 200—400 mμ und auch im sichtbaren Teil des Spektrums im Bereich von 400—700 mμ im wässerigen und 0.1 n HCl Medium vorgenommen. Aus den Abb. 3, 4, 5 und 6 geht hervor, daß bei zersetzten Injektionslösungen des Physostigminsalicylats oder Physostigminsulfats die Maxima im UV Gebiet herabgesetzt werden. Außerdem erscheint im sichtbaren Teil des Spektrums ein weiteres Maximum, besonders bei verfärbten Injektionslösungen.

Unsere Untersuchungen auf dem Wege der Papierchromatographie führten uns zur Folgerung: bei verfärbten Injektionslösungen erfolgt wahrscheinlich die Zersetzung und zwar die Hydrolyse, in erster Phase, wobei Eserolin entsteht, da die getrennten Zersetzungsprodukte keine ähnliche Eigenschaften mit Rubreserin aufwiesen. (Das Rubreserin wurde durch alkalische Oxydation hergestellt und es hatte abweichende R_f-Werte.) Nach Zusatz von KOH, NaOH, NH_3 übergehen in zersetzten Lösungen die Produkte der Hydrolyse in Rubreserin, wobei die Oxydation allein quantitativ verläuft. Die experimentellen Ergebnisse bestätigen, daß Rubreserin durch Wärmeeinfluß weiter abgebaut wird und Eserinblau entsteht, welches einen blauen Fleck mit R_f-Wert von 0.45 aufweist. Lösungen, welche das Abbauprodukt des Rubreserins enthalten — unter Wärmeeinfluß aufgetragen, der eine weitere wahrscheinlich auf der Chinonbindung des Rubreserins beruhende Zersetzung katalysiert — weisen einen weiteren braunen Fleck auf (Abb. 7 und 8).

Schließlich eluierten wir die chromatographisch getrennten Substanzen mit Wasser und 0.1 n HCl und registrierten ihr Absorptionsspektrum. Als optisches Gegengewicht verwendeten wir ein Eluat aus dem Chromatogramm, damit wir einem eventuellen Fehler vorbeugen, der infolge der Verwendung von destilliertem Wasser als Vergleichungslösung auftreten könnte (Abb. 9 und 10). Das eluierte Rubreserin gab im UV Gebiet 2 Maxima und ein weiteres im sichtbaren Teil des Spektrums. Die Eluate weiterer Zersetzungsprodukte gaben schon gänzlich deformierte Kurven.

Im folgenden Teil unserer Arbeit benützten wir die oszillographische Polarographie zur Verfolgung der alkalischen Hydrolyse und der darauf eintretenden Oxydation, welche besonders nach 24 Stunden gut registrierbar ist. Auf dem ersten Oszillogramm ist der Kapazitätseffekt mit einem Q-Wert von 0.66 dargestellt. Dieser verringert sich und es erscheinen zwei reversible

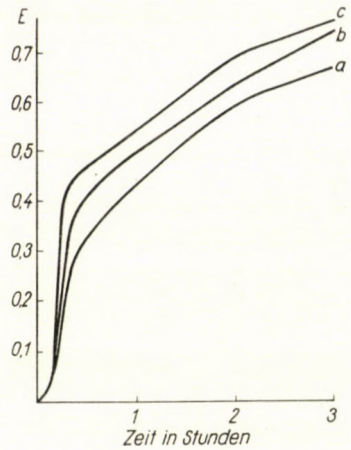


Abb. 1. Verlauf der Zersetzung von Physostigminsalicylat in wässerigen Lösungen bei steigender Konzentration, beim Erhitzen während 3 Stunden

Kurve *a)* 0.05%ige Lösung, *b)* 0.1%ige Lösung, *c)* 0.15%ige Lösung. Junior Spektrophotometer, Coleman Electric Co., Modell 6A, Küvetten von 1 cm Durchmesser; Temp. 20° C ± 1° C

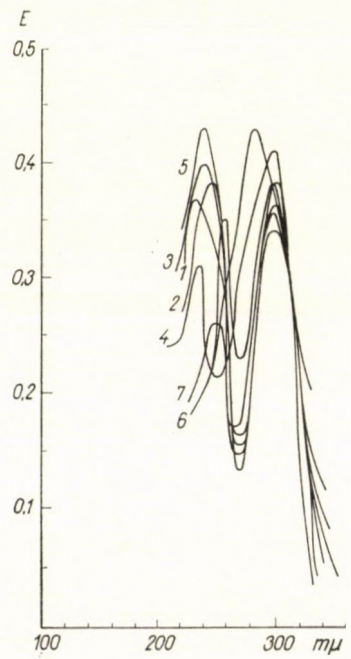


Abb. 2. UV-Absorptions-Spektrum des Physostigminsalicylates in Abhängigkeit vom pH. Es handelt sich um eine unstabilisierte wäßrige Lösung. Konzentration 4 mg%. Die verschiedenen pH Werte wurden mit Britton—Robinson-Puffer eingestellt

Spektrum Nr. 1: pH 3, Nr. 2: pH 4, Nr. 3: pH 5, Nr. 4: pH 6, Nr. 5: pH 6.8, Nr. 6: pH 7.96, Nr. 7: pH 9.9. Universal-Spektrophotometer Carl Zeiss, Jena, Küvetten von 0.5 cm Durchmesser

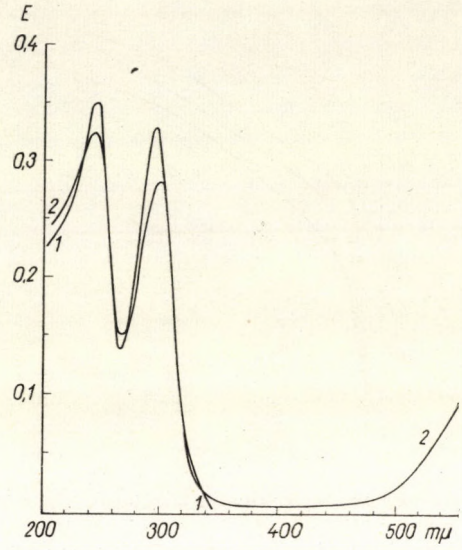


Abb. 3. UV-Absorptions-Spektrum des Physostigminsalicylates in Injektionslösungen Spektrum Nr. 1: Nichtzersetzte Injektionslösung, Nr. 2: Zersetzte Injektionslösung. Die Konzentration des Alkaloides wurde auf 40 μg/1 ml eingestellt. Universal-Spektrophotometer Carl Zeiss, Jena, Küvetten von 0.5 cm Durchmesser

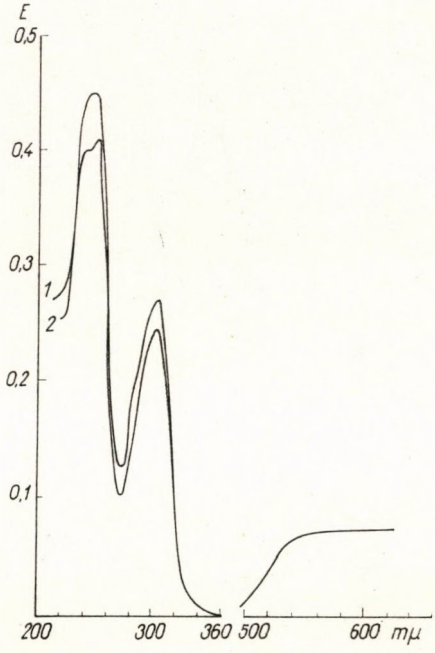


Abb. 4. UV-Absorptions-Spektrum des Physostigminsulfates in Injektionslösungen Spektrum Nr. 1: Nichtzersetzte Injektionslösung, Nr. 2: Zersetzte Injektionslösung. Die Konzentration des Alkaloides wurde auf 40 μg/1 ml eingestellt. Universal-Spektrophotometer Carl Zeiss, Jena, Küvetten von 0.5 cm Durchmesser

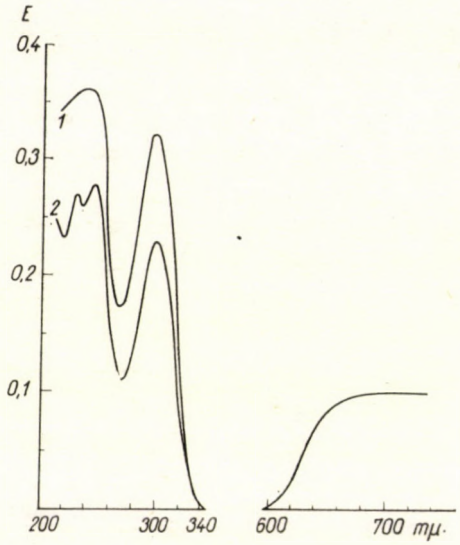


Abb. 5. UV-Absorptions-Spektrum des Physostigminsalicylates in 0.1 n HCl
Spektrum: Nr. 1: Nichtzersetzte Injektionslösung, Nr. 2: Zersetzte Injektionslösung. Die Konzentration des Alkaloides wurde auf 40 μg/1 ml eingestellt. Universal-Spektrophotometer Carl Zeiss, Jena, Küvetten von 0.5 Durchmesser

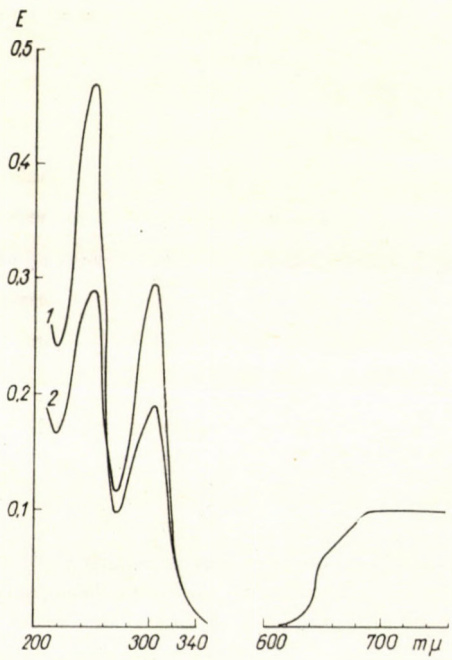


Abb. 6. UV-Absorptions-Spektrum des Physostigminsulfates in 0.1 n HCl
Spektrum: Nr. 1: Nichtzersetzte Injektionslösung, Nr. 2: Zersetzte Injektionslösung. Die Konzentration des Alkaloides wurde auf 40 μg/1 ml eingestellt. Universal-Spektrophotometer Carl Zeiss, Jena, Küvetten von 0.5 cm Durchmesser

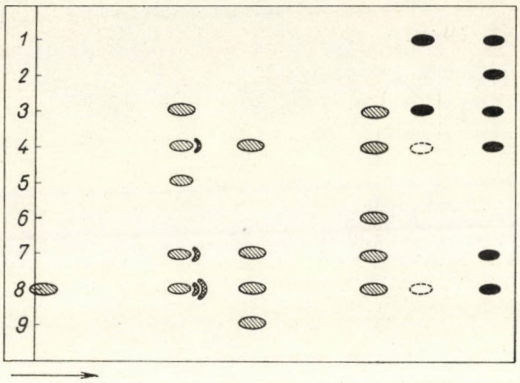


Abb. 7. System: n-Butanol-Essigsäure-Wasser (4 : 1 : 5) Entwicklung: steigend

1. Physostigminsalicylat-Lösung (100 μg) R_F : 0.96 — Salicylsäure, R_F : 0.82 — Physostigmin-Base; 2. Salicylsäure (100 μg), R_F : 0.96; 3. Physostigminsalicylatlösung mit 1 n NaOH alkalisiert, bei normaler Temperatur aufgetragen: R_F : 0.32 — Methylamin, R_F : 0.70 — Rubreserin, R_F : 0.82 — Physostigmin-Base, R_F : 0.96 — Salicylsäure; 4. Physostigminsalicylatlösung mit 1 n NaOH alkalisiert. Die aufgetragenen Mengen wurden mit warmer Luft getrocknet: R_F : 0.32, 0.35 (Degradationsprodukte), R_F : 0.45 — Eserinblau, R_F : 0.70 — Rubreserin, R_F : 0.82 — Physostigmin in Spurenmenge, R_F : 0.96 — Salicylsäure; 5. Methylaminlösung (50 μg), R_F : 0.32 — Methylamin; 6. Rubreserin durch alkalische Oxydation zubereitet — 100 μg, R_F : 0.70 — Rubreserin; 7. Zersetzte alkalisierte Physostigminlösung nach 2 Tagen aufgetragen: R_F : 0.32 — Methylamin, R_F : 0.35 — grünblauer Fleck, R_F : 0.45 — braunroter Fleck, R_F : 0.70 — gelber Fleck, R_F : 0.96 — Salicylsäure; 8. Physostigminsalicylatlösung mit Ammoniak alkalisiert. Die aufgetragenen Mengen wurden mit warmer Luft getrocknet. R_F : 0.05 — blauer Farbstoff, R_F : 0.32, 0.35 — blauer Farbstoff, R_F : 0.45 — Eserinblau, R_F : 0.70 — Rubreserin, R_F : 0.82 — Physostigmin in Spurenmengen, R_F : 0.96 — Salicylsäure; 9. Eserinblaulösung (100 μg), R_F : 0.45 — Eserinblau

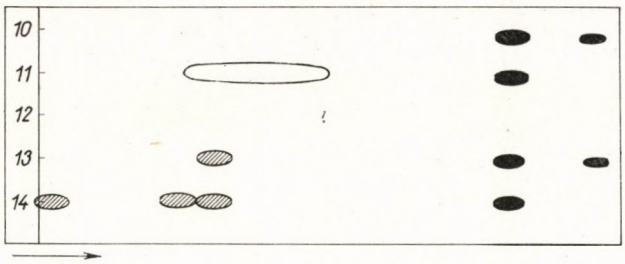


Abb. 8. System: n-Butanol-Essigsäure-Wasser (4 : 1 : 5) Entwicklung: steigend

10. Physostigminsalicylatlösung (100 μg) R_F : 0.82 — Physostigmin-Base, R_F : 0.96 — Salicylsäure; 11. Physostigminsulfatlösung (100 μg) R_F : 0.35 — Schwefelsäure, R_F : 0.82 — Physostigmin-Base; 13. Rosa gefärbte 0.1%ige Injektionslösung des Physostigminsalicylates (200 μg) R_F : 0.30 — Rosa gefärbter Degradationsprodukt, R_F : 0.82 — Physostigmin-Base, Rn : 0.96 — Salicylsäure; 14. Rotgefärbte 3%ige Injektionslösung des Physostigminsulphates (200 μg) R_F : 0.03 — Rosabrauner Fleck des Degradationsproduktes, R_F : 0.24 — Rosaroter Fleck des Degradationsproduktes, 0.30 — Roter Fleck des Degradationsproduktes, 0.82 — Physostigmin-Base (Nachweis Nr. 14 — mit Dragendorff Reagens)

Einschnitte mit Q Werten von 0.18 und 0.26, von welchen der zweite Einschnitt tiefer ist. Nach 5 Minuten verschwindet der Kapazitäteinschnitt mit dem Q Wert 0.66 gänzlich und nach 24 Stunden sind schließlich nur Einschnit te

mit Q Wert 0.18 zu sehen — als Beweis für die Reversibilität des Elektrodenganges.

Der Vorteil dieser Arbeitsweisen besteht darin, daß sie gestatten jede Phase einer gewissen Reaktion, sowie die darauf folgenden Erscheinungen zu

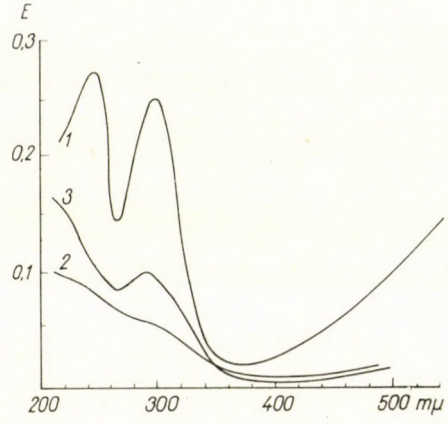


Abb. 9. UV-Absorptions-Spektrum chromatographisch getrennter Substanzen, eluiert in Wasser

Spektrum 1: Rubreserin durch alkalische Oxydation des Physostigminsulphates gewonnen (R_F 0.70); Spektrum 2: Degradationsprodukt aus 3%iger Injektionslösung des Physostigminsulphates ($R_F = 0.30$); Spektrum 3: Degradationsprodukt mit R_F 0.24. Universal Spektrophotometer Carl Zeiss, Jena, Küvetten von 0.5 cm Durchmesser

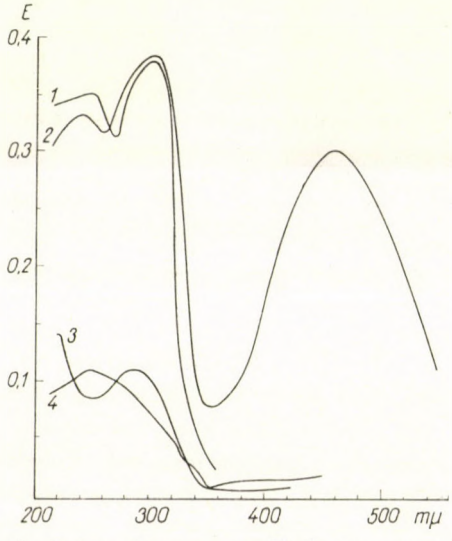


Abb. 10. UV-Absorptions-Spektrum chromatographisch getrennter Substanzen in 0.1 n HCl eluiert

Spektrum: Nr. 1: Physostigmin-Base; Nr. 2: Rubreserin, durch alkalische Oxydation des Physostigminsulphates gewonnen ($R_F = 0.70$); Nr. 3: Degradationsprodukt aus 3%iger Injektionslösung des Physostigminsulphates (R_F 0.30); Nr. 4: Degradationsprodukt mit R_F (0.24). Universal Spektrophotometer Carl Zeiss, Jena, Küvetten von 0.5 cm Durchmesser

registrieren, wodurch man ein kontinuierliches Bild über den ganzen Verlauf der Zersetzung der untersuchten Substanz erhält (Abb. 11). Außerdem ist auch die Bildung des Eserinblau oszillographisch registrierbar (Abb. 12). Endlich zeigt uns Abb. 13 die kathodischen und anodischen Zweige von Physostigmin.

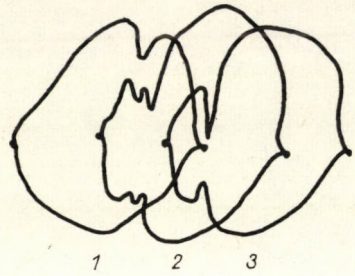


Abb. 11. Oszillogramme $dE/dt - f_1(E)$
In 2 n-LiOH-Lösung, mit tropfender Quecksilberelektrode. Alkaloidkonzentration 2.3×10^{-4} Mol. 1: Physostigmin gleich; 2: Physostigmin nach 5 Min.; 3: Physostigmin nach 24 Stunden

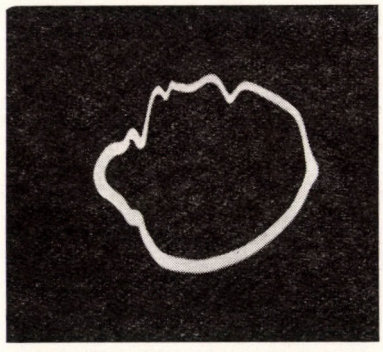


Abb. 12. Oszillogramm $dE/dt = f_1(V)$
Eserolinblau $c = 1.3 \times 10^{-4}$ M in 1 n LiOH-Lösung, mit tropfender Quecksilberelektrode $Q = 0.6—0.35—0.26$ bei 0.2 mA

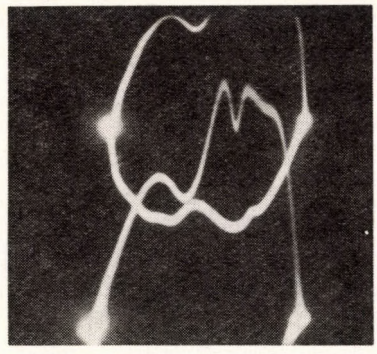
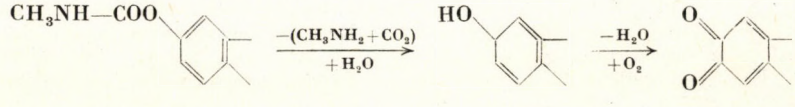


Abb. 13. Oszillogramme $dE/dt = f_1(V)$
Physostigminsalicylatlösung $c = 2.3 \times 10^{-4}$ M in 2 n H_2SO_4, mit tropfender Quecksilberelektrode $Q = 0.65$ bei 0.2 mA

Resultate und Diskussion

Die Zersetzung des Physostigmins in stabilisierten Injektionslösungen ist unserer Meinung nach mit der Bildung des Rubreserins nicht beendet. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen annehmen, daß es sich beim Zersetzungsvorgange in erster Phase um eine Hydrolyse handelt. In einer weiteren Phase der Zersetzung verläuft die Oxydation.



Physostigmin und seine Salze zersetzen sich nicht nur infolge erhöhter Temperatur, Feuchtigkeit, Licht- und Lufteinflusses. Auch die Anwesenheit von Eisen (als Verunreinigung) z. B. in Injektionslösungen oder Augentropfen, kann zur Bildung des Phenoleserolins führen, wobei sich durch eine nachfolgende Zersetzung Methylcarbamidsäure bildet, welche weiter in Kohlendioxid und Methylamin zerfällt. Die Salicylkomponente des Physostigmins kann mittels Redox-Systeme, welche durch Reaktion der Metalle der Phenolgruppen entstehen, katalysiert werden, was sich durch das Verfärben der Lösung bemerkbar macht. Die Trennung des Wirkstoffes von den Zersetzungsprodukten gelingt besonders gut durch Papierchromatographie [13]. In Injektionslösungen ermöglichte diese Methode die Trennung des Wirkstoffes von den Zersetzungsprodukten und verwendeten Stabilisatoren.

KALVODA [11] erwähnt die Möglichkeit einer Verfolgung der Physostigminzersetzung in 1 n KOH-Lösung [12]. Unsere Ergebnisse ermöglichen die Beobachtung des ganzen Reaktionsmechanismus auf dem Bildschirm: die Hydrolyse und die darauffolgende Oxydation [14].

ZUSAMMENFASSUNG

In der Praxis kommt es häufig vor, daß sich Physostigminpräparate, Injektionen, Kolyrien und manchmal auch Salben nach gewisser Zeit verschieden färben, obwohl sie stabilisiert waren. Die subjektive Auswertung der Zersetzung des Physostigmins, welche sich nach außen durch eine Färbung der Lösung in rosa bis rot bemerkbar macht, wird durch objektives kolorimetrisches und spektrophotometrisches Messen ersetzt. Die Messungen ergaben, daß für dieses Alkaloid ein Medium vom pH-Wert 2—4.5 am günstigsten ist.

Durch Papierchromatographie gelang es uns den Wirkstoff von Eserolin, Rubreserin und weiteren Zersetzungsprodukten (Methylamin, Physovenin) wie auch von den verwendeten Stabilisatoren zu trennen.

Die oszillographische Polarographie ermöglicht bei Benützung der Funktion $dE/dt = f_1(E)$ den ganzen Verlauf der Zersetzung zu beobachten. Außer qualitativer Unterscheidung war es zugleich möglich, den sich abspielenden Elektrodenvorgang zu bestimmen.

Die gewonnen experimentellen Ergebnissen lassen annehmen, daß die verwendeten Stabilitätsmaßnahmen (Zusatz von Natriumhydrogensulfit, pH-Einstellung, aseptische Herstellung, Füllen der Ampullen unter strömenden Stickstoff) nicht ausreichen die Zersetzung zu verhindern. Die Hydrolyse und darauf folgende Oxydation des Physostigmins in verschiedenen Arzneiformen könnte eventuell durch einen Zusatz von wirksamen Antioxydanten verlangsamt werden. Die Spurenmengen von Eisen, welche bei Anwesenheit von Sauerstoff zur Bildung einer chinoiden Bindung mit der Phenolgruppe der Salicylkomponente führen, könnten eventuell durch ein Zusatz von EDTA (Äthylendiamintetraessigsäure) blockiert werden.

Die gewonnenen Versuchsergebnisse können als eine Grundlage beim weiteren Studium der Stabilität und Stabilisierung von Arzneimitteln dienen.

LITERATUR

1. STANĚK, J.: Alkaloidy (ČSAV, Praha) 1957.
2. ORECHOW, A. P.: Khimija Alkaloidow (Moskva), 1955.
3. Svensk. Farm. Tids. **53,** 658 (1949).
4. Journ. Pharmacol. **2,** 335 (1950).
5. Pharm. J. **166,** 11 (1951).
6. C. A. **48,** 9632 (1954).

7. C. A. **51**, 9093 (1957).
8. C. A. **52**, 11358 (1958).
9. HAIS, I. M., MACEK, K.: Handbuch der Chromatographie (VEB G. Fischer-Verlag, Jena), 1958.
10. HAIS, I. M., MACEK, K.: Papírová chromatografie (ČSAV, Praha), 1959.
11. KALVODA, R.: Čsl. farm. **4**, 501 (1955).
12. HEYROVSKY, J., KALVODA, R.: Oszillographische Polarographie mit Wechselstrom (Akademie-Verlag, Berlin), 1960.
13. MACHOVICOVÁ, F., PARRÁK, V., MOHELSKÁ, O.: Čsl. farm. **11**, 196 (1962).
14. PARRÁK, V., MOHELSKÁ, O., MACHOVICOVÁ, F.: Pharmaz. Zhalle **100**, 504 (1961).

Investigation of the Stability of the Aqueous Solution of the Alkaloid Physostigmine

V. PARRÁK

Summary. Physostigmine preparations, injections, eye drops and sometimes also ointments often show after storage for a certain time various colourations even when they contain stabilizing agents. It was possible to replace the subjective evaluation of the degree of decomposition of physostigmine based on a visual observation of the pink to red tint, by an objective measurement by colorimetry and spectrophotometry. The experiments proved that a medium of a pH value from 2 to 4.5 offers for this alkaloid the optimum conditions.

It was also possible to separate by paper chromatography the active substance from eseroline, rubreserine and from further decomposition products (as methylamine, physovenine), and from the applied stabilizing agents. On applying oscillographic polarography, the progress of the decomposition process could be followed with the use of the function $dE/dt = f_1(E)$. In addition to qualitative distinction, also the electrode processes taking place could be established in this way.

On the basis of the obtained experimental results, it can be presumed that the procedures so far applied to maintain stability (as addition of sodium hydrogen sulphite, adjustment of pH values, aseptic ways of preparation, filling of ampoules in a stream of nitrogen gas) are unsatisfactory for preventing decomposition. Perhaps the addition of an active antioxydant could retard the hydrolysis and the subsequent oxidation of physostigmine in the various drug preparations. Iron traces which facilitate in the presence of oxygen the formation of quinoidal bond with the phenol group of the salicyl component could eventually be inactivated by the addition of EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid).

The obtained results may serve as fundamentals in the deeper study of the stability and stabilization of drug preparations.

Изучение стабильности водного раствора алкалоида физостигмина

В. ПАРРАК

Резюме. Часто случается в практике, что окраска различных препаратов физостигмина после истечения определенного времени изменяется в различной степени, несмотря на то, что эти препараты являются стабилизованными. Степень изменения окраски от розовой до красной ранее оценивалась субъективно, но в настоящее время имеется уже возможность для достоверного ее определения путем объективных колориметрических и спектрофотометрических измерений. В результате измерений выяснилось, что величина pH 2,0—4,5 является наиболее подходящей для хранения алкалоида физостигмина.

При помощи хроматографии на бумаге удалось отделить действующее начало от эзеролина, рубресерина и остальных продуктов деградации (метиламина, физовенина) и от применяемых стабилизаторов.

При помощи осцилло-полярографии и с применением зависимости $dE/dt = f_1(E)$ удалось совершенно хорошо проследить за процессом разложения. Кроме качественного испытания предоставилась возможность также и для определения электродных процессов.

На основании полученных экспериментальных данных выяснилось, что применяемые до сих пор мероприятия (прибавление кислого сернокислого натрия, установка pH, асептическое получение, наполнение ампул в азотистой атмосфере) не достаточны для предупреждения разложения. Возможно что прибавкой эффективного противоокислителя можно бы предупредить гидролиз, и последующее окисление физостигмина. Следы железа, которые в присутствии кислорода делают возможным образование хиноидальной связи с феноловой группировкой салицилового компонента, повидимому можно бы связать прибавлением ЭДТУ.

Полученные результаты могут послужить экспериментальной основой для изучения стабильности и стабилизации медикаментов.

Dr. PhMr. V. Parrák; Bratislava, Palisády 40/a. ČSSR

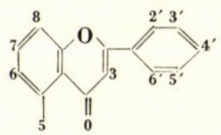
REACTIONS OF RARE EARTH ELEMENTS WITH SOME POLYHYDROXYFLAVONES

T. NOWICKA-JANKOWSKA, H. SZYSZKO and J. MINCZEWSKI

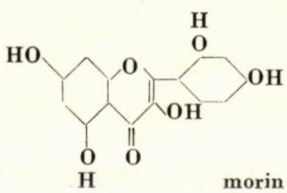
(Institute of Nuclear Research, Warszawa)

Received June 5, 1961*

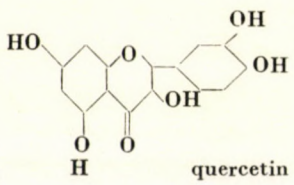
Rare earths elements form coordination compounds with many reagents, such as organic acids [1, 2] (hydroxy acids being the best [1]) — aurin tricarboxylic acid [3], β-hydroxynaphthoic acid [4], lactic acid [5], citric acid and others [1]; β-diketones [6]; hydroxy derivatives of certain quinones — naphthazarin [7], alizarin S [8]; and with a few other reagents like thiosalicylic acid [3], toron [9, 10], arsenazo [11], 8-quinolinol and its derivatives [12, 13].



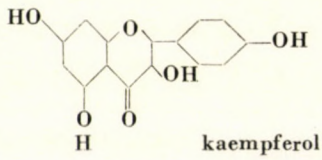
Flavone



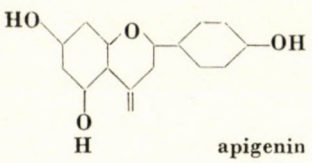
morin



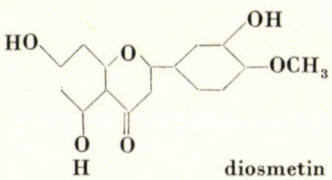
quercetin



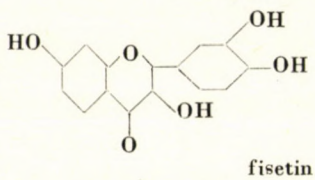
kaempferol



apigenin



diosmetin



fisetin

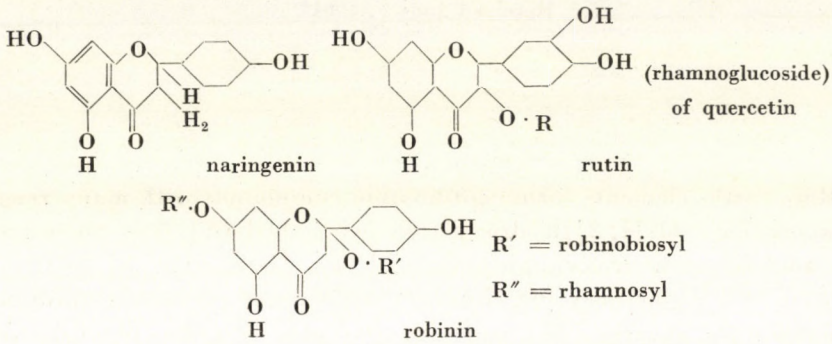
Morin: 3,5,7,2′,4′-pentahydroxyflavone and quercetin: 3,5,7,3′,4′-pentahydroxyflavone have partly a structure similar to alizarin and naphthazarin and could be expected to react with rare earths. Accordingly we examined both of them and found that they form yellow coloured complexes with lanthanides.

Morin and quercetin are also yellow, but their absorption maxima are at 370 mμ, where the absorption maxima of their lanthanide complexes are

* Presented at the Congress of Analytical Chemistry, Budapest, April 1961.

at 410 mμ and 440 mμ, respectively. Extinction coefficients calculated per molar concentration of rare earths range from about $1.3 \cdot 10^3$ for the morin-praseodymium complex to about $1.7 \cdot 10^4$ for the quercetin-holmium complex.

After a preliminary investigation of morin and quercetin it proved to be worth while to check other reagents of the group of polyhydroxyflavones.



Further studies included kaempferol — 3, 5, 7, 4′-tetrahydroxyflavone; diosmetin — 5, 7, 3′-trihydroxy-4′-methoxyflavone; apigenin — 5, 7, 4′-trihydroxyflavone; fisetin — 3, 7, 3′, 4′-tetrahydroxyflavone; robinin — glucoside derivative of kaempferol substituted at positions 3 and 7; rutin — glucoside derivative of quercetin substituted at position 3; and naringenin — 5, 7, 4′-trihydroxyflavanone.

First of all their capability of forming complexes with rare earths elements was investigated. It was found that the reagents which do not contain hydroxyl group in position 3, or wich have this group blocked at this position (as in glucosides substituted at position 3) are not able to form complexes with lanthanides. For this reason apigenin, diosmetin, naringenin, robinin and rutin do not form such complexes. This indicates the hydroxyl group at position 3, as a complexing one in addition to carbonyl oxygen. Final verification was made by examining fisetin, which contains hydroxyl group at position 3 and has not similar group at position 5; fisetin forms complexes with lanthanides and, therefore, only the hydroxyl group at position 3, combined with carbonyl oxygen at position 4, together are responsible for forming complexes with lanthanides. In this case a five-membered chelating ring is formed. In complexes with naphthazarin and alizarin the six membered chelating rings are formed. Apigenin and diosmetin have the possibilities to form the six membered chelating rings (hydroxyl group at position 5, and carbonyl oxygen at position 4) similar to those of naphthazarin and alizarin complexes, but they do not react.

Complexes of morin, quercetin and kaempferol were studied more thoroughly. The influence of pH on the formation of complexes with above

reagent were studied, and the best pH ranges were: morin 4—4.5; quercetin 5.5—6.5; kaempferol 5—6. No quantitative work was done on the stability constants of these complexes, but our results suggest that the complexes with kaempferol are more stable than with quercetin, and the weakest complexes are formed with morin.

The results of our experiments with morin complexes are equivocal and it is difficult to say anything about them with any amount of certainty. The single conclusion about morin which could be taken for granted is that it

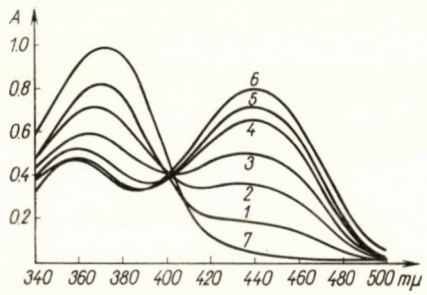


Fig. 1. Isosbestic point of the holmium-quercetin solutions, at pH 6

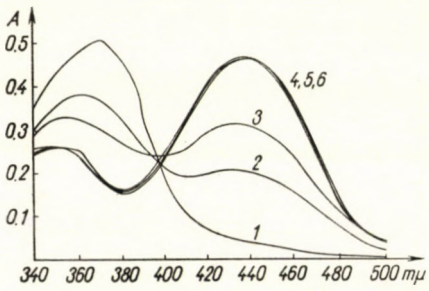


Fig. 2. Isosbestic point of the holmium-kaempferol solutions, at pH 5

forms only one complex with lanthanide in water-alcohol solutions at an acidity range between pH 4 and 5.

This was found by measuring spectra of several solutions containing different ratios of praseodymium to that of morin under the same conditions (pH, alcohol concentration, etc.) and plotting them on a graph. A sharp isosbestic point was disclosed, indicating that only two absorbing substances are present in the solutions.

The same result was obtained for kaempferol and quercetin, when praseodymium and other lanthanides were used. Fig. 1 shows the family of curves obtained for the holmium-quercetin solutions at pH 6, and Fig. 2 for the holmium-kaempferol solutions at pH 5 (see experimental part).

The resulting isosbestic points prove that only single complexes are formed in the polyhydroxyflavone-lanthanide system, the reagents being one of the absorbing substances.

The spectrophotometric titration and Job's method of continuous variations were used for establishing the complex compositions. The spectrophotometric titration failed, as the complexes were weak.

From the very indistinct Job's curves for the morin complexes, we have concluded the reagent for rare earth ratio as 1 : 1, but this was not confirmed by experiments with other reagents.

The quite well outlined Job's curves for quercetin and kaempferol complexes show the reagent for rare earth element ratio as 3 : 2 (see Fig. 3).

These rather unexpected results were checked by the Harvey—Manning slope-ratio method, which gave the same results.

In our investigations we studied the complexes of praseodymium, gadolinium, holmium and yttrium, representing different families of rare earths. The results obtained for holmium complexes were usually more explicit; this indicates greater stability of holmium complexes. This fact can easily be understood because of lanthanide contraction.

Studying the pH influence on complex formation we have noticed that the spectra of particular lanthanide elements differ from each other to some

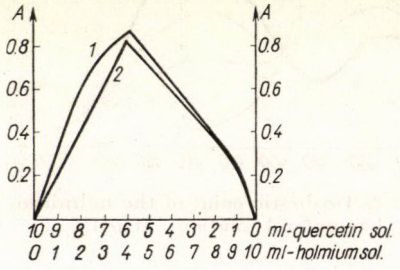


Fig. 3. Job's curves for the holmium-quercetin solutions
Curve 1: 435 mμ, curve 2: 455 mμ

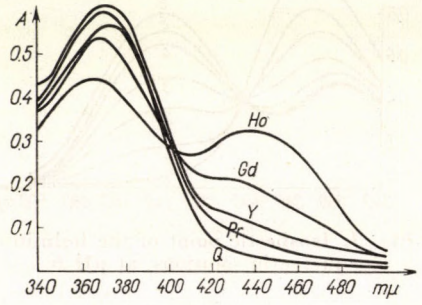


Fig. 4. Absorption spectra of quercetin and its complexes with Pr, Y, Gd and Ho at pH 5

extent. The absorbancies of samples were measured at a wave-length range from 340 mμ to 500 mμ. Fig. 4 shows spectra of quercetin and its complexes with Pr, Y, Gd and Ho obtained at pH 5. Fig. 5 shows analogous spectra at pH 6 and Fig. 6 at pH 7. Quercetin to rare earth ratio was 2 : 1 in all solutions (see experimental part).

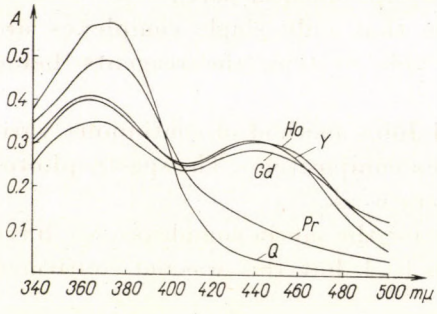


Fig. 5. Absorption spectra of quercetin and its complexes with Pr, Gd, Y and Ho at pH 6

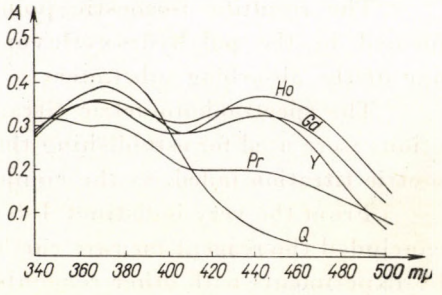


Fig. 6. Absorption spectra of quercetin and its complexes with Pr, Y, Gd and Ho at pH 7

The greatest absorbancy difference is between praseodymium and holmium solutions, but the absorbancy of other solutions also differ. From the analysis of all these spectra the following conclusion might be drawn: in a given solution of two rare earth elements there is a possibility, in some cases, to determine both. It can be done by the "generalized spectrophotometry" method worked out by ŚWIETOSŁAWSKA and coworkers [14, 15, 16]. We are working on this problem now.

We have recently obtained some interesting results in water-alcohol-pyridine solutions. In these solutions mixed complexes are formed. Morin, quercetin and fisetin were investigated and all of them form those mixed complexes. Their absorption is twice as high as for simple complexes. The absorption maxima are at 450 mμ. The analytical possibilities of those mixed polyhydroxyflavone-pyridine-lanthanide complexes have not been studied as yet.

Further investigation of polyhydroxyflavonic complexes are in progress.

Experimental

Absorbancies were measured with a Unicam Spectrophotometer, model SP 500, and with Hilger Uvispek Spectrophotometer.

The pH readings were performed with a Ridan pH-meter.

Rare earths oxides "for analytical purposes", or "spectral pure" quality were employed. Stock solutions in diluted perchloric acid were prepared by weighing. Standard solutions were prepared by diluting stock solutions.

Polyhydroxyflavones extracted from plants, or synthetic solutions were used. Ethanolic stock solutions of the reagents were prepared by weighing and standard solutions were prepared by diluting stock solutions with ethanol.

Buffer solutions were not used to avoid the additional complex formation. The required pH values were adjusted by adding dilute perchloric acid, or sodium hydroxide.

Isosbestic points

Holmium-quercetin system: to seven successive beakers 0.5, 1, 1.5, 2, 4, 6 and 0 m of 0.005 *M* holmium solution and water to make a total volume of 11 ml were added. The solutions were adjusted to pH 6 and then poured into 25 ml volumetric flasks. To each sample 3 ml of 0.005 *M* holmium solution, 4 ml of ethanol and water up to the mark were added. The samples were measured against water at the wavelength range 340—500 mμ.

Holmium-kaempferol system: to six successive beakers 0, 0.5, 1, 2, 3, and 4 ml of 0.0005 *M* holmium solution and water to make a total volume of 11 ml were added. The solutions were adjusted to pH 5 and poured into 25 ml measuring flasks. To each sample 2 ml of 0.0005 M kaempferol sol., 2 ml ethanol and then water up to the mark were added. The samples were measured as above

Job's curves

Holmium-quercetin system: holmium solution and water were transferred into beakers, then samples were adjusted to pH 6 and poured into 50 ml flasks. Quercetin solution, ethanol and water up to the mark were added. The volumes of solutions added to each sample are shown in Table I.

Samples were measured at 435 mμ (Fig. 3, curve 1), 445 mμ, and 455 mμ (Fig. 3, curve 2) against blanks made in the same way, water replacing the solution of holmium.

Harvey—Manning slope ratio

Holmium-quercetin system: Two series of samples were made. The quercetin concentration was constant in the first and the holmium concentration in the second.

Table I

Number of sample	Added volumes in milliliters			
	0.00025 *M* holmium solution	water	0.00025 *M* quercetin solution	ethanol
1	0	20	10	4
2	1	19	9	5
3	2	18	8	6
4	3	17	7	7
5	4	16	6	8
6	5	15	5	9
7	6	14	4	10
8	7	13	3	11
9	8	12	2	12
10	9	11	1	13
11	10	10	0	14

First series: to five successive beakers 1, 2, 3, 5 and 10 ml of 0.0005 *M* holmium solution and water to make a total volume of 25 ml were added. The samples were adjusted to pH 6 and poured into 50 ml measuring flasks. Ten ml of 0.001 *M* quercetin sol., 10 ml of ethanol and water up to the mark were added. Measurements at 440 mμ were made against blank prepared in the same way.

Second series: to five successive beakers 5 ml of 0.001 *M* holmium solution and 5 ml of water were added, samples were adjusted to pH 6 and poured into 25 ml flasks. To successive samples 1, 2, 3, 5 and 10 ml of 0.000025 *M* quercetin solution, ethanol to make a total alcohol volume of 10 ml and water up to the mark were added. Measured as above.

The slope ratio of the obtained curves was calculated.

Procedure for Pr, Y, Gd and Ho — quercetin systems (Figs. 4, 5 and 6).

All samples were made in the same way: 1 ml of 0.0005 *M* lanthanide sol. and 10 ml of water were poured into a beaker. The samples were adjusted to the required pH and poured into 25 ml flasks. Then 2 ml of 0.0005 *M* quercetin solution, 5 ml of ethanol and water up to the mark were added. Pure quercetin solutions were prepared in the same way. Samples were measured against water.

Our acknowledgements are due to Professor I. CHMIELEWSKA of the Warsaw University, Professor Z. JERZMANOWSKA, Doctor J. GRZYBOWSKA, and Doctor L. PIJEWSKA of the Medical Academy in Łódź, and Doctor N. POROWSKA of the Warsaw Polytechnical University for supplying the reagents enabling us to do this work.

SUMMARY

The influence of polyhydroxyflavone structures on complex formation was studied. The hydroxyl group in position 3 combined with carbonyl group in position 4 were found to be responsible for forming complexes with lanthanides.

The differences in the spectra of particular lanthanide complexes and possibilities of their analytical use were investigated.

The formation of the mixed complexes: polyhydroxyflavone—lanthanide—pyridine was established.

LITERATURE

1. *Рябчиков Д. И., Терентьева Е. А.:* Изв. АН СССР, Отд. хим. наук **1949,** 44.
2. *Рябчиков Д. И.:* Редкоземельные элементы, Москва 1958.
3. Holleck, L., Hartinger, L., Eckhardt, D.: Angew. Chem. **65,** 347 (1953).
4. Cernătescu, R., Poni, M. P.: Acad. Rep. Populare Romane, Bul. Stient. A, **1,** 241 (1949).
5. *Громова М. И., Новицкая-Янковская Т.:* Вестн. Моск. Ун-тета, Серия химии, **1960,** (4), 55.
6. Sacconi, L., Ercoli, R.: Gazz. chim. ital. **79,** 731 (1949).
7. Moeller, T., Tecotzky, M.: J. Am. Chem. Soc. **77,** 2649 (1955).
8. Rinchart, R. W.: Anal. Chem. **26,** 1820 (1954).
9. Thomason, P. F., Perry, M. A., Byerly, W. M.: Anal. Chem. **21,** 1239 (1949).
10. *Кузнецов В. И.:* ЖОХ, **20,** 816, (1950).
11. *Кузнецов В. И.:* Журнал аналит. химии **7,** (4) 226, (1952).
12. Ramsey, W. J., Douglas, D. L., Yost, D. M.: J. Am. Chem. Soc. **72,** 2782 (1950).
13. Wendlandt, W. W.: Science **25,** 1042 (1957).
14. Ciecierska-Stockłosa, D., Gorczyńska, K., Świetosławska, J., Waledziak, H.: Chem. Anal. **4,** 803 (1959) (English summary).
15. Gorczyńska, K., Waledziak, H., Ciecierska-Stokłosa, D.: Chem. Anal. **4,** 809 (1959) (English summary).
16. Waledziak, H., Gorczyńska, K.: Ciecieska-Stokłosa, D.: Chem. Anal. **4,** 883 (1959) (English summary).

Reaktionen seltener Erden mit einigen Polyhydroxyflavonen

T. NOWICKA-JANKOWSKA, H. SZYSZKO und J. MINCZEWSKI

Zusammenfassung. Der Einfluß der Struktur der Polyhydroxyflavone auf die Komplexbildung wurde untersucht. Für die Komplexbildung mit den Lanthaniden scheint die 3stellige Hydroxylgruppe beisammen mit der 4stelligen Carboxylgruppe verantwortlich zu sein.

Ferner wurden die zwischen den Spektren der einzelnen Lanthanidkomplexen beobachteten Unterschiede und ihre analytische Verwendbarkeit untersucht.

Die Umständen der Bildung von gemischten Polyhydroxyflavon—Lanthanid—Pyridinkomplexen wurden ermittelt.

Реакции редкоземельных металлов с отдельными полигидроксифлавонами

Т. НОВИЦКА—ЯНКОВСКА, Х. ШИШКО и Й. МИНЧЕВСКИ

Резюме. Авторы изучали влияние строения полигидроксифлавонов на образование комплексов. За комплексообразование с лантанидами считают ответственными гидроксильную группировку в положении 3 и карнониловую группировку в положении 4.

Затем изучали отличия, обнаруживающиеся в спектрах отдельных комплексов лантанид и возможность их аналитического применения.

Установили условия образования смешанных комплексов, состоящих из полигидроксифлавонов, лантанид и пиридина.

Mrs. Teresa Nowicka-Jankowska
Miss Helena Szyszko
Prof. Dr. Jerzy Minczewski

Warszawa, ul. Koszykowa 75, Polska

THE pH-DEPENDENCE OF RADIOLYTIC PROCESSES IN DICHROMATE SOLUTIONS

I. KÓSA-SOMOGYI, I. KISS and R. SCHILLER

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

Received June 14, 1961

The radiolytic processes in dichromate solutions have become a subject with ever increasing interest. This is probably due in part to the fact that the equilibria of the individual reactions are markedly affected by the composition (concentration, pH, etc.) of the solution and the onset of such redox equilibria is also to be expected which make the detailed study of the radiolysis of water possible. As an additional point of interest, it is assumed that the radiation-induced redox processes in dichromate solutions set in, similarly to the electrochemical reduction, in several steps. Last but not least, a practical importance of this research is suggested by some authors who assume that chromium salts, dissolved under appropriate conditions, may inhibit the radiolysis of water and even influence the radiation-induced corrosion of various metals [1].

The redox potential of Cr(VI)/Cr(III) being highly positive ($E_0 = 1.3$ V; at pH = 0) the action of ionizing radiation is expected to lead to the reduction of dichromate solutions [2]. In fact, the experimental results indicate quite unambiguously that in strong acidic solutions the hexavalent chromium is reduced to the trivalent form on irradiation. The conversion yield G varies from 0.8 to 3.8 ions/100 eV depending on the kind and the conditions of irradiation.

The mechanism of the reaction greatly differs in the interpretation by the authors on dealing with this problem. FRICKE and BROWNSCOMBE [3] assume that H_2O_2 produced in the radiolysis of water is responsible for the reduction. They found that the reduction rate depends on the acid concentration of the solution. For a 0.8 N solution in H_2SO_4 they obtained $G = 3.8$ ions/100 eV. The value of G was found in their experiments to be independent of the chromate contents over quite a wide range of concentrations. Addition of inorganic agents did not change the reduction rate, whilst even traces of organic substances appreciably accelerated the process. The reduction is attributed by these authors to the action of H_2O_2 exclusively. This hypothesis, however, was not verified by subsequent research. No interpretation is given by these authors for the catalytic action of acidity and organic substances.

Under quite similar conditions as those applied by the above-mentioned authors, HAISSINSKY [4] as well as LEFORT and co-workers [5] measured $G = 3.9$ ions/100 eV. They assume the reduction to be due to the action of the OH radicals which formed as a result of the decomposition of water. In their opinion, in addition to the H atoms, even OH radicals may act in irradiated solutions as reducing agents according to the following reactions

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\,OH + 8\,H^+ = 2\,Cr^{3+} + 6\,H_2O_2 + H_2O \quad (1)$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\,OH + 8\,H^+ = 2\,Cr^{3+} + 3\,O_2 + 7\,H_2O \quad (2)$$

According to their opinion the reduction may be combined in some cases with partial reoxidation, and HAISSINSKY [4] even assumes the onset of dynamic equilibrium to be possible. The fact of partial oxidation was later confirmed by the experiments of LEFORT and LEDERER [6] who worked with labelled chromium.

Reduction induced by the OH radical according to the mechanism proposed by HAISSINSKY and co-workers seems, in our opinion, somewhat improbable considering the markedly positive value of the redox potential (2.0 V) OH^-/OH. Even if we accept the OH-induced reduction, it should be considered that the anions containing several oxygen atoms are not reduced directly by the OH radicals, but the ions combine with OH radicals to form peroxide-type unstable compounds, the decomposition of which leads to reduction.

VESELOVSKI and co-workers[7] assume the following reaction to occur in diluted aqueous solutions of $K_2Cr_2O_7$ irradiated by ^{60}Co γ-rays:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\,H + 8\,H^+ \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$$

In their measurement on $3 \cdot 10^{-3}$ M $K_2Cr_2O_7$ solution in 0.8 N sulphuric acid they obtained $G = 0.8$ ions/100 eV. In hydrogen-saturated solutions the value of G was found to vary during irradiation; for doses below $1.6 \cdot 10^{19}$ ev/ml the value of G(CrIII) was found to be higher by a factor of about 1.5 than the yield in air-saturated solutions. For higher doses G gradually decreases to finally become equal to that of air-saturated solutions. This variation in yield was not explained by the authors. We think it is probably due to the reaction

$$H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$$

A further interesting result of their experimental investigation is that they observed in air-saturated solution also the production of ozone under radiation. The mechanism assumed by VESELOVSKI and his co-workers seems to be better founded, thus more acceptable than those mentioned above, however, as it will be seen from our results given below, even this approach is insufficient to account for all the radiochemical processes observed in dichromate solutions.

SWORSKI [8] who studied the action of Tl^+ ions on the radiochemical reduction of CrO_4^{2-} found Cr(VI) to be reduced in quite the same way as Ce^{4+}. Consequently, the yield for acidic solutions can be calculated from the relation $G = {}^1/_3(2\,G_{H_2O_2} + G_H - G_{OH})$ which gives numerically $G = 0.78$ ions/100 eV. The above results are clearly indicative of the complex nature of the radiochemical processes occurring in dichromate solutions.

Since the results obtained up till now seem sometimes to be either contradictory or at the best, interpreting phenomena occurring under definite conditions only, it was thought expedient for the clarification of some important problems in the mechanism, to investigate above all the pH dependence of the processes, seeing that no experimental data on this are available in the literature. The study of dichromate solutions of various acidities promised to yield at the same time additional information on the relationship in general between pH and radiochemical processes.

Experimental

For irradiation, a ^{60}Co source of 64 curie activity was used. The solutions were prepared from twice redistilled sulphuric acid and triply distilled water. The water conductivity was $1.3 \cdot 10^{-6}$ ohm^{-1} cm^{-1}. Reagent grade Merck $K_2Cr_2O_7$ and chemicals of reagent grade purity were used.

The irradiation was carried out using test tubes, each containing 4 ml of the solution and arranged around the ^{60}Co source. Scalded rubber stoppers were used for sealing the test tubes. The experiment was performed on air-saturated solutions since, similarly to VESELOVSKI and co-workers[7], we found that they yielded the same results as samples sealed after having been repeatedly frozen and evacuated to 10^{-5} torr.

The doses were measured by the Fricke [Fe(II) sulphate dosimeter] method. Fe(II) concentration was determined by spectrophotometry. In calculating the doses we used the value given by HOCHANADEL [9], *i. e.* $G_{Fe^{3+}} = 15.6$ ions/100 eV.

In measuring the reduction of dichromate, the concentration of Cr(VI) was determined by spectrophotometry. As reagent we used 0.25% diphenyl carbazide, dissolved in a 1 : 1 (by volume) mixture of acetone and water, in 0.2 *N* sulphuric acid medium [10]. The acid concentrations of the solutions were adjusted to an accuracy within 0.05 pH unit by adding sulphuric acid and measuring with Radiometer PHM 4b type pH-meter. The alkaline solutions were prepared with the addition of NH_4OH.

Discussion

In Fig. 1 we have shown the variation in Cr(VI) concentration induced by radiation in 0.8 N H_2SO_4 solution. Initial concentration $a_0 = 5 \cdot 10^{-4}$M $K_2Cr_2O_7$. For these low doses the concentration varies linearly with the irradiation time, that is with the absorbed dose D. The initial G value of the reduction process Cr(VI) $\rightarrow$ Cr(III) can be calculated from the slope of the straight line by making use of the equation

$$a_0 - a = G \cdot D$$

It was obtained as $G = 0.8$ ions/100 eV in good agreement with the results of other authors.

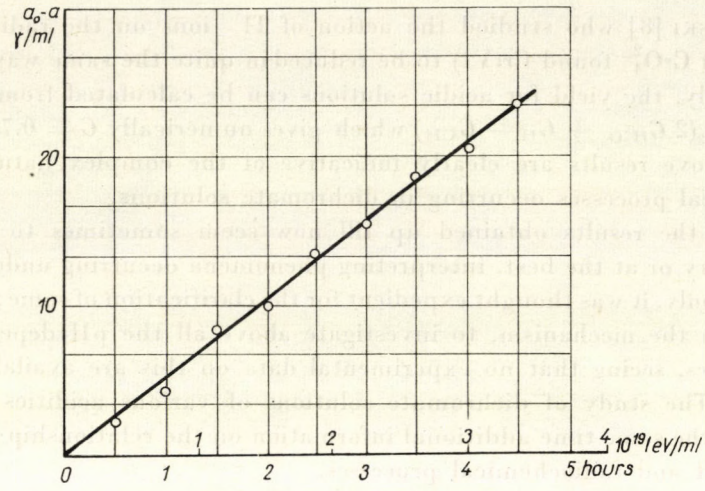


Fig. 1. Variation under the action of radiation in the concentration of Cr(VI) in $K_2Cr_2O_7$ solution with the dose for low doses
Initial concentration $5 \cdot 10^{-4}$ M/l in 0.8 *N* sulphuric acid

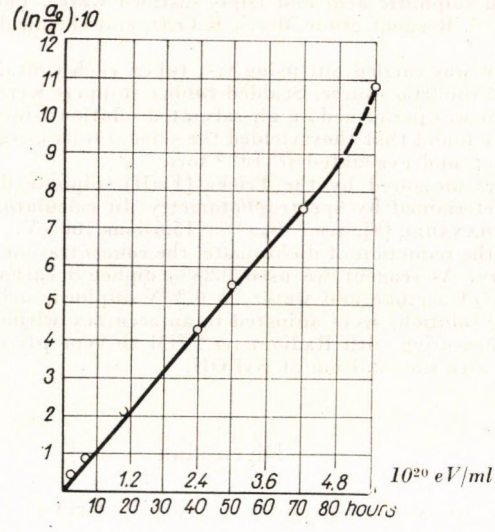


Fig. 2. The difference between the logarithms of initial and actual concentrations of Cr(VI) as a function of the dose

In Fig. 2 the difference between the logarithms of the initial and actual concentrations of Cr(VI) as a function of irradiation time *i. e.* dose, is to be seen. The decrease in Cr(VI) concentration, as illustrated by the straight portion of the curve, is given by

$$a = a_0 e^{-kt}$$

and this means that the radiochemical reduction of Cr(VI) is to be considered as a first order reaction at least up to $4.5 \cdot 10^{20}$ eV/ml under the given experimental conditions.

The experimental fact that the radiochemical reduction of dichromate in highly acidic solution is a first order reaction with dichromate, indicates that the reduction of dichromate ions is due to the action of the dissociation

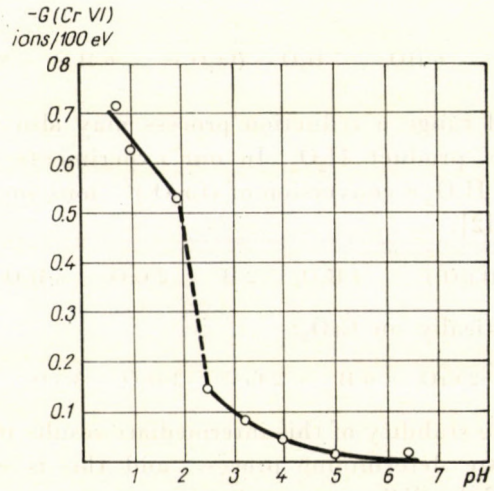


Fig. 3. Variation in the value of G with the pH of the solution for initial concentration $5 \cdot 10^{-4}$ M/l

products of steady concentration, formed during the radiolysis of water. As the concentration of the radical products is constant, whereas the molecular products may pile up during the irradiation, it has to be assumed that under given experimental conditions the reduction is due to the action of the radicals.

The pH-dependence of the G value of the reduction in $5 \cdot 10^{-4}$ M $K_2Cr_2O_7$ solutions is shown in Fig. 3. The curve is seen to consist of three distinguishable sections. The first section comprising the range from zero to 2.3 pH is followed by a sharp break at about pH = 2.5, while the third again runs smoothly up to the alkaline range.

This pH-dependence of the reduction yield can be explained as due to the pH-dependences of the reactions with primary and secondary products formed during the radiolysis of water and to the inherent dependence on pH of the reduction of dichromate.

Considering the first-order nature of the reactions determining the reduction rate, the pH dependence of the process and finally the fact that the

presence of O_2 in the irradiated solution does not affect the reduction of the $(Cr_2O_7)^{2-}$ ions, the following sequence of reactions is assumed:

$$(Cr_2O_7)^{2-} + 6\,H + 8\,H^+ \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O \quad (1)$$

$$H + O_2 \rightarrow HO_2 \quad (2)$$

$$(Cr_2O_7)^{2-} + 6\,HO_2 + 8\,H^+ \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 6\,O_2 + 7\,H_2O \quad (3)$$

In slightly acidic or neutral systems even oxidation may occur under the action of HO_2:

$$2\,Cr^{3+} + 6\,HO_2 + 7\,H_2O \rightarrow (Cr_2O_7)^{2-} + 6\,H_2O_2 + 8\,H^+ \quad (4)$$

In the 2.6 pH range a reduction process may also be induced by the molecular radiolytic product H_2O_2. In our experiments we have observed under the action of H_2O_2 a conversion of $(Cr_2O_7)^{2-}$ ions into CrO_5 identifiable by its blue colour [12].

$$(Cr_2O_7)^{2-} + 4\,H_2O_2 + 2\,H^+ \rightarrow 2\,CrO_5 + 5\,H_2O \quad (5)$$

H^+ ions act catalytically on CrO_5:

$$2\,CrO_5 + 6\,H^+ = 2\,Cr^{3+} + 3\,H_2O + 3.5\,O_2 \quad (6)$$

However the relative stability of this intermediate results in the fact, that equ. (6) becomes the rate determining process, and this is consistent with the first-order nature of the dichromate reduction process.

Thus, eventually the reaction rate is determined by the steady concentration of the radical products.

In the pH range above 2.5 the action of the OH radicals manifests itself in an oxidation process:

$$2\,Cr^{3+} + 6\,OH + H_2O \rightarrow (Cr_2O_7)^{2-} + 8\,H^+ \quad (7)$$

Considering the above reactions, the uniform decrease in G observed in the pH range from 0.5 to 2.3 can be explained on the basis of equations (1), (3) and (5) as due to the decrease in H^+ ion concentration.

The processes (1) and (2) compete with each other for reaction with H atoms. For low pH values, reaction (2) is followed by reaction (3) so that dichromate will in any case be reduced by the H atoms. For lower H^+ concentration, reaction (3) ceases to be operative, that is process (2) is followed by oxidation (4).

The break in the G versus pH curve is probably due to process (4) becoming preponderant against reaction (3) at pH = 2.5. This means that the H^+ consuming reaction (3) and even the reduction process (1) are then overshadowed by a quick oxidizing process. For higher pH, process (5) becomes less and less operative, while the oxidizing reaction (7) takes over the leading part.

The sharp break occurring at pH = 2.5 may be attributed, in part, also to the decomposition of H_2O_2. The mechanism of this decomposition as proposed by TCHERNYH *et* al. [13] and HAÏSSINSKY [14] is based on the dissociation of the HO_2 radical which behaves like a weak acid:

$$HO_2 \rightarrow H^+ + O_2^-$$

The electron of O_2^- is transferred to the hydrogen peroxide:

$$H_2O_2 + O_2^- \rightarrow H_2O_2^- + O_2$$
$$H_2O_2^- \rightarrow OH + OH^-$$

Owing to the continuous consumption of the O_2^- ions, the HO_2 radicals dissociate at a constant rate. The dissociation constant of HO_2, as estimated by HAISSINSKY [14] is about 10^{-2}, thus fairly consistent with the value pH =2.0 at which the break on the experimental curve is observed.

The reaction between hydrogen peroxide and polaron may also contribute to the discontinuity [15]. In acidic solutions polaron reacts with the oxonium ion:

$$H_2O^- + H_3O^+ \rightarrow 2\,H_2O + H$$

For acid concentrations of about pH = 2, the above reaction is replaced by the following process, which according to [9] is propitious for the oxidation of Cr^{3+}:

$$H_2O^- + H_2O_2 \rightarrow H_2O + OH + OH^-$$

Increasing the value of pH above 4, the action of the reducing and oxidizing products formed in the radiolysis of water leads eventually to a steady state in which the concentration of Cr(VI) virtually does not change. After the onset of this steady state no oxidation could be observed in the system. Radiochemically completely reduced Cr(III) solutions, the initial acidity of which was pH = 1, when subsequently alkalinized to pH = 4 and exposed anew to radiation, did not oxidize at all.

For further investigation of the assumed mechanism, measurements are in progress to determine the amount of O_2 formed in the conversion processes, to follow the variation in H_2O_2 concentration and so on.

SUMMARY

$5 \cdot 10^{-4}$ *M* $K_2Cr_2O_7$ solutions in 0.8 *N* sulphuric acid are completely reduced under the action of ^{60}Co γ-radiation. The yield of the radiolytical reduction is $G = 0.8$ ions/100 eV. The reduction process is considerably affected by the pH of the solution. A sharp break is observed in the reduction yield at pH = 2.5. The marked decrease in yield is attributed to the individual pH-dependence of the secondary processes involved in the radiolysis of water (decomposition of H_2O_2 formed as a result of HO_2 dissociation) as well as to the pH-dependence of the reduction processes of Cr(VI).

The radiolytical reduction of dichromate solutions in the concentration range from 10^{-3} to 10^{-4} *M* $(Cr_2O_7)^{2-}$ in 0.8 *N* sulphuric acid appears to be a first-order reaction, induced by the radical products of steady concentration formed in the radiolysis of water.

The reducing and oxidizing processes attain equilibrium above the value pH = 4, consequently the concentration of Cr(VI) remains virtually unchanged under the action of radiation.

LITERATURE

1. CARTLEDGE, G. H.: Dechema Monographien **30,** 42 (1958–9).
2. DAINTON, F. S., COLLINSON, E.: Ann. Rev. Phys. Chem. **1951,** 99.
3. FRICKE, H., BROWNSCOMBE, E. R.: J. Am. Chem. Soc. **55,** 2358 (1933).
4. HAISSINSKY, M.: Discuss. Faraday Soc. **12,** 133 (1952).
5. LEFORT, M., RADHAKRISHNA, P., HAISSINSKY, M.: J. Chim. Phys. **48,** 485 (1955).
6. LEFORT, M., LEDERER, M.: Compt. rend. **242,** 2458 (1956).
7. VESELOVSKI, V. I., ZALKIND, C. I., MILLER, N. B., ALADSOLOVA, N. A.: Сборник работ по радиационной химии. (Collection of Papers on Radiochemistry) Изд. АН СССР, Москва. 1955.
8. SWORSKI, T. J.: J. Phys. Chem. **63,** 823 (1959).
9. HOCHANADEL, C. I.: J. Phys. Chem. **56,** 587 (1952).
10. SANDELL, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, Sec. Ed. 1950 p. 260.
11. PSHEZHETSKI, S. YA., DMITRIEV, M. T.: Ж. физ. хим. (Zh. Fiz. Khim.) **32,** 2686 (1958).
12. REMY, H.: Lehrbuch der anorg. Chem. 8 Auflage, Band II. p. 158.
13. TCHERNYH, V. YA., PSHEZHETSKI, S. YA., TURIKOV, G. S.: Действие ионизирующий излученний на неорг. и орг. системы. (Results of Ionization Studies in Inorganic and Organic Systems) (Изд. АН СССР, Москва) 1958.
14. HAISSINSKY, M.: Ind. Atomiques, **3—4,** 3 (1959).
15. ALLAN, I. T., SCHOLES, G.: Nature **187,** 218 (1960).

Über die pH-Abhängigkeit radiolytischer Vorgänge in Dichromatlösungen

I. KÓSA-SOMOGYI, I. KISS und R. SCHILLER

Zusammenfassung. $5 \cdot 10^{-4}$ m Kaliumdichromatlösungen in 0.8 n Schwefelsäure werden auf Einwirkung einer ^{60}Co-γ-Bestrahlung vollkommen reduziert. Die Ausbeute der radiolytischen Reduktion (*G*) betrug 0.8 Ionen/100 eV. Der Reduktionsvorgang wird durch den pH-Werte der Lösung beträchtlich beeinflußt. Bei pH 2.5 wies die Kurve der Reduktionsausbeute *G* einen scharfen Bruchpunkt auf. Die bedeutende Verminderung des *G*-Wertes wird der individuellen pH-Abhängigkeit der in der Radiolyse des Wassers teilnehmenden sekundären Vorgänge (Zerlegung des infolge der HO_2-Dissoziation entstehenden Wasserstoffperoxids) wie auch der pH-Abhängigkeit der Reduktionsvorgänge von Cr(VI) zugeschrieben.

Die radiolytische Reduktion der Dichromatlösungen in 0.8 n Schwefelsäure im Konzentrationsbereich 10^{-3}—10^{-4} m $(Cr_2O_7)^{2-}$ ist anscheinend eine Reaktion erster Ordnung, die durch die bei der Radiolyse des Wassers in einer konstanten Konzentration gebildeten Radikalprodukten induziert wird.

Die reduzierenden und oxydierenden Vorgänge erreichen nach einem pH-Wert von 4 ein Gleichgewicht. Demzufolge bleibt die Cr(VI)-Konzentration unter dem Einfluß der Bestrahlung virtuell unverändert.

Зависимость от pH радиационно-химических процессов растворов бихромата

И. КОША-ШОМОДИ, И. КИШ и Р. ШИЛЛЕР

Резюме. Растворы 0,8 н для H_2SO_4 и $5 \cdot 10^{-4}$ м для $K_2Cr_2O_7$ под действием излучения Co^{60} полностью восстанавливаются. Выход радиационно-химического восстановления $G = 0{,}8$ ионов/100 эв. Величина pH раствора оказывает большое влияние на процесс восстановления. При pH = 2,5 скорость восстановления резко снижается. Это резкое

падение находится в связи с особой зависимостью вторичных процессов, происходящих при радиолизе водных растворов (разложение H_2O_2, образовавшейся при диссоциации HO_2) от pH, а также с зависимостью от pH процессов восстановления Cr(VI).

Радиационно-химическое восстановление бихромата в интервале концентрации $10^{-3} - 10^{-4}$ м $(Cr_2O_7)^{2-}$ в растворах серной кислоты 0,8 н, описывается реакцией первого порядка, следовательно процессы восстановления обуславливаются продуктами разложения воды, обладающими характером радикалов и имеющими стационарную концентрацию.

Выше pH = 4 между процессами восстановления и окисления наступает равновесие, в результате чего концентрация Cr(VI) практически не изменяется при действии излучения.

István Kósa-Somogyi
Dr. István Kiss
Róbert Schiller

Budapest 114, Postafiók 49

GAS-(DAMPF-)ADSORPTION AN FESTEN OBERFLÄCHEN INHOMOGENER AKTIVITÄT, IV.*

J. TÓTH

(Wissenschaftliches Laboratorium für Erdölförderung, Nagykanizsa)

Eingegangen am 17. Juni 1961

Den Beobachtungen von DUBININ und seinen Mitarbeitern [1—5] gemäß ergeben sich für das Adsorptionspotential (ε) in Abhängigkeit von der Belegung für die verschiedenen Dämpfe an dem gleichen Adsorbens identische Funktionen, die sogenannten charakteristischen Kurven, wenn unter Beibehaltung eines gleichen Maßstabes für die Achse der Belegung die ε-Werte der verschiedenen Dämpfe gedehnt werden. In mathematischer Formulierung läßt sich diese Aussage durch folgende Gleichung wiedergeben:

$$\frac{\varepsilon_v}{\varepsilon} = \alpha_D, \tag{1}$$

wo ε_v bzw. ε das Adsorptionspotential des Bezugsdampfes bzw. das eines beliebigen Dampfes an dem gleichen Adsorbens bei gleicher Belegung bedeutet. Nach der Formulierung von DUBININ sind die auf das gleiche Adsorbens bezüglichen charakteristischen Kurven affin, und dementsprechend wird die Konstante α_D in Gl. (1) die Dubininsche Affinitätskonstante genannt. Auf Grund der Temperaturunabhängigkeit der charakteristischen Kurve kann nach Gl. (1) erwartet werden, daß die Isothermen verschiedener Temperatur von Dämpfen unterschiedlicher Art an dem gleichen Adsorbens aus der Adsorptionsisotherme des Bezugdampfes berechnet werden können, wenn die Affinitätskoeffizienten bekannt sind. (Die auf den Benzoldampf bezogenen Affinitätskoeffizienten werden in mehreren Mitteilungen von DUBININ [1—5] angeführt.) Die Berechnungen können am einfachsten auf Grund der Adsorptionspotentiale durchgeführt werden. Für den Bezugsdampf gilt:

$$\varepsilon_v = -RT \ln p_{rv} \tag{2}$$

und für den beliebigen Dampf:

$$\varepsilon = -RT \ln p_r, \tag{3}$$

wo p_{rv} bzw. p_r den relativen Druck des Bezugsdampfes bzw. den des beliebigen Dampfes bei der Temperatur T bedeutet.

* Mitteilung III: Acta Chim. Hung. **32**, 73 (1962).

Wenn in Gl. (2) und (3) die zu den gleichen Belegungen gehörigen Gleichgewichtsdrucke eingesetzt werden, so stellt das Verhältnis von (2) zu (3) den Dubininschen Affinitätskoeffizienten dar, d. h.

$$\frac{\ln p_{rv}}{\ln p_r} = \alpha_D. \tag{4}$$

Aus Gl. (4) erhalten wir die als Grundlage der Berechnung dienenden Gleichungen:

$$p_r^{\frac{1}{\alpha_D}} = p_{rv}$$

oder unter Berücksichtigung von Gl. (2):

$$p_r = \exp.\left(-\frac{\varepsilon_v}{RT\,\alpha_D}\right). \tag{6}$$

Nach Gl. (5) wird somit der zu der gegebenen Belegung gehörige Gleichgewichtsdruck des beliebigen Dampfes erhalten, indem der zur gleichen Belegung gehörige Druck p_{rv} des Bezugsdampfes auf die Potenz $1/\alpha_D$ erhoben wird. Mit Hilfe der Gl.(6) kann ferner die Berechnung der Isothermen auch für andere Temperaturen durchgeführt werden.

Im Zusammenhang mit dieser auf Gl. (1) beruhenden Berechnungsweise erscheinen einige kritische Bemerkungen als berechtigt. Bei geringeren relativen Drücken (oder weit über der kritischen Temperatur) verlieren Gl. (2) und (3) ihren realen physikalischen Sinn, da ε gegen $p_r \approx 0$ über alle Grenzen hinaus anwächst, und so können Gl. (1) bzw. Gl. (5) und (6) nicht mehr gültig sein. Mit diesem prinzipiellen Fehler des Adsorptionspotentials befaßten wir uns ausführlich in unserer Mitteilung I und wiesen im Zusammenhang damit darauf hin, daß die charakteristische Kurve ε nur im Bereiche der mittleren Belegungen der effektiven Änderung der freien Energie der Adsorbensoberfläche gleich sein kann. In Übereinstimmung mit dieser Feststellung steht die Tatsache, daß auch die auf der Charakteristik ε beruhenden Dubininschen Adsorptionsisothermengleichungen nur auf dem Gebiete der mittleren Belegungen den Meßergebnissen folgen können, und nur in diesem Bereiche eine genaue affine Isothermenberechnung auf Grund der Gl. (5) und (6) durchgeführt werden kann.

In dieser Arbeit wollen wir beweisen, daß die Affinität auch für die in unserer Mitteilung ausführlich erörterten Charakteristiken $\Delta\lambda$ gültig ist, und so kann wegen der Existenz des Grenzwertes I/18 nicht nur die prinzipielle Schwierigkeit der Charakteristik ε bei $p_r \approx 0$ überbrückt werden, vielmehr läßt sich die affine Berechnung der Isothermen durch die Einführung von

neuen Konstanten in einem weiten Bereich der Belegung und der Temperatur durchführen. Auf die bedeutend höhere Leistungsfähigkeit dieser Berechnungsart als der nach DUBININ läßt auch der Umstand schließen, daß die Charakteristik $\Delta\lambda$ zur Kennzeichnung der energetischen Verhältnisse des Adsorbats nicht allein bei den mittleren, vielmehr auch bei den niedrigeren und höheren Belegungen ausgezeichnet angewendet werden kann.

Die Affinität der Charakteristiken $\Delta\lambda$ kann durch folgende Gleichung formuliert werden:

$$\frac{\Delta\lambda_v}{\Delta\lambda} = \alpha = \text{konst.} \tag{7}$$

Die Definition der in Gl. (7) vorkommenden Nettoadsorptionswärme lautet:

$$\Delta\lambda = RT \ln\left(\frac{a_d}{a_a}\frac{1}{p_r}\right). \tag{8}$$

Die Berechnung kann auch hier mit der Form (8) der $\Delta\lambda$-Werte des Bezugsdampfes bzw. des beliebigen Dampfes durchgeführt werden. Nach Gl. (8) kann Gl. (7) in folgender Form angeschrieben werden:

$$\frac{\ln\left[\left(\frac{a_d}{a_a}\right)_v \frac{1}{p_{rv}}\right]}{\ln\left[\frac{a_d}{a_a}\frac{1}{p_r}\right]} = \alpha, \tag{9}$$

wo v für den Bezugsdampf gilt. Aus Gl. (9) erhalten wir folgende Beziehung:

$$\left(\frac{a_d}{a_a}\right)^{\alpha}\frac{1}{p_r^{\alpha}} = \left(\frac{a_d}{a_a}\right)_v \frac{1}{p_{rv}}. \tag{10}$$

Wenn wir voraussetzen, daß sich die Funktionen a_d/a_a gegen Belegung bei gleicher Belegung nur in einem Multiplikationsfaktor unterscheiden, so ist

$$\vartheta\left(\frac{a_d}{a_a}\right)_v = \left(\frac{a_d}{a_a}\right). \tag{11}$$

Auf Grund der Gl. (10) und (11) kann der Gleichgewichtsrelativdruck eines beliebigen Dampfes in Kenntnis der Konstanten α und ϑ sowie der Funktion $\left(\frac{a_d}{a_a}\right)_v$ gegen Belegung des Bezugsdampfes nach folgender Beziehung berechnet werden:

$$p_r = \vartheta\,(p_{rv})^{\frac{1}{\alpha}}\left(\frac{a_d}{a_a}\right)_v^{\frac{\alpha-1}{\alpha}}, \tag{12}$$

oder wenn an Stelle von p_{rv} der sich aus (8) ergebende Zusammenhang

$$p_{rv} = \frac{\left(\frac{a_d}{a_a}\right)_v}{\exp\left(\frac{\Delta\lambda_v}{RT}\right)}$$

eingesetzt wird, so wird

$$p_r = \zeta\left(\frac{a_d}{a_a}\right)_v \exp\left(-\frac{\Delta\lambda_v}{RT\alpha}\right). \tag{13}$$

Ein Vergleich der Gl. (5), (12) und (6), (13) zeigt die Verschiedenheit, zugleich aber auch die Ähnlichkeit der beiden Berechnungsarten: Im speziellen Fall von $\zeta = 1$ und $\left(\frac{a_d}{a_a}\right)_v = 1$ wird Gl. (12) mit Gl. (5) bzw. Gl. (6) mit Gl. (13) identisch, da bei $a_d/a_a = 1$ $\Delta\lambda = \varepsilon$ ist.

Die Einführung der neuen Konstante ζ ist von prinzipieller Bedeutung, da ihre Einführung durch die in der Definition der Funktion $\Delta\lambda$ nach Gl. (8) vorkommende Funktion a_d/a_a erfordert wird. Durch diese Funktion in der Beziehung (8) wird es ermöglicht, daß $\Delta\lambda$ auch bei $p_r \approx 0$ einen realen physikalischen und mathematischen Sinn habe. Wenn wir somit an dieser prinzipiellen Forderung und damit auch an der Funktion $\Delta\lambda$ festhalten, so wird mit der Voraussetzung der Gl. (11) auch die Einführung dieser neuen Konstante notwendig. Dieses prinzipielle Plus bedeutet selbstredend in der Berechnungstechnik keine Mehrarbeit, da doch zur Berechnung der Koeffizienten die Funktionen $a_d/a_a = \psi\ (a)$ wegen (8) sowieso benötigt werden, und hieraus kann ζ berechnet werden. Ein besonderes Problem wird natürlich durch die Frage gestellt, ob die durch die Gleichungen (7) und (11) definierten Koeffizienten α und ζ in der Tat Konstanten darstellen, und wenn nicht, in welchem Maße sie sich ändern. Diese Frage wollen wir an Hand einiger meistbekannter Isothermen nachstehend behandeln.

Die Freundlichsche Gleichung beruht nach Gl. (9) unserer Mitteilung II auf der Beziehung

$$\frac{a_d}{a_a} = b_1 = \text{konst.},$$

und so wird unsere Annahme (11) restlos erfüllt. Dasselbe gilt jedoch nicht mehr für den Koeffizienten α. Es wurde in unserer Mitteilung III erörtert, daß die Charakteristik $\Delta\lambda$ für die Freundlichsche Isotherme durch die Gleichung

$$\Delta\lambda = RT \ln \frac{b_1 H_1^{1/N}}{a^{1/N}} \tag{14}$$

formuliert werden kann, womit für α auf Grund von (7) die nachstehende

Beziehung angeschrieben werden kann:

$$a = \frac{K_1 - \frac{1}{Nv} \ln a}{K_2 - \frac{1}{N} \ln a}, \tag{15}$$

wo K_1 und K_2 Konstanten darstellen. Wenn z. B. $\Delta\lambda_v > \Delta\lambda$, d. h. $\alpha > 1$ ist, so kann a in (15) jeden Wert zwischen den Grenzwerten $\lim_{a=0} a = N/N_v$ und $\lim_{a=\exp(NK_2)} a = \infty$ annehmen, und diese Funktion kann in Abhängigkeit von den in der Gl. (15) vorkommenden Konstanten nur in einem mehr oder weniger weiten Belegungsbereich durch eine Konstante angenähert werden. Durch die Freundlichsche Gleichung wird somit die Bedingung (11) restlos, die Bedingung (7) jedoch nur näherungsweise, in einem engen Bereich der Belegung erfüllt.

Die Langmuirsche Isotherme beruht nach unserer Gleichung II/20 auf der Beziehung

$$\Delta\lambda = \text{konst.} \tag{16}$$

Die Bedingung (7) wird somit hier erfüllt. Nach der Gleichung II/16 ist jedoch

$$\frac{a_d}{a_a} = \frac{a}{a_u - a}, \tag{17}$$

und somit ist nach Gl. (11)

$$\vartheta = \frac{a_{uv} - a}{a_u - a}. \tag{18}$$

Wenn die Molekülabmessungen des Bezugsdampfes (Bezugsgases) und des beliebigen Dampfes (Gases) nahezu gleich sind, wenn somit $a_{uv} \approx a_u$ ist, so ist $\vartheta = 1$, und die affine Berechnung kann innerhalb der Gültigkeit der Isotherme durchgeführt werden. Die Genauigkeit der Berechnung nimmt — bei konstantem Wert von ϑ — mit Zunahme der Differenz $a_{uv} - a$ ab, da der Grad der Änderung von ϑ von dieser Differenz abhängt. Von diesem Umstand können wir uns auf Grund des Differentialquotienten von (18) überzeugen:

$$\frac{d\vartheta}{da} = \frac{a_{uv} - a}{(a_u - a)^2}. \tag{19}$$

Wenn $a_{uv} > a_u$ ist, so weist die Zunahme von ϑ mit der Belegung den gleichen Charakter auf wie die Zunahme von a in der Gl. (15). $\left(\text{Grenzwerte: } \lim_{a=0} \vartheta = \frac{a_{uv}}{a_u} \text{ und } \lim_{a=a_u} \vartheta = \infty.\right)$ Wenn $a_{uv} < a_u$ ist, so nimmt ϑ ab und sein Wert muß unter der Einheit liegen. $\left(\text{Grenzwerte: } \lim_{a=0} \vartheta = \frac{a_{uv}}{a_u} \text{ und } \lim_{a=a_u} \vartheta = 0.\right)$

Bei der Langmuirschen Gleichung besitzt somit a einen konstanten Wert, der Wert von $\mathfrak{z}$ kann sich jedoch ändern.

Auch bei der Williams—Henryschen Gleichung ergeben sich Änderungen entgegengesetzten Sinnes, worüber in unserer Mitteilung II ausführlich berichtet wurde. Aus der Gleichung II/22 ist ersichtlich, daß $\mathfrak{z}$ stets konstant bleibt, während nach der Beziehung II/27

$$a = \frac{\ln K_v - k_v a}{\ln K - k_1 a} \tag{20}$$

ist. Aus der mathematischen Ähnlichkeit der Gleichungen (18) und (20) folgt, daß in (20) die Änderung von a den gleichen Charakter aufweist, wie $\mathfrak{z}$ in der Langmuirschen Gleichung. Wenn $k_{1v} < k_1$ ist, so nimmt a zu, wobei $a > 1$ ist, wenn $k_{1v} > k_1$ ist, so nimmt a ab, wobei $a < 1$ ist.

Auf ähnliche Weise kann nachgewiesen werden, daß bei den üblichen monomolekularen Adsorptionsisothermengleichungen prinzipiell nur die eine Konstante — a oder $\mathfrak{z}$ — von der Belegung unabhängig ist, während sich die andere ändert. Bei den in unserer Mitteilung III erörterten neuen Isothermengleichungen, die von hoher Leistungsfähigkeit und auch auf reale Oberflächen anwendbar sind, ändern sich aber sowohl a wie auch $\mathfrak{z}$. (Siehe die Gleichungen 3, 8, 10, 21, 22, 26 usw. unserer Mitteilung III.)

Eine genaue und auf weite Belegungsbereiche bezügliche Ausdehnung der affinen Berechnung stößt somit auf Schwierigkeiten, selbst wenn die Berechnung auf Grund der Charakteristiken $\Delta\lambda$ vorgenommen wird. Obschon die Gleichungen (12) und (13) von dem bereits erörterten prinzipiellen Fehler der Charakteristik ε frei sind, d. h., sie können bei äußerst geringen Relativdrücken bzw. weit über der kritischen Temperatur angewendet werden, wird jedoch ihre Leistungsfähigkeit durch den Umstand eingeschränkt, daß weder a, noch $\mathfrak{z}$ konstante Größen darstellen, vielmehr sich mehr oder weniger mit der Belegung ändern. Zur Veranschaulichung dieser Änderung wurden in Tab. I die Koeffizienten a und $\mathfrak{z}$ des Kohlendioxids und des Äthylens, die aus den von SZEPESY [6] an der Kohle Nuxit AL gemessenen Isothermen berechnet und auf Propan als Bezugsdampf bezogen worden sind, in Abhängigkeit von der Belegung angeführt.

Wenn in den Gleichungen (12) und (13) an Stelle der Konstanten a und $\mathfrak{z}$ die in der Tabelle berechneten Durchschnittswerte eingesetzt werden, wird die affine Berechnung selbstredend nur auf dem Gebiete der mittleren Belegungen von hinreichender Genauigkeit sein. Da die Änderung von a und $\mathfrak{z}$ an realen Oberflächen prinzipiell notwendig ist, werden genaue und auf weite Bereiche der Belegung ausgedehnte affine Berechnungen erst möglich, wenn diese Änderung in irgendwelcher Form in Rücksicht gezogen wird. Nach der Erfahrung kann Gleichung (12) bereits in einem ziemlich weiten Bereich für

Tabelle I

Belegung n ml/g	a_{CO_2}	β_{CO_2}	$a_{C_2^=}$	$\beta_{C_2^=}$
20.0	1.66	0.45	1.15	0.77
30.0	1.61	0.40	1.12	0.71
40.0	1.57	0.38	1.12	0.67
50.0	1.54	0.37	1.12	0.63
60.0	1.53	0.34	1.11	0.59
70.0	1.50	0.29	1.10	0.54
80.0	1.45	0.30	1.07	0.50
90.0	1.40	0.26	1.05	0.53
100.0	1.30	0.21		
Durchschnitt	1.51	0.33	1.11	0.63

die affine Berechnung herangezogen werden,wenn nur für die Änderung von a und β die nachstehenden linearen Beziehungen vorausgesetzt werden:

$$a = \pm a_1 a + a_2, \tag{21}$$

$$\beta = \pm \beta_1 a + \beta_2. \tag{22}$$

In (21) und (22) gilt das positive Vorzeichen, wenn $a < 1$ und $\beta < 1$ sind und wenn beide mit der Belegung zunehmen ($\Delta\lambda_v < \Delta\lambda$). Wie aus Abb. 1 ersichtlich, wird die in der Wirklichkeit beobachtete Änderung durch obige Gleichungen hinreichend angenähert.

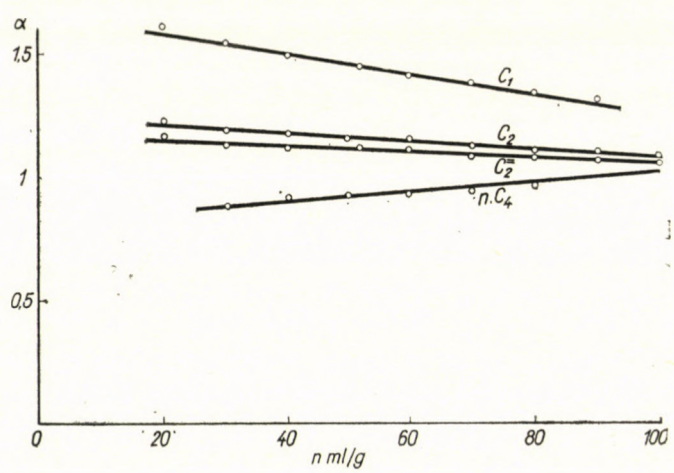


Abb. 1. a-Werte von Methan, Äthan, Äthylen und n- Butan in Abhängigkeit von der Belegung an der Aktivkohle Columbia L

Durch Einführung der Gleichungen (21) und (22) wurde selbstredend die zur affinen Berechnung erforderliche Anzahl der Konstanten wieder verdoppelt. Die Werte von a und β werden durch je zwei zusätzliche Konstanten (a_1, a_2 und β_1, β_2) bestimmt.

In Kenntnis dieser Konstanten kann aber die affine Berechnung mit einer Genauigkeit und in einem Belegungsbereich vorgenommen werden, die bereits den Anwendungsbereich unserer neuen, in Mitteilung III erörterten

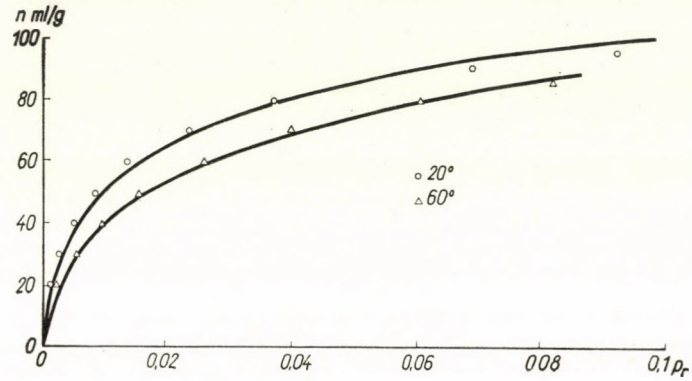


Abb. 2. Die an der Aktivkohle Nuxit AL gemessenen und die mit Hilfe der Gl. (13) berechneten Isothermen des Äthans für die Temperaturen von 20 und 60° C

Gleichungen annähert. Um dies zu beweisen, wurden die bei 20 und 60 C° an der Kohle Nuxit AL gemessenen Isothermen des Äthans [6] mit Hilfe der Gleichung (13) berechnet, und die Ergebnisse auf Abb. 2 dargestellt.

Die Koeffizienten a_1, a_2 und β_1, β_2 wurden der Tab. II entnommen. Auf Abb. 2 bedeutet die ausgezogene Linie die gemessenen Werte, während die markierten Punkte die mit Hilfe von (13) berechneten Werte angeben.

Der Gang der affinen Berechnung gestaltet sich folgendermaßen: Im Besitze der Konstanten a_1, a_2 und β_1, β_2 sowie der Charakteristik $\Delta\lambda_v$ des Bezugsdampfes bzw. der Funktion $\left(\frac{a_d}{a_a}\right)_v = \psi\,(a)$ sind alle Faktoren in Gleichung (13) bekannt, nur muß beachtet werden, daß die Werte von a und β bei der jeweiligen Belegung stets nach den Beziehungen (21) und (22) berechnet werden. Da a und β von der Temperatur unabhängig sind, sind selbstredend auch die Konstanten a_1, a_2 und β_1, β_2 temperaturunabhängig, mit Hilfe der Gleichung (13) kann somit die Berechnung auch für andere Temperaturen vorgenommen werden.

Zur Berechnung der affinen Konstanten a_1, a_2 und β_1, β_2 wird außer der Charakteristik $\Delta\lambda_v$ des Bezugsdampfes und der Funktion $\left(\frac{a_d}{a_a}\right) = \psi\,(a)$ noch die bei mindestens einer Temperatur gemessene Isotherme des jeweiligen Ad-

sorbats benötigt. Diese Einschränkung gilt naturgemäß auch für die Bestimmung der Dubininschen Konstante a_D, und so wird die Mehrarbeit an Rechnung, die mit der Bestimmung der vier neuen Konstanten verbunden ist, reichlich rückerstattet durch die Genauigkeit der Rechnung, durch die Anwendbarkeit der Methode auf einen breiten Bereich der Belegung und Temperatur und nicht zuallerletzt durch die Eliminierung der prinzipiellen Fehler, die mit der Anwendung der Charakteristik ε verbunden sind. Außerdem wird

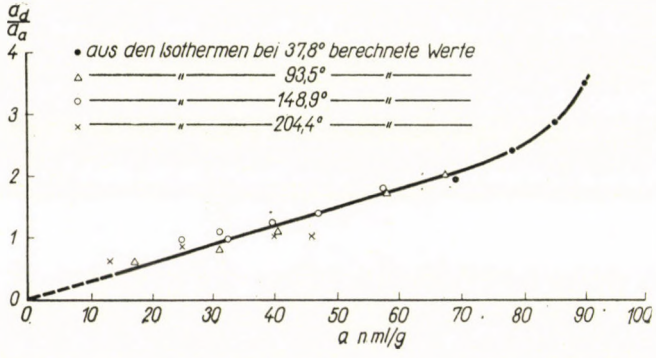


Abb. 3. Das Verhältnis a_d/a_a in Abhängigkeit von a für Propan an der Aktivkohle Columbia L

auch der Charakter der anwendbaren Adsorptionsisothermen durch die Konstanten a_1 und $\mathfrak{z}_1$ weitgehend gekennzeichnet. Somit ist auf Grund obiger Ausführungen unschwer einzusehen, daß wenn $a_1 = 0$, d. h., $a = a_2 =$ konst. und $\mathfrak{z}_1 \neq 0$ ist, die Langmuirsche Gleichung, wenn $\mathfrak{z}_1 = 0$, d. h., $\mathfrak{z} = \mathfrak{z}_2 =$ konst. und $a_1 \neq 0$ ist, die Gleichung von Freundlich oder die von Williams-Henry, und schließlich wenn $a_1 \neq 0$ und $\mathfrak{z}_1 \neq 0$ ist, irgendeine der neuen Adsorptionsisothermen angewendet werden kann. Durch obige Konstanten wird somit zugleich die energetische Inhomogenität der Oberfläche des Adsorbens charakterisiert.

In Tab. II wurden die auf Propan als Bezugsdampf bezogenen Konstanten a_1, a_2, und $\mathfrak{z}_1$, $\mathfrak{z}_2$ von Methan, Äthan, Äthylen und Butan an zwei verschiedenen Adsorbenzien, namentlich an den Aktivkohlen Nuxit AL und Columbia L, angeführt. Die als Grundlage der Berechnung dienenden Adsorptionsisothermen wurden auf Grund der Messungenvon SZEPESY [6] bzw. RAY und BOX [7] berücksichtigt. Die zur Berechnung erforderlichen Charakteristiken $\Delta\lambda$ des Propans wurden bereits auf Abb. 6 unserer Mitteilung I, ferner die auf die Aktivkohle Nuxit AL bezügliche Funktion $\left(\frac{a_d}{a_a}\right)_v = \psi\,(a)$ auf Abb. 1 der Mitteilung II mitgeteilt. Die auf die Aktivkohle Columbia L bezügliche Funktion $\left(\frac{a_d}{a_a}\right)_v = \psi\,(a)$ wurde auf Abb. 3 dargestellt.

Tabelle II.

Adsorptiv	a_1 g/n ml	a_2	$\mathfrak{z}_1$ g/n ml	$\mathfrak{z}_2$
Aktivkohle: Nuxit AL				
Methan	$2.66 \cdot 10^{-3}$	1.64	0.0	0.62
Äthan	$0.94 \cdot 10^{-3}$	1.19	$3.50 \cdot 10^{-3}$	0.82
Äthylen	$1.09 \cdot 10^{-3}$	1.17	$3.50 \cdot 10^{-3}$	0.82
n-Butan	$0.43 \cdot 10^{-3}$	0.95	$13.80 \cdot 10^{-3}$	0.76
Aktivkohle: Columbia L				
Methan	$4.49 \cdot 10^{-3}$	1.67	0.0	0.54
Äthan	$2.03 \cdot 10^{-3}$	1.26	0.0	0.77
Äthylen	$1.71 \cdot 10^{-3}$	1.19	0.0	0.67
n-Butan	$1.07 \cdot 10^{-3}$	0.86	0.0	1.50

Aus den Daten der Tab. II geht hervor, daß die Isothermengleichung von Williams—Henry an der Aktivkohle Columbia L anwendbar ist ($\mathfrak{z}_1 = 0$), während an der Aktivkohle Nuxit AL, wegen der größeren Inhomogenität, ($a_1 \neq 0$ und $\mathfrak{z}_1 \neq 0$), eher die Gültigkeit der neuen Gleichungen erwartet werden kann.) (Siehe die Tabellen der Mitteilung III). Die größere energetische Inhomogenität der Aktivkohle Nuxit AL ist auch auf Grund des auf Abb. I/6 dargestellten Verlaufes der Charakteristiken $\Delta\lambda$ auffällig, da — wie es bereits in unserer Mitteilung I erwähnt worden ist — die an der Aktivkohle Columbia L gemessene Charakteristik des Propans, obwohl sie auf einem höheren Energieniveau liegt, insbesondere bei geringeren Belegungen weniger als an der Aktivkohle Nuxit AL abnimmt. Diese Erscheinung steht im Einklang mit dem Umstand, daß sich die Inhomogenität vor allem auf dem Gebiete der geringen Belegungen bemerkbar macht.

ZUSAMMENFASSUNG

Nach DUBININ ist das Verhältnis der zu den gleichen Belegungen gehörigen Adsorptionspotentiale konstant. Dieses als Affinität bezeichnete Verhalten kann durch die Gleichung

$$\frac{\varepsilon_v}{\varepsilon} = a_D$$

ausgedrückt werden. Auf Grund dieser Beziehung und in Kenntnis der Koeffizienten a_D kann die Isotherme eines beliebigen Dampfes bei beliebiger Temperatur berechnet werden. Die Berechnung der Isotherme auf Grund der Affinität wird jedoch durch die thermodynamische Unzulänglichkeit der Charakteristik ε stark eingeschränkt. Aus diesem Grunde wurde vorausgesetzt, daß die in unserer Mitteilung I ausführlich behandelten Charakteristiken $\Delta\lambda$ auch affiner Natur sind. Diese Annahme machte die Einführung von zusätzlichen Affinitätskonstanten notwendig. Mit Hilfe dieser neuen Konstanten kann jedoch die affine Berechnung von Isothermen in einem breiten Bereich der Belegung mit hinreichender Genauigkeit durchgeführt werden.

LITERATUR

1. DUBININ, M. M., ZAVJERINA, J. D.: Acta Physiochim. SSSR **4,** 647 (1936).
2. DUBININ, M. M.: Ж. Прикл. Хим. (Sch. prikl. Khim.) **14,** 906 (1941).
3. DUBININ, M. M., TIMOFJEJEV, D. R.: Ж. Физ. Хим. (Sch. Fiz. Khim.) **21,** 1212 (1947).
4. DUBININ, M. M., TIMOFJEJEV, D. P.: Ж. Физ. Хим. (Sch. Fiz. Khim.) **22,** 133 (1948).
5. DUBININ, M. M., TIMOFJEJEV, D. P.: Докл. Акад. Наук СССР. (Dokl. Ak. Nauk.) **60,** 821 (1948).
6. SZEPESY, L.: Kandidatsdissertation, 1959.
7. RAY, G. C., BOX, E. D.: Ind. Eng. Chem. **42,** 1315 (1950).

Gas (Vapour) Adsorption on Solid Surfaces of Inhomogeneous Activity, IV.

J. TÓTH

Summary. According to DUBININ, the ratio of adsorption potentials belonging to identical coatedness is constant. This behaviour, denoted as affinity, can be expressed by the equation

$$\frac{\varepsilon_v}{\varepsilon} = \alpha_D.$$

On the basis of this correlation, and in the knowledge of the coefficients α_D it is possible to calculate the isotherm of any vapour for any desired temperature. However, the thermodynamical insufficience of the characteristic ε limits the calculation of isotherms on the basis of affinity. Thus, it was presumed that also the characteristics $\Delta\lambda$ discussed in detail in the first part of this series of communications, are affine. This presumption made necessary to introduce new affine constants. Using these latter, it is already possible to calculate affine sotherms at a high accuracy and in a wide range of coatedness, without any principial errors.

Адсорпция газа (пара) на твердых поверхностях неоднородной активности, IV

Й. ТОТ

Рсзюме. Согласно Дубинину, отношение адсорпционных потенциалов, принадлежащих к одинаковым покрытиям, постоянное. Это, называемое средством, поведение выразимо уравнением:

$$\frac{\varepsilon_v}{\varepsilon} = \alpha_D$$

На основании этой зависимости при знании коэффициентов α_D можно высчитать температурные изотермы любого газа. Однако, термодинамическая недостаточность характеристики ε сильно ограничивает расчет изотермы, проводимый на основании средства. Поэтому автор предполагает, что детально обсужденные в сообщении I. характеристики $\Delta\lambda$ являются тоже аффинными. Это предположение вызвало необходимость введения новых аффинных постоянных, при помощи которых можно провести расчеты аффинной изотермы без принципиальной ошибки, с хорошей точностью и в большом диапазоне покрытия.

József TÓTH; Nagykanizsa, Vár u. 8.

CONFIGURATIVE STABILITY OF THE NITROGEN ATOM OF CODEINE

K. KOCZKA and G. BERNÁTH

(Institute of Organic Chemistry, University of Szeged)

Received May 20, 1961

On carrying out alkylation experiments with morphine alkaloids, recently we succeeded in proving the configurative stability of the nitrogen atom in the molecule of codeine, one of the members of greatest importance in this group [1].

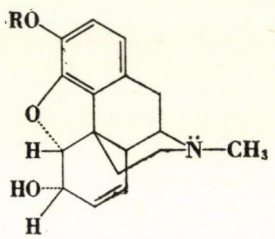
The phenomenon of configurative stability is known in tropane alkaloids [2], already verified in this group of compounds several times [3].

The structure of codeine (**Ia**), the subject of our present investigations, and of its demethylation product, morphine (**Ib**) suggested by GULLAND and ROBINSON [4] was actually proved by earlier syntheses [5]. The configuration of their asymmetric C_5, C_6, C_9, C_{13} and C_{14} atoms was established by different methods [6].

The conformation of the morphine skeleton is described by BOSE [7] with formula **II** while by BOGNÁR [8] the formulae **III** and **IV**, respectively, are suggested. MACKAY and HODGKIN [9], in turn, on subjecting the crystals of morphine · HI · 2 H_2O to an X-ray investigation, stated the *cis*-position of the N-methyl group in respect to the C_9—C_{10} bond. Since this observation was made on a crystalline substance, it cannot be considered as an evidence of the configurative stability of the nitrogen atom which eventually exists also in the dissolved state. Namely, the methyl group located on the nitrogen atom may occupy two different steric positions in a solution, and, according to the view of classical organic chemistry, both these steric forms may convert into each other already on the effect of minute energies transferred.

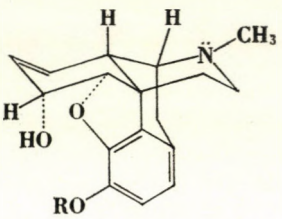
For the examination of the steric position of the N-methyl group of morphine, the "direct" and "inversed" quaterneration was used in our experiments [2a] where the morphine derivative methylated on the phenolic hydroxyl, *i. e.* codeine was quaternerated by benzyl iodide. The product, codeine-N-benzyl iodide (**V**) contained, depending on the conditions of drying, a varying number of molecules of crystal water. On drying over calcium chloride at room temperature, it converted into a stable modification with 2 moles of crystal water, while on drying at higher temperature in vacuum, the modification with only 1 mole of crystal water and later on, the anhydrous modification were obtained.

The stereoisomer of this compound was prepared by methylation [11] of benzyl-nor-codeine (**VI**), yielding benzyl-nor-codeine methoiodide (**VII**). The formed two compounds (**V** and **VII**) are stereoisomeric on the nitrogen atom, and they disclose essential differences in their physical constants. However, on subjecting them to an investigation by paper chromatography, no appreciable differences appeared in their R_f values, and the pharmacological

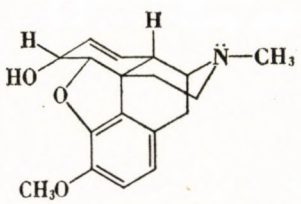


I.

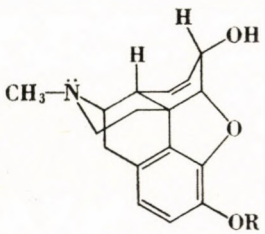
a) R=—CH_3 b) R=—H



II.

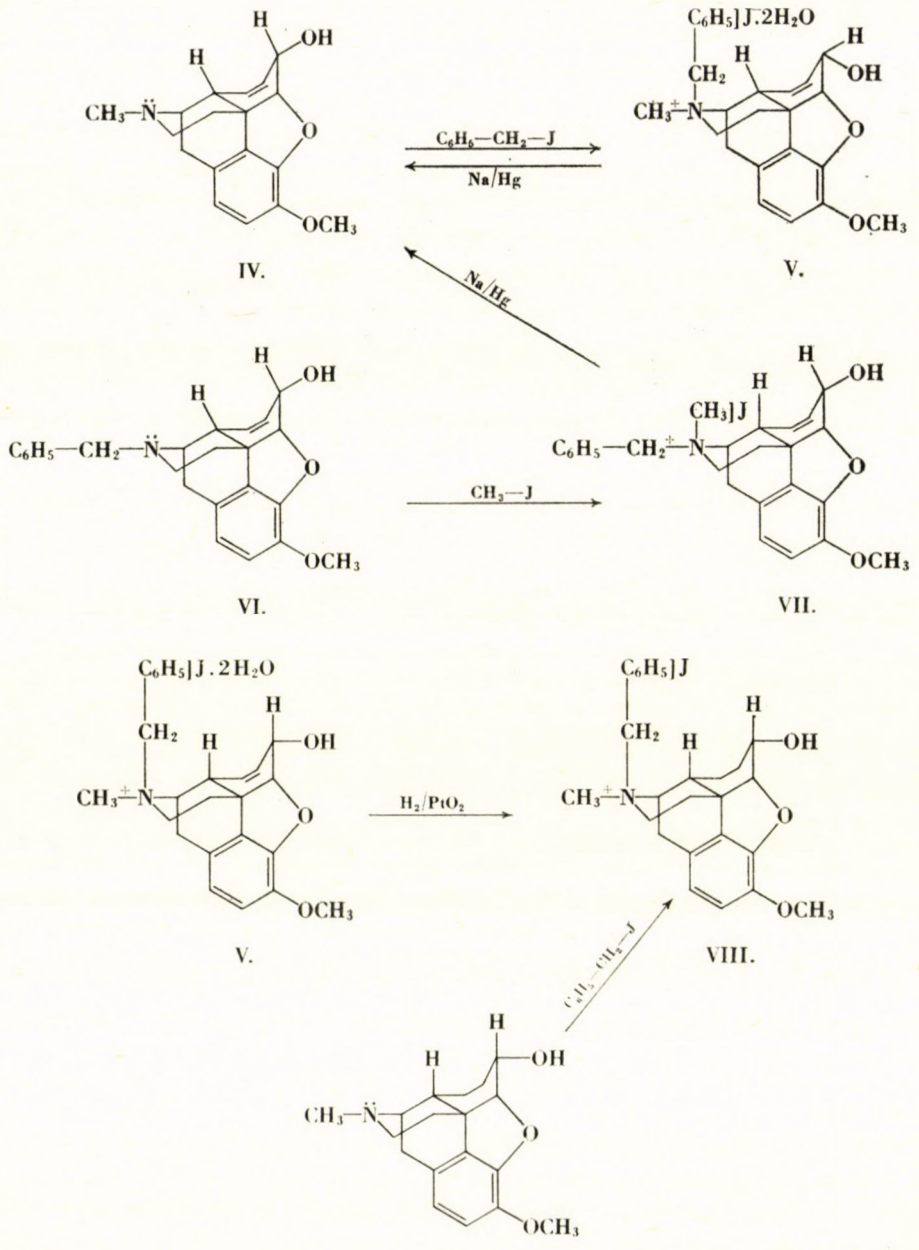


III.



IV.

examination of both stereoisomers [12] showed no decisively measurable differences in activity. The mentioned sharp differences appear rather in their physical properties, in that their solubilities differ, and a deviation of 39° C is disclosed in their melting points and that of 60.1° in their rotatory values. The difference in their chemical structure is also supported by the observation that **V** crystallizes with crystal water while **VII** without any water. The order of magnitude of the differences in the physical constants of both compounds pointed to ring splitting or to other undesired changes. In order to confirm that no changes of such nature took place, a test by hydrogenolysis was carried out. The benzyl radical was removed by hydrogenolysis according to CHERBULIEZ [17]. In this case, both stereoisomeric compounds (**V** and **VII**) yielded codeine (**Ia**), unequivocally proving that no ring splitting or other changes occurred during alkylation. This means, in turn, that the only difference between the two compounds prepared in different way exists in the



steric position of the methyl and benzyl groups located on the nitrogen atom. This is due to the fact that the substituent on the nitrogen atom which is not included with the ring, has a defined steric position already in the tertiary degree.

In our subsequent work the idea arose to apply in place of hydrogenolysis under alkaline conditions rather a hydrogenolysis under mild conditions and to obtain new codeine isomers stereoisomeric on the nitrogen atom, on utilizing a catalytic cis-addition [13]. However, on hydrogenating codeine benzyl iodide (**V**) with an Adams catalyst at room temperature the hydrogenolysis of the benzyl radical was not observed. Instead, dihydro-codeine-N-benzyl iodide (**VIII**) formed which proved to be identical with the product obtained at the benzylation of dihydrocodeine (**IX**). Thus, the hydrogenolysis of compound **VII** does not promise any success, either.

The afore-mentioned experiments unequivocally proved the defined steric position of the N-methyl group of codeine, and thus also of morphine. Consequently, in addition to the five asymmetric carbon atoms in the morphine skeleton, also the tertiary nitrogen atom must be considered as a centrum of asymmetry. Starting from this finding, experiments are in progress to establish the configuration of the tertiary nitrogen atom of the carbon skeleton.

Experimental

Codeine-N-benzyl iodide (V).

On adding 4 g (0.0183 mole) of benzyl iodide to a solution of 3 g (0.0100 mole) of codeine base in 200 ml of anhydrous chloroform, the mixture was refluxed 3 hours, then the chloroform removed by distillation and excess benzyl iodide extracted by ether. The solid yellow residual mass was crystallized from water in that on filtering, it was immediately cooled by ice water (on applying slow cooling, an oily substance appeared). In an airdry state, the product weighed 4.1 g (73.92%): amorphous white substance, m. p. 176—177°; $[\alpha]_D^{20} = -58.3°$ (c = 3, in methanol).

$C_{25}H_{28}O_3NI \cdot 2\,H_2O$ (553.44). Calcd.: C 54.25; H 5.83; I^- 22.93. Found: C 54.20; H 5.39; I^- 22.90%.

On drying in a desiccator over calcium chloride for longer periods, the composition of the substance did not change while on drying for 2 hours at 64° at 25 torr, the substance lost 1 mole of crystal water, m. p. 177—178°.

$C_{25}H_{28}O_3NI \cdot H_2O$ (535.42). Calcd. C 56.08; H 5.65; I^- 23.70. Found: C 55.75; H 6.08; I^- 23.68%.

On drying this substance for 3 hours at 80° at 25 torr, it converts into the anhydrous form, m. p. 179°.

$C_{25}H_{28}O_3NI$ (517.40). Calcd.: C 58.03; H 5.45; O 9.28. Found: C 58.19; H 5.56; O 9.54%.

N-Benzyl-norcodeine methoiodide (VII).

Under experimental conditions similar to those used in preparing codeine-N-benzyl iodide (**V**), only a contaminated substance could be obtained in poor yields. However, the following method proved to be successful.

On adding 7 g (0.0493 mole) of methyl iodide to a solution of 6.8 g (0.0181 mole) of N-benzyl-norcodeine base [11] (**VI**) in 25 ml of acetone, the mixture was refluxed 4 hours. Shortly after the commencement of boiling, a crystalline substance began to appear, and its amount increased up to the end of reaction. After the termination of the reaction, the precipitated substance was filtered, and washed with 2 × 25 ml of acetone, then dried in air, yielding 6.4 g (68.30%) of a white, slightly yellowish crystalline substance of m. p. 215°. On recrystallization from acetone (the substance dissolved rather slowly), m. p. 217°. (It can be recrystallized from methanol also but not from water, while its stereoisomer on the nitrogen can only be recrystallized from water but not from methanol.) $[\alpha]_D^{20} = -118.4°$ (c = 1; in methanol).

$C_{25}H_{28}O_3NI$ (517.40). Calcd.: C 58.03; H 5.45; I^- 24.53. Found: C 58.08; H 5.60; I^- 24.56%.

Paper chromatography of codeine-N-benzyl iodide (V) and N-benzyl-norcodeine methoiodide (VII).

Method: descending technique. Paper: Whatman No. 4. Running agent 3 : 1 : 1 n-butanol : chloroform : water; after shaking allowed to stand 12 hours, and the upper phase examined. Amount of substances applied: 50 μg.

Developing agent: Dragendorff reagent in acetic acid [14]. The R_f values found were: codeine-N-benzyl iodide (**V**) 0.43; N-benzyl-nor-codeine methoiodide (**VII**) 0.40. On running their mixture under identical conditions, the chromatogram did not separate.

Running experiments carried out in various systems proved that the running rate of codeine-N-benzyl iodide (**V**) slightly exceeds that of its stereoisomer on the nitrogen atom. However, no major differences appeared in their R_f values.

Hydrogenolysis of codeine-N-benzyl iodide (V)

The solution of 2.3 g (0.00444 mole) of codeine-N-benzyl iodide (**V**) in a mixture of 200 ml of water and 60 ml of ethanol was treated at room temperature with 25 g of freshly prepared 5% sodium amalgam added in small portions under continuous stirring in 2.5 hours, then stirred for further 2 hours. On filtering the system, the filtrate was slightly acidified with 5 *N* hydrochloric acid and concentrated to 100 ml at 20 torr. On cooling, the solution was shaken with 2×50 ml of ether, made alkaline with sodium carbonate, and extracted four times with 80 ml portions of ether. On evaporating the ethereal extract to dryness, a brownish solid residue was obtained. Recrystallization from ether afforded 0.37 g (27.84%) of a white crystalline substance, m. p. 155—157°. Its mixture with authentic codeine base (m. p. 156—157°) [15] did not show depression of m. p. Its R_f value was identical with that of the codeine base.

Hydrogenolysis of N-benzyl-norcodeine methoiodide (VII)

The solution of 1.8 g (0.00348 mole) of N-benzyl-norcodeine methoiodide (**VII**) in 300 ml of 50% ethanol was treated with 30 g 5% freshly prepared sodium amalgam added in 2—2.5 hours in small portions under continuous stirring. Subsequently, stirring was continued for further 2 hours, the mixture acidified with 5 *N* hydrochloric acid and concentrated to 100 ml at 20 torr, shaken twice with 50 ml portions of ether, made alkaline with sodium carbonate and extracted four times with 80 ml portions of ether. The combined ethereal extracts were evaporated to dryness, and the solid residue recrystallized, affording 0.36 g (34.61%) of a white crystalline substance, m. p. 155—157°. On admixture with authentic codeine base, no depression of m. p. was observed. Its R_f value was identical with that of the codeine base.

Catalytic hydrogenation of codeine-N-benzyl iodide (V)

The solution of 4 g (0.00773 mole) of codeine-N-benzyl iodide (**V**) in 60 ml of methanol was subjected to hydrogenation at room temperature under ordinary pressure in the presence of 0.18 g of Adams catalyst prehydrated in 40 ml of methanol. Hydrogen uptake (1 mole) was completed in 3 hours. After filtering off the catalyst and evaporating the filtrate, an oily substance remained. On recrystallizing it from anhydrous ethanol: 3.52 g (87.66%) of dihydrocodeine-N-benzyl iodide (**VIII**), m. p. 208°. On admixture with authentic dihydrocodeine-N-benzyl iodide, no depression of m. p. could be observed.

$C_{25}H_{30}O_3NI$ (519.42). Calcd.: C 57.81; H 5.82; I^- 24.44. Found: C 57.85; H 6.10. I^- 24.36%.

Dihydrocodeine-N-benzyl iodide (VIII)

On adding 1 g (0.0046 mole) of benzyl iodide to a solution of 0.5 g (0.00166 mole) of dihydrocodeine base (**IX**) [16] in 15 ml of anhydrous ethanol, the mixture was refluxed 4

hours. On cooling, 0.74 g (85.75%) of a white crystalline substance precipitated; m. p. 207° ecrystallized from anhydrous ethanol, no change of m. p. was perceptible.

$C_{25}H_{30}O_3NI$ (519.42). Calcd.: C 57.81; H 5.82. Found: C 57.91; H 5.34%.

Thanks are expressed to Mrs. ÉVA FODOR-VARGA and to Mrs. K. LAKOS-LÁNG for carrying out the microanalyses.

SUMMARY

On reacting codeine with benzyl iodide, codeine-N-benzyl iodide, while on reacting N-benzyl-norcodeine with methyl iodide, N-benzyl-norcodeine methoiodide was prepared. Differences appeared in the melting points, rotatory power, solubility and other physical properties of both compounds. On hydrogenolysis carried out according to CHERBULIEZ with sodium amalgam, both compounds afforded codeine. This result unequivocally proved that during this reaction, no ring splitting or other undesired changes occurred, and that the only difference between both quaternary products consists only in the various steric positions of both substituents located on the nitrogen atom and not included with the ring.

It follows from the afore-going considerations that in the skeleton of codeine, and consequently also in that of morphine, the substituent not included with the ring linked to the nitrogen atom possesses a defined steric position already in tertiary grade and thus it may be considered the tertiary nitrogen atom as a new centrum of asymmetry of the skeleton proper.

Hydrogenation of codeine-N-benzyl iodide with Adams catalyst gave dihydro-codeine-N-benzyl iodide. This latter compound was prepared from dihydrocodeine with benzyl iodide.

LITERATURE

1a. Preliminary communication. KOCZKA, K., BERNÁTH, G.: Chemistry & Industry **1958,** 1401;
b. KOCZKA, K., BERNÁTH, G.: Magyar Kém. Foly. **64,** 293 (1958). — Presented at the 50 years Jubilee Congress of the Hungarian Chemical Society, May 14, 1958.
2a. FODOR, G., KOCZKA, K., LESTYÁN, J.: Magyar Kém. Foly. **59,** 242 (1953);
b. FODOR, G., KOCZKA, K., LESTYÁN, J.: J. Chem. Soc. **1956,** 1411.
3a. FODOR, G.: Bull. Soc. Chim. France **1956,** 1032;
b. FODOR, G., KOCZKA, K., LESTYÁN, J., TÓTH, J., HALMOS, M., KOVÁCS, Ö., VINCZE, I.: Usp. Khim. **26,** 894 (1956);
c. FODOR, G., LESTYÁN, J., KOCZKA, K., TÓTH, J., KOVÁCS, Ö., HALMOS, M., VINCZE, I. W.: Acta Phys. et Chem. Szeged **2,** 62 (1956).
4. GULLAND, J. M., ROBINSON, R.: J. Chem. Soc. **1923,** 980; Mem. Proc. Manchester Lit. Phil. Soc. **69,** 79 (1925).
5a. GATES, M., TSCHUDI, G.: J. Am. Chem. Soc. **74,** 1109 (1952);
b. ELAD, D., GINSBURG, D.: J. Am. Chem. Soc. **76,** 312 (1954).
6a. BENTLEY, K. W., CARDWELL, H. M. E.: J. Chem. Soc. **1955,** 3252;
b. MANSKE, R. H. F., HOLMES, H. L.: The Alkaloids (Academic Press Inc., New York) 1952. Vol. 2, p. 171;
c. BENTLEY, K. W.: The Chemistry of the Morphine Alkaloids. (Oxford, Clarendon Press) 1954. p. 28.
7. BOSE, A. K.: Chemistry & Industry **1954,** 130.
8a. BOGNÁR, R.: Magyar Tud. Akad. Kémiai Oszt. Közl. **5,** 57 (1955);
b. BOGNÁR, R.: Izvest. Bulg. Acad. **2,** 153 (1953);
c. BOGNÁR, R., SZABÓ, S.: Magyar Kém. Foly. **59,** 321 (1953).
9. MACKAY, M., HODGKIN, D. C.: J. Chem. Soc. **1955,** 3261.
10. BOGNÁR, R., D. GAÁL, GY.: Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **4,** 9 (1957).
11. BRAUN, J.: Ber. **49,** 977 (1916).
12. IVAN, J.: Acta Pharm. Hung. **5,** 234 (1959).
13. HÜCKEL, W.: Ann. **616,** 46 (1958).
14. HAIS, I. M., MACEK, K.: Handbuch der Papierchromatographie. (VEB Gustav Fischer Verl., Jena) 1958. Vol. 1, p. 758.
15. HESSE, O.: Ann. **176,** 189 (1875).
16. SKITA, A., FRANCK, H. H.: Ber. **44,** 2862 (1911).
17. CHERBULIEZ, E., RILLIET, A.: Helv. Chim. Acta **15,** 856 (1932).

Über die konfigurative Stabilität des Stickstoffatoms des Kodeinmoleküls

K. KOCZKA und G. BERNÁTH

Zusammenfassung. Bei der Reaktion von Kodein mit Benzyljodid entsteht Kodein-N-benzyljodid, während die Reaktion des N-Benzyl-norkodeins mit Methyljodid das N-Benzyl-norkodein-methojodid liefert. Unterschiede wurden in den Schmelzpunkten, Drehungsvermögen, Löslichkeit und anderen physikalischen Parameter der beiden Verbindungen beobachtet. Bei der mit Natriumamalgam nach CHERBULIEZ durchgeführten Hydrogenolyse gaben beide Verbindungen Kodein. Dieses Resultat erwies eindeutig, daß während der erwähnten Reaktion keine Ringspaltung bzw. keine andere ungewünschten Änderungen stattfanden, und der einzige Unterschied zwischen den beiden quaternären Verbindungen aus den verschiedenen räumlichen Stellungen der sich am Stickstoffatom befindlichen Substituenten besteht, die nicht zum Ring gehören.

Aus den oben erwähnten Erwägungen geht hervor, daß der sich im Kodeinskelett, und folglich auch im Morphinskelett befindliche und zum Stickstoffatom gebundene Substituent, der nicht zum Ring gehört, schon im tertiären Grad eine bestimmte räumliche Stellung besitzt. Daher kann man das tertiäre Stickstoffatom mit Recht als ein neues Asymmetriezentrum betrachten.

Bei der Hydrierung des Kodein-N-benzyljodids mit dem Adamsschen Katalysator ergab sich Dihydrokodein-N-benzyljodid. Letztere Verbindung wurde aus Dihydrokodein mittels Benzyljodids hergestellt.

Конфигуративная стабильность атома азота кодеина

К. КОЦКА и Г. БЕРНАТ

Резюме. Из кодеина при помощи бензил-иодида авторы получили кодеин-N-бензил-иодид, а из N-бензил-норкодеина при помощи метил-иодида получили N-бензил-норкодеин-метоиодид. Эти соединения оказались различными на основании температуры плавления, оптической способности вращения, растворимости и прочих физических свойств. В процессе гидрогенолиза, проведенного натриевой амальгамой согласно Шербулизу, как кодеин-N-бензил-иодид, так и N-бензил-норкодеин-метоиодид предоставляли кодеин. Этот факт единозначно свидетельствует о том, что в процессе реакций не произошло расщепление кольца или иные нежелательные реакции, и что два четвертичных продукта отличаются друг от друга только в пространственном положении незамкнутых в кольце и расположенных на азоте субституентов.

Из вышесказанного следует, что незамкнутый в кольцо и присоединяющийся к атому азота субституент в скелете кодеина — следовательно и в скелете морфина — уже на третичной ступени обладает определенным пространственным положением, поэтому третичный атом азота может считаться новым центром ассиметрии скелета.

Гидрирование кодеин-N-бензил-иодида при помощи катализатора Адамса привело к образованию дигидро-кодеин-N-бензил-иодида. Это соединение авторы получили из дигидро-кодеина при помощи бензил-иодида.

Dr. Károly KOCZKA
Dr. Gábor BERNÁTH
Szeged, Beloiannisz tér 8.

STERIC STRUCTURE OF 14-HYDROXY-CODEINONE AND 14-HYDROXY-DIHYDRO-CODEINONE*

K. KOCZKA and G. BERNÁTH

(Institute of Organic Chemistry, University of Szeged)

Received May 20, 1961

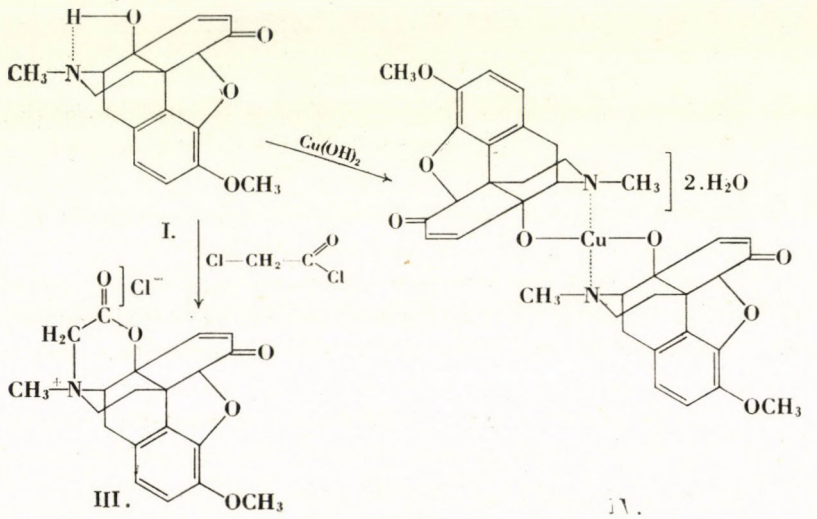
In an earlier communication [2], the configurative stability of the nitrogen atom in the codeine molecule was proved, and the aim was set to determine the steric position of the methyl group on the nitrogen atom.

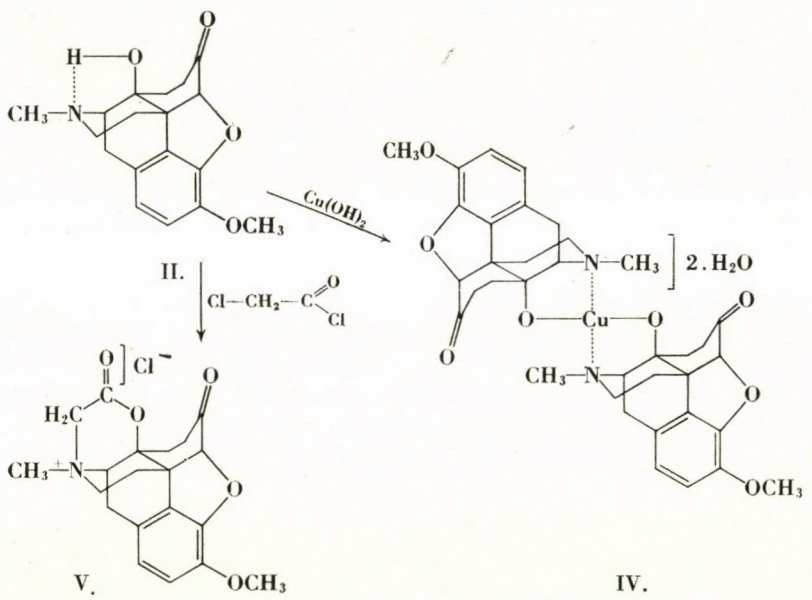
We attempted to fulfil this task by using surmounting methods. However, in the case of codeine, it is difficult to find adequate bases of reference, due to the lack of functional groups on the atoms vicinal to the nitrogen atom proper. Thus, the present experiments were carried out with 14-hydroxy-codeinone [3] (**I**) and 14-hydroxy-dihydro-codeinone [4] (**II**). On presenting the structure of these compounds, the atoms C_5, C_6, C_7, C_8 and C_{14} of the carbon ring of the skeleton are given in a co-planar way, taking into account the observation of BARTON and COOKSON [5] as regards cyclohexen-2-one, and the discussion of our address presented in 1959 [6]. It must be noted that the co-planar presentation of the five atoms of the c-hexene ring in condensed systems is generally accepted in recent literature [7].

We attempted to build up a lactone ring by subjecting 14-hydroxy-codeinone (**I**) and 14-hydroxy-dihydrocodeinone (**II**) to an alkylation reaction with ethyl chloroacetate. However, no alkylation reaction took place, even after prolonged heating. The failure of this reaction is presumably due to the steric hindrance of the hydroxyl group of C_{14} or to a possible hydrogen bond bridge between this hydroxyl group and the nitrogen atom. The presence of the hydrogen bond was proved by infrared spectra both in the case of 14-hydroxy-codeinone (**I**) and of 14-hydroxy-dihydro-codeinone (**II**). A strong light absorption was disclosed at 3377 cm^{-1} with 14-hydroxy-codeinone, while at 3408 $^{-1}$ with 14-hydroxy-dihydro-codeinone, pointing to the existence of an intramolecular hydrogen bridge in both cases. On the effect of chloroacetyl chloride, 14-hydroxy-codeinone (**I**) affords a lactone salt (**III**) of the composition $C_{20}H_{20}O_5NCl$ while 14-hydroxy-dihydro-codeinone (**II**) gives a lactone salt (**V**) of the overall formula $C_{20}H_{22}O_5NCl \cdot H_2O$.

* On the basis of an address at the Pharmacists' Symposium, Budapest, October 1959; cf. the preliminary communication of BERNÁTH, G. and KOCZKA, K.: Chemistry & Industry **1960.** 1479 [1].

Besides the preparation of the lactone salt, further bridge-forming reactions were carried out both with 14-hydroxy-codeinone (I) and with 14-hydroxy-dihydro-codeinone (II). On subjecting these compounds to a Földi reaction of copper complex formation [8], 14-hydroxy-codeinone (I) yielded a well defined copper chelate (IV) of the overall formula $(C_{20}H_{18}O_4N)_2Cu \cdot 2\ H_2O$, while another copper chelate of the overall formula (VI) $(C_{18}H_{20}O_4N)_2\ Cu \cdot 2\ H_2O$ was obtained with 14-hydroxy-dihydro-codeinone (II).





The afore-presented bridge-forming reactions unequivocally proved that in the molecules of both 14-hydroxy-codeinone and 14-hydroxy-dihydro-codeinone the C_{14} hydroxyl group and the nitrogen atom are located spatially near to each other. The formation of the five-membered ring between the C_{14} hydroxyl group and the nitrogen atom by means of a hydrogen bridge, further that of the five-membered chelates and of the six-membered lactone ring can only take place along the diaxial bonds. It follows from this that in both molecules, the C_{14} hydroxyl group has an axial steric position. On this basis, the C_{14} hydroxyl group must have a steric position identical with that of the C_{14} hydrogen atom of codeine proper. This is in accordance with the earlier conclusion of BOGNÁR [9] drawn from other experiments, namely, that the addition compounds of thebaine are actually compounds belonging to the codeine series. Since in the reactions of bridge formation, the axial valence of the nitrogen atom is bound, the methyl group must have, by necessity, an equatorial steric position in both types of molecules.

Obviously, the equatorial steric position of the methyl group may also be due to the effect of the C_{14} hydroxyl group. In order to elucidate this problem, correlation experiments are in progress in the field of the alkaloids of morphine skeleton.

Experimental

14-Hydroxy-codeinone-lactone-chloride (III)

Chloro-acetylchloride (1.0 g; 0.0076 mole) was added to a solution of 1.2 g (0.00383 mole) of 14-hydroxy-codeinone (I) in 20 ml of anhydrous chloroform. On admixture, stron warming was observed, then the mixture was refluxed 8 hours and evaporated to drynes s. On recrystallizing the residue from a mixture of ethanol and acetone, 0.91 g (60.96%) of a white crystalline substance (III), m. p. 280°; $[\alpha]_D^{21} = -80.4°$ (c = 0.9; in methanol); $[\alpha]_D^{22} = -83.2°$ (c = 1.8; in methanol) was obtained. Prior to analysis, the product was dried for 2 hours at 117° at 25 torr.

$C_{20}H_{20}O_5NCl$ (389.82). Calcd.: C 61.62; H 5.17; Cl^- 9.09. Found: C 61.78; H 5.59; Cl^- 9.51%.

14-Hydroxy-dihydro-codeinone-lactone-chloride (V)

Chloro-acetylchloride (0.50 g; 0.0038 mole) was added to a solution of 0.70 g (0.00217 mole) of 14-hydroxy-dihydrocodeinone (II) in 10 ml of anhydrous chloroform. On admixture, the substances instantaneously warmed, then the mixture was refluxed 8 hours and evaporated to dryness. On crystallizing the residual white mass from ethanol, white needle crystals (0.62 g; 69.74%) of m. p. 262° were obtained. On recrystallization from a mixture of ethanol, and ether, m. p. 266—267° (under decomposition). Dried for 2 hours at 117° at 25 torr. $[\alpha]_D^{21} = -140.7°$ (c = 1.5; in methanol).

$C_{20}H_{22}O_5NCl \cdot H_2O$ (409.85). Calcd.: C 58.60; H 5.90; Cl^- 8.65; H_2O 4.40. Found: C 58.54; H 5.73; Cl^- 8.76; H_2O (by drying) 4.4%.

Attempts at quaternating 14-hydroxy-dihydro-codeinone (II) with ethyl chloroacetate.

Freshly distilled ethyl chloroacetate (3.0 g; 0.0245 mole) was added to a solution of 4.0 g (0.0124 mole) of 14-hydroxy-dihydro-codeinone (II) in 50 ml of anhydrous chloroform, and the mixture refluxed 10 hours. On removing the solvent by distillation, the white residue

was dissolved in a mixture of 60 ml of ethanol and 10 ml of chloroform. Well developed white lustrous needles (3.2 g; 80.0%), m. p. 220°, were obtained. On admixture with authentic 14-hydroxy-dihydro-codeinone [4] **(II)**, no depression of m. p. was perceptible. The isolated product proved to be unchanged **II**.

14-Hydroxy-codeinone-copper complex (IV).

In a porcelain mortar, 0.187 g (0.75 millimole) of $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ was dissolved in 5 ml of water, and 0.470 g (1.50 millimole) of 14-hydroxy-codeinone **(I)** was added. On rubbing, the mixture after a few minutes disclosed a homogeneous dark green tint. After one hour of rubbing, 1.4 ml of 1.09 *N* sodium hydroxide was added. The mixture turned silverish grey, and became violet on further rubbing. Subsequent to another hour of rubbing, the very finely distributed amorphous substance was filtered with a Jena G 4 filter, washed 6-times with 10 ml portions of distilled water and dried at room temperature, affording 0.46 g (84.60%) of a product of m. p. 260° (under decomposition).

$(C_{18}H_{18}O_4N)_2\,Cu \cdot 2\ H_2O$ (724.27). Calcd.: Cu 8.78; H_2O 4.97. Found: Cu 8.8; H_2O (by calculation) 4.81%.

On drying at 80°, one mole of crystal water was lost, and the substance became grey.

$(C_{18}H_{18}N_2)_2Cu \cdot H_2O$ (706.25). Calcd. H_2O 2.55. Found: H_2O (by drying) 2.69%.

14-Hydroxy-dihydro-codeinone-copper complex (VI).

In a porcelain mortar, 0.375 g (0.0015 mole) of $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ was dissolved in 5 ml of water, then 0.95 g (0.003 mole) of finely pulverized 14-hydroxy-dihydro-codeinone **(II)** added and intensively rubbed for 2 hours. The obtained homogeneous greenish solution was treated with 2.6 ml of 1.15 *N* sodium hydroxide. The solution turned blue and, after 1 minute, to violet. On rubbing the pulp for a further hour, it was filtered through a G 2 Jena filter, washed 6-times with 10 ml portions of water and dried in air at room temperature, affording 1.03 g (93.86%) of a violet amorphous substance of m. p. 156—158° (becomes black), 238—239° (melts under decomposition).

$(C_{18}H_{20}O_4N)_2Cu \cdot 2\ H_2O$ (728.30). Calcd.: Cu 8.73; H_2O 4.95. Found: Cu 8.79; H_2O (calculated from the weight loss on drying at 150°) 5.17%.

Analysis of the substance dried at 150° (anhydrous form):

$(C_{18}H_{20}O_4N)_2Cu$ (692.26). Calcd.: Cu 9.18. Found: Cu 9.44%.

Thanks are due to Dr. Ing. M. HORÁK (Chemical Institute of the Czechoslovakian Academy of Science, Physical-chemical Department, Prague) for preparing the infrared spectra, and to Dr. K. LAKOS-LÁNG and Mrs. G. BARTÓK-BOZÓKI for carrying out the microanalyses.

SUMMARY

In continuation of earlier studies into the conformational conditions of the morphine alkaloids, vhrious experiments were carried out with 14-hydroxy-codeinone **(I)** and 14-hydroxy-diaydro-codeinone **(II)**. On reacting these compounds with chloroacetyl chloride, lactone salts were obtained in each case. Both compounds afforded well defined copper chelates. These experimental evidences, and the presence of an intramolecular hydrogen bridge detected by the established infrared spectra unequivocally proved that the C_{14}-positioned hydroxyl group and the nitrogen atom are spatially near to each other in the molecules of both 14-hydroxy-codeinone and 14-hydroxy-dihydro-codeinone.

LITERATURE

1a. Address presented at the IIIrd Pharmaceutist's Conference, Budapest, October 1959;
b. Preliminary communication, BERNÁTH, G. and KOCZKA, K.: Chemistry and Industry **1960,** 1479.
2. KOCZKA, K., BERNÁTH, G.: Chemistry and Industry **1958,** 1401.
3. LUTZ, R. E., SMALL, L.: J. Org. Chem. **4,** 220 (1939).
4a. SPEIEV, E.: Ann. **430,** 37 (1925);
b. FREUND, M.: Ber. **39,** 844 (1906).

5. BARTON, D. H. R., COOKSON, R.: Quart. Rev. **10,** 78 (1956).
6. KOCZKA, K., BERNÁTH, G.: On the problems of conformation of morphine alkaloids. Address at the symposion on the Chemistry of Natural and pharmaceutically Active Organic Substance, Budapest, November 1959. Remarks by Prof. R. BOGNÁR.
7. BREWSTER, J. H.: J. Am. Chem. Soc. **81,** 5493 (1959).
8. FÖLDI, Z., FÖLDI, T., FÖLDI, A.: Chemistry and Industry **1957,** 465; Acta Chim. Hung. **11,** 339 (1957).
9. BOGNÁR, R.: Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **5,** 57 (1955).

Über die Raumstruktur von 14-Hydroxy-kodeinon und 14-Hydroxy-dihydro-kodeinon

K. KOCZKA und G. BERNÁTH

Zusammenfassung. Als Fortsetzung ihrer früheren Untersuchungen über die Konformationsverhältnisse der Morphinalkaloide führten Verfasser Versuche mit 14-Hydroxy-kodeinon **(I)** und 14-Hydroxy-dihydro-kodeinon **(II)** durch. Beide Verbindungen ergaben Laktonsalze. Es gelang auch, gut definierte Kupferchelate von beiden Substanzen zu erhalten. Diese Versuchsangaben, wie auch die Anwesenheit einer durch infrarote Spektralaufnahmen bestätigten Wasserstoffbrücke bewiesen eindeutig, daß sich die C_{14}-stellige Hydroxylgruppe und das Stickstoffatom sowohl im Molekül des 14-Hydroxy-kodeinons wie auch im Molekül des 14-Hydroxy-dihydro-kodeinons sterisch nahe zu einander befinden.

Пространственное строение 14-гидрокси-кодеинона и 14-гидрокси-дигидрокодеинона

К. КОЦКА и Г. БЕРНАТ

Резюме. Продолжая работу по изучению конформационных отношений морфиевых алкалоидов, авторы провели опыты с 14-гидрокси-кодеиноном (I) и 14-гидроксдигидрокодеиноном (II). С хлористым хлорацетилом как 14-гидрокси-кодеинон, так и 14-гидрокси-дигидрокодеинон дал лактонную соль. Из обоих соединений удалось получить хорошо дефинированные медные хелаты. Эти экспериментальные факты, а также внутримолекулярный водородный мост, обнаруженный инфракрасным спектром, единозначно подтверждают, что как в молекуле 14-гидрокси-кодеинона, так и в молекуле 14-гидрокси-дигидрокодеинона 14-ая гидроксильная группа и атом азота находятся в пространственно-близком положении.

Dr. Károly KOCZKA
Dr. Gábor BERNÁTH
Szeged, Beloiannisz tér 8.

POLYOXYCHROMONE, IV.*

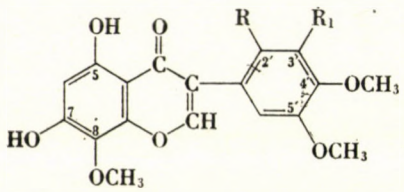
SYNTHESE DES ISOCAVIUNINS

L. FARKAS und J. VÁRADY

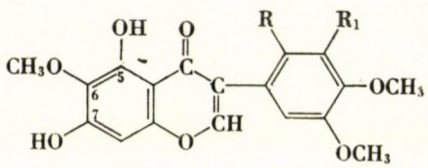
(Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 9. Juni 1961

In einer Mitteilung [1] wurde bereits darüber berichtet, daß das Isoirigenin (**Ia**) durch Ringumkehr in Irigenin (**IIa**) übergeführt werden kann.



Ia : R = H; R_1 = OH
Ib : R = OCH_3; R_1 = H



IIa : R = H; R_1 = OH
IIb : R = OCH_3; R_1 = H

Es war daher zu erwarten, daß die Synthese des Isocaviunins (**Ib**) auch das Problem der Herstellung des Caviunins [2] (**IIb**) löst. Zur Synthese des Isocaviunins (**Ib**) wurde mit Hilfe der Hoesch-Synthese aus 1, 3-Dihydroxy--2, 5-dimethoxybenzol [3] und 2, 4, 5-Trimethoxy-benzylcyanid das 2, 4-Dihydroxy-3, 6-dimethoxyphenyl-(2′, 4′, 5′-trimethoxybenzyl)-keton hergestellt.

Zur Herstellung des Benzylcyanidderivates wurde das 2, 4, 5-Trimethoxy-benzaldehyd mit Hippursäure kondensiert und so das 2-phenyl-4-(2, 4, 5--trimethoxybenzal)-oxazolon-5 erhalten [4]. Aus dem Oxazolonderivat stellten wir unter Anwendung einer verbesserten Modifikation des durch GOVINDACHARI und Mitarbeiter [5] beschriebenen Verfahrens das 2, 4, 5-Trimethoxybenzylcyanid auf die im experimentellen Teil beschriebene Weise ohne Isolation der Zwischenprodukte her.

Der Ringschluß wurde mit Orthoameisensäureäthylester [6] in Pyridin, in Gegenwart von Piperidin als Katalysator durchgeführt. Schließlich konnte durch teilweise Demethylierung das 5, 7-Dihydroxy-8, 2′, 4′, 5′-tetramethoxy--isoflavon, das Isocaviunin (**Ib**) hergestellt werden.

* III. Mitteilung: Acta Chim. Hung. **32**, 103 (1962).

Beschreibung der Versuche

2, 4, 5-Trimethoxybenzylcyanid

200 g 2-Phenyl-4-(2,4,5-trimethoxybenzal)-oxazolon-5 [4] wurden mit einer Lösung von 240 g KOH in 900 ml Wasser 6 Stunden hindurch gekocht. (Nach dieser Zeit war die Entwicklung von NH_3-Gas bereits vollkommen abgeklungen.) Die dunkle Lösung des Kaliumsalzes der gebildeten 2, 4, 5-Trimethoxyphenylbrenztraubensäure wurde abgekühlt und bei Raumtemperatur mit der Lösung von 100 g $NH_2OH \cdot HCl$ in 200 ml Wasser versetzt. Das helle Reaktionsgemisch wurde auf 50° erwärmt, 2 Stunden bei Raumtemperatur belassen und sodann mit 10%iger Salzsäure vorsichtig auf Kongo angesäuert. Die ausgeschiedene kristalline Substanz wurde nach 3 Stunden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Auf diese Weise wurden 120 g eines Gemisches aus 2, 4, 5-Trimethoxyphenylbrenztraubensäureoxim und Benzoesäure erhalten. Das trockene Gemisch wurde in Portionen von ungefähr 10 g bei 40—50° in 250 ml Essigsäureanhydrid eingetragen, wobei man nach jeder Portion das Abklingen der stürmischen Reaktion abwartete. Nachdem dies auch nach der letzten Portion geschehen war, wurde das Gemisch 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, dann abkühlen gelassen und in 200 ml kaltes Wasser gegossen. Nachdem das Essigsäureanhydrid zersetzt war, wurde das Gemisch bei Raumtemperatur mit 20%iger NaOH-Lösung vorsichtig alkalisch gemacht. Die ausgeschiedene, kristalline Substanz wurde nach 1/2 Stunde abgesaugt, mit Wasser gründlich gewaschen und noch in feuchtem Zustande aus 300 ml Methanol unter Zugabe von 100 ml Wasser umkristallisiert. Der Schmelzpunkt des erhaltenen, nahezu farblosen 2, 4, 5-Trimethoxy-benzylcyanids (93 g) betrug 90°; Literatur-Schmp.: 88.5°.[5]

$C_{11}H_{13}O_3N$ (207.3). Ber. N 6.76. Gef. N 6.70%.

2, 4-Dihydroxy-3, 6-dimethoxyphenyl-(2′, 4′, 5′-trimethoxybenzyl)-keton

Zu einer Lösung von 30 g 2,5-Dimethoxyresorcin in 450 ml abs. Äther wurden 37 g 2, 4, 5-Trimethoxybenzylcyanid und 30 g wasserfreies, fein pulverisiertes $ZnCl_2$ gegeben, dann unter Eiskühlung trockener Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung geleitet. Nach 12stündigem Stehen im Kühlschrank wurde die ätherische Phase dekantiert und der Rückstand durch Vermischen mit zweimal 20 ml Äther ausgewaschen und schließlich nach Zugabe von 500 ml Wasser zuerst auf dem Wasserbade erwärmt und dann 1/2 Stunde gekocht. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden heiß filtriert, mit heißem Wasser gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt der farblosen, glänzenden Plättchen betrug 190—191°. $FeCl_3$-Reaktion in Methanol violett.

$C_{19}H_{22}O_8$ (378.4). Ber. $(CH_3O)_5$ 41.01. Gef. $(CH_3O)_5$ 41.02%.

7-Hydroxy-5, 8, 2′, 4′, 5′-pentamethoxyisoflavon

Ein Gemisch aus 10 g 2,4-Dihydroxy-3,6-dimethoxy-phenyl-(2′, 4′, 5′-trimethoxybenzyl)-keton, 30 ml Orthoameisensäureäthylester, 100 ml wasserfreiem Pyridin und einigen Tropfen Piperidin wurde 10 Stunden hindurch in mäßigem Sieden gehalten. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit 100 ml Wasser verdünnt und mit 20%iger Salzsäure auf Kongo angesäuert, die ausgeschiedene feste Substanz am nächsten Tage abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet (8 g) und aus Butanol umkristallisiert (6 g). Die farblosen, dreieckigen Säulen schmolzen bei 250—251°. $FeCl_3$-Reaktion in Methanol negativ.

$C_{20}H_{20}O_8$ (388.4). Ber. $(CH_3O)_5$ 39.95. Gef. $(CH_3O)_5$ 40.02%.

7-Acetoxy-5, 8, 2′, 4′, 5′-pentamethoxyisoflavon

0.1 g 7-Hydroxy-5, 8, 2′, 4′, 5′-pentamethoxyisoflavon, 2 ml Essigsäureanhydrid und 0.1 g wasserfreies Natriumacetat wurden vermischt und zuerst 1/2 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, dann 10 Minuten hindurch in Sieden gehalten. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches und Verdünnen mit 20 ml Wasser schied ein fester Stoff aus, der am nächsten Tage abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet (0.13 g) und aus Alkohol umkristallisiert wurde. Die farblosen watteartigen Kristalle zeigten einen Schmelzpunkt von 170°.

$C_{22}H_{22}O_9$ (430.4). Ber. $(CH_3O)_5$ 36.05. Gef. $(CH_3O)_5$ 35.93%.

Isocaviunin. 5, 7-Dihydroxy-8, 2′, 4′, 5′-trimethoxyisoflavon (Ib)

Eine warm hergestellte Lösung von 1 g 7-Hydroxy-5, 8, 2′, 4′, 5′-pentamethoxyisoflavon in 60 ml frisch destilliertem, trockenem Nitrobenzol wurde bei 50—60° mit der Lösung von 0.4 g wasserfreiem $AlCl_3$ in 5 ml frisch destilliertem, trockenem Nitrobenzol versetzt und das Reaktionsgemisch dann im Ölbade für 2.5 Stunden auf 110° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch auf 50 ml kaltes Wasser gegossen und das Nitrobenzol nach Zugabe von 10%iger Salzsäure mit Wasserdampf abdestilliert. Die ausgeschiedene feste Substanz wurde nach Abkühlung abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die erhaltenen Kristalle wurden mit 10 ml Methanol gekocht und das nicht in Lösung gegangene unveränderte Ausgangsmaterial (0.35 g, Schm.: 248°) durch Filtrieren entfernt. Das aus der Lösung in kristalliner Form ausgeschiedene demethylierte Produkt wurde nach 4 Stunden abfiltriert (0.5 g); Schmp.: 195—196°. Die nach weiterem Umkristallisieren erhaltenen, schwach gelblich gefärbten, zerbröckelten Plättchen schmolzen bei 198—199°. $FeCl_3$-Reaktion in Methanol grün.

$C_{19}H_{18}O_8$ (374.3). Ber. $(CH_3O)_4$ 33.16. Gef. $(CH_3O)_4$ 33.04%.

5, 7-Diacetyl-isocaviunin. 5, 7-Diacetoxy-8, 2′, 4′, 5′-tetramethoxyisoflavon

0.1 g 5, 7-Dihydroxy-8, 2′, 4′, 5′-tetramethoxyisoflavon, 2 ml Essigsäureanhydrid und 0.2 g wasserfreies Natriumacetat wurden vermischt und zuerst auf dem Wasserbade $^1/_2$ Stunde hindurch erwärmt und dann 10 Minuten im Sieden gehalten. Nach Abkühlung und Verdünnung des Reaktionsgemisches mit 20 ml Wasser wurde die ausgeschiedene feste Substanz am nächsten Tage abfiltriert, mit Wasser gewachsen, getrocknet (0.12 g) und aus Alkohol umkristallisiert. Farblose Nadeln, Schmp.: 164—165°; $FeCl_3$-Reaktion in Methanol negativ.

$C_{23}H_{22}O_{10}$ (458.4). Ber. $(CH_3O)_4$ 27.05. Gef. $(CH_3O)_4$ 26.92%.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, für die Ausführung der Mikroanalysen Frl. Dipl. Chem. I. BATTA.

ZUSAMMENFASSUNG

Verfasser erhielten das 7-Hydroxy-5, 8, 2′, 4′, 5′-pentamethoxy-isoflavon durch Ringschluß aus 2,4-Dihydroxy-3,6-dimethoxy-phenyl(-2′,4′,5′-trimethoxybenzyl)-keton. Durch teilweise Demethylierung wurde aus der ersteren Verbindung das 5, 7-Dihydroxy-8, 2′, 4′, 5′-tetramethoxy-isoflavon, das Isocaviunin hergestellt.

LITERATUR

1. FARKAS, L., VÁRADY, J.: Tetrahedron Letters Nr. 20. 23—24 (1960); Chem. Ber. **93,** 2685 (1960).
2. GOTTLIEB, O. R., MAHALHAES, M. T.: J. Org. Chem. **26,** 2449 (1961); GOTTLIEB, O. E.: Pers. Mittlg. vom 1. 3. 1961.
3. GEISSMAN, T. A., HALSALL, T. G.: J. Am. Chem. Soc. **73,** 1280 (1951).
4. KAKAI, S., MIYAJIMA, S., ONO, M.: Ber. **65,** 1041 (1932).
5. GOVINDACHARI, T. R., NAGARAJAN, K., PARTHASARATHY, P. C.: J. Chem. Soc. (London) **1957,** 548.
6. SATHA, V. R., VENKATARAMAN, K.: Curr. Sei. **18,** 373 (1949).

Polyoxychromones, IV.

Synthesis of Isocaviunine

L. FARKAS and J. VÁRADY

Summary. 7-Hydroxy-5, 8, 2′, 4′, 5′-pentamethoxy isoflavone was obtained by ring closure from 2, 4-dihydroxy-3,6-dimethoxyphenyl-(2′, 4′, 5′-trimethoxybenzyl)-ketone. In the second step of synthesis, isocaviunine (5, 7-dihydroxy-8, 2′, 4′, 5′-tetramethoxy isoflavone) was prepared by partial demethylation of 7-hydroxy-5, 8, 2′, 4′, 5′-pentamethoxy isoflavone.

Полиоксихромоны, IV.

Синтез изокавиунина

Л. ФАРКАШ и И. ВАРАДИ

Резюме. Из 2,4-дигидрокси-3,6-диметокси-фенил(2′,4′, 5′-триметоксибензил)-кетона замыканием кольца авторы получили 7-гидрокси-5,8,2',4',5-пентаметокси-изофлавон. Частичным деметилированием получили 5,7-дигирокси-8,2′,4′,4',5′-тетраметоксиизо-флавон, т. е. изокавиунин.

Dr. Loránd FARKAS
József VÁRADY
Budapest XI. Gellért tér 4.

ÜBER DIE RINGISOMERISIERUNG VON ISOFLAVONEN, V.*

ENDGÜLTIGE STRUKTUR DES CAVIUNINS. SYNTHESE DES 7-METHYLCAVIUNINS

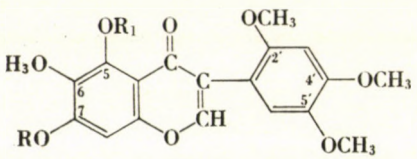
L. FARKAS und J. VÁRADY

(Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

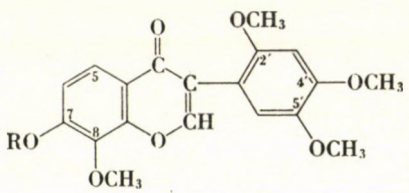
Eingegangen am 15. Juni 1961

Kürzlich gelang es GOTTLIEB und MAHALHAES [1] aus dem Holz der zur Familie der Leguminosae gehörenden *Dalbergia nigra Fr. Allem* eine kristalline Verbindung zu isolieren, deren Struktur mit der gemeinsamen Auswertung des alkalischen Abbaus und der IR- bzw. UV-Spektren festgestellt werden konnte. Auf Grund ihrer Untersuchungen hielten die genannten Autoren die isolierte Verbindung für das 5, 7-Dihydroxy-6, 2′, 4′, 5′-tetramethoxy-isoflavon **(Ia)**.

In vorliegender Arbeit kann über die — im experimentellen Teil beschriebene — gelungene Synthese des 7-Methylisocaviunins **(IIc)** aus dem aus 5-Methylisocaviunin [2] **(IIa)** durch Methylierung erhaltenen 5, 7-Dimethylisocaviunin **(IIb)** berichtet werden. Die Verbindung **IIc** isomerisiert sich auf Wirkung von Kaliumäthylat [3] zu 5-Hydroxy-6, 7, 2′, 4′, 5′-pentamethoxy--isoflavon **(Ib)**, dessen Konstanten und Verhalten in jeder Hinsicht gute Übereinstimmung mit dem 7-Methyl-derivat der durch GOTTLIEB und MAHALHAES [1] beschriebenen natürlichen Substanz, dem 7-Methyl-caviunin zeigte.



Ia : R = R_1 = H
Ib : R = CH_3; R_1 = H



IIa : R = H; R_1 = CH_3
IIb : R = R_1 = CH_3
IIc : R = CH_3; R_1 = H

Beschreibung der Versuche**

5, 7, 8, 2, 4, 5,Hexamethoxyisoflavon (IIb)

Ein Gemisch aus 1 g 7-Hydroxy-5, 8, 2′, 4′, 5'-pentamethoxyisoflavon [2], 20 ml trockenem Aceton, 3 g wasserfreiem, fein pulverisiertem K_2CO_3 und 2 ml Dimethylsulfat wurde 1 Stunde hindurch gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit 80 ml

* IV. Mitteilung: Chem. Ber. **93**, 2685 (1960).
** Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Wasser verdünnt und das Aceton in einer geräumigen Porzellanschale an freier Luft verdunsten gelassen. Die ausgeschiedene watteartige Substanz wurde am nächsten Tage abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Umkristallisieren aus Alkohol schieden 0.9 g des Isoflavons in Form farbloser, langer Nadeln aus. Schmp.: 164—165°. $FeCl_3$-Reaktion in Methanol negativ.

$C_{21}H_{22}O_8$ (402.4). Ber. $(CH_3O)_6$ 46.27. Gef. $(CH_3)_6$ 46.20%.

7-Methylisocaviunin. 5-Hydroxy-7, 8, 2′, 4′, 5′-pentamethoxyisoflavon (IIc)

0.25 g 5, 7, 8, 2′, 4′, 5′-Hexamethoxyisoflavon wurden in 40 ml frisch destilliertem trockenem Nitrobenzol unter gelindem Erwärmen gelöst, sodann mit einer Lösung von 0.1 g $AlCl_3$ in 5 ml frisch destilliertem trockenem Nitrobenzol vermischt und in einem auf 105° erwärmten Ölbad 90 Minuten hindurch erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in 100 ml Wasser gegossen, mit 10 ml 10%iger Salzsäure versetzt und das Nitrobenzol mit Wasserdampf abgeblasen. Die aus der abgekühlten Flüssigkeit ausgeschiedene feste Substanz wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und der noch feuchte Filterkuchen aus Alkohol umkristallisiert. Die blaßgelben Kristallnadeln (0.2 g) schmolzen bei 182—183°. $FeCl_3$-Reaktion in Methanol grün.

$C_{20}H_{20}O_8$ (388.4) Ber. $(CH_3O)_5$ 39.95. Gef. $(CH_3O)_5$ 39.83%.

5-Acetoxy-7, 8, 2′, 4′, 5′-pentamethoxyisoflavon

Ein Gemisch aus 0.1 g 5-Hydroxy-7,8,2′,4′,5′-pentamethoxyisoflavon, 2 ml Essigsäureanhydrid und 0.2 g wasserfreiem Natriumacetat wurde erst $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann 10 Minuten im Sieden gehalten. Nach dem Abkühlen wurde die Flüssigkeit mit 20 ml Wasser verdünnt und die ausgeschiedene feste Substanz am nächsten Tage abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet (0.11 g). Die nach Umkristallisieren aus Alkohol erhaltenen farblosen, achteckigen Säulen zeigten einen Schmelzpunkt von 196—197°. $FeCl_3$ Reaktion in Methanol negativ.

$C_{22}H_{22}O_9$ (430.4). Ber. $(CH_3O)_5$ 36.05. Gef. $(CH_3O)_5$ 35.88%.

7-Methylcaviunin. 5-Hydroxy-6, 7, 2′, 4′, 5′-pentamethoxyisoflavon (Ib)

0.2 g 5-Hydroxy-7, 8, 2′, 4′, 5′-pentamethoxyisoflavon wurden in 20 ml 2%igem Kaliumäthylat (2 g K in 100 ml abs. Alkohol) gelöst und über einem Asbestdrahtnetz 12 Minuten hindurch im Sieden gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde in einer Salz-Eis-Kühlmischung abgekühlt, mit 10%iger Salzsäure angesäuert, die ausgeschiedene feste Substanz nach 2 Stunden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Die nahezu farblosen, glänzenden Kristallnadeln (0.15 g) schmolzen bei 187—188°. $FeCl_3$ Reaktion in Methanol grün. (Der Misch-Schmelzpunkt mit Isocaviuninmethyläther zeigte eine Depression von 18°.) Literatur-Schmp.: 185.5—187.5°. Das Gemisch des erhaltenen Produktes mit natürlichem 7-Methylcaviunin zeigte keine Schmelzpunktdepression.

$C_{20}H_{20}O_8$ (388.4). Ber. $(CH_3O)_5$ 39.95. Gef. $(CH_3O)_5$ 39.78%.

5-Acetoxy-6, 7, 2′, 4′, 5′-pentamethoxyisoflavon

Ein Gemisch aus 0.1 g 5-Hydroxy-6, 7, 2′, 4′, 5′-pentamethoxyisoflavon, 2 ml Essigsäureanhydrid und 0.2 g wasserfreiem Natriumacetat wurde zuerst $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann 10 Minuten im Sieden gehalten. Nach dem Abkühlen wurde die Flüssigkeit mit 20 ml Wasser verdünnt und das ausgeschiedene feste Produkt am nächsten Tage abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet (0.11 g). Die nach Umkristallisieren aus Alkohol erhaltenen farblosen Kristallnadeln schmolzen bei 188—189°. $FeCl_3$ Reaktion in Methanol negativ.

$C_{22}H_{22}O_9$ (430.4). Ber. $(CH_3O)_5$ 36.05. Gef. $(CH_3O)_5$ 35.93%.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, für die Ausführung der Mikroanalysen Frl. Dipl. Chem. I. Batta.

LITERATUR

1. GOTTLIEB, O. R., MAHALHAES, M. T.: J. Org. Chem. **26,** 2449 (1961); GOTTLIEB, O. R.: Persönliche Mitteilung (1. 3. 1961).
2. FARKAS, L., VÁRADY, J.: Acta Chim. Hung. **33,** 179 (1962).
3. FARKAS, L., VÁRADY, J.: Chem. Ber. **93,** 1269, 2685 (1960); SESHADRI, T. R., DHAR, H. L.: Tetrahedron **7,** 77 (1959).

ZUSAMMENFASSUNG

Die teilweise Demethylierung des 5, 7, 8, 2′, 4′, 5′-hexamethoxy-isoflavons führte zum 5-Hydroxy-7, 8, 2′, 4′, 5′-pentamethoxy-isoflavon. Auf Wirkung von Kaliumäthylat isomerisiert sich diese letztere Verbindung zu 5-Hydroxy-6, 7, 2′, 4′, 5′-pentamethoxy-isoflavon, das sisch mit dem natürlichen 7-Methyl-caviunin in jeder Hinsich als identisch erwies.

Ring Isomerizations of Isoflavones, V.

Final Structure of Caviunine. Synthesis of 7-Methylcaviunine

L. FARKAS and J. VÁRADY

Summary. The partial demethylation of 5, 7, 8, 2′, 4′, 5′-hexamethoxy isoflavone gave 5-hydroxy-7, 8, 2′, 4′, 5′-pentamethoxy isoflavone. On treating this latter compound with potassium ethylate, the compound isomerized to 5-hydroxy-6, 7, 2′, 4′, 5′-pentamethoxy isoflavone which proved to be identical in every respect with natural 7-methyl-caviunine.

О перемещениях кольца изофлавонов, V.

Окончательное строение кавиунина синтез 7-метил-кавиунина

Л. ФАРКАШ и И ВАРАДИ

Резюме. Частичное деметилирование 5,7,8,2′,4′,5′-гексаметокси-изофлавона привело к 5-гидрокси-7,8,2′,4′,5′-пентаметокси-изофлавону. Это последнее соединение при действии метилата калия изомеризуется в 5-гидрокси-6,7,2′,4′,5′-пентаметокси-изофлавон, который во всех отношениях оказался тождественным естественному 7-метил-кавиунину.

Dr. Loránd FARKAS
József VÁRADY
Budapest, XI. Gellért tér 4.

HERSTELLUNG VON REINSELEN MITTELS EINER IONENAUSTAUSCHMETHODE

GY. ALMÁSSY, E. KOTSIS und T. KOTSIS

(Forschungslaboratorium der Budapester Schwefelsäurefabrik, Budapest, und Spektralanalytisches Laboratorium des Metallurgischen Forschungsinstituts, Budapest)

Eingegangen am 12. November 1960

In einer früheren Mitteilung [1] beschäftigten wir uns mit der Lösungsmittelextraktion des Selens und beschrieben ein Verfahren zur Herstellung von 99.9%igem Selen. Dieser Reinheitsgrad entspricht jedoch den Erfordernissen der zeitgemäßen Fernmeldetechnik schon nicht mehr. Eben deshalb versuchten wir die Reinheit durch wiederholte Extraktionen zu erhöhen, wobei es uns gelang, 99.99%iges Selen herzustellen. Die Herstellungskosten wurden aber durch die wiederholten Extraktionen so bedeutend erhöht, daß wir auf diesen Weg verzichten mußten. Wir mußten daher ein einfacheres und billigeres Verfahren suchen bzw. entwickeln und so beschäftigten wir uns eingehend mit dem Austauschvorgang des Selens sowie seiner Begleitmetalle.

Bei diesen Untersuchungen wurde natürlich die Qualität des durch die ungarische Industrie verbrauchten ausländischen Selens berücksichtigt. Zuerst prüften wir daher die Reinheit des ausländischen Selens mittels Spektralanalyse.

Die zur Untersuchung der Spurenelementenverunreinigungen des Selens benötigten Etalone wurden auf solcher Weise hergestellt, daß spektralreine Johnson—Mathey-Reagenzien zu Reinselen (99.9999%iger Reinheit) in solchen Mengen zugefügt wurden, daß der Gehalt des untersuchenden Elements einer Größenordnung von ungefähr 0.1% entspreche. Die Bezugsserien wurden sodann aus diesem Stammgemisch durch stufenweise Verdünnung bereitet. Die pulverisierten Selenmuster und die Bezugsserien wurden in die Bohrung einer spektralreinen Kohlenelektrode eingetragen. Die Dimensionen dieser Elektroden waren: 4 mm Innendurchmesser, 5 mm Außendurchmesser, 6 mm Bohrungstiefe. Eine konisch bearbeitete spektralreine Kohlenelektrode diente als obere Elektrode. Die Spektralanalyse wurde unter den folgenden Bedingungen durchgeführt:

Spektrograph:	Quarzspektrograph, Typ I. S. P. 22
Anregung:	Gleichstrombogen
Stromstärke:	10 amp., kurzgeschlossen
Abbildung:	virtuell
Spaltbreite:	15 μ
Vorfunken:	—
Belichtung:	40 Sek.
Platte:	Agfa Blau Extrahart
Auswertung:	MF_2-Mikrophotometer.

Die Empfindlichkeit der Methode kann durch Anreicherung [2] erhöht werden. Zur Analyse wurden 2 g Selen bei 460° C in Luft destilliert, und der Destillationsrückstand in einer Kohlenelektrode bei 9 amp Stromstärke verbrannt. Bei der Prüfung auf Blei, Zinn und Wismuth dauerte die Belichtung 15 Sekunden, während bei anderen Verunreinigungen 40 Sekunden.

Bei der Auswertung ohne Veranreicherung diente die Selenlinie 2413.5 Å als Bezugselement der Photometrie.

Bei der Anreicherungsmethode (eigentlich ein halbquantitatives Verfahren), wurde dagegen die Auswertungskurve auf Grund der auf das Bezugselement bezogenen Linienintensitäten dargestellt.

Die Empfindlichkeit der Methode ohne bzw. mit Anreicherung, wie auch die Wellenlängen der angewandten Linien sind in Tabelle I angegeben.

Tabelle I

Wellenlängen der angewandten Spektrallinien und Empfindlichkeit der Methode

Element	Wellenlänge der angewandten Spektrallinie Å	Nachweisbarkeitsgrenze	
		ohne Anreicherung %	mit Anreicherung %
Cu	3273.9	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$
Ag	3280.7	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$
Pb	2833.1	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-6}$
Sn	2839.7	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Bi	3067.7	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Sb	2598.1	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Fe	2599.3	$1 \cdot 10^{-4}$	—
Hg	2536.5	$3 \cdot 10^{-4}$	—
Te	2385.7	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
As	2349.8	$5 \cdot 10^{-5}$	—

Der relative (quadratische) Fehler der Methode beträgt $\pm 8\%$.

Die bei der Untersuchung des Reinheitsgrades ausländischen Selens erhaltenen Werte sind in Tabelle II dargestellt.

Wie aus den Angaben der Tabelle II hervorgeht, sind die Reinheitsanforderungen äußerst hoch. Die Beseitigung des Tellurs, Quecksilbers und Bleis muß besonders sorgfältig erfolgen, weil bei der Herstellung von Gleichrichtern schon Spuren dieser Metalle sogar in einer Größenordnung von $10^{-3}\%$ bedeutend störend wirken.

Bei unseren vorliegenden Versuchen verwendeten wir ein in der Budapester Schwefelsäurefabrik hergestelltes 90%iges Rohselen, dessen Selengehalt durch wiederholtes Lösen in Salpetersäure [3, 4, 5] und Ausfällen mit Schwefeldioxid auf 99.8% erhöht wurde. Zur Untersuchung des Austauschvorganges wurde dieses gereinigte Produkt angewandt.

Tabelle II

Verunreinigungen des ausländischen Selens

Element	Menge der Verunreinigung, %
Cu	$< 2 \cdot 10^{-5}$
Ag	$< 2 \cdot 10^{-5}$
Pb	$< 1 \cdot 10^{-4}$
Sn	$5 \cdot 10^{-5}$
Bi	$< 1 \cdot 10^{-4}$
Sb	$< 1 \cdot 10^{-4}$
Fe	$< 1 \cdot 10^{-4}$
Hg	$< 3 \cdot 10^{-4}$
Te	$< 1 \cdot 10^{-4}$
As	$5 \cdot 10^{-5}$

Verhalten des Selens und Tellurs gegen Kationen- bzw. Anionenaustauschharze

Nach Literaturangaben wird aus einer schwach salzsaurer Lösung durch ein Kationenaustauschharz nur das Tellur gebunden, während das Selen in der Lösung bleibt [6, 7]. Diese Untersuchungen wurden durch LEDERER und KERTESZ [8] auch auf ein mit H-förmigem Dowex 50 Harz imprägniertes Ionenaustauschpapier erweitert. Bei ihren Versuchen mit Lösungen verschiedener Säuregehalte stellten sie fest, daß bei einem schwach sauren Eluieren das Selen einen hohen R_f-Wert, während das Tellur einen geringen R_f-Wert aufweist d. h. das Selen wird durch einen Kationenaustauscher viel schwächer gebunden als das Tellur.

Die Literaturangaben beziehen sich hauptsächlich auf salzsaure Lösungen. Bei der Reinigung steht uns aber lediglich eine salpetersaure Lösung zur Verfügung, da das Selen in Salzsäure unlöslich ist. Es ist zwar möglich, Salpetersäure durch wiederholtes Eintrocknen mit Salzsäure zu beseitigen, dazu sind jedoch einerseits korrosionsfeste Apparaturen nötig, andererseits ist diese Behandlung zeitraubend. So schien es zweckmäßig, unsere Ionenaustauschuntersuchungen auch auf salpetersaure Lösungen zu erweitern.

Bei diesen Untersuchungen wurden Anteile von 100 ml mit 2n Salzsäure regenerierten H-förmigen Dowex 50 Kationenaustauschharz in eine Säule von 3 cm Durchmesser und 20 cm Länge eingefüllt, sodann eine 2%ige, in bezug auf Salpetersäure 0.1n Selenlösung aufgetragen. Diese Lösung wurde bei 25° und einer Geschwindigkeit von 20 ml/Min. durch die Säule bis zum Durchbruchpunkt fließen gelassen. Der Durchbruchspunkt wurde im Effluent

mit einer 5%igen $SnCl_2$-Lösung ermittelt wobei in Gegenwart von Selen ein rötlicher Niederschlag erschien. Unseren Erfahrungen nach fand der Durchbruch schon zu Beginn des Ionenaustausches statt. Der gravimetrischen Analyse nach stimmte das auf die Säule aufgetragene Selen mit der im Effluenten gefundenen Selenmenge innerhalb der Fehlergrenze gut überein d. h. das Selen wurde durch das Ionenaustauschharz tatsächlich nicht gebunden.

Wenn aber die 2%ige Selenlösung unter den gleichen Versuchsbedingungen durch eine Säule OH-förmigen Anionenaustauscherharz Dowex 2 fließen gelassen wurde waren unsere Beobachtungen ganz verschieden. Das Selen wurde durch das Harz gebunden. Unserer Untersuchungen gemäß beträgt die Durchbruchskapazität des Anionenaustauscherharzes Dowex 2 48 g Selen/Liter Harz.

Nachdem in einer salpetersauren Lösung das Selen hauptsächlich als Selenigesäure anwesend ist, soll die Dissoziation nach der Gleichung

$$SeO^{2+} + 2\,OH^- \rightleftharpoons H_2SeO_3 \rightleftharpoons 2\,H^+ + SeO_3^{2-}$$

im Sinne des rechten oberen Pfeiles verschoben werden, d. h. das Selen benimmt sich gegen Ionenaustauschern wie ein Anion.

Das Benehmen des Tellurs gegen Kationen- und Anionenaustauscher wurde auf ähnliche Weise untersucht. Bei diesen Versuchen verwendeten wir eine 0.2%ige, in bezug auf Salpetersäure 0.1 n Tellurlösung. Es war nicht möglich, eine konzentriertere Tellurlösung zu bereiten, weil sich die Tellurigesäure in 0.1 n Salpetersäure schlecht löst.

Unter den schon beschriebenen Versuchsbedingungen ermittelten wir auch die Durchbruchskapazitäten bei dem H-förmigen Kationenaustauscher Dowex 50 und bei dem OH-förmigen Anionenaustauscher Dowex 2. Zur Feststellung des Durchbruchs wurde auch hier eine 5%ige $SnCl_2$-Lösung angewandt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle III vorgestellt.

Tabelle III

Durchbruchskapazität des Tellurs bei Kationen- und Anionenaustauschharz

Austauschharz	Menge der bis zum Durchbruch durch 100 ml Harz geflossenen 0.2%igen Tellurlösung ml	Durchbruchskapazität g Te/Liter Harz
Dowex 2	105	2.1
Dowex 50	115	2.3

Wie aus den Angaben der Tabelle III hervorgeht, wird das Tellur durch das Kationenaustauschharz und das Anionenaustauschharz in gleichem Maße

gebunden. Dementsprechend, ausgehend von der Gleichung

$$TeO^{2+} + 2\,OH \rightleftharpoons H_2TeO_3 \rightleftharpoons 2\,H^+ + TeO_3^{2-}$$

kann sich die Dissoziation in der Richtung des rechten oder linken oberen Pfeiles verschieben, in Abhängigkeit davon, ob sich die Lösung mit einem H-förmigen Kationenaustauscher oder mit einem OH-förmigen Anionenaustauscher berührt.

Verhalten der das Selen verunreinigenden Metallen gegen Kationen- und Anionenaustauschharze

Nach unseren qualitativen spektralanalytischen Untersuchungen enthält die salpetersaure Rohselenlösung außer Selen und Tellur noch folgende Metalle in bedeutenden Mengen: Hg, Pb, Fe und Sn, während die Elemente Bi, Ag, As, Sb und Si in wesentlich geringeren Mengen gegenwärtig sind. Da diese letzteren in einer Konzentration unter $10^{-3}\%$ vorkommen, wurden sie nicht eingehender untersucht. Nach den Literaturangaben werden aber die Quecksilberionen [9, 10], Bleiionen [9, 11, 12], Eisenionen [13, 14, 15, 16, 17] und Zinnionen [18] in einer verdünnten sauren Lösung durch Kationenaustauscherharze gut gebunden, d. h. sie verhalten sich anders wie das Selen.

Kationenaustauschuntersuchungen mit einer selen-, tellur-, quecksilber- und bleihaltigen Lösung

Die Beobachtung, daß in einer salpetersauren Lösung das Tellur und die anderen Verunreinigungen — im Gegensatz zum Selen selbst — durch ein Kationenaustauschharz gebunden werden, konnte zur Reinigung des Selens verwertet werden.

Zur Untersuchung bereiteten wir eine 2%ige Reinselenlösung, die in bezug auf Salpetersäure 0.1 n war. Diese Lösung enthielt 0.01% Tellur, 0.01% Quecksilber und 0.01% Blei. Von dieser Lösung wurden 7 Liter auf eine Säule von 10 cm Durchmesser aufgetragen, die mit 3 Liter Kationenaustauschharz Dowex 50 gefüllt wurde. Dieser Harz wurde vorangehend mit 15 Liter 2n Salzsäure regeneriert und mit dest. Wasser säurefrei gewaschen. Die Durchflußgeschwindigkeit des Influenten betrug 500 ml/Min. In den Effluent wurde Schwefeldioxidgas geleitet, um das Selen auszufällen. Die Mengen der drei Begleitmetalle im Selen wurden sodann spektralanalytisch bestimmt.

Diese Operationen wurden mehrmals wiederholt, d. h. das Harz wurde regeneriert, gewaschen, und wiederum mit 7 Liter Selenlösung behandelt. Darauffolgend wurde das Selen aus den einzelnen Anteilen des Effluenten getrennt bestimmt, wobei wir ganz überraschende Resultate erhielten (Tab. IV).

Wie die Angaben der Tabelle IV zeigen, erhöht sich der Blei- und Quecksilbergehalt bei der Wiederholung des Ionenaustauschvorganges. Daraus folgt, daß sich die Kapazität des Harzes in bezug auf die genannten beiden Metalle durch Wiederholung des Ionenaustauschvorganges vermindert.

Tabelle IV

Erhöhung des Quecksilber- und Bleigehaltes bei Wiederholung des Ionenaustauschvorganges

Nummer der Wiederholung	Tellurgehalt	Bleigehalt	Quecksilbergehalt
	der Selenfraktionnen		
	%	%	%
1	< 0.001	< 0.001	< 0.001
2	< 0.001	0.05	0.034
3	< 0.001	0.07	0.04
4	< 0.001	0.1	0.065

Bei einer eingehenderen Untersuchung dieses Vorganges gelangten wir zu folgenden Resultaten. Das durch das Harz gebundene Blei wandelt sich beim Regenerieren mit Salzsäure zu Bleichlorid um, welch letzteres sodann auf dem Harz ausgefällt wird. Infolge der geringen Wasserlöslichkeit des Bleichlorids verunreinigt es sowohl die durch das Harz fließende Regeneriersäure, wie auch das Waschwasser und den Influent. So gelangt das Blei in den Effluent und verunreinigt dort auch das mittels Schwefeldioxids ausgefällte Selen. Beim Quecksilber nahmen wir an, daß auf dem Harz eine Reduktion stattfindet, und beim Regenerieren mit Salzsäure das schlecht lösliche Kalomel entsteht, das — dem Bleichlorid ähnlich — den Effluent verunreinigt.

Um diese Annahme zu beweisen, wurde demnächtst das Kationenaustauscherharz mit n Salpetersäure statt Salzsäure regeneriert. Dabei erfuhren wir, daß der Effluent in diesem Falle blei- bzw. quecksilberfrei blieb, bzw. der Gehalt des ausgefällten Selens an Quecksilber und Blei unter 0.001% sank und die Menge dieser beiden Metalle im Selen sogar bei den mehrmals wiederholten Ionenaustauschvorgangen nicht zunahm. So erwies sich die Abtrennung des Selens vom Tellur, Quecksilber und Blei mittels eines Kationenaustauscharzes als erfolgreich.

Reinigung des Rohselens

Allerdings unterwarfen wir zunächst das Rohselen einem vorangehenden Reinigungsprozeß, der aus dem Lösen des Rohselens in Salpetersäure und aus dem Fällen des Selens mittels Schwefeldioxids bestand. Das auf diese Weise erhaltene vorgereinigte Selen wurde mittels Salpetersäure in eine 2%ige Selenlösung umgewandelt, die in bezug auf Salpetersäure 0.1 n war. 7 Liter dieser Lösung wurden auf eine vorangehend mit 15 Liter n Salpetersäure regenerierte Säule von Ionenaustauscherharz Dowex 50 aufgetragen, und das Selen

durch Behandlung des Effluenten mit Schwefeldioxid gefällt. Die Analysenangaben des erhaltenen Produktes sind in Tabelle V zusammengefaßt.

Aus den analytischen Werten der Tabelle V geht es hervor, daß es möglich ist, die metallischen Verunreinigungen des Selens durch Kationenaustausch zu entfernen. Der Quecksilbergehalt ist jedoch für die Fernmeldetechnik noch immer zu hoch, indem nach Tabelle II die noch zulässige Grenze nur etwa 0.00001% beträgt.

Tabelle V

Verunreinigungen in Selen nach Reinigung mit Kationenaustausch

Element	Gehalt, %
Cu	$2 \cdot 10^{-5}$
Ag	$2 \cdot 10^{-5}$
Pb	$1 \cdot 10^{-4}$
Sn	$5 \cdot 10^{-5}$
Bi	$1 \cdot 10^{-4}$
Sb	$1 \cdot 10^{-4}$
Fe	$1 \cdot 10^{-4}$
Hg	$2 \cdot 10^{-3}$
Te	0
As	$1 \cdot 10^{-4}$

Wir stellten fest, daß die verhältnismäßig starke Quecksilberverunreinigung nicht einer unrichtigen Dimensionierung der Kationenaustauschersäule zugeschrieben werden kann, weil eine Harzsäule von 3 Liter sogar eine zehnfache Menge der mit der angewandten Selenlösung aufgetragenen metallischen Verunreinigungen binden könnte. Wir nahmen daher an, daß bei dem Lösen des Selens ein Teil des Quecksilbers statt einer Kationenform als eine schlecht dissoziierende Verbindung (z. B. HgO) vorliege, die durch ein Kationenaustauschharz nicht gebunden wird. Ist diese Annahme richtig, so könnte diese Verbindung durch ein Anionenaustauschharz auch nicht gebunden werden. Demgemäß führten wir unseren nächsten Versuch auf solche Weise durch, daß wir die durch den Kationenaustauscher geflossene Lösung auf eine mit 2 n Natriumhydroxid regenerierte Anionenaustauschersäule Dowex 2 trugen, die die gleichen Dimensionen wie die Kationenaustauschersäule besaß. Sodann wurde die Anionenaustauschersäule mit 15 Liter Wasser gewaschen und mit 15 Liter 2 n Natriumhydroxid eluiert. Die analytischen Daten des erhaltenen Produktes sind in Kolumne I der Tabelle VI gezeigt. Dieser Versuch wurde auch mit einer — statt dem vorgereinigten — aus Rohselen bereiteter Selen-

lösung wiederholt. Die analytischen Daten dieses Selentyps sind in Kolumne II der Tabelle VI dargestellt.

Tabelle VI

Verunreinigungen in Selen nach Reinigung mit Kationen- und Anionenaustausch

Element	Menge der Verunreinigung %	
	I	II
Cu	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Ag	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Sn	0	$5 \cdot 10^{-5}$
Bi	0	$1 \cdot 10^{-4}$
Sb	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Fe	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Hg	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Te	0	0
As	$6 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$

Die Angaben der Tabelle VI unterstützen die Richtigkeit unserer erwähnten Annahme, indem die behandelten Selenmuster auf Grund der analytischen Daten eine unbeanstandbare Reinheit aufwiesen. Die Reinigung des Selens auf die vorgeschlagene Weise kann unmittelbar auch mit der Lösung des Rohselens durchgeführt werden, wodurch die Kosten der Herstellung des Reinselens in bedeutendem Maße herabgesetzt werden können.

Aus einem Vergleich der Angaben der Tabellen II und VI geht hervor, daß man mittels des vorgeschlagenen Verfahrens reineres Selen als das ausländische Produkt zu erhalten vermag.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Verhalten des Selens und seiner Begleitmetalle wurde gegen Kationen- und Anionenaustauschharze untersucht. Auf Grund der Ergebnisse wurde ein Verfahren zur Herstellung des in der Fernmeldetechnik erforderten Reinselens entwickelt. Nach diesem Verfahren wird die salpetersaure Lösung des Rohselens durch eine mit Kationenaustauscherharz bzw. Anionenaustauscherharz gefüllte Säule geleitet, sodann das Selen aus dem Anionenaustauscher mit 2 n Natriumhydroxid eluiert. Aus dem Eluat fällt man das Reinselen mittels Schwefeldioxids. Das erhaltene Produkt weist einen Reinheitsgrad von 99.999 bis 99.9999% auf.

LITERATUR

1. ALMÁSSY, GY.: Acta Chim. Hung. **32,** 255 (1962).
2. MELLICHAMP, S. W.: Appl. Spectroscopy **8,** 114 (1954); C. A. **49,** 775 h (1955).
3. BERZELIUS, J. J.: Schweiggers Journal für Chemie und Physik **23,** 328 (1818).
4. JANNEK, J., MEYER, J.: Z. anorg. Ch. **83,** 80 (1913).
5. STEPANOW, N. N., RENNEW, S. N., BERGER, J. J.: Sch. Khim. Promischl. **18,** No. 20. (1941).

6. Aoki, F.: Bull. Chem. Soc. Japan. **26,** 480 (1953).
7. Sasaki, Y.: Bull. Chem. Soc. Japan. **28,** 89 (1955).
8. Lederer, M., Kertesz, S.: Anal. Chim. Acta **15,** 226 (1956).
9. Fritz, J. S., Karraker, S. K.: Angew. Chem. **71,** 455 (1959).
10. McNevin, W. M., Lee, I. L.: Anal. Chim. Acta **12,** 544 (1955).
11. Nelson, F., Kraus, K. A.: J. Am. Chem. Soc. **76,** 5916 (1954).
12. Klement, R.: Z. anal. Chem. **136,** 17 (1952).
13. Matsuo, T., Iwase, A.: Japan. Analyst **4,** 148 (1955).
14. Rjabosikow, D. I., Buhtiarow, W. E.: Sch. Anal. Khim. **7,** 377 (1952).
15. Rjaboschikow, D. I., Buhtiarow, W. E.: Sch. Anal. Khim. **9,** 196 (1954).
16. Nadkarni, N. N., Varde, M. S., Athavale, V. T.: Anal. Chim. Acta **16,** 421 (1957).
17. Beljawskaja, I. A., Skrobat, E. P.: Trudy komissii Anal. Khim. Akad. Nauk. SSSR., Inst. Geokhim. Anal. Khim. **6,** 343 (1955).
18. Kimura, K., Saito, N., Kakahama, H., Irimosi, T.: J. Chem. Soc. Japan, Pur. Chem. Sect. **74,** 305 (1953).

Preparation of Pure Selenium by Ion Exchange

GY. ALMÁSSY, E. KOTSIS and T. KOTSIS

Summary. The behaviour of selenium and its accompanying metals against cation and anion exchanger resins was studied. On the basis of the results, a method was evolved for the preparation of selenium of high purity, as required in preparations for telecommunication technique. By this method, the nitric acid solution of crude selenium is led through a column of cation and anion exchangers, and then selenium eluted from the anion exchanger by a 2 *N* solution of sodium hydroxide. In the eluate, selenium is precipitated by gaseous sulphuric dioxide. The selenium content of the obtained products ranges from 99.999 to 99.9999%.

Получение селена высокой чистоты при помощи метода ионообмена

ДЬ. АЛЬМАШИ, Э. КОЧИШ и Т. КОЧИШ

Резюме. Авторы изучали поведение селена и сопутствующих ему металлов в отношении катионо- и анионо-обменных смол. На основании полученных результатов разработали метод для получения селена высокой чистоты, необходимого в технике связи. Согласно данному методу азотнокислый раствор сырого селена пропускают через катионо- и анионо-обменную колонку, а затем селен извлекают из анионообменника раствором гидрата окиси натрия в 2 н. Из элюата селен осаждают двуокисью серы. Содержание селена полученного продукта колебается между 99.999 и 99.9999%.

Dr. Gyula Almássy
Dr. Endre Kotsis
Frau T. Kotsis
Budapest IX. Kén u. 5.

CONTRIBUTIONS TO THE KINETICS OF MULLITE FORMATION IN THE SYSTEM ALUMINIUM FLUORIDE–SILICA, I.

TEMPERATURE PARAMETERS OF THE FORMATION OF SiF_4 AND $3\,Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$

B. Lőcsei

(Central Research Institute of Building Industry, Budapest)

Received December 14, 1960

1. Introduction

One of the problems of greatest importance in the theory of ceramics is the elucidation of the conditions of formation of mullite, a compound belonging to the system alumina-silica. Although the interest of many authors is focussed on this problem, there are still a number of uncleared conditions. The parameters of solidity, porosity, softening point on stress-and-strain and resistance to rapid temperature changes of fine ceramical products and refractories based on the above-mentioned system proved to be closely related to the actual mullite content of the product. In the course of the present investigations, in addition to clearing up the kinetical conditions of mullite formation as our primary object, it was also possible to evolve a method suitable for the increase of the mullite content of ceramic products and for improving the listed properties.

After the investigations of Bowen and Greig [1], the conditions of equilibrium of the system alumina—silica were eliminated in recent years by Toropov, further by Roy and co-workers [2, 3]. Kinetical problems were cleared up by conclusions drawn from investigations of silica gel and aluminium hydroxide base carried out by Grofcsik and Vágó [4, 5], Long (cf. in [6]) and Morey (cf. in [7]). Researches into the system aluminium fluoride-silica where water must also be taken into account as a component, similarly contributed to the kinetics of mullite formation.

The object of our investigations was to establish the qualitative kinetical conditions of the reaction between aluminium fluoride and silica. The effect of water contents and of the various modifications of silica were studied.

2. Experimental

2.1 Materials

Aluminium fluoride with crystal water, analytical grade (Table I),
anhydrous aluminium fluoride,
silica gel prepared by hydrothermal method,

Table I

Debye—Scherrer diagram of aluminium fluoride

d kX	Intensity	Substance
5.484	2	$2\ AlF_3 \cdot 7\ H_2O$
3.872	1	$2\ AlF_3 \cdot 7\ H_2O$
3.551	5	AlF_3
3.322	1	$2\ AlF_3 \cdot 7\ H_2O$
3.030	2	$2\ AlF_3 \cdot 7\ H_2O$
2.529	1	AlF_3
2.453	1	AlF_3, $2\ AlF_2 \cdot 7\ H_2O$
2.134	3	AlF_3
2.027	1	AlF_3
1.938	1	$2\ AlF_3 \cdot 7\ H_2O$
1.771	4	AlF_3
1.734	1	$2\ AlF_3 \cdot 7\ H_2O$
1.673	1	$2\ AlF_3 \cdot 7\ H_2O$
1.592	3	AlF_3
1.365	1	AlF_3
1.432	2	AlF_3
1.257	2	AlF_3

Table II

Debye—Scherrer diagram of quartz glass ignited 10 hours at 1300° C

d kX	Intensity	Substance
4.327	3	tridymite
4.083	4	cristobalite
3.839	3	tridymite
3.128	1	cristobalite
3.020	1	tridymite
2.863	2	cristobalite
2.505	3	cristobalite, tridymite
1.942	1	cristobalite
1.882	2	cristobalite
1.703	1	cristobalite
1.618	1	cristobalite
1.544	1	cristobalite

cristobalite prepared by ignition of silica gel and quartz glass, respectively (Table II),
rock crystal,
quartz glass.

On the ignition of quartz glass tridymite and cristobalite, while on the ignition of silica gel (for ten hours at 1300° C) only cristobalite developed (Tables II and III).

The initial materials were pulverized under identical conditions, to particles smaller than 60 μ. The distribution of particle sizes was of an identical nature. The initial materials were mixed in an agate mortar, in a mechanical way.

Table III

X-ray diagrams of silica gel ignited 10 hours at 1300° C

d kX	Intensity	Substance
4.101	5	
3.167	4	
2.868	4	
2.505	5	
2.138	3	
2.033	3	
1.953	4	
1.884	4	
1.707	3	
1.625	4	
1.585	1	
1.548	3	cristobalite
1.505	3	
1.443	3	
1.411	2	
1.379	2	
1.362	1	
1.343	2	
1.311	2	
1.274	2	
1.230	1	
1.214	2	
1.191	2	
1.101	3	

2.2 Experimental technique

In the present investigations, the formation of mullite was studied by the thermogravimetric method on the basis of the equation

$$12\ AlF_3 + 13\ SiO_2 = 2\ (3\ Al_2O_3,\ 2\ SiO_2) + 9\ SiF_4$$

In essence, the investigation consisted in subjecting to a heat treatment the individually weighed samples of identical order of magnitude, containing approximately stoichiometric

mixtures of the components, and dried at 105° till the equilibrium state was attained, and subsequently, in establishing the effect of this heat treatment. The kinetical data were derived from the values of weight losses observed on heat treatment, from the analytical and X-ray diffraction examinations, respectively.

The course of the solid phase reactions of the system SiO_2—AlF_3—H_2O was studied in the absence of water and, respectively, in the presence of structural water bound to aluminium fluoride and silica. During these investigations, mullite formation plotted against time and temperature was only qualitatively examined.

According to the equation of the reaction of aluminium fluoride with silica, the weight ratios are as follows:

$$1007.64 \text{ g } AlF_3 + 780.78 \text{ g } SiO_2 = 851.88 \text{ g } 3\,Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 + 936.54 \text{ g } SiF_4$$

Thus, on the basis of the stoichiometric conditions, 52.37% of the amount weighed disappears as silicium tetrafluoride while 47.63% remains as residue. The theoretical weight loss referred to aluminium fluoride ranges 92.94%.

During these investigations, in the case of an anhydrous substance the ratio

$$0.504 \text{ g } AlF_3 \text{ and } 0.391 \text{ g } SiO_2$$

or the double amounts were weighed, while in the case of silica gel, the ratio was

$$0.504 \text{ g } AlF_3 + \frac{100}{SiO_2 \text{ content of silica gel}} \cdot 0.391 \text{ g } SiO_2 \cdot xH_2O.$$

According to our investigations, aluminium fluoride suffers on ignition a weight loss of 16.55%. When formed to bricketts at a pressure of 50 kg/sq. cm., this weight loss is constant in the temperature range from 700 to 1300° C. In a series of qualitative experiments, the water content of aluminium fluoride has not been taken into account.

2.3. *Experimental results*

The results of the thermogravimetric investigation of quartzite and aluminium fluoride are presented in Table IV. The course of weight loss can

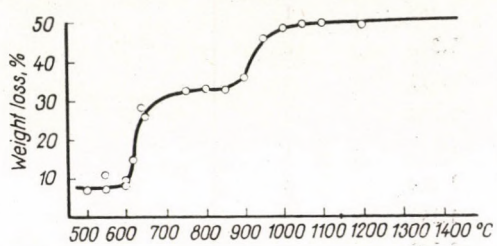


Fig. 1

also be followed in Fig. 1. Over 900° there is no difference in the weight losses on ignition for 1 and 2 hours, since, as also shown by the data of Table V, an equilibrium state takes place.

Over 1000°, the weight loss is practically constant, and showed no changes on plotting against time, as shown in Fig. 2 (at 900, 1100 and 1300° C).

Table IV

Temperature °C	Time, hours	Amount weighed, g	Loss on ignition,	
			g	%
400	2	1.6846	0.0955	5.68
450	2	1.6367	0.1125	6.87
500	2	1.7181	0.1173	6.84
500	6	1.7291	0.1380	7.98
550	2	1.7332	0.1847	10.63
550	6	1.6980	0.2487	12.22
600	2	1.7140	0.1613	9.43
600	6	1.7325	0.3280	18.92
650	2	1.7254	0.4470	28.80
650	6	1.7276	0.5111	29.70
900	1/2	1.7646	0.6298	35.61
900	1	1.7839	0.6410	35.93
900	6	1.7380	0.6475	38.75
950	1/2	1.7709	0.6730	35.60
950	1	1.7722	0.8113	45.78
950	6	1.7665	0.8611	48.82
1000	1/2	1.7672	0.8711	49.48
1000	1	1.7620	0.8692	48.30
1000	6	1.7547	0.8629	49.20
1050	1/2	1.7457	0.8385	48.10
1050	1	1.7573	0.8619	49.12
1050	6	1.7464	0.8947	52.20
1100	1/2	1.7117	0.8450	49.45
1100	1	1.7258	0.8458	49.98
1100	6	1.7100	0.8491	49.61
1200	1/2	1.6975	0.8197	43.20
1200	1	1.7171	0.8217	47.80
1200	2	1.7380	0.8523	49.10
1200	6	1.7269	0.8535	49.45
1200	10	1.7261	0.8572	49.62
1400	1/2	1.7128	0.8202	48.00
1400	1	1.7139	0.8591	50.02
1400	2	1.7396	0.8738	50.25
1400	6	1.7237	0.8654	50.30
1400	10	1.7106	0.8323	49.98

Table V

Temperature, °C	Time, hours	Amount weighed, g	Loss on ignition,	
			g	%
900	1/2	2.2067	0.7728	35.02
900	1	2.1767	0.7688	35.31
900	2	2.1652	0.7655	35.42
900	3	2.1839	0.7322	35.32
900	6	2.1109	0.7405	35.07
900	10	2.2439	0.7731	34.45
950	1/2	2.2472	0.7997	35.6
950	1	2.2528	0.7710	34.8
950	2	2.3120	0.8131	35.25
950	10	2.1496	0.7458	34.7

Losses on ignition of a mixture of silica gel and aluminium fluoride (0.637 g silica gel + 0.504 g AlF_3, containing 24.3% F) plotted against temperature are given in Table VI. On ignition for 2 hours, the content of fluorine

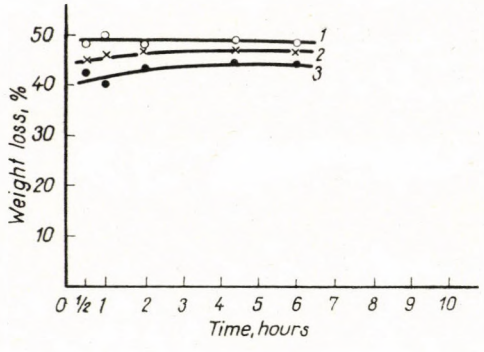


Fig. 2

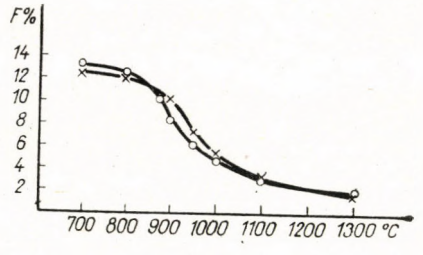


Fig. 3

gradually decreases at 1300° C to 0.32% referred to the originally weighed amount, and to 1.87% referred to the ignited substance, respectively. Changes in fluorine content are plotted against temperature in Fig. 3.

In the case of a mixture of silica gel and aluminium fluoride, losses on ignition show a course deviating from theoretical conditions. For the time being, there is no satisfactory explanation for this. It may be assumed that the water liberated from silica gel during its reaction with aluminium fluoride reacts with the aluminium fluoride itself, and thus a portion of fluorine disappears as hydrogen fluoride. However, this must still be proved by experi-

Table VI

Losses on ignition of a mixture of silica gel and aluminium fluoride

Temperature, °C	Time, hours	Amount weighed g	Loss on ignition,	
			g	%
700	2	1.0665	0.3557	33.3
		1.0668	0.3562	33.3
900	2	1.0647	0.3638	34.1
		1.0598	0.3631	34.3
1100	2	1.0416	0.4504	43.1
		1.0344	0.4490	43.5
1300	2	1.0679	0.4520	42.3
		1.0660	0.4523	42.5

mental evidences. The experimental data appeared to be fairly reproducible. In Table V, losses of ignition at 900 and 950°, respectively, of a mixture of silica gel and aluminium fluoride plotted against time are shown. From these values, the conclusion can be drawn that over 900° the losses of ignition are already not correlated with time, *i. e.* the equilibrium state corresponding to this temperature takes place actually in 30 minutes.

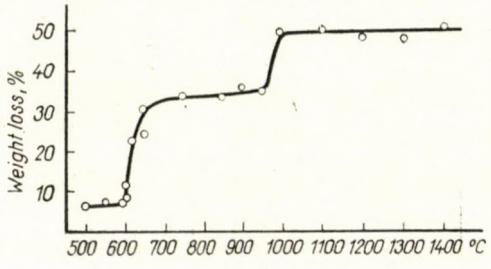


Fig. 4

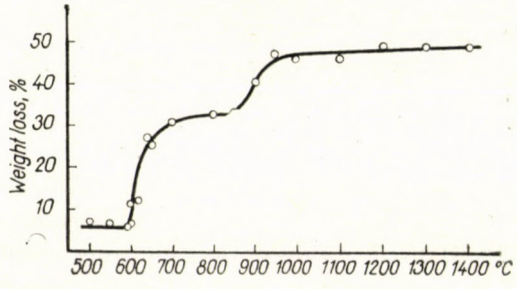


Fig. 5

The results of the thermogravimetric investigation of a mixture of cristobalite and aluminium fluoride are presented in Table VII, and the corresponding weight losses in Fig. 4, while those of a mixture of quartz glass and aluminium fluoride in Table VIII, and in Fig. 5, respectively.

Table VII

Temperature, °C	Time, hours	Amount weighed, g	Loss on ignition,	
			g	%
400	2	1.6974	0.0739	4.35
400	6	1.6935	0.0938	5.54
450	2	1.7128	0.0744	4.35
450	6	1.6942	0.1004	5.93
500	2	1.7193	0.1110	6.46
500	6	1.7279	0.1455	8.40
550	2	1.7196	0.1236	7.19
550	6	1.7203	0.1665	9.68
600	2	1.7031	0.1919	11.z2
600	6	1.7185	0.3485	20.35
650	2	1.7355	0.4226	24.30
650	6	1.6842	0.4576	27.2
900	1/2	1.7267	0.6193	35.8
900	1	1.7202	0.6117	35.7
900	6	1.8396	0.6281	35.4
950	1/2	1.7519	0.6206	35.0
950	1	1.7517	0.6192	35.0
950	6	1.7521	0.6429	36.7
1000	1/2	1.7557	0.8563	49.0
1000	1	1.7883	0.8866	49.5
1000	6	1.7514	0.8586	49.0
1050	1/2	1.7607	0.7641	43.5
1050	1	1.7530	0.7755	44.1
1050	6	1.7449	0.7399	42.3
1100	1/2	1.7439	0.8939	51.1
1100	1	1.7872	0.8927	49.9
1100	6	1.7525	0.8811	50,5
1200	1/2	1.6708	0.8016	48.0
1200	1	1.6750	0.8015	47.9
1200	6	1.6974	0.8094	47.5
1200	2	1.6748	0.7805	46.6
1200	10	1.6636	0.8103	49.5
1300	1/2	1.7061	0.8433	49.4
1300	1	1.7075	0.8346	49.0
1300	2	1.7064	0.8158	47.8
1300	6	1.7017	0.8235	48.2
1300	10	1.6658	0.7975	47.8
1400	1/2	1.6910	0.8475	50.2
1400	1	1.7100	0.8575	50.1
1400	2	1.6980	0.8533	50.2
1400	6	1.7124	0.8756	51.0
1400	10	1.7119	0.8806	51.5

On summarizing the thermogravimetric investigations carried out with various silica modifications we obtain the following results. The curves of weight loss disclose a characteristic shape. A rapid weight loss appears at $600 \pm 15°$, indicating the beginning of the formation of silicon tetrafluoride and of the development of topaz. This finding is also supported by the analytical data of the changes in the fluorine content of samples (cf. Fig. 3). The second inflexion section of weight loss increases shows a different shape, depending on the silica modifications present. The rapid

Table VIII

Losses on ignition of a mixture of quartz glass and aluminium fluoride

Temperature, °C	Time, hours	Amount weighed, g	Loss on ignition,	
			g	%
500	2	1.7457	0.1245	7.13
500	6	1.7984	0.1271	0.76
550	2	1.7661	0.1211	6.86
550	6	1.7809	0.1956	10.98
600	6	1.7254	0.2004	11.61
650	2	1.7658	0.4501	25.48
650	6	1.7043	0.4842	28.41
900	1/2	1.7711	0.7510	42.40
900	1	1.7613	0.7089	40.24
900	6	1.7548	0.7833	44.63
950	1/2	1.7477	0.8472	47.72
950	1	1.7390	0.8245	47.41
950	6	1.7442	0.8268	47.40
1000	1/2	1.7480	0.8049	46.04
1000	1	1.7240	0.7956	46.14
1000	6	1.7181	0.7996	44.21
1050	1/2	1.7451	0.8118	46.62
1050	1	1.7353	0.7515	43.30
1050	6	1.7233	0.8080	46.88
1100	1/2	1.6570	0.7407	44.07
1100	1	1.7026	0.7814	45.89
1100	6	1.6628	0.7766	46.70
1200	1/2	1.7008	0.8331	48.98
1200	1	1.7013	0.8327	48.94
1200	2	1.6816	0.8139	48.40
1200	6	1.7517	0.8547	48.79
1200	10	1.6446	0.7766	47.22
1300	1/2	1.7466	0.8557	48.99
1300	1	1.7197	0.8560	49.77
1300	2	1.7503	0.8528	48.72
1300	6	1.7421	0.8498	48.78
1300	10	1.7437	0.8577	49.18
1400	1/2	1.7415	0.8672	49.70
1400	1	1.7450	0.8735	50.05
1400	2	1.7270	0.8435	48.84
1400	6	1.7313	0.8523	49.22
1400	10	1.7155	0.8490	49.48

increase of weight loss takes place at 900 to 950° in the case of quartzite, at 850 to 950° in the case of quartz glass, while at 950 to 1000° in the case of cristobalite and of silica gel. The reaction is completed at 1000 to 1050°, and further temperature increases enhance only the rate of reaction. The upper limit of this region is approximately the same as that of the commencement of mullite formation. Accordingly, the activation energy of mullite formation has its minimum value in the case of quartz glass while it is nearly the same in the case of cristobalite and silica gel. From the differences observed in the investigation of quartzite and cristobalite, the conclusion can be drawn that in the given domain of temperature cristobalite is the stable phase *i. e.* its

reactivity is of minimum value, while the higher reactivity of quartz glass may be ascribed to the higher energy content of the vitreous state. In the case of quartzite, higher reactivity is apparently promoted by the change of modification present, and the macroscopic surface increase due to this change.

3. Results of investigations by X-ray diffraction

The X-ray investigations point to the fact that the appearance of mullite follows the maximum of the second inflexion section observed in thermogravimetric examinations. Thus, *e. g.* a mixture of quartz glass and aluminium fluoride, as it appears from the data in Table IX, already contains mullite after an ignition at 950° for 6 hours.

Table IX

X-ray investigation of an ignited mixture of quartz glass and aluminium fluoride

d kX	Intensity	Substance
5.431	2	
3.404	3	
2.927	1	
2.715	2	
2.546	3	
2.452	1	
2.506	1	
2.222	3	mullite
2.124	2	
1.849	1	
1.710	2	
1.604	2	
1.550	3	
1.446	1	
1.335	2	
1.285	2	
1.270	2	

In the framework of the present investigations it was not possible to establish the quantitative and rate conditions, respectively, which are planned to be carried out in the next studies. Some characteristic data are: in a mixture of aluminium fluoride and quartz glass mullite hardly forms in 30 minutes at

1030°, while at 1300° the presence of mullite can already be verified by X-ray investigation after 30 minutes of ignition (cf. Tables X and XI), in the company of topaz and quartz glass.

Table X

Debye—Scherrer diagram of a mixture of quartz glass and aluminium fluoride, heat-treated 30 minutes at 1050°

d kX	Intensity	Substance
3.697	4	$2\ AlF_3 \cdot 2\ Al_2O_3 \cdot 3\ SiO_2$
3.410	3	mullite
3.205	4	$2\ AlF_3 \cdot 2\ Al_2O_3 \cdot 3\ SiO_2$
2.961	4	
2.567	2	mullite
2.489	2	$2\ AlF_3 \cdot 2\ Al_2O_3 \cdot 3\ SiO_2$
2.383	4	
2.209	3	
2.119	4	
2.064	3	
2.001	2	
1.871	3	
1.676	3	
1.629	2	
1.528	3	
1.469	2	
1.444	2	
1.428	3	
1.393	3	
1.364	3	
1.330	2	
1.283	2	

Table XI

Debye—Scherrer diagram of a mixture of quartz glass and aluminium fluoride, heat-treated 30 minutes at 1300°

d kX	Intensity	Substance
5.431	4	$2\ AlF_3 \cdot 2\ Al_2O_3 \cdot 3\ SiO_2$
3.410	5	
2.914	3	
2.707	3	
2.557	3	
2.433	2	
2.301	2	
2.222	4	
2.132	3	
1.895	2	
1.849	2	mullite
1.707	3	$2\ AlF_3 \cdot 2\ Al_2O_3 \cdot 3\ SiO_2$
1.605	3	
1.534	4	
1.472	1	
1.446	3	
1.409	1	
1.576	1	
1.339	3	
1.283	2	
1.265	2	
1.247	1	

In a mixture of cristobalite and aluminium fluoride, on subjecting it to a 30-minute heat treatment at 1200°, mullite could already be detected. On subjecting, in turn, a mixture of silica gel and aluminium fluoride to a 2-hour heat treatment at about 1050°, mullite could similarly be detected by X-ray investigation while at the same time there were appreciable amounts of aluminium fluorosilicate in the sample as well which could be qualified as topaz. This appears to support also the already mentioned hypothesis of the escape of hydrogen fluoride or silicon tetrafluoride (Table XII). A characteristic

Table XII

Debye—Scherrer diagram of a mixture of aluminium fluoride and silica gel ignited 2 hours at 1050°

d kX	Intensity	Substance
5.431	3	mullite
4.128	2	cristobalite
3.743	2	$2\ AlF_3 \cdot 2\ Al_2O_3 \cdot 3\ SiO_2$
3.422	4	mullite
3.216	3	
2.971	3	$2\ AlF_3 \cdot 2\ Al_2O_3 \cdot 3\ SiO_2$
2.703	3	mullite
2.560	3	
2.377	3	
2.259	1	$2\ AlF_3 \cdot 2\ Al_2O_3 \cdot 3\ SiO_2$
2.219	3	mullite
2.124	3	mullite $\cdot\ 2\ AlF_3 \cdot 2\ Al_2O_3 \cdot 3\ SiO_2$
2.068	2	
1.878	2	$2\ AlF_3 \cdot 2\ Al_2O_3 \cdot 3\ SiO_2$
1.719	1	mullite
1.680	1	$2\ AlF_3 \cdot 2\ Al_2O_3 \cdot 3\ SiO_2$
1.637	1	mullite
1.607	1	
1.531	3	
1.446	2	
1.398	1	
1.368	1	$2\ AlF_3 \cdot 2\ Al_2O_3 \cdot 3\ SiO_2$
1.337	1	mullite
1.380	2	mullite

Tabelle XIII

Debye—Scherrer diagram of a mixture of aluminium fluoride and silica gel ignited 2 hours at 700°

d kX	Intensity	Substance
3.718	3	$2\ Al_2O_3 \cdot 2\ AlF_3 \cdot 3\ SiO_2$
3.216	3	
3.050	1	
2.951	3	
2.502	1	
2.377	3	
2.191	1	
2.127	3	
2.062	2	
1.993	1	
1.872	3	
1.684	3	
1.626	2	
1.536	3	
1.473	1	
1.453	1	
1.423	2	
1.406	2	
1.369	3	
1.333	1	

feature of all X-ray diagrams is that it is impossible to detect corundum in any of the samples examined.

Another interesting result of these investigations is the observation that in the system aluminium fluoride—silica the formation of an almost hydroxylfree topaz substance commences already at 600°. The data of the X-ray investigation of a substance subjected to heat treatment at 700° shown in Table XIII indicate the presence of pure topaz proper. This result, on repeated control, proved to be correct.

SUMMARY

The methods suitable for the elucidation of the mechanism of mullite formation in ceramical products and also those which may be applied to increase the mullite content in certain products and by this, to improve their properties determining their availability were studied by the author.

The investigations qualitatively proved that in the system AlF_3—SiO_2 possibilities are present which encourage the formation of mullite in solid phase. From the viewpoint of dispersity, no such prerequisites are needed as in the case of a mixture of silica gel and aluminium hydroxide as initial substance. By carefully studying the data of literature on mullite, the author states that the method suggested lends itself to the preparation of mullite and silicon tetrafluoride in one operation. Silicon tetrafluoride is also a valuable substance which may serve as a basis for the production of active silica or of silicon preparations.

The basic reaction is

$$12\ AlF_3 + 13\ SiO_2 = 2\ (3\ Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2) + 9\ SiF_4$$

No essential differences were perceptible in the orders of magnitude of the reactivities of the various modifications of silica. In the above mentioned system, in a mechanical mixture of the initial substances of a degree of dispersity below 60 μ, mullite forms at a temperature from 940 to 1020°, depending on the modifications of silica present. The activation energy needed for the formation of mullite proved to be of a minimum value in the case of quartz glass.

On the basis of a thermogravimetric investigation of the system AlF_3—SiO_2, the weight losses of a mixture of initial substances of a nearly stoichiometric ratio were plotted against time and temperature.

The formation of SiF_4 proved to begin at a temperature from 580 to 670°, it becomes intensive over 700°, and the reaction is completed to 96—99% over 1000 $\pm$ 20°.

The process of mullite formation was followed by X-ray investigation of the heat-treated products. It was found that in the system AlF_3—SiO_2, an intermediate topaz phase forms at 700 $\pm$ 20°. The conditions encouraging the formation of mullite are presented by the formation and escape of silicon tetrafluoride.

LITERATURE

1. Bowen, N. L., Greig, J. W.: J. Am. Ceram. Soc. **7,** 238 (1924).
2. Toropov, N. A., Galakhov, P. Ya.: Dokl. Akad. Nauk USSR **78,** 299 (1951).
3. Aramaki, S., Roy, R.: J. Am. Ceram. Soc. **42,** 644 (1958).
4. Grofcsik, J., Vágó, E.: Építőanyag **4,** 3 (1952).
5. Grofcsik, J., Vágó, E.: Építőanyag **4,** 211 (1952).
6. Horte, Ch., Wiegmann, J.: J. Am. Ceram. Soc. **43,** 9 (1956).
7. Barta, R., Barta, Gh.: Zhur. Priklad. Khim. 29, 341 (1956).
8. Roy, R.: J. Am. Ceram. Soc. **39,** 145 (1956).

Beitrag zur Kinetik der Mullitbildung im System Aluminiumfluorid—Kieselsäure, I.

Temperaturparameter der Bildung von SiF_4 und 3 $Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2$

B. LŐCSEI

Zusammenfassung. Die zur Aufklärung des Mechanismus der Mullitbildung in keramischen Produkten geeigneten Wege, wie auch die zur Erhöhung des Mullitgehaltes und dadurch zur Verbesserung der die industrielle Anwendbarkeit bestimmenden Eigenschaften führenden Methoden wurden untersucht.

Die Untersuchungsergebnisse lieferten einen qualitativen Beweis dafür, daß im System AlF_3—SiO_2 günstige Möglichkeiten zur Mullitbildung in der festen Phase bestehen. Vom Standpunkt der Dispersität sind keine solche Erfordernisse nötig, wie im Falle der Ausgangsstoffe Silikagel-Aluminiumhydroxid. Nach einer sorgfaltigen Überprüfung der Literatur über Mullit wurde festgestellt, daß die vom Verfasser vorgeschlagene Methode zur Herstellung des Mullits

und des Siliciumtetrafluorids in einer Operation geeignet ist. Letzteres ist gleichfalls ein wertvoller Grundstoff, der als Basis zur Erzeugung von aktiver Kieselsäure bzw. verschiedener Silikonprodukte dienen kann.

Die Grundreaktion ist:

$$12\ AlF_3 + 13\ SiO_2 = 2\ (3\ Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2) + 9\ SiF_4$$

Zwischen den Reaktionsfähigkeiten der verschiedenen SiO_2-Modifikationen bestehen keine wesentlichen Ordnungsgrößenunterschiede. Im erwähnten System bildet sich Mullit in einer mechanischen Mischung der Ausgangsstoffe mit einem Dispersitätsgrad unter 60 μ bei Temperaturen von 940 bis 1020°, in Abhängigkeit von der SiO_2-Modifikationen. Der Bedarf an Aktivitätsenergie der Mullitbildung war im Falle des Quarzglases am geringsten.

Auf Grund einer thermogravimetrischen Untersuchung des Systems AlF_3—SiO_2 wurde das Gewichtsverlust einer fast im stöchiometrischen Verhältnis bereiteten Grundstoffmischung als Funktion der Zeit und der Temperatur ermittelt.

Die SiF_4-Bildung beginnt bei 580—670°, sie wird intensiv über 700°, und die Reaktion vollzieht sich bis zu 96—99% über 1000° $\pm$ 20°.

Die Mullitbildung wurde durch eine Röntgendiffraktionsuntersuchung der wärmebehandelten Stoffe verfolgt. Es wurde festgestellt, daß im System AlF_3—SiO_2 eine intermediäre Phase von Topas bei 700° $\pm$ 20° entsteht. Die zur Mullitbildung benötigten günstigen Verhältnisse werden durch das Entstehen und Entweichen von SiF_4 gesichert.

Данные к образованию муллита в системе AlF_3 — SiO_2, I.

Температурные параметры образования SiF_4 и 3 $Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2$

Б. ЛЁЧЕИ

Резюме. Автор изучал путь, подходящий для вскрытия механизма образования муллита в керамических изделиях, а также методы, направленные на повышение содержания муллита, и тем самым на улучшение свойств, определяющих используемость отдельных изделий.

Проведенные исследования количественно выяснили, что в системе AlF_3—SiO_2 возможность для образования муллита благоприятная в твердой фазе. С точки зрения дисперсности нет необходимости в таких требованиях, как в случае исходных веществ кремнекислого геля и гидрата окиси алюминия. На основании тщательного изучения литературы по муллиту автор установил, что данный прием оказывается подходящим для получения муллита и тетрафторида кремния в процессе единой операции. Тетрафторид кремния представляет собой также ценный продукт и может явиться базой для получения активной кремневой кислоты или силиконовых продуктов.

Основная реакция следующая:

$$12\ AlF_3 + 13\ SiO_2 = 2(3\ Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2) + 9\ SiF_4.$$

Между реакционной способностью модификаций двуокиси кремния нет существенной разницы, что касается порядка величин. В вышеуказанной системе, в зависимости от модификаций двуокиси кремния, между 940 и 1020° образуется муллит из механической смеси исходных веществ, степень дисперсности которых ниже 60 μ. Потребность в энергии активации при образовании муллита самая малая в случае кварцевого стекла.

На основании термогравиметрического испытания системы AlF_3 — SiO_3 автор определил потерю веса приготовленной приблизительно в стехиометрическом отношении смеси исходных веществ, в зависимости от времени и температуры.

Образование SiF_4 начинается при температуре 580 и 670°, выше 700° становится интенсивным, а выше 1000 + 20° реакция проходит на 96—99%.

За образованием муллита автор наблюдал при помощи рентгеновского испытания термообработанных веществ, и установил, что в системе AlF_3 — SiO_2 при 700 $\pm$ 20° образуется промежуточная фаза — топаз.

Образование и удаление SiF_4 обеспечивает необходимые благоприятные условия для образования муллита.

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

ÜBER DIE UNTERSUCHUNG DES ZUSAMMENHANGES ZWISCHEN DER ZÜNDGRENZE UND DER VERBRENNUNGS-MASSENGESCHWINDIGKEIT IM DRUCKGEBIET VON 1 BIS 10 AT

A. NÉMETH

(Ungarisches Erdgas und Erdöl Forschungsinstitut, Veszprém)

Eingegangen am 22. Februar 1961

In einer früheren Mitteilung [1] wurde über die Bestimmung der oberen Zündgrenze der C_{1-4} Paraffin- und Olefinkohlenwasserstoff-Sauerstoffgemische im Druckgebiet von 1 bis 10 at berichtet. Schon damals wies ich darauf hin, daß vermutlich ein Zusammenhang zwischen der Zündgrenze und den auf Einwirkung von Druck eintretenden Änderungen der Verbrennungs-Massengeschwindigkeit besteht. Nachfolgend wird an Hand meiner Meßergebnisse die Korrelation zwischen diesen beiden Verbrennungsparametern für den Fall eines Methan-Sauerstoffgemisches untersucht, und auf Grund der sich daraus ergebenden Folgerungen auch die auf Einwirkung von Druck auftretende Änderung der Zündgrenze gedeutet.

Die bisher erschienene Literatur befaßt sich in erster Linie mit den bei verschiedenem Druck gemessenen Zündgrenzwerten [2, 3, 4, 5, 6, 7]. Zur Deutung der auf Einwirkung von Druck auftretenden Änderung wurde zuerst von TERRES und PLENZ [2] eine Theorie ausgearbeitet. Diese Authoren untersuchten den Fall, in dem bei ansteigendem Druck der Zündbereich verringert wird. Ihrer Ansicht nach wird dies dadurch verursacht, daß der durch Konvektion eintretende Wärmeverlust mit ansteigendem Druck zunimmt. In der Mehrzahl der Fälle verläuft aber die Änderung im entgegengesetzten Sinne. Für diesen Fall wurde von PAYMAN und WHEELER [3] eine auf dem Massenwirkungsgesetz beruhende Berechnungsmethode entwickelt. Für die von mir gemessenen Gasgemische gibt aber diese Methode den Versuchsergebnissen widersprechende Resultate, und es kann nachgewiesen werden, daß die Berechnungsmethode auch prinzipiell unrichtig ist, da sie den Reaktionsmechanismus nicht in Betracht nimmt. Neuere Forschungen bestrebten in erster Linie durch verschiedene ergänzende Annahmen [8, 9, 10, 11, 12] das Einfügen der Zündgrenze in die Verbrennungstheorie und befassen sich nur oberflächlich mit der Wirkung des Druckes [13].

Die Analyse des gestellten Problems wird mit der Untersuchung der auf Einwirkung von Druck auftretenden Änderung der Verbrennungsgeschwindigkeit begonnen. Die sich mit der Theorie der normalen Verbrennungsgeschwindigkeit befassenden Studien analysieren auch die Wirkung des Druckes. In

Tabelle I werden die auf Grund der einzelnen Theorien berechneten Druckkorrelationen zusammengefaßt. Wie aus ihr ersichtlich, geben die Formeln

Tabelle I

Authoren der Theorie	Thermische Theorie Reaktion		Diffusionstheorie	Literatur
	1. Ordnung	2. Ordnung		
MALLARD, LE CHATELIER	$V_v ap^{-1}$	$V_v ap^{-1}$		[14]
SEMIENOW, ZELDOVITSCH, FRANK—KAMENIECZKIJ	$V_v ap^{-1/2}$	$V_v ap^0$		[15]
BOYS, CORNER	$V_v ap^{-1/2}$	$V_v ap^{-1/2}$		[16]
TANFORD			$V_v ap^{-1/2}$	[17]
GAYDON			$V_v ap^0$	[18]

nicht immer die gleichen Resultate, und für eine genaue Auswertung ist auch die Kenntnis der reaktionskinetischen Daten erforderlich. Es erscheint daher angebracht, auch die konkreten Meßergebnisse zu untersuchen. Die Änderung der normalen Verbrennungsgeschwindigkeit eines stöchiometrischen Methan-Sauerstoffgemisches auf Einwirkung von Druck wurde von SMITH und AGNEW [19] mit folgender Formel beschrieben:

$$\frac{v_{p_0}}{v_{p_1}} = e^{0{\cdot}62(1-p^{0{\cdot}21})}. \tag{1}$$

Die normale Verbrennungsgeschwindigkeit nimmt also demgemäß mit ansteigendem Druck zu. Die Bestimmung erfolgte mit der Bombenmethode, doch gaben auch die nach der Bunsen-Methode ausgeführten Bestimmungen ähnliche Resultate [20]. STRAUSS und EDSE [21] berichten über Messungen im vollen Verbrennungs-Konzentrationsbereich des untersuchten Gemisches. Die auf Grund der Meßergebnisse konstruierten Diagramme zeigen auch eine Konzentrazionsabhängigkeit der auf Einwirkung von Druck eintretenden Änderung der normalen Verbrennungsgeschwindigkeit. Während bei stöchiometrischen Gemischen die Verbrennungsgeschwindigkeit mit zunchmendem Druck tatsächlich ansteigt, verlaufen die Kurven bei der Annäherung der oberen Zündgrenzenkonzentration stets flacher, und werden schließlich fast horizontal. Dies bedeutet daß in der Nähe der oberen Zündgrenze die normale Verbrennungsgeschwindigkeit des Methan-Sauerstoffgemisches vom Druck unabhängig ist, also:

$$\frac{dv}{dp} = 0, \tag{2}$$

Wenn man annehmen würde, daß sich die Zündgrenze dort befindet, wo die Verbrennungsgeschwindigkeit dem Werte 0 zustrebt, würde sich auch für die Zündgrenze eine Druckunabhängigkeit ergeben. Die Meßergebnisse zeigen aber dem widersprechende Resultate, woraus folgt, daß sich die Zündgrenze bei endlichen Verbrennungsgeschwindigkeiten befindet. Diese Annahme wird auch durch neuere Untersuchungen über die Verbrennungstheorie unterstützt, laut der bei einer geringen, aber endlichen Verbrennungsgeschwindigkeit die Stabilität der Flamme durch den Wärmeverlust der Flammenfront und durch die qualitative Änderung der Flammenstruktur gestört wird, und das Brennen aufhört [22].

Aus obigen Erwägungen folgt, daß nicht die Druckänderung der Verbrennungsgeschwindigkeit im allgemeinen, sondern die Druckänderung der zur Zündgrenzenkonzentration gehörenden Verbrennungsgeschwindigkeit zu untersuchen, und zwischen dieser Änderung und der Druckabhängigkeit der Zündgrenze eine Korrelation zu suchen ist.

Ausgehend von der Annahme, daß die Faktoren, welche die Zündgrenze zustandebringen, thermischen Charakters sind, und demzufolge die Zündgrenze bei einer Gemischzusammensetzung liegt, für die die durch den in der Zeiteinheit und an der Oberflächeneinheit reagierenden Stoff erzeugte Wärmemenge mit der entzogenen Wärmemenge gleich ist:

$$\frac{dq_1}{dtA} = \frac{dq_2}{dtA}, \tag{3}$$

bzw. da das Brennen ein stationäres System bildet, kann mit den endlichen Differenzen gerechnet werden, die auf die Zeiteinheit entfallen.

$$\frac{q_1}{tA} = \frac{q_2}{tA}. \tag{4}$$

Es soll zuerst der konkrete Wert des auf der linken Seite der Gleichung (3) stehenden Faktors untersucht werden. Die allgemeine Reaktionsgleichung der Verbrennung an der Zündgrenze kann dazu in folgender Form geschrieben werden:

$$n_a M_a + n_b M_b = n_x M_x + n_y M_y + n_z M_z. \tag{5}$$

Da die Versuchseinrichtung so gewählt werden muß, daß die Wirkung der äußeren Faktoren im Gegensatz zum Einfluß der innerhalb des Systems wirkenden Faktoren vernachlässigt werden kann, erscheint es angebracht, für obige Reaktion adiabatische Umstände anzunehmen. Die Wärmebilanz ist demzufolge:

$$\Delta H' = \Delta H_r^0 + \Sigma H'_K - \Sigma H'_R = 0. \tag{6}$$

Da die Messungen ohne Vorwärmung, bei der standard Ausgangstemperatur erfolgten, ist:

$$\Sigma H'_R = 0, \tag{7}$$

und die relative Enthalpie, d. h. die vom Gesichtspunkt der Fortpflanzung des Brennens verwertbare Wärme:

$$\Sigma H'_K = \Delta H^0_r. \tag{8}$$

Geht man nun zu der auf die Masseneinheit des reagierenden Gasgemisches bezogene verwertbare Wärme über, so lautet diese:

$$\Delta H^0_{r,m} = \frac{\Delta H^0_r}{n_a M_a + n_b M_b}. \tag{9}$$

Es soll jetzt statt der normalen Verbrennungsgeschwindigkeit der Begriff der Verbrennungs-Massengeschwindigkeit eingeführt werden. Wenn man nämlich annimt, daß im untersuchten Fall die an der Oberflächeneinheit entwickelte Wärme die entscheidende Rolle spielt, so kann diese im Falle einer Druckänderung eindeutig durch die Masse des Gases charakterisiert werden. Unter Verbrennungs-Massengeschwindigkeit verstehen wir jene Masse des Gases, die an der zur Flammenfront senkrechten Oberflächeneinheit in der Zeiteinheit verbrannt wird, also jene Massengeschwindigkeit, bei der die Flammenfront nicht fortschreitet. Die Umrechnung von der normalen Verbrennungsgeschwindigkeit auf die Verbrennungs-Massengeschwindigkeit ergibt sich aus obiger Definition, bei Voraussetzung eines idealen Verhaltens der Gase, mit Hilfe der Zustandsgleichung:

$$w = v\varrho = v \frac{p_1}{p} \varrho_1. \tag{10}$$

Die zur Zündgrenze gehörenden Verbrennungsgeschwindigkeiten sollen nun normale- bzw. Massen-Grenzgeschwindigkeit genannt werden. Unter Verwendung der allgemeinen Reaktionsgleichung (5) hat dann der Ausdruck der Massen-Grenzgeschwindigkeit folgende Form:

$$w_h = \frac{n_a M_a + n_b M_b}{tA}. \tag{11}$$

Aus dieser Formel ergibt sich, unter Verwendung der Gleichungen (4) und (9), für die Wärme, die durch den in der Zeiteinheit an der Oberflächeneinheit reagierten Stoff erzeugt wurde:

$$\frac{q_1}{tA} = \Delta H^0_{r_2,m} \cdot w_h = \frac{\Delta H^0_r}{n_a M_a + n_b M_b} w_h. \tag{12}$$

Wenn man diesen Ausdruck in die Gleichung (4) einsetzt, wird:

$$\frac{\Delta H^0_r}{n_a M_a + n_b M_b} w_h = \frac{q_2}{t \cdot A}. \tag{13}$$

Bei der Untersuchung der rechten Seite der Gleichung wollen wir uns der Annahme bedienen, daß die auf die Zeiteinheit und auf die Oberflächeneinheit bezogene Wärmeentziehung hauptsächlich durch die Wärmeleitung der Gase erfolgt. Wie bekannt, ist die Wärmeleitfähigkeit der Gase in nicht allzugroßem Druckgebiet konstant. Aus dem folgt, daß:

$$\frac{d\left(\frac{q_2}{t \cdot A}\right)}{dp} = 0, \tag{14}$$

und aus Gleichungen (13) und (14):

$$\frac{d\left(\frac{\Delta H_r^0}{n_a M_a + n_b M_b} w_h\right)}{dp} = 0. \tag{15}$$

Die Gleichung (15) gibt also die Änderung der Zündgrenze in Funktion des Druckes an, da sie aussagt, daß sich die Zündgrenze unter verschiedenen Drücken bei solchen Konzentrationen befindet, bei welchen nachfolgender Bedingung Genüge geleistet wird:

$$\frac{\Delta H_r^0}{n_a M_a + n_b M_b} \cdot w_h = \text{konst.} \tag{16}$$

Untersuchen wir nun die Gültigkeit dieser Ableitung für das Gemisch Methan-Sauerstoff. In Tabelle II werden die für dieses Gemisch im Druckgebiet

Tabelle II

p (at)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Obere Zündgrenze, Vol.% CH_4	51.0	56.0	57.7	58.5	59.2	59.7	60.0	60.3	60.55	60.8

zwischen 1 und 10 at gemessenen oberen Zündgrenzen zusammengefaßt. Von diesen Werten ausgehend, müssen zuerst die ΔH_r°-Werte bestimmt werden. Da die konkreten Reaktionsgleichungen für diese Berechnung nicht bekannt sind, wird die zur Berechnung der theoretischen, adiabatischen Flammentemperatur verwendete Methode herangezogen. In der Literatur geht man zu diesem Zweck von der Reaktionsgleichung aus [23], welche die totale Oxydation des brennbaren Stoffes beschreibt. Diese Methode war in den bisher besprochenen Fällen angebracht, da die Berechnung nur für Gemische mit stöchiometrischem oder höherem Sauerstoffgehalt durchgeführt wurde. In der Nähe der oberen Zündgrenze, also dort, wo der brennbare Stoff im Überschuß ist, muß

eine andere annähernde Lösung gesucht werden. Die Analysedaten des Produktgases zeigen nach der Verbrennung, daß das Methan nach der Reaktion in größeren Mengen vorhanden ist, als der Sauerstoff. Auf Grund dieses Befundes wurde die bisher übliche Annahme derart abgeändert, daß der gesamte Sauerstoffgehalt des Ausgangsgemisches, unter Annahme einer Totaloxydation, mit einem Teil des Methans reagiert, während der andere Teil des Methans unverändert bleibt.

Die unter dieser Annahme auf Grund der oberen Zündgrenzenkonzentration aufgestellten Reaktionsgleichungen und die daraus berechneten ΔH_r°-Werte sind folgende:

Bei 1 at

$$5.1\ CH_4 + 4.9\ O_2 = 2.45\ CO_2 + 9\ H_2O + 2.65\ CH_4 - 532\ \text{kcal}$$

Bei 3 at

$$5.77\ CH_4 + 4.23\ O_2 = 2.12\ CO_2 + 4.23\ H_2O + 3.65\ CH_4 - 451\ \text{kcal}$$

Bei 6 at

$$5.97\ CH_4 + 4.03\ O_2 = 2.02\ CO_2 + 4.03\ H_2O + 3.95\ CH_4 - 420\ \text{kcal}$$

Bei 10 at

$$6.08\ CH_4 + 3.92\ O_2 = 1.86\ CO_2 + 3.92\ H_2O + 4.22\ CH_4 - 396\ \text{kcal}$$

In Tab. III werden die unter Verwendung dieser Reaktionsgleichungen berechneten Werte von

$$\frac{\Delta H_r^0}{n_a M_a + n_b M_b}$$

zusammengefaßt.

Für die Berechnung der Grenzgeschwindigkeit stand der Zusammenhang zwischen normaler Verbrennungsgeschwindigkeit und Gemischzusammensetzung zu Verfügung, jedoch nur bis zu den dem atmosphärischen Druck zu-

Tabelle III

c	$-\Delta H_r^0$	$o_a M_a + n_b M_b$	$-\Delta H_r^0 \cdot m$
51.0	532	235	2.26
57.7	451	227.5	1.99
59.7	420	224	1.87
60.8	396	222.5	1.78

geordneten Zündgrenzen [21]. Die zu höheren Methankonzentrationen gehörenden Werte wurden daher unter Berücksichtigung des Funktionsganges durch die Extrapolation der Kurve bestimmt. Aus diesen Werten wurden mit Hilfe der Gleichung (10) die zu den in Tab. II angeführten Zündgrenzenkonzentrationen gehörenden Verbrennungs-Massengeschwindigkeiten berechnet

(Tab. IV). Der Zusammenhang zwischen den so erhaltenen normalen und Massen-Grenzgeschwindigkeiten und der Zündgrenze wurde auch graphisch dargestellt (Abb. 1). In dieser Weise ist jeder, zur Lösung der Gleichung (15) nötige Faktor bereits bekannt, und die Berechnung kann durchgeführt werden. Die Ausgangsdaten und das Resultat sind in Tab. V zusammengefaßt und die Resultate wurden auch graphisch, in Funktion des zu den berechneten Werten gehörenden Druckes dargestellt (Abb. 2). Die Abbildung zeigt, daß die Werte der Gleichung (15) für Methan-Sauerstoffgemische — unter Berücksichtigung der in den Berechnungen erfolgten Vernachlässigungen — in Funktion des Druckes mit befriedigender Genauigkeit konstant sind. Die

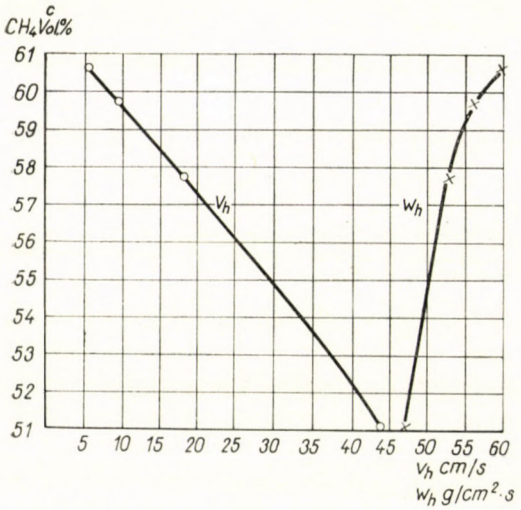


Abb. 1

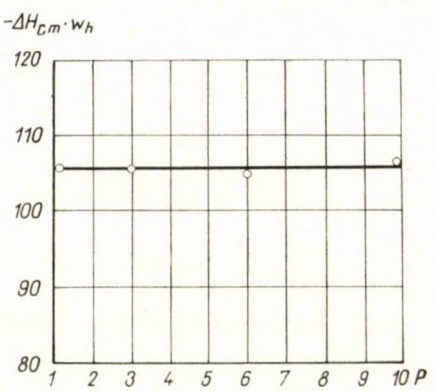


Abb. 2

Tabelle IV

c	p	v_h	ϱ_l	w_h
51.0	1	44	1.072	47
57.7	3	18	1.028	53
59.7	6	9,5	1.013	56
60.8	10	6	1.003	60

Gültigkeit des Kriteriums (16) wird also durch die Versuchsergebnisse bekräftigt. Damit werden gleichzeitig auch die zur Ableitung des Kriteriums gemachten Annahmen bestätigt, namentlich: der Zusammenhang zwischen der Zündgrenze und der Verbrennungs-Massengeschwindigkeit sowie die Deutung der Druckabhängigkeit der Zündgrenze.

Tabelle V

p	$-\Delta H^0_{r,m}$	v_h	$-\Delta H^0_{r,m} \cdot W_h$
1	2.26	47	106.0
3	1.99	53	105.5
6	1.87	56	105.0
10	1.78	60	106.5

Bezeichnungen:

w = Massen-Brenngeschwindigkeit, g/cm² · s
v = normale Brenngeschwindigkeit, cm/s
v_h = normale Brenngrenzgeschwindigkeit, cm/s
w_h = Massen-Brenngrenzgeschwindigkeit, g/cm² · s
$\Delta H'$ = Reaktionswärme, kcal
ΔH^0_r = standarde Reaktionswärme, kcal
$\Delta H^0_{r,m}$ = standarde Reaktionswärme, kcal/g
ΣH_R = relative Enthalpie der reagierenden Stoffe, kcal
ΣH_K = relative Enthalpie der gebildeten Stoffe, kcal
q = die in der Zeiteinheit und an der Oberflächeneinheit gebildete bzw. entzogene Wärme, kcal/cm² · s
n_i = Molzahl der Komponente i auf Grund der Reaktionsgleichung
M_i = Molgewicht der Komponente i
c = obere Zündgrenze, Vol.% des brennbaren Stoffes
p = Druck, at
t = Zeit, s
ϱ = Dichte, g/cm³
A = Oberfläche, cm²
Indexe 1, 2 = Bezeichnung der zum identischen Zustand gehörenden Parameter.

ZUSAMMENFASSUNG

Die zur Deutung des Verbrennungsvorganges verwendete thermische Theorie wurde zur Beschreibung der druckabhängigen Änderung der Zündgrenze erweitert. Daraus wurde die auf der Massen-Brenngeschwindigkeit beruhende Gleichung der Druckabhängigkeit der Zündgrenze abgeleitet, die gleichzeitig auch den Zusammenhang zwischen diesen beiden, die Verbrennung bestimmenden Faktoren angibt. Die Richtigkeit der Theorie und der abgeleiteten Gleichung wurde durch die aus experimentellen Daten von Methan-Sauerstoffgemischen berechneten Werte bestätigt.

LITERATUR

1. Németh, A.: Magyar Kém. Foly. **66,** 25 (1960).
2. Terres, E., Plenz, F.: J. Gasbel. **57,** 990 (1914).
3. Paymann, W., Wheeler, R. V.: J. Chem. Soc. **123,** 246 (1923).
4. Townend, D. T. A.: Proc. Royal Soc. A **116,** 673 (1927).
5. Cooper, C. M., Wiezewich, P. S.: Ind. Eng. Chem. **21,** 1210 (1929).
6. Aubert, M.: France Énergetique **8,** 203 (1944).
7. Di Piazza, J., Gerstein, M.: Ind. Eng. Chem. **43,** 2721C (1951).
8. Rosen, S. B.: J. Chem. Phys. **22,** 733 (1954).
9. Layzen, D.: J. Chem. Phys. **22,** 222 (1954).
10. Richardson, S. M.: Fourth Symposium on Combustion, (Williams—Wilkins, Baltimore) 1953, S. 182.

11. LEWIS, B., ELBE, G.: Selected Problems. (Butterworths, London) 1956. S. 63.
12. BURGOYNE, J. H., WEINBERG, F. J.: Fuel **33,** 436 (1954).
13. GOLDBERG, S. A., HITRIN, L. N.: Izw. O. T. N. **1957,** No. 3, 142.
14. MALLARD, E., LE CHATELIER, H.: Ann. Mines **8,** 274 (1883).
15. SEMIENOW, N. N.: Einige Probleme der chemischen Kinetik und der Reaktionsfähigkeit (Izw. Akad. Nauk. Moskwa) 1958. S. 421.
16. BOYS, S. F., CORNER, J.: Proc. Royal Soc. **197** A, 90 (1949).
17. TANFORD, C. J.: Third Symposium on Combustion, (Williams—Wilkins, Baltimore) 1949. S. 140.
18. GAYDON, A. G., WOLFHARD, H. G.: Fuel **29,** 15 (1950).
19. SMITH, D., AGNEW, S. T.: Sixth Symposium on Combustion. (Reinhold, New York) 1957. S. 83.
20. DIEDERICHSEN, J., WOLFHARD, H. G.: Trans. Faraday Soc. **52,** 1102 (1956).
21. STRAUSS, W. A., EDSE, R.: Seventh Symposium on Combustion. (Butterworth, London) 1959. S. 377.
22. LINNET, W., SIMPSON, C.: Sixth Symposium on Combustion. (Reinhold, New York) 1957. S. 20.
23. WEIL, S. A.: Fundamentals of Combustion of Gaseous Fuels. Inst. Gas Technology, Bull. 15. Chicago. 1957. S. 10.

Investigation of the Correlations Between the Limit of Inflammability and the Mass Rate of Combustion in the Pressure Domain 1—10 atm.

A. NÉMETH

Summary. The thermic theory originally applied for the description of the combustion process has been extended to the description of the changes occurring within the limit of inflammability as a function of pressure. On this basis, an equation was derived for the dependence of the limit of inflammability on pressure on the basis of the mass rate of burning combustion. This equation defines at the same time the correlation of both these factors which determine combustion. The correctness of the evolved theory and the derived equation is proved by data calculated from the results of measurements carried out with a mixture of methane and oxygen.

Изучение соотношения между пределом горючести и массовой скоростью горения в диапазоне давления от 1 до 10 атм

A. HEMET

Резюме. Применяемую для описания процесса горения термическую теорию автор расширил для описания изменений, происходящих на пределе горючести в зависимости от давления. На основании этого вывел основанное на массовой скорости уравнение для зависимости предела горючести от давления, которое одновременно описывает также и соотношение между определяющими горение указанными двумя факторами. Правильность теории и выведенного уравнения подтверждается данными, рассчитанными из измерений, произведенных на смеси метана и кислорода.

Dr. András NÉMETH; Veszprém, Wartha Vince u. 2—6.

CONTRIBUTIONS TO THE MECHANISM OF ANAEROBIC MICROBIOLOGICAL CORROSION, II.

CORRELATIONS BETWEEN pH VALUES, OXIDATION—REDUCTION POTENTIALS AND THE COMPOSITION OF SOLID CORROSION PRODUCTS

J. HORVÁTH and M. NOVÁK

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

Received May 12, 1961

Introduction

In a previous paper [1] it was suggested that the rate of anaerobic microbiological corrosion depends greatly on the zone of ferrous sulphide precipitation as compared to the metallic surface. Both theoretical calculations and anodic polarization curves prove that the zone of ferrous sulphide precipitation — in an aqueous solution saturated with ferrous sulphide and hydrogen sulphide — depends on the ratio of ferrous and sulphide ion activity. This ratio, however, varies to a very significant degree according to the pH of the solution.

In the case of mild steel electrodes immersed in liquid culture media inoculated with sulphate-reducing bacteria a marked increase in electrode potentials towards the negative direction was observed, at the first stage of the experiments, shortly after bacterial inoculation. At the same time oxidation-reduction potentials of the culture media also changed abruptly towards the more negative potential range. On the basis of the weight-loss data of the mild steel test specimens and of the quantitative analysis of corrosion products it was concluded that the negative change in electrode potentials of mild steel and in the oxidation—reduction potential of the solution corresponds to a very marked increase in corrosion rate. Since the growth of sulphate-reducing bacteria and the rate of anaerobic microbiological corrosion reveals a close correlation with pH and oxidation—reduction potentials, these factors should be submitted to a more exact investigation. The purpose of the work described in this paper was to establish, on the basis of Pourbaix diagrams, the domains of predominance of the main solid corrosion products and to give a more detailed electrochemical review on the mechanism of anaerobic microbiological corrosion.

* Part I: Acta Chim. Hung. **25,** 65 (1960).

Correlations between oxidation—reduction potentials and the growth of sulphate-reducing bacteria

Sulphate-reducing bacteria are strictly anaerobic and are the most active at nearly neutral pH and negative rH values. Results of the laboratory experiments carried out in liquid culture media [1] show that oxidation—reduction potentials rapidly change towards the negative potential range soon after bacterial inoculation. The oxidation—reduction potentials in sterile culture media are positive. The most negative oxidation—reduction potentials range between

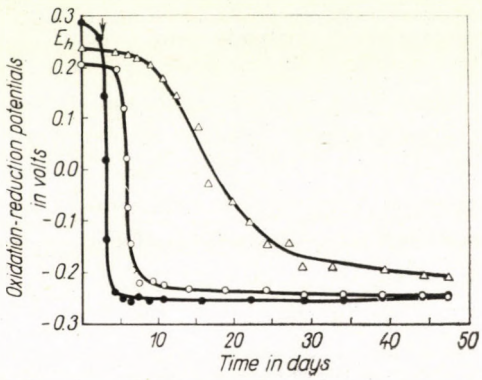


Fig. 1. Oxidation—reduction potential—time curves representing the growth of sulphate-reducing bacteria

• — in liquid Starkey culture medium inoculated with pure culture of sulphate-reducing bateria; ○ — in liquid Starkey culture medium inoculated with raw culture of sulphate-reducing bacteria; △ — in previously dried and powdered neutral clay soil after saturation with water and inoculation with sulphate-reducing bacteria; ↑ — time of bacterial inoculation

—0.25 and —0.30 V on the hydrogen scale. The corresponding rH values range between 6 and 4 at pH 7. In every case this potential change corresponds with the start of a highly intense microbiological sulphate reduction. In liquid culture media the minimum of oxidation—reduction potential — time curves falls to more negative E_h values than in clay soils. In liquid culture media, both for pure and raw cultures of sulphate-reducing bacteria, the above negative minimum was reached within four-five days, while in clay soils an incubation period of about thirty days was necessary for the oxidation—reduction potentials to reach an average value of about —0.15 V. In soils the distribution of oxidation—reduction potentials is uneven being the more negative near the colonies of sulphate-reducing bacteria. The most negative oxidation—reduction potentials can be observed close to the corroding metallic surface. Accordingly the number of sulphate-reducing bacteria shows a maximum in the corrosion products. Three characteristic oxidation—reduction potential—time curves

are shown in Fig. 1.* For the sake of comparison see Fig. 2, where oxidation—reduction potentials are plotted versus pH, showing lines of equal rH and rO values.

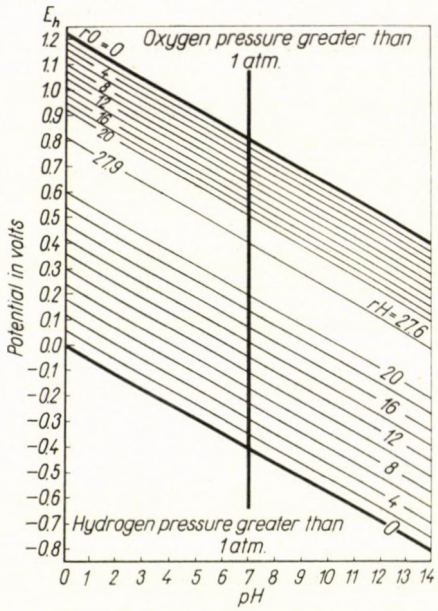


Fig. 2. Equilibria of hydrogen and oxygen showing lines of identical rH and rO

The end product of an anaerobic microbiological sulphate reduction is hydrogen sulphide, which reacting with the ferrous ion present in the solution produces a black ferrous sulphide precipitate. In liquid Starkey culture media [2] as well as in clay soils black discolouration indicates the start of microbiological sulphate reduction.

Interpretation of microbiological sulphate-reduction on basis of the Pourbaix diagram of the system S—H_2O

The construction of potential-pH diagrams for the various elements has first been described in detail by POURBAIX [3]. VALENSI [4] discussed two diagrams for the S—H_2O system. In our paper a potential—pH diagram for the S—H_2O system is presented, where construction is based on thermodynamic data relating to rhombohedral sulphur. Since the theory of potential-pH diagrams had previously been described in detail by POURBAIX [3], we

* A more detailed discussion of the correlations between oxidation—reduction potentials and the growth of sulphate-reducing bacteria was presented in a previous paper [1].

shall only present a short discussion of the thermodynamic formulae applied in the construction of the diagrams.

Let us consider a reaction in which a substance A is changed into a substance B, and which in addition only involves water, hydrogen ions and electrons. A is the oxidized and B is the reduced form of the substance.

$$xA + m\mathrm{H}^+ + n\mathrm{e}^- \rightleftharpoons y\mathrm{B} + z\mathrm{H_2O}, \tag{I}$$

were x, y, z, m, and n denote the number of molecules, ions and electrons participating in the reaction.

All symbols being collected on one side it may be written:

$$xA + yB + z\mathrm{H_2O} + m\mathrm{H}^+ + n\mathrm{e}^- = 0. \tag{II}$$

The potential E corresponding to the above equilibrium may be calculated by the following formula:

$$E = \frac{x\Delta F_A^0 - y\Delta F_B^0 - z\Delta F_{\mathrm{H_2O}}^0}{23.060} - 0.0591\,\frac{m}{n}\,\mathrm{pH} + \frac{0.0591}{n}\log\frac{a_A^x}{a_B^y}, \tag{III}$$

where ΔF° is the standard free energy of formation of the reactants in calories and a is the activity of the reactants at 25° C.

The logarithms of activities of the reactants A and B are connected with pH and equilibrium potential E by a linear relation. This can be expressed in the form:

$$x \log a_A + y \log a_B = \log K + m\,\mathrm{pH} + \frac{nE}{0.0591}. \tag{IV}$$

In those reactions where electrons play no part, and thus coefficient n is zero, the general equilibrium formula becomes:

$$pA + m\mathrm{H}^+ \rightleftharpoons qB + z\mathrm{H_2O}. \tag{V}$$

where p, q, z and m denote the number of molecules and ions participating in the reaction, then

$$p \log a_A + q \log a_B = \log K + m\ \mathrm{pH}. \tag{VI}$$

The equilibrium constant K for the reaction (V) can be calculated by the following formula:

$$\log K = \frac{p\Delta F_A^0 - q\Delta F_B^0 - z\Delta F_{\mathrm{H_2O}}^0}{2.3\,RT}, \tag{VII}$$

where 2.3 RT = 1360 calories at 25° C, R is the universal gas constant and

T the absolute temperature. If the coefficients p and m are both equal to 1 and A represents the basic form of the substance, then

$$\log \frac{a_A}{a_B} = \log K + \mathrm{pH}. \qquad \text{(VIII)}$$

For the following calculations all standard free energies were obtained from LATIMER's book [5]. The construction of the diagram is based on the following equilibrium equations calculated by the application of the above formulae.

For water :

a $2\,H^+ — H_2 + 2\,e^- = 0$

$$E = -0.0591\ \mathrm{pH} - 0.0295 \log P_{H_2}$$

b $O_2 — 2\,H_2O + 4\,H^+ + 4\,e^- = 0$

$$E = 1.229 - 0.0591\ \mathrm{pH} + 0.0148 \log P_{O_2}$$

For sulphur and its compounds :

1 $HS^- — H_2S + H^+ = 0$

$$\log a_{HS^-} = -7.94 + \mathrm{pH}$$

2 $S^{2-} — HS^- + H^+ = 0$

$$\log \frac{a_{S^{2-}}}{a_{HS^-}} = -15 + \mathrm{pH}$$

3 $SO_4^{2-} — HSO_4^- + H^+ = 0$

$$\log \frac{a_{SO_4^{2-}}}{a_{HSO_4^-}} = -1.99 + \mathrm{pH}$$

4 $S — H_2S + 2\,H^+ + 2\,e^- = 0$

$$E = 0.17 - \frac{0.0591}{2}\,2\,\mathrm{pH} - \frac{0.0591}{2} \log P_{H_2S}$$

5 $S — HS^- + H^+ + 2\,e^- = 0$

$$E = -0.06 - \frac{0.0591}{2} \log a_{HS^-} - \frac{0.0591}{2}\,\mathrm{pH}$$

6 $HSO_4^- — S — 4\,H_2O + 7\,H^+ + 6\,e^- = 0$

$$E = 0.34 - \frac{0.0591}{6} \log a_{HSO_4^-} - \frac{0.0591}{6}\,7\,\mathrm{pH}$$

7 $SO_4^{2-} — S — 4\,H_2O + 8\,H^+ + 6\,e^- = 0$

$$E = 0.359 - \frac{0.0591}{6} \log a_{SO_4^{2-}} - \frac{0.0591}{6}\,8\,\mathrm{pH}$$

8 $SO_4^{2-} — HS^- — 4\,H_2O + 9\,H^+ + 8\,e^- = 0$

$$E = 0.253 - \frac{0.0591}{8} \log \frac{a_{SO_4^{2-}}}{a_{HS^-}} - \frac{0.0591}{8}\,9\,\mathrm{pH}$$

9 $SO_4^{2-} — S^{2-} — 4\,H_2O + 8\,H^+ + 8\,e^- = 0$

$$E = 0.14 - \frac{0.0591}{8} \log \frac{a_{SO_4^{2-}}}{a_{S^{2-}}} - \frac{0.0591}{8}\,8\,\mathrm{pH}$$

In equations **4**—**7** calculations were based on the standard free energy of the formation of rhombohedral sulphur instead of S_8 molecules, since the

latter is present only in certain organic solvents, and at room temperature the rhombohedral sulphur is the stable form [6]. It is insoluble in water and forms a deposit or a pellicle on the water/air interface when precipitated by the action of oxidizing sulphur bacteria (*e. g. Thiobacillus thioparus*).

Equations **a** and **b** correspond to lines rH = 0 and rO = 0 on the potential—pH equilibrium diagrams. Fig. 3 was established on the basis of formulae **1** to **9** given above.

Let us compare the Pourbaix diagram shown on Fig. 3 with the oxidation—reduction potential—time curves of Fig. 1. It is apparent, that a very

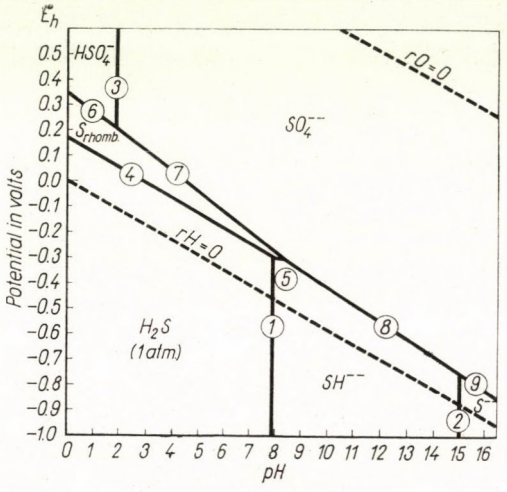


Fig. 3. Potential—pH equilibrium diagram of the binary system S—H_2O. Encircled numbers refer to the corresponding equations in the text

close correlation exists between the development of anaerobic conditions and the production of hydrogen sulphide by sulphate-reducing bacteria. In a clay soil, for example, after an underground iron or steel pipeline has been laid and the backfill replaced, first the areobic species of bacteria will multiply and consume oxygen. Parallel with the settling of soil layers around the metallic surface anaerobic conditions begin to develop, since a further supply of oxygen is excluded due to the compact structure of clays. According to this the oxidation-reduction potential of the soil gradually changes towards the negative direction. At the same time oxidizing species of bacteria become dormant and the reducing species begin to play the dominant role. Then in soils of high sulphate contents — if conditions are favourable for growth — sulphate-reducing bacteria become active and by hydrogen sulphide production cause a still greater decrease in oxidation—reduction potentials. However, as long as the oxidation—reduction potential of the soil does not reach the boundary

line of the stability domain of hydrogen sulphide and of its dissociated forms (see Fig. 3.) the oxidation of hydrogen sulphide back to elemental sulphur will be possible. This is a spontaneous chemical reaction:

$$2\,H_2S + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + 2\,S. \qquad (IX)$$

This process consumes oxygen and causes a further decrease in oxidation—reduction potentials. The elemental sulphur produced by this process may also be highly corrosive as pointed out by FARRER and WORMWELL [7].

Microbiological experiments carried out with pure cultures of sulphate reducing bacteria prove that in liquid culture media these bacteria alone can develop strongly anaerobic conditions as a consequence of their hydrogen-sulphide production.

It must be mentioned here that while the oxidation of reduced inorganic sulphur compounds may proceed spontaneously according to the high decrease in the free energy level accompanying these oxidation reactions, the reduction of sulphates to sulphides at room temperature is thermodynamically impossible. Under natural conditions this reduction process is performed only by the metabolism of sulphate-reducing bacteria, in many steps, via biochemical catalysts present in the protoplasm of these bacteria [8].

Qualitative estimation on the composition of the products of anaerobic microbiological corrosion on the basis of the potential—pH equilibrium diagram for the ternary system $Fe-S-H_2O$

With a view to the theoretical study of the composition of the products of anaerobic microbiological corrosion, a combination of the Pourbaix diagrams of the systems $S-H_2O$ and $Fe-H_2O$ was established.

Experiences in field practice prove that the products of anaerobic microbiological corrosion are black, due to the presence of ferrous sulphide. The qualitative analysis of the corrosion products shows that in addition to ferrous sulphide $Fe(OH)_2$ and Fe_3O_4 are also present in the corrosion products. Other components variably present in the corrosion products, according to the chemical composition of the surrounding soil, are not considered here. Concerning the ratio of the above main corrosion products an approximative information may be obtained on the basis of the equations first described by VON WOLZOGEN KÜHR and VAN DER VLUGT [9] and later modified by HADLEY [10]. The process of anaerobic microbiological corrosion may be described as follows:

anodic reaction: $$4\,Fe \longrightarrow 4\,Fe^{2+} + 8\,e^- \qquad (X)$$

cathodic reaction: $$(8\,H_2O \longrightarrow 8\,H^+ + 8\,OH^-)\quad 8\,H^+ + 8\,e^- \longrightarrow 8\,H \qquad (XI)$$

cathodic depolarization by sulphate-reducing bacteria:

$$8\,H + CaSO_4 \longrightarrow H_2S + 2\,H_2O + Ca(OH)_2 \qquad \text{(XII)}$$

anodic depolarization as a secondary effect of sulphate

reduction: $$Fe^{2+} + H_2S \longrightarrow FeS + 2\,H^+ \qquad \text{(XIII)}$$

other products: $$3\,Fe^{2+} + 6\,OH^- \longrightarrow 3\,Fe(OH)_2 \qquad \text{(XIV)}$$

summary: $$4\,Fe + CaSO_4 + 4\,H_2O \longrightarrow FeS + 3\,Fe(OH)_2 + Ca(OH)_2 \qquad \text{(XV)}$$

or $$4\,Fe + CaSO_4 + 2\,H_2O + 2\,H_2CO_3 \longrightarrow FeS + 3\,Fe(OH)_2 + Ca(HCO_3)_2 \qquad \text{(XVI)}$$

On the basis of the above equations it may be seen that for the anodic solution of 4 atoms of iron, 3 atoms will occur in the corrosion products as hydroxide and 1 as sulphide, the maximum theoretical ratio being for the sulphide Fe/FeS = 4. VON WOLZOGEN KÜHR and VAN DER VLUGT [9] made numerous experimental determinations for the value of this ratio and found that even though a great number of determinations were made, the ratios were not 4, but always less than 4. The highest value they obtained was 3.4 and the lowest value was 2.4. The deviation of the theoretical value from that observed in the practice may be expected in every case in the practice, since the corrosion of iron is not the only hydrogen donator available for the sulphate-reducing bacteria. If any of the organic compounds which normally act as hydrogen donators for the sulphate-reducers (*e. g.* sodium lactate in the Starkey culture media) are present in the soil, an increase in hydrogen sulphide production is to be expected and, therefore, an increase in the quantity of ferrous sulphide in the corrosion products.

The main composition of the solid products of anaerobic microbiological corrosion can be qualitatively estimated on the basis of the combined Pourbaix diagram of the systems S—H_2O and Fe—H_2O. The domains of predominance of $Fe(OH)_2$ and Fe_3O_4 are shown in Fig. 4. This potential-pH diagram for the system Fe—H_2O was plotted by POURBAIX [3] assuming solubility product $(Fe^{3+})\ (OH^-)^3 = 10^{-34\,25}$ · for $Fe(OH)_3$. This diagram was assumed to be the most characteristic for the first stage of the corrosion process, the solubilities, however, decrease on the ageing of the precipitate.

According to POURBAIX [3] the ferrous hydroxide in the corrosion products is not stable and gradually decomposes with the formation of Fe_3O_4. Since the solution under the conditions of anaerobic microbiological corrosion contains no oxidizing agent, this decomposition, or more exactly oxidation can be possible if water is partially reduced to hydrogen. The decomposition of $Fe(OH)_2$ to Fe_3O_4 may be described as follows:

$$3\,Fe(OH)_2 \longrightarrow Fe_3O_4 + 2\,H_2O + H_2 \qquad \text{(XVII)}$$

The hydrogen produced diffuses into the surrounding media. It may be assumed that this hydrogen is also utilized by sulphate-reducing bacteria.

The predominant domain of ferrous sulphide was established by the partial combination of Figs. 3 and 4. The boundary lines of the stability domain of ferrous sulphide shown in Fig. 5 were determined on the basis of the following considerations.

The upper boundary line of ferrous sulphide production is considered here to be identical with the upper boundary line of the stability domain of hydrogen sulphide and its dissociated forms. It must be emphasized, however, that this boundary line does not coincide with the actual upper boundary line of ferrous sulphide stability. The oxidation of ferrous sulphide starts only at far more positive oxidation-reduction potentials. This will be discussed in another paper.

The lower boundary line of ferrous sulphide stability domain was determined on the basis of the following formulae:

10 $FeS—Fe—H_2S + 2\,H^+ + 2\,e^- = 0$

$$E = -0.33 - \frac{0.0591}{2}\,2\,pH - \frac{0.0591}{2}\log P_{H_2S}.$$

The boundary line in the acidic pH range is determined by the solubility of ferrous sulphide. The dissolution of the precipitate can be described by the following equation:

$$FeS + 2\,H^+ = Fe^{2+} + H_2S \qquad \text{(XVIII)}$$

The rate constant of this reaction calculated on the basis of the heats of formation is K = —3.7. It can be seen that depending on pH, equilibrium may develop at different ferrous ion activities according to the following formula

11 $\log a_{Fe^{2+}} = 3.7 - 2\,pH + \log P_{H_2S}$.

If the pressure of gaseous hydrogen sulphide is equal to one atmosphere the above equation becomes simplified:

12 $\log a_{Fe^{2+}} = 3.7 - 2\,pH$.

The thin perpendicular lines 0, —2, —4, —6 correspond to $1.0 \cdot 10^{-2}$, 10^{-4} and 10^{-6} gram ion per litre ferrous ion activity. Series of lines **12** represent the equilibria between ferrous ions and solid ferrous sulphide precipitate. Each point located to the right of line 12(—6) corresponds to ferrous ion activity smaller than 10^{-6}, while points located to the left of line 12(0) correspond to ferrous ion activity larger than 1. Therefore, the domain to the right of 12(—6) represents the predominance of solid ferrous sulphide. Similarly the domain to the left of 12(0) represents the stability of ferrous ions. Thus, the

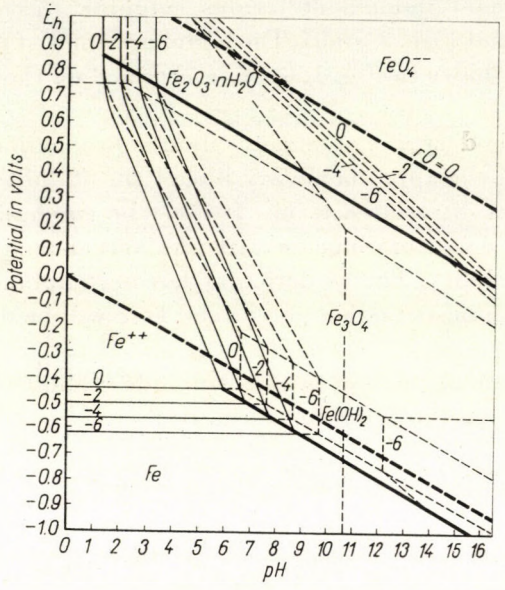


Fig. 4. Potential—pH equilibrium diagram of the system Fe—H_2O assuming solubility product $(Fe^{3+})\,(OH^-)^3 = 10^{-38{,}25}$

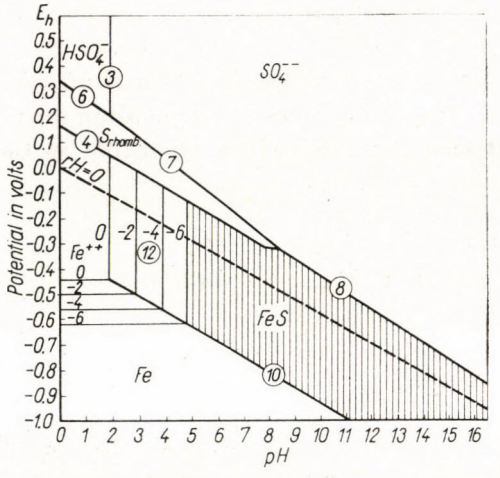


Fig. 5. Potential—pH equilibrium diagram of the ternary system Fe—S—H_2O. Hatched area corresponds to the predominance of solid ferrous sulphide

hatched area in Fig. 5 corresponds to conditions where the precipitation of ferrous sulphide is complete, while perpendicular line series **12** indicates the gradual dissolution of ferrous sulphide in acid.

Concerning the boundary of ferrous sulphide stability domain in the highly alkaline pH region no calculation was made as it has no significance in anaerobic microbiological corrosion. For the sake of simplicity the hatched area marking the stability of ferrous sulphide is extended to the right lower edge of the diagram.

According to the above considerations the hatched area in Fig. 5 represents the domain of thermodynamic stability of ferrous sulphide. This, however, contains no information concerning the effect of ferrous sulphide production on corrosion rate. As EVANS [11] emphasized in his book, in the

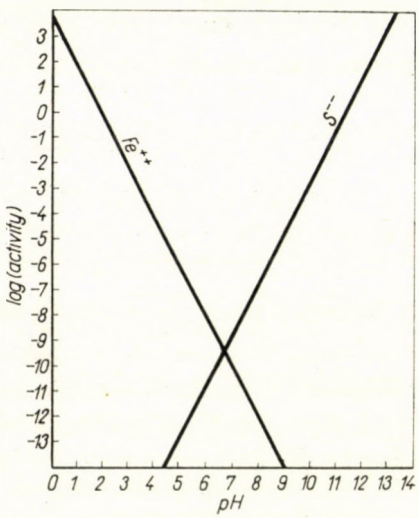


Fig. 6. Activities of Fe^{2+} and S^{2-} ions as a function of pH in an aqueous solution saturated for hydrogen sulphide and ferrous sulphide

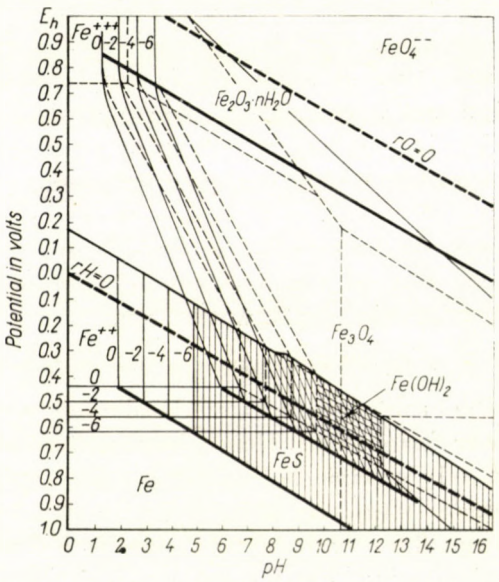


Fig. 7. Combined diagram of the systems Fe—H_2O and S—H_2O. The diagram was constructed by overlapping Figs. 4 and 5

"passivation" areas of Pourbaix diagrams corrosion rate depends on geometric factors. The extent to which the solid corrosion product obstructs corrosion reactions may depend on its physical character and on the exact position of its formation as compared to the metallic surface. If, at least at some places, it has no physical contact with the metal, corrosion will not be obstructed. On the contrary, if the anions with which cations of the metal form a solid precipitate are continuously supplied with the solution, corrosion rate may be increased. This is also true for ferrous sulphide precipitation. In a solution saturated with ferrous sulphide and hydrogen sulphide the activity of ferrous and sulphide ions varies according to pH [1, 12]. These two ions have equal activities at pH 6.72. In the acidic pH range ferrous ions, while in the alkaline

pH range sulphide ions are in great excess as shown in Fig. 6. This means that in nearly neutral media, *e. g.* in clay soils, the zone of ferrous sulphide precipitation takes place in the proximity of the metallic surface, the rather loose precipitate, however, cannot provide an effective barrier against ion migration. On the contrary, the sulphide ions continuously produced by sulphate-reducing bacteria consume ferrous ions and cause strong anodic depolarization. Consequently the activity of ferrous ions is continuously maintained at a very low value, and accordingly the potential of the corroding metallic surface changes towards the negative direction; the extent of this potential change may be considered as a measure of the rate of microbiological hydrogen sulphide production. For the interpretation of the potential change characteristic of the action of sulphate-reducing bacteria, see thin horizontal lines in Figs. 4, 5 and 7 representing the equilibria between ferrous ions and metallic iron. The above considerations are in good agreement with the results of laboratory experiments described in a previous paper [1], where the negative potential change of mild steel electrodes corresponded with a considerable increase in the corrosion rate. This is similarly in good agreement with practical experiences according to which anaerobic microbiological corrosion is most intense in neutral soils, muds, waters, etc.

Parallel with the increase in pH, however the ratio $\frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{S^{2-}}}$ gradually alters as shown on Fig. 6. In alkaline media there is a great excess of sulphide over ferrous ions. Hence, any ferrous ions produced by the anodes are immediately precipitated on the metallic surface and the layer of solid ferrous sulphide — in spite of its defective structure due to the high number of cation vacancies — provides a barrier to ion migration, causing an increased anodic polarization. The formation of this solid layer on the metallic surface causes a change in the electrode potential of mild steel towards the less negative values. This in itself would provide a logical explanation as to why the corrosion of iron and steel in alkaline solutions of hydrogen sulphide is not too significant, as compared with that observed in neutral or acidic solutions.

On the basis of the equations describing the hypothetical mechanism of anaerobic microbiological corrosion supported by the analytical data of the corrosion products it can be seen, that in addition to FeS a considerable amount of Fe(OH)2 and Fe_3O_4 is present in the solid products of anaerobic microbiological corrosion. Very likely these compounds together with ferrous sulphide are responsible for the decrease of corrosion rate observed in alkaline media. This is proved by the overlapping of Figs. 4 and 5. In Fig. 7 — as a result of this overlapping — it can be seen that in the potential—pH region characteristic of the action of sulphate-reducing bacteria, FeS, Fe_3O_4 and $Fe(OH)_2$ as well, may be present in the corrosion products. The actual composition and physical character of the corrosion products in a given case in the field of prac-

tice are determined — neglecting here the various environmental factors — mainly by the mutual transformation and intercombination of these compounds. The more rapid the production of hydrogen sulphide by sulphate-reducing bacteria, the greater is the percentage — also considering the solubility products of the above compounds — of ferrous sulphide in the corrosion products.

Conclusions

On the basis of the combined Pourbaix diagrams discussed above, it can be seen that the main components of the products of anaerobic microbiological corrosion are FeS, Fe_3O_4 and $Fe(OH)_2$. The percentage of these compounds in the corrosion products depends — in addition to thermodynamic conditions — mainly on the intensity of hydrogen sulphide production by

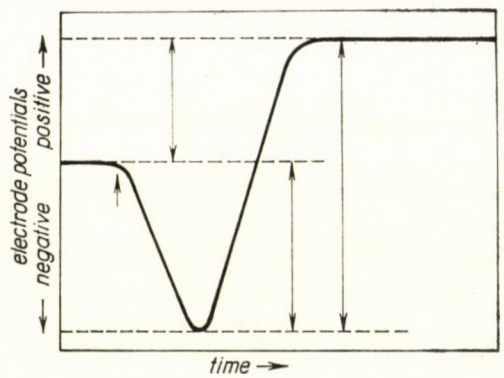


Fig. 8. Schematic picture of electrode potential—time curves representing the action of sulphate-reducing bacteria on iron and steel

sulphate-reducing bacteria. On the other hand, the intensity of microbiological sulphate-reduction is influenced chiefly by the virulence of the bacteria and sulphate, and the organic matter contents of the soil, the organic compounds acting as hydrogen donators for the sulphate reducers. The greater the organic matter content in the soil utilizable by bacteria the more rapid is the production of hydrogen sulphide and the greater is the ratio of ferrous sulphide in the corrosion products.

Corrosion rate is greatly influenced by the physical character and the exact place of its formation. In neutral media corrosion rate is greatly increased by the action of sulphate-reducing bacteria, due partly to the anodic depolarizing effect of sulphide ions. Parallel with the increase in pH the zone of the precipitation of solid corrosion products approaches the metallic surface, and thus, corrosion reaction may be kept under control. It is very probable, how-

ever, that even under neutral conditions the ageing of the solid products, at later stages of the corrosion process, may obstruct anodic and cathodic reactions on certain areas of iron and steel surfaces. At the same time it must be taken into consideration, that the above corrosion products are cathodic to iron and thus new corrosion elements — of environmental origin and of macroscopic size — may develop, due to the potential differences between surfaces covered with ferrous sulphide and those which are still not attacked by sulphate-reducing bacteria. Considering the electrode potential—time curves of iron and steel measured in liquid culture media [1, 13, 14], inoculated with sulphate-reducing bacteria — a schematic picture of which is shown in Fig. 8— it can be well seen that a wide variety of corrosion elements may develop on the surface of an underground iron and steel structure due to the inhomogeneous distribution of the colonies of sulphate-reducing bacteria. The progress of this process is maintained as long as the environmental conditions remain favourable to the growth of sulphate-reducing bacteria and potential differences are present along the metal/soil interface.

SUMMARY

A simple potential-pH equilibrium diagram for the ternary system Fe—S—H_2O was established for the study of the mechanism of anaerobic microbiological corrosion. Theoretical conclusions based on Pourbaix diagrams are in good agreement with the results of polarization measurements and with practical experiences. Correlations between pH and oxidation-reduction potentials in connection with the growth of sulphate-recducing bacteria are discussed. Anodic polarization curves prove that within the stability domain of ferrous sulphide corrosion rate depends on the position and physical character of solid corrosion products. Considering the composition and physical character of the corrosion products an electrochemical interpretation is given for the mechanism of anaerobic microbiological corrosion.

LITERATURE

1. HORVÁTH, J.: Acta Chim. Hung. **25,** 65 (1960).
2. STARKEY, R. L.: Arch. Microbiol. **9,** 268 (1938).
3. POURBAIX, M. J. N.: Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions (Edward Arnold, London) 1949.
4. VALENSI, G.: Corrosion et Anti-Corrosion **2,** 246 (1954).
5. LATIMER, W. M.: The Oxidation States of the Elements and their Potential in Aqueous Solutions (Prentice Hall, New York) 1938.
6. NÁRAY-SZABÓ, I.: Szervetlen Kémia (Akadémiai Kiadó, Budapest) 1956 (in Hungarian).
7. FARRER, T. W., WORMWELL, F.: Chem. and Ind. **1953,** 106.
8. RUBENTCSHIK, L. I.: Sulf'atreduziruiuschie bakterii (Izdatelstvo Akademii Nauk SSSR Moskva) 1947.
9. VON WOLZOGEN KÜHR, C. A. H., VAN DER VLUGT, L. S.: Water (The Hague), **18,** 147 (1934).
10. HADLEY, R. F.: Oil and Gas J. **38,** 92 (1939).
11. EVANS, U. R.: The Corrosion and Oxidation of Metals (Edward Arnold, London) 1960.
12. EWING, S. P.: Corrosion **11,** 497t (1955).
13. HADLEY, R. F.: The Influence of Sporovibrio desulfuricans on the Current and Potential Behaviour of Corroding Iron, National Bureau of Standards Corrosion Conference, March, 1943.
14. WANKLYN, I. N., SPRUIT, C. J. P.: Nature **169,** 928 (1952).

Beiträge zum Mechanismus der anaeroben mikrobiologischen Korrosion, II

Zusammenhänge zwischen pH-Werten, Redoxpotentialen und Zusammensetzung der festen Korrosionsprodukten

J. HORVÁTH und M. NOVÁK

Zusammenfassung. Ein einfaches Potential-pH Gleichgewichtsdiagramm wurde für das ternäre System Fe—S—H_2O zum Studium des Mechanismus der anaeroben mikrobiologischen Korrosion ermittelt. Die vom Pourbaixschen Diagramm gezogenen theoretischen Folgerungen stimmen mit den Ergebnissen der Polarisationsmessungen und mit den praktischen Erfahrungen gut überein. Die Zusammenhänge zwischen den pH-Werten und den Redoxpotentialen wurden in bezug auf die Vermehrung sulfatreduzierender Bakterien diskutiert. Die Kurven der anodischen Polarisation beweisen, daß im Stabilitätsbereich des Ferrosulfids die Korrosionsgeschwindigkeit von der Lage der festen Korrosionsprodukten und von ihrer physikalischen Natur abhängt. Unter Berücksichtigung der Zusammensetzung und der physikalischen Natur der Korrosionsprodukte wurde das Mechanismus der anaeroben mikrobiologischen Korrosion erklärt.

Данные к механизму анаэробной микробиологической коррозии, II

Отношение между pH, окислительно-восстановительным потенциалом и составом твердых продуктов коррозии

Й. ХОРВАТ и М. НОВАК

Резюме. Для изучения механизма анаэробной микробиологической коррозии авторы сконструировали простую диаграмму равновесия потенциала и pH для случая тройной системы Fe—S—H_2O. Теоретические выводы, следующие из диаграммы Пурбае, хорошо согласуются с результатами поляризационных измерений и практическими опытами. В связи с размножением сульфатвосстанавливающих бактерий обсуждают зависимости между pH и окислительно-восстановительными потенциалами. Из анодных поляризационных кривых выяснилось, что внутри диапазона стабильности сульфида железа(II) скорость коррозии зависит от положения и физической природы твердых продуктов коррозии. С учетом состава и физической природы продуктов коррозии механизм анаэробной микробиологической коррозии объясняют на электрохимической основе.

Dr. József HORVÁTH
Mihály NOVÁK
Szeged, Rerrich Béla tér, Ungarn

ÜBER DEN VERKOKUNGSVERLAUF UNGARISCHER BRAUNKOHLENTEERE IN FUNKTION DER TEMPERATUR, I.

UNTERSUCHUNG CHARAKTERISTISCHER BRAUNKOHLENARTEN

B. RÁSKAI

(Forschungsinstitut für Chemische Schwerindustrie, Veszprém)

Eingegangen am 15. Mai 1961

Die bei der Schwelung von Braunkohlen und bei ihrer Vergasung in Generatoren anfallenden Teere bilden eine wichtige Rohstoffquelle der chemischen Industrie. In Ungarn werden diese Teere stets durch Destillation aufgearbeitet. Die Bestandteile der Braunkohlenteere erleiden infolge der Destillation eingehende Umwandlungen, die bei niedrigeren Temperaturen die Quantität und die Qualität der Produkte günstig beeinflussen. Höhere Temperaturen führen jedoch durch die immer stärkere Zersetzung zu Koksbildung, und dies kann Betriebsstörungen verursachen.

Teils um die Struktur dieser wertvollen Rohstoffe zu erforschen, teils um für die Aufarbeitung der Braunkohlenteere die geeignetste Destillationstechnik zu entwickeln, studierte ich die thermischen Umwandlungen von charakteristischen ungarischen Braunkohlenteerarten, besonders ihre Neigung zur Koksbildung und deren Ausmaß, weiterhin untersuchte ich eingehend die dabei auftretenden Vorgänge.

Die Forschungsergebnisse werden in einer Reihe von Mitteilungen veröffentlicht. Hier wird über die Untersuchung der Braunkohlenteerarten berichtet, die als Ausgangsstoff für die Wärmebehandlungsversuche dienten.

Zusammensetzung und struktureller Aufbau der Braunkohlenteere

Die Braunkohlenteere bilden sich teils aus dem bituminösen, teils aus dem huminstoffartigen Anteil der Kohle. Ihre auf die Kohlensubstanz bezogene Menge und Beschaffenheit ist vom Verhältnis dieser beiden Bestandteile abhängig. Während der Verarbeitung wird das Bitumen der Kohle, das hauptsächlich flüssige und feste Kohlenwasserstoffe von aliphatischem Charakter liefert, bis zu etwa 60% in Teer umgewandelt, während der Teerertrag der vorwiegend die aromati- schen, saueren Verbindungen des Teeres liefernden Huminstoffe bloß 7—8% beträgt [1, 2].

Die Zusammensetzung der Braunkohlenteere ist außer von der Qualität der Ausgangskohle auch von der Aufarbeitungsart derselben bzw. — wenn auch in geringerem — Maße von den Entstehungsumständen des Teeres abhängig.

Es kann z. B. festgestellt werden, daß der Schwelteer ein und desselben Kohlenmaterials stets weniger Asphaltene enthält, als der bei höherer Temperatur, durch Vergasung im Generator erzeugte Generatorteer.

Die Braunkohlenteere wurden von LISSNER und THAU [3] in paraffinreiche, asphaltarme sowie in verhältnismäßig mehr Asphalt und weniger Paraffin enthaltende Teere aufgeteilt. Genannte Autoren stellten ferner fest, daß mit zunehmendem Asphaltgehalt allgemein auch die saueren Bestandteile des Teeres anwachsen.

Unabhängig von der Qualität und der Aufarbeitungsweise des Kohlenmaterials, bestehen Braunkohlenteere aus drei charakteristischen Verbindungsgruppen, u. zw. aus *Kohlenwasserstoffen*, aus *sauren Verbindungen von aromatischem Charakter* (Phenole) und aus *Asphaltstoffen*.

Braunkohlenteere enthalten außerdem noch geringere Mengen von schwefelhaltigen organischen Verbindungen, sauerstoffhaltigen Neutralverbindungen, stickstoffhaltigen organischen Basen, kohlenartigen Carbenverbindungen, ferner als Verunreinigung Wasser und unlösliche feste Bestandteile.

Die öligen, neutralen Verbindungen der aus Braunkohlen erzeugten Teere bestehen überwiegend aus festen und flüssigen — vorwiegend gesättigten und zum geringeren Teil ungesättigten — Kohlenwasserstoffen. Die Menge der aromatischen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe kann praktisch außer acht gelassen werden.

Die sauerstoffhaltigen Bestandteile sind größtenteils sauere, alkalihydroxydlösliche Verbindungen von vorwiegend aromatischem Charakter (ein- und mehrwertige Phenole); in geringen Mengen kommen auch Carbonsäuren und Neutralverbindungen (Alkohole, Ketone) vor.

Der Schwefel ist teils in Form von neutralen Verbindungen (Merkaptane, Sulfide, Disulfide, Thiophene), teils in Form von aromatischen saueren Verbindungen (Thiophenole) im Teer vorhanden.

Ein Teil der sauerstoff- und schwefelhaltigen Verbindungen befindet sich in Form von hochmolekularen Polymeren in den Asphaltstoffen, in Begleitung von nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Verbindungen ähnlicher Struktur.

Die Braunkohlenteere enthalten nur kleine Mengen stickstoffhaltige organische Verbindungen, die vorwiegend aus Pyridinhomologen und zum geringeren Teil aus Chinolinhomologen bestehen.

Neben diesen Verbindungsgruppen enthalten Braunkohlenteere stets in mehr oder minder bedeutenden Mengen Carbene und Verunreinigungen, u. zw. teils durch die Teerdämpfe mitgerissenen Kohlenstaub bzw. Flugstaub, teils im Laufe der Teerbildung entstandene koksartige Stoffe.

Die festen Paraffinkohlenwasserstoffe und die kristallinen Phenole sind allgemein in Form von echten Lösungen im Teer vorhanden. Die flüssigen

Bestandteile der aus lipoiden Kohlen stammenden Teere mit hohem Paraffingehalt vermögen aber bei etwa 20° C das im Überschuß vorhandene Paraffin nicht in Lösung zu halten, ein Teil des Paraffins scheidet daher in Form von Mikrokristallen aus und verleiht dadurch dem Teer eine pastenartige Konsistenz.

Die Asphaltstoffe von hohem Molekulargewicht befinden sich in kolloidalem Zustand im Teer, die Carbene und die Verunreinigungen bilden feindisperse Suspensionen. Teere mit hohem Asphaltstoffgehalt verfestigen sich auch in der Regel bei Zimmertemperatur, da die Viskosität, d. h. die innere Reibung des kolloiden Systems so stark anwächst, daß sich die benachbarten Moleküle nur unter Einwirkung einer sehr großen Kraft bewegen können.

Der Wassergehalt ist in emulgiertem Zustand im System enthalten und die im Wasser gelösten Phenole und feinverteilten anorganischen Verunreinigungen wirken als Schutzkolloide, und verhüten ein ausscheiden.

Bestimmung der charakteristischen Braunkohlenteertypen

Die Heizgas erzeugenden Generatoren liefern 75—80% der ungarischen Braunkohlenteerproduktion, 20—25% stammen aus Schwelung; eine Verkokung von Braunkohle wird gegenwärtig nicht betrieben.

Als Generatorkohle werden ausschließlich Eozänkohlen transdanubischer Förderung (Dorog, Tatabánya, Balinka) und Miozänkohlen des Borsoder Reviers (Sajóvölgy, Ózd, Farkaslyuk) verwendet. Laut der Auskünfte des Gáz- és Energiagazdasági Iroda (Gas- und Energiewirtschaftsbüro) und des Dorogi Szénfeldolgozó Vegyipari Vállalat (Doroger Kohlenchemisches Betrieb) wurde zur Zeit meiner Untersuchungen in den etwa 25% unserer Generatorteerproduktion liefernden Csepel Vas- és Fémművek (Eisen- und Metallwerke Csepel) und in den 15% des Generatorteers erzeugenden Lenin Kohászati Művek (Hüttenwerke Lenin) Borsoder Kohle verwendet, in den 27% des Generatorteers liefernden Budapesti Koksz- és Gázművek (Budapester Koks- und Gaswerke) gelangte transdanubische Kohle zur Aufarbeitung. Wenn man noch die Teererzeugung unserer kleineren Generatorlagen in Betracht zieht, kann festgestellt werden, daß im ganzen Lande etwa 50% des Generatorteers aus Borsoder Kohle, 45% aus transdanubischer Kohle, und nur 5% aus von anderer Gegend stammender Kohle erzeugt wird. Etwa 70% der letzteren Gruppe bildet der in den Péti Nitrogénművek (Stickstoffwerke Pét) aus Várpalotaer Kohle erzeugte Generatorteer, während die Kohle aus der Gegend Nógrád mit weniger als 1% an der gesamten Generatorteerproduktion beteiligt ist.

Der einzige Braunkohlendestillationsbetrieb in Ungarn (Dorogi Szénfeldolgozó Vegyipari Vállalat) verarbeitet gegenwärtig Paleozänkohle von

Dorog, doch wurde einige Jahre hindurch auch die nur in beschränkten Mengen zu Verfügung stehende teerreiche Kohle der Flöze aus dem mittleren Eozän aufgearbeitet, die vermutlich in der Zukunft wieder verwendet werden soll.

Die Borsoder Kohlenlager aus dem Miozän sind charakteristische Humusformationen mit silikathaltiger Asche. Sie sind von mittlerem Inkohlungsgrad und Teerertrag. In der Pflanzenwelt des Miozän-Urmoors spielten bereits die Föhrengewächse eine wichtige Rolle, und durch die konservierende Wirkung des Fichtenharzes enthält deshalb diese Kohle bedeutende zusammenhängende Bereiche von hölzerner Struktur — den sogenannten xylitischen Anteil — ferner physiologisches Harz, Melanoresinit, enthaltenden Holzgeweberückstand.

Dem petrographischen Charakter entsprechend dominier n auch im Teer die Zersetzungsprodukte der Huminsäuren und der aromatischen Harzderivate. Der Teer der Borsoder Kohle enthält in hohen Mengen ein- und mehrwertige Phenolhomologen, und deshalb dient das Gaswasser jener Generatoranlagen, die Borsoder Kohlen verwenden, als Ausgangsstoff der ungarischen Brenzkatechinerzeugung.

Die transdanubischen Eozänkohlen sind hingegen sogenannte Karstkohlen, die in Moorwasser von verschiedener Härte entstanden. Ihre Asche ist charakteristisch kalkhaltig. Sie sind von höherem Inkohlungsgrad, und liefern mehr Teer, als die Borsoder Braunkohlen. In dem weiten Kohlenrevier nimmt der Inkohlungsgrad gegen Südwesten ab, die Dudar—Balinkaer Kohlen sind daher von niedrigerem Inkohlungsgrad, als die von Tatabánya, deren Inkohlungsgrad wiederum geringer ist, als der der gegen Nordosten liegenden Doroger Kohlen. Dieses Kohlenrevier ist auch vom Gesichtspunkt des Teerertrages nicht einheitlich. Die meisten Flöze sind zwar Tiefmoorbildungen von mittlerem Bitumengehalt, doch erreicht der Teerertrag einiger Flözteile (z. B. der Tatabányaer Randschächte und der Doroger Fornaer Flöze aus dem Mitteleozän) fast den der berühmten deutschen Schwelkohlen, und ihr Kohlenmaterial ist — laut der Therminologie von ROMWALTER [4] — nicht mehr als huminoid, sondern bereits als lipoid zu betrachten. Diese Kohlenflöze weichen auch in bezug auf ihren Ausgangsstoff von den Borsoder Kohlen ab, da dem heißeren Klima des Eozäns entsprechend, die Bäume nicht durch Föhren, sondern durch tropisches Laubholz vertreten waren. Die karstige Gegend ließ das Moor während seiner Entstehung nicht versauern, wodurch die Bakterienbetätigung lebhafter war, der Schwefelgehalt der Lager anstieg und der Abbau der Holzstruktur weiter fortschritt, wie z. B. im Falle der Borsoder Kohlen. Wegen dem stärkeren Abbau findet man keine zusammenhängende xylitische Bereiche, und es blieben nur, im gelartigen Kohlenmaterial eingebettet, die mit Wachs durchtränkten widerstandsfähigen Teile des Holzmaterials (Kutikül bzw. Parastoffe, Harze pathologischen Ursprungs)

als isolierbare Bestandteile zurück. Diesem petrographischen Charakter ist es zu verdanken, daß in Ungarn in den Flözen dieses Kohlenreviers die an Montanwachs reichsten Flözteile zu finden sind, und auch in den Teeren dieser Kohlen der paraffinische Charakter vorherrscht.

Unter den in geringeren Mengen verwendeten übrigen Kohlenarten können die Nógráder Kohlen, sowohl in bezug auf ihre teerbildenden Eigenschaften, wie auch hinsichtlich ihres Inkohlungsgrades und ihrer Zusammensetzung, zwischen die Borsoder und die transdanubischen Eozänkohlen eingereiht werden, während der Charakter der Ajkaer Kohle und des nach Ahydrierung verwendeten Várpalotaer Lignits an jenen der Borsoder Kohlen erinnert.

In Ungarn liefern also drei charakteristische Kohlentypen den Grundstoff des überwiegenden Teils unserer Braunkohlenteererzegung: die *Borsoder* und die *transdanubischen Huminoidkohlen* aus dem Miozän bzw. aus dem unteren Eozän und die *lipoide Kohle* der *Doroger Gegend* dem mittleren Eozän. Die aus den übrigen Kohlen erzeugten Teere sind nicht von Bedeutung, denn die Zusammensetzung des gemeinsam verarbeiteten Teeres wird durch diese praktisch nicht beeinflußt.

Die Zusammensetzung des Teeres ist aber auch von der verwendeten Technologie, von der Entstehungstemperatur und von der Konstruktion der Erzeugungs- und Gewinnungsanlagen abhängig. Eine Verschiedenheit der Qualität ist daher nicht nur zwischen Generatorteer und Schwelteer zu beobachten, sondern — wie dies SZILÁGYI [5] in seinen Versuchen zeigen konnte — auch bei Teeren, die bei fast identischer Temperatur, aber in zwei Destillationsöfen von verschiedenem Typ erzeugt wurden.

Bei der Auswahl der charakteristischen Teertypen wurden alle diese Faktoren beachtet, und um über die Neigung zur Koksbildung der ungarischen Braunkohlenteere ein möglichst vollständiges Bild zu erhalten, wurde bei der Untersuchung der einzelnen Teerpare stets nur einer der drei Faktoren geändert. Auf diese Weise konnte ich aus zweierlei Kohlen erzeugte Generatorteere, aus identischem Kohlenmaterial entstandene Generator- und Schwelteere, aus zweierlei Kohlen erzeugte Schwelteere, ferner aus identischer Kohle, aber in Anlagen von verschiedenem System erzeugte Schwelteere vergleichen. Der Vollständigkeit halber erstreckten sich die Versuche auch auf ein Schwelteer, aus dem vorher die thermolabilen Verbindungsgruppen durch Behandlung mit Schwefelsäure entfernt wurden.

Demgemäß wurden mit den folgenden sechs charakteristischen Teeren Laboratoriumsversuche unternommen, in denen ich die strukturelle Änderung der Teere bei thermischer Einwirkung studierte, und den Gang ihres Verkokungsgrades bestimmte:

a) Generatorteer, der aus dem Borsoder Kohlenbecken stammenden untermiozänen Braunkohle von huminoidem Charakter (im weiteren *Generatorteer der Borsoder Kohle).*

b) Generatorteer, der aus dem Tatabányaer Kohlenbecken des transdanubischen Kohlenreviers stammenden huminoiden Braunkohle aus dem Untertertiär *(Generatorteer der transdanubischen Kohle).*

c) Durchschnitts-Schwelteer der Doroger huminoiden Braunkohle aus dem Untereozän, dem sogenannten Paleozän *(Schwelteer der huminoiden Kohle).*

d) In einem Ofen nach System Schlattner erzeugter Schwelteer der aus dem Borókáser Kohlenbecken des Doroger Kohlenreviers stammenden lipoiden Braunkohle, der sogenannten Fornaer Kohle, aus dem Obereozän *(Schlattnerscher Schwelteer).*

e) In einem Ofen nach System Geissen erzeugter Schwelteer der aus dem Borókáser Becken des Doroger Kohlenreviers stammenden lipoiden Braunkohle aus dem Obereozän *(Geissenscher Schwelteer).*

f) In einem Ofen nach System Geissen erzeugter, mit Schwefelsäure behandelter Schwelteer der lipoiden Doroger Braunkohle aus dem Obereozän *(mit Schwefelsäure behandelter Geissnerscher Teer).*

Untersuchungsmethoden

Um die sechs ausgewählten und für die Versuche verwendeten Teertypen genau zu kennzeichnen, wurden genaue Daten über die Zusammensetzung und die Struktur der Teere bestimmt. Da die Kenntnis der ursprünglichen Zusammensetzung der Teere für die Beurteilung der thermischen Änderungen erforderlich ist, ergänzte ich die üblichen Standarduntersuchungen mit der extraktiven Trennungsmethode, mit der sog. Rationalanalyse, die die mengenmäßige Bestimmung der wichtigsten Verbindungsgruppen des Teeres ohne ihre Veränderung während der Untersuchung gestattete. Physikalische Charakteristika, Destillationsdaten, Elementarzusammensetzung, Wasser- und Aschegehalt der Teere wurden nach den in der Fachliteratur [6, 7, 8, 9] bzw. in den Normblättern GOST und MNOSZ beschriebenen Methoden bestimmt. Die Extraktionsmethode für die Bestimmung der gesamten Menge der alkalilöslichen Verbindungen wurde abgeändert, indem ich als Verdünnungsmittel statt Benzol n-Butylketon verwendete, da die Erfahrung zeigte, daß mit Benzol auch ein Teil der saueren Bestandteile des Teeres in der Lösungsmittelphase bleibt, und die Resultate verfälscht.

Für das extraktive Zerlegen des Teeres in die einzelnen Verbindungsgruppen wurde mit einiger Änderung die von ŠIMEK und KRČMAR [10] beschriebene Methode verwendet. Nachstehend soll diese Methode eingehend beschrieben werden, teils weil diese Variation der Rationalanalyse nicht allgemein bekannt ist, und teils weil sie wegen der vorgenommenen Abänderungen von der Originalmethode der erwähnten Authoren abweicht.

Nach dem Verfahren geht man folgend vor:

15 g Teer werden in 250 ml heißem Kristallbenzol gelöst, nach Abkühlen durch ein Glasfilter 1G4 filtriert und mit Benzol gewaschen. Der Niederschlag wird in einem Vacuumstrockenschrank bei 70° bis zum konstanten Gewicht getrocknet, sodann gewogen. Die im 1G4 Filter enthaltene Substanz wird dann mit heißem Pyridin gewaschen und im Vacuumtrockenschrank wieder bis zum konstanten Gewicht getrocknet und gewogen. Die Kristallbenzollösung, welche die übrigen Teerbestandteile enthält, wird in 1500 ml eines raffinierten Leichtbenzins mit Endsiedepunkt von 95°, in sog. Normalbenzin, gegossen, im Dunkeln 24 Stunden stehen gelassen, sodann der ausgeschiedene Niederschlag durch ein 1G4 Filter filtriert, im Vacuumschrank getrocknet und gewogen.

Der pyridinunlösliche Anteil besteht aus anorganischen Verunreinigungen (Flugstaub) des Teers und aus den unlöslichen Bestandteilen des im Teer enthaltenen Kohlenstaubs, und wird im weiteren als *Kokssubstanz* bezeichnet, da dieses Produkt, dem Koks ähnlich, außer den aus anorganischen Verbindungen bestehenden, aschenartigen Substanzen praktisch nur Carboide enthält.

Neben den erwähnten Verunreinigungen enthält der benzolunlösliche Teil des Teers auch hochmolekulare Carbene, die zum kleineren Teil mit dem Kohlenstaub in den Teer gelangen, zum größten Teil jedoch während der Bildung des Teers entstehen. Da diese Carbene jenen Stoffen mit identischer Struktur sehr ähnlich sind, die Kohlen von hohem Inkohlungsgrad enthalten, wird der teils aus koksartigen Stoffen, teils aus Carbenen bestehende benzolunlösliche Teil des Teers im weiteren als *Kohlensubstanz* bezeichnet.

Der mit Normalbenzin aus der benzoligen Lösung des Teers gefällte Anteil ist die Gesamtheit der *asphaltartigen Substanzen* des Teers.

Leitet man 6 Stunden hindurch trockenes Chlorwasserstoffgas in die Benzol-Benzinlösung des Teers, so scheiden sich die *polymerisierbaren saueren Bestandteile* ab. Der Niederschlag wird nach 12stündigem Stehen durch ein 1G4 Filter filtriert, in heißem Aceton gelöst, mit Natriumacetat neutralisiert, mit Natriumsulfat getrocknet und wieder filtriert. Nach Abdestillieren des Acetons wird der Niederschlag in ein Meßglas übergeführt, im Vacuum getrocknet und gewogen.

Die *organischen basischen Verbindungen* des Teers können in dem nach der Chlorwasserstoffbehandlung anfallenden Benzol-Benzinfiltrat bestimmt werden. Die Lösung wird zu diesem Zweck mit 10%iger Schwefelsäure mehrmals ausgeschüttelt, und die organischen Basen aus der von der Benzol-Benzinphase getrennten und vereinigten Schwefelsäurephase nach Neutralisieren mit Äther extrahiert. Der Äther wird abdestilliert, der Rückstand in ein Meßglas gebracht, im Vacuum getrocknet und gewogen.

Die Menge der *nicht polymerisierbaren sauren Bestandteile* wird durch mehrmaliges Ausschütteln der nach Bestimmung der organischen basischen Verbindungen zurückgebliebenen Benzol-Benzinlösung mit 10%igem Natrium-

hydroxid bestimmt. Die von der Benzol-Benzinphase getrennten und vereinigten Natriumhydroxidlösungen werden mit Salzsäure neutralisiert, die nicht polymerisierenden saueren Bestandteile mit Äther extrahiert, der Äther abdestilliert und der Rückstand in einem Meßglas im Vacuumtrockenschrank getrocknet und gewogen.

Die nach der Natriumhydroxidbehandlung zurückgebliebene Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert, das Lösungsmittelgemisch dann abdestilliert, der Rückstand in ein Meßglas gebracht und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Dies ergibt die Menge der *neutralen Verbindungen* des Teers.

Zur Bestimmung des *Paraffingehalts* des Teers wird der neutrale Anteil in fünffachem Aceton gelöst, 12 Stunden bei einer Temperatur unter 0° aufbewahrt und das ausgeschiedene Paraffin durch einen mit Kühlgemisch gekühlten Trichter filtriert. Das Paraffin wird vom Filterpapier mit heißem Aceton abgelöst und nach Abdestillieren des Acetons in ein Meßglas übergeführt, im Vacuum bis zum konstanten Gewicht getrocknet und gewogen.

Die Bestimmung der Elementarzusammensetzung und des durchschnittlichen Molekulargewichtes der durch Zerlegung mit Lösungsmitteln isolierten Produkte, ferner der Jodzahl des Neutralanteiles ermöglicht die quantitative Bestimmung der charakteristischen Verbindungsgruppen des Braunkohlenteeres.

Charakterisierung der untersuchten Teere

Die Untersuchungsergebnisse der in den Versuchen als Ausgangsstoff verwendeten sechs charakteristischen Braunkohlenteere sind aus Tabelle I ersichtlich. Die Resultate zeigen, daß die gemeinsame Menge der *gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe* von fast ausschließlich aliphatischem Charakter, in ungarischen Braunkohlenteeren zwischen sehr weiten Grenzen, — von 26 bis 80% — schwanken kann. Die aus huminoiden Kohlen entstandenen Generatorteere enthalten bloß 26 bis 33% Kohlenwasserstoffe, der Schwelteer desselben Kohlenmaterials etwa 57%, die Schwelteere der lipoiden Kohlen 76 bis 80%. Ein Teil der Kohlenwasserstoffe ist in Form von Paraffin in den übrigen Bestandteilen des Teeres gelöst. Der *Paraffingehalt* der ungarischen Braunkohlen schwankt zwischen 4 und 19%. Die Generatorteere der huminoiden Kohlen enthalten z. B. 4—6% Paraffin, der Schwelteer derselben Kohlen etwa 12%, die Schwelteere der lipoiden Kohlen 17—19%.

Die *sauren Verbindungen von aromatischem Charakter* bestehen vorwiegend aus ein- und mehrwertigen Phenolen. Ihre Menge schwankt in unseren Braunkohlenteeren zwischen 10 und 35%. Die geringsten Mengen (10—12%) sind in den Schwelteeren der lipoiden Kohlen zu finden, der Schwelteer huminoider Kohlen enthält 19% aromatische saure Verbindungen, die Generator-

Tabelle I

Charakteristische Analysedaten ungarischer Braunkohlenteertypen

Analysedaten	Generatorteer d. Borsoder Kohle	Generatorteer d. transdanubischen Kohle	Schwelteer d. huminoiden Kohle	Schwelteer Schlattner d. lipoiden Kohle	Schwelteer Geissen d. lipoiden Kohle	Schwelteer Geissen mit H_2SO_4 behandelt
Physikalische Daten						
Dichte bei 20°	1.06332	1.0367	1.0108	0.9657	0.9540	0.9110
Tropfpunkt, °C	48.7	48.0	43.0	36.0	34.2	25.0
Erweichungspunkt, °C	43.5	41.0	38.5	24.5	29.5	21.0
Flammpunkt, °C	131.0	140.0	136.0	140.0	146.0	138.0
Entzündungsp., °C	150.5	162.0	159.0	161.5	156.0	156.0
Brechungsindex bei 50°	1.6742	1.6750	1.6712	1.6660	1.6410	1.6144
Viskosität, °E bei 50°	—	94.10	17.27	2.60	4.83	2.47
bei 70°	11.0	9.10	5.63	1.23	1.91	1.20
Engler Destillat. Vol.% bis 170°	3.8	3.7	1.2	0.8	0.6	0.5
170—220°	16.4	0.4	12.4	3.4	3.9	4.2
220—235°	7.5	2.7	9.5	2.2	2.8	2.7
235—250°	5.8	6.2	11.7	13.4	8.7	9.3
250—300°	3.4	5.6	19.8	13.4	14.2	15.6
300—350°	20.3	34.0	17.3	17.9	23.2	23.0
350—400°	9.1	18.2	4.4	25.4	34.3	32.7
Rückstand	31.7	27.0	22.5	15.5	10.3	9.8
Verkokungszahl (*Conradson*-Zahl)	5.09	6.11	4.33	1.87	1.39	0.97
Elementaranalyse, % (wasser- u. aschefrei)						
C	80.74	82.60	82.31	83.23	82.18	85.23
H	9.58	10.10	10.64	10.78	10.86	19.40
O	6.93	5.62	4.44	3.86	3.98	1.72
N	0.58	0.23	0.18	0.49	0.51	0.12
S	2.37	1.45	2.83	2.64	2.47	0.53
Gesamtmenge d. alkalilöslichen Verbindungen, Vol.%	44.00	34.80	22.50	13.40	12.00	8.00
Zusammensetzung nach Verbindungsgruppen : %						
Flüssige gesättigte Kohlenwasserstoffe	16.18	20.04	32.62	45.53	49.12	67.32
Feste gesättigte Kohlenwasserstoffe (Paraffin)	3.82	5.81	11.56	16.85	18.78	19.49
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe	6.34	7.28	12.67	13.82	12.25	2.89

Tabelle I. (Fortsetzung)

Analysedaten	Generatorteer d. Borsoder Kohle	Generatorteer d. transdanubischen Kohle	Schwelteer d. huminoiden Kohle	Schwelteer Schlattner d. lipoiden Kohle	Schwelteer Geissen d. lipoiden Kohle	Schwelteer Geissen mit H_2SO_4 behandelt
Nicht polymerisierbare Phenole	16.84	15.68	9.53	5.55	4.71	7.22
Nicht polymerisierbare Thiophenole	1.78	1.67	1.56	1.38	1.31	0.12
Polymerisierbare Phenole	14.76	9.25	6.34	4.03	3.12	0.11
Polymerisierbare Thiophenole	1.22	0.87	1.76	1.36	1.03	0.04
Schwefelfreie Asphaltstoffe	10.86	20.28	7.64	1.85	1.14	0.75
Schwefelhaltige Asphaltstoffe	9.08	4.14	5.82	0.84	0.42	0.07
Schwefelhaltige Neutralstoffe	2.83	2.14	5.86	4.37	4.08	1.38
Basische Verbindungen	2.89	1.41	1.31	2.36	2.35	0.41
Carbene	5.85	5.96	1.04	1.20	0.34	0.03
Carboide	1.37	1.32	0.24	0.25	0.04	—
Asche	1.20	0.66	0.20	0.13	0.06	0.01
Wasser	3.50	3.20	1.00	0.30	0.35	0.10
Sonstige Verbindungen	1.48	0.29	0.85	0.19	0.90	0.06
Insgesamt	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

teere der huminoiden Kohlen 27—35%. Die Menge der auf Einwirkung von Säure polymerisierenden aromatischen saueren Verbindungen des Braunkohlenteers — der *Polyphenole* — bewegt sich zwischen 4 und 16%, u. zw. enthält die Schwelteere lipoider Kohlen 4—5%, der auf gleiche Weise erzeugte Teer huminoider Kohlen etwa 8%, und die Generatorteere derselben Kohlen 10—16%. Die dieser Gruppe angehörende Verbindungen können durch schwefelsaurer Behandlung praktisch aus dem Teer entfernt werden. Die polymerisierbaren saueren Bestandteile des Geissenschen Teeres werden z. B. von 4.15% auf 0.15% verringert.

Die 6 bis 19% betragende Menge der auf Einwirkung von Säure nicht polymerisierbaren *einwertigen Phenole* ist in den verschiedenen Teeren folgendermaßen verteilt: Schwelteere aus lipoiden Kohlen enthält 6—7%, der Schwelteer aus huminoiden Kohlen etwa 11%, und die Generatorteere derselben Kohlen 17—19% einwertige Phenole.

Die Menge der in unseren Braunkohlenteeren enthaltenen *Asphaltstoffe* kann je nach der Qualität der verwendeten Kohle und nach den Umständen der Aufarbeitung ebenfalls zwischen weiten Grenzen, von 1.5 bis 24.5%

schwanken. Wie es zu erwarten ist, besitzen die Schwelteere der lipoiden Kohlen den niedrigsten Asphaltgehalt, namentlich 1.5 bis 2.5%, dann folgt der unter ähnlichen Umständen erzeugte Teer der huminoiden Kohlen mit etwa 13.5%, sodann die Generatorteere derselben Kohlen mit einem Asphaltstoffgehalt von 20—24%. Der größte Teil der Asphaltstoffe kann durch Behandlung mit Schwefelsäure ebenfalls aus dem Teer entfernt werden, zumal wenn sie in höheren Mengen anwesend sind.

Auf die Menge der im Teer teils als neutrale oder sauere Verbindungen enthaltenen, teils in den asphaltartigen Stoffen vorhandenen *schwefelhaltigen Verbindungen* kann aus dem Schwefelgehalt des Teers, bzw. seiner Bestandteile geschlossen werden. Die ungarischen Braunkohlenteere haben einen hohen Schwefelgehalt, u. zw. von 1.5 bis 3.0%. Die aus transdanubischer Kohle durch Vergasung erzeugten Generatorteere besitzen den niedrigsten Schwefelgehalt, die Schwelteere der huminoiden Kohlen den höchsten. Die Schwelteere der lipoiden Kohlen liegen bezüglich ihres Schwefelgehaltes ungefähr in der Mitte. Die Generatorteere der Gegend Borsod enthalten auch ziemlich bedeutende Mengen an Schwefel, während der Schwefelgehalt des mit Schwefelsäure behandelten Geissen-Teeres auf etwa 0.5% herabgesetzt wird; dies weist darauf hin, daß auch die schwefelhaltigen Verbindungen zum größten Teil auf diese Weise entfernt werden können.

Die ungarische Braunkohlenteere enthalten verhältnismäßig geringe Mengen *organische basische Verbindungen* mit heterocyclischer Ringstruktur und aromatischem Charakter (Pyridin- und Chinolinhomologe). Die Schwelteere der huminoiden Kohlen enthalten die geringsten (1.3%), die Generatorteere der Borsoder Kohle die höchsten (3%) Mengen. Im mit Schwefelsäure behandelten Teer verbleiben nur etwa 0.4 basische Verbindungen.

Die ungarischen Braunkohlenteere enthalten 0.35 bis 6.0% *Carbene*, u. zw. die Schwelteere sehr wenig, nicht über 1%, während in den Generatorteeren diese Verbindungsgruppe fast 6% erreicht. Die Carbene können mit Schwefelsäurebehandlung praktisch vollständig aus dem Teer entfernt werden.

Die *festen Verunreinigungen* der Braunkohlenteere, also die unlöslichen Bestandteile der Kohle und der Flugstaub, erreichen in den Schwelteeren nicht einmal 0.5%, während sich ihre Menge in den Generatorteeren auf 2.0 bis 2.5% beläuft. Durch Behandlung mit Schwefelsäure können auch die festen Verunreinigungen entfernt werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Von den ungarischen Braunkohlenteeren können die *Generatorteere* in die Kategorie der Teere mit hohem Asphaltstoff- und Sauerölgehalt eingereiht werden, wobei ihr Paraffingehalt verhältnismäßig gering ist. Die aus den zweierlei Arten von Kohlenmaterial erzeugten Generatorteere weichen voneinander solchermaßen ab, daß der aus Borsoder Kohle erzeugte Generatorteer weniger Asphaltstoffe und mehr polymerisierbares Saueröl, der Generatorteer der transdanubischen Kohle hingegen höhere Menge Asphaltstoffe und geringere Mengen polymerisierbare sauere Verbindungen enthält. Der Schwelteer *huminoider* Kohle aus der Gegend

Dorog gehört ebenfalls dieser Gruppe an, obzwar dieser Teer einen höheren Paraffingehalt und demzufolge einen niedrigeren Asphaltstoff- und Sauerölgehalt besitzt.

Im Gegensatzt zu dem im obigen erwähnten, gehören die Schwelteere der Doroger Braunkohle von *lipoider Natur* charakteristisch in die Gruppe der Teere mit geringem Asphaltstoff- und Sauerölgehalt und besitzen zufolge ihres hohen Paraffingehaltes, im Gegensatz zu den Teeren der huminoiden Kohle, eine vollkommen abweichende Struktur. Die Teere der lipoiden Kohlen enthalten nämlich in bedeutender Menge einen über 350° C siedenden Anteil, und ihr Destillationsrückstand über 400° C, ist, wesentlich geringer als jener der aus huminoider Kohle erzeugten Teere, er ist eher pastenartig und nicht von Pechcharakter.

Durch Behandlung mit Schwefelsäure können die Verunreinigungen und die Carbene praktisch vollkommen, die polymerisierbaren saueren Verbindungen und die Asphaltstoffe größtenteils, die Schwefel- und Stickstoffverbindungen zum Teil entfernt werden so, daß die behandelten Teere praktisch nur als ein Gemisch von Paraffinkohlenwasserstoffen und durch Säure nicht polymerisierbaren saueren Verbindungen angesehen werden können. Die übrigen Verbindungsgruppen sind wegen ihrer geringen Menge als Verunreinigungen zu betrachten.

LITERATUR

1. Fuchs, W.: Die Chemie der Kohle, (Berlin) 1931, S. 231.
2. Takács, P.: Mitt. d. Forschungsinstitutes für Chemische Schwerindustrie **1**, 62 (1958).
3. Lissner, A., Thau, A.: Die Chemie der Braunkohle, (Halle) 1933, S. 95.
4. Romwalter, A.: Ásványszén kémia (Chemie d. Mineralkohle) (Sopron) 1950, S. 11.
5. Ettre, L., Herédy, L., Szilágyi, A.: A szénfeldolgozás melléktermékei (Nebenprodukte der Kohlenaufarbeitung) (Budapest) 1953, S. 132.
6. Standard Methods for Testing Tar and its Products. (London), 1950.
7. Brandt, L.: Herstellung und Untersuchung von Steinkohlenschwelteer (Köln u. Opladen) 1953.
8. Bunyitai, J., Ettre, L., Kovács, M., Rozmanith, A.: A szénfeldolgozó ipar vizsgálati módszerei (Untersuchungsmethoden der Kohlenaufarbeitungsindustrie), (Budapest) 1953, S. 99.
9. Géczy, L.: Laboratóriumi vizsgálatok (Laboratoriumsuntersuchungen) (Budapest) 1953, S. 151.
10. Šimek, G., Krčmar, J.: Mitteilungen des Kohlenforschungsinstitutes in Prag **2**, 92 (1935).

On the Coking Process of Hungarian Brown Coal Tars as a Function of Temperature, I.

Investigation of characteristic types of brown coals

B. RÁSKAI

Summary. Of the Hungarian brown coal tars, producer gas tars can be classified in to the category of tars with high contents of asphalt substances and acid oils and with a relatively low content of paraffine. The examined producer gas tars obtained from two different types of Hungarian coal showed rather deviating properties in that the producer gas tar of the Borsod coal contained less asphalt material and a greater amount of polymerizable acid oil, while the producer gas tart from Transdanubian coal greater amounts of asphalt material and less polymerisable acidic compounds. The low-temperature carbonization tar of the *huminoid* coal from the environment of Dorog also belongs to this latter group, although this Dorog tar disclosed a higher content of paraffine and consequently a lower amount of asphaltic substances and acidic oils.

In contrast to the above mentioned properties, the low-temperature carbonization tars of the Dorog brown coal of *lipoidic nature* characteristically pertain to the tar group with a low content of asphaltic substances and acidic oils. Owing to their high paraffine content, they possess a structure completely differing from that of the tars produced from huminoid coal. Namely, the tars of lipoid coals contain appreciable amounts of a fraction of b. p. over 350° C, and the residue of their distillation over 400° C is markedly below that of tars produced

from huminoid coals. Besides, this residue is rather paste-like, and not of the conventional nature of tars.

On treating the tars with sulphuric acid, the contaminations and the carbenes can completely be removed, while the polymerisable acidic compounds and asphaltic substances are eliminated only to a major extent, and the sulphur and nitrogen compounds only partially. Thus, the acid-treated tars can practically be considered only as a mixture of paraffinic hydrocarbons and of acidic compounds not polymerisable by acids. The other groups of compounds present are to be classified as contaminations, due to their relatively small amounts.

Изменение коксуемости венгерского буроугольного дегтя в зависимости от температуры, I.

Исследование характеристических типов буроугольного дегтя

Б. РАШКАИ

Резюме. Из отечественных буроугольных дегтей генераторные дегти принадлежат к категории дегтей с высоким содержанием асфальтовых веществ и кислых масел, а содержание в них парафина относительно небольшое. Генераторные дегти, образующиеся из двоякого угля, отличаются друг от друга тем, что генераторный деготь боршодского угля содержит меньше асфальтовых веществ и больше полимеризующихся кислых масел, а генераторный деготь задунайского угля содержит больше асфальтовых веществ и меньше полимеризующихся кислых соединений. В эту-же группу принадлежит и низкотемпературный коксовальный деготь угля гуминоидного характера из окружности г. Дорог, хотя содержание парафина этого дегтя много больше, чем в генераторных дегтях, вследствие чего содержание в нем асфальтовых веществ и кислых масел значительно меньше.

Низкотемпературные коксовальные дегти бурого каменного угля липоидного характера из окружности г. Дорог по сравнению с предыдущими, характерно принадлежат в группу с малым содержанием асфальтовых веществ и кислых масел, и вследствие высокого содержания парафинов их структура совершенно отличается от структуры дегтей гуминоидного угля. А именно: деготь липоидного угля содержит значительное количество кипящего выше 350° погона, а остаток от перегонки выше 400°, количество которого является значительно меньше, чем у образующихся из гуминоидного угля дегтей, обладает скорее характером мази, чем смолы.

Сернокислой обработкой из буроугольного дегтя практически полностью устранимы загрязнения и карбены, а также значительная часть полимеризующихся кислых соединений и асфальтовых веществ, затем часть серусодержащих и азотистых соединений, следовательно обработанный деготь практически может считаться смесью только парафиновых углеводородов и неполимеризующихся под влиянием кислоты кислых соединений, а остальные группы соединений — вследствие незначительного их количества — считаются загрязнением.

Dr. Béla RÁSKAI; Veszprém, Wartha Vince u. 1—3

Printed in Hungary

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

A kézirat nyomdába érkezett: 1962. VII. 18 — Terjedelem: 11,50 (A/5) ív, 42 ábra

62.55705 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 u. 32. Account No. 43-790-057-181) or representatives abroad.

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

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

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

Acta Chimica, Budapest 502, Postafiók 24.

Toute correspondance doit être envoyée à cette même adresse.

Le prix de l'abonnement est de 110 forints par volume.

On peut s'abonner à l'Entreprise pour le Commerce Extérieur de Livres et Journaux «Kultúra» (Budapest I. Fő u. 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.

32,— Ft

INDEX

ANORGANISCHE UND ANALYTISCHE CHEMIE – INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY – НЕОРГАНИЧЕСКАЯ и АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

PARRÁK, V.: Untersuchung der Stabilität der wässerigen Lösung des Alkaloids Physostigmin 121

NOWICKA-JANKOWSKA, T., SZYSZKO, H. and MINCZEWSKI, J.: Reactions of Rare Earth Elements with Some Polyhydroxyflavones 135

PHYSIKALISCHE CHEMIE – PHYSICAL CHEMISTRY – ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

KÓSA-SOMOGYI, I., KISS, I. and SCHILLER, R.: The pH-Dependence of Radiolytic Processes in Dichromate Solutions 143

TÓTH, J.: Gas-(Dampf-)adsorption an festen Oberflächen inhomogener Aktivität, IV. 153

ORGANISCHE CHEMIE – ORGANIC CHEMISTRY – ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

KOCZKA, K. and BERNÁTH, G.: Configurative Stability of the Nitrogen Atom of Codeine 165

KOCZKA, K. and BERNÁTH, G.: Steric Structure of 14-Hydroxy-codeinone and 14-Hydroxy-dihydro-codeinone 173

FARKAS, L. und VÁRADY, J.: Polyoxychromone, IV. Synthese des Isocaviunins 179

FARKAS, L. und VÁRADY, J.: Über die Ringisomerisierung von Isoflavonen, V. Endgültige Struktur des Caviunins. Synthese des 7-Methylcaviunins 183

CHEMISCHE TECHNOLOGIE — CHEMICAL ENGINEERING — ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

ALMÁSSY, GY., KOTSIS, E. und KOTSIS, T.: Herstellung von Reinselen mittels einer Ionenaustauschmethode 187

LŐCSEI, B.: Contributions to the Kinetics of Mullite Formation in the System Aluminium Fluoride—Silica, I. Temperature Parameters of the Formation of SiF_4 and $3\ Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2$ 197

NÉMETH, A.: Über die Untersuchung des Zusammenhanges zwischen der Zündgrenze und der Verbrennungs-Massengeschwindigkeit im Druckgebiet von 1 bis 10 at 211

HORVÁTH, J. and NOVÁK, M.: Contributions to the Mechanism of Anaerobic Microbiological Corrosion, II. Correlations between pH Values, Oxidation—reduction Potentials and the Composition of Solid Corrosion Products 220

RÁSKAI, B.: Über den Verkokungsverlauf ungarischer Braunkohlenteere in Funktion der Temperatur, I. Untersuchung charakteristischer Braunkohlenarten 237

30. X. 62.

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

L. ERDEY, S. MÜLLER, G. SCHAY

AC

R. BOGNÁR, GY. BRUCKNER, L. CHOLNOKY,
T. ERDEY-GRÚZ, G. FODOR, Z. FÖLDI, M. FREUND, Á. GERECS,
GY. HARDY, Á. KISS, M. KORACH, B. LENGYEL, S. LENGYEL,
K. POLINSZKY, J. PROSZT, E. SCHULEK, Z. SZABÓ, F. TÜDÓS, L. VARGHA

REDIGIT

Z. CSŰRÖS

TOMUS 33. FASCICULUS 3.

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

1962

ACTA CHIM. HUNG.

ACTA CHIMICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK IDEGEN NYELVŰ KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI

CSŰRÖS ZOLTÁN

TECHNIKAI SZERKESZTŐ

FINÁLY ISTVÁN

BUDAPEST XI. MAGYARI ISTVÁN U. 10.

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

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

A közlésre szánt kéziratok a technikai szerkesztő címére küldendők.

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

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

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

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

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

Acta Chimica
Budapest 502, Postafiók 24.

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

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

PAPER CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF FORMIC AND ACETIC ACIDS

A. GÖMÖRYOVÁ

(Research Institute for Cable and Insulator Materials. Bratislava)

Received May 31, 1961*

Although the paper chromatographic separation of volatile fatty acids has been investigated in several laboratories and described by several authors, there are only a few of them which could separate the first two acids: formic and acetic acid.

The above-mentioned acids cannot be developed as free acids due to their volatility, especially when they have to be quantitatively determined. Various salts (ammonium, sodium, ethylamine, morpholine) or derivatives (hydroxamates, anilides) of volatile fatty acids were used for the paper chromatographic separation.

LONG [3], DUNCAN [4] and HASHMI [5] developed the ammonium salts; but only the first succeeded in separating acetic and formic acids. But even in this case, separation was not perfect. BROWN [6] placed the acids on the chromatogram in the form of sodium salts. He obtained a "common spot" for the formic and acetic acids. Both acids were distinguished by a suitable method of detection. The paper was first sprayed with a solution of bromophenol blue (discovery of both acids) and then with the silver nitrate reagent. On heating the chromatogram the location of formic acid was indicated by a brown spot. BÖRJE [7] separated the ethylamine salts of formic and acetic acids using the same method as discovered by BROWN. DE JONGE [8] applied the acids in the form of anilides and reached only partial separation. FINK [1] and BERGMAN [2] developed the hydroxamates of volatile fatty acids; the latter used two-dimensional systems; both authors obtained good separation of formic and acetic acids. OSTEUX [9] developed the morpholine salts using three various solvent systems. Good separation of acetic and formic acids was reached by using the following systems: benzene, propylene-glycol, isopropanol, ammonia, morpholine, water and butanol; cyclohexane, propylene glycol, ammonia, morpholine, water.

In our institute BÖRJE's method was firstly used in the quantitative determination of formic and acetic acids. The results were not satisfactory

* Presented at the Congress of Analytical Chemistry, Budapest, April 1961.

because the error of the method was too high. From the mentioned methods only two, suggested by OSTEUX and FINK, respectively, gave good separation of acetic and formic acids. Due to difficulties in the preparation of hydroxamates we omitted Fink's method and tried to use the Osteux method for the quantitative determination of formic and acetic acids.

As the quantitative determination requires intensive spots, at first it was decided to use morpholine salts for detection. However the spots obtained were not suitable for quantitative determination. Former experiences with the paper chromatographic development and detection of ethylamine salts of other acids suggested the idea of using this knowledge for the determination of formic and acetic acids. After spraying with a 0.4% ethanolic ninhydrine solution and heating the chromatograms at 100° C for a few minutes, the ethylamine salts of acids appeared as intensive blue spots, suitable for quantitative determination. The intensity of colour diminished with time, and so it was necessary to stabilize the spots by spraying with a 5% aqueous solution of cupric nitrate.

Having proved the suitability of ethylamine salts of formic and acetic acids for detection we found that the minimum quantity still giving a suitable spot is 40 μg, the maximum quantity is 200 μg of acid. Outside of this range the spots are either faint or too intensive and large and, therefore, their quantitative evaluation is difficult.

For developing the ethylamine salts of acetic and formic acids the solvent systems recommended by OSTEUX, were tested. However, only one was able to give partial separation: n-butanol, cyclohexane, propylene glycol, ammonia, morpholine, water (30 : 30 : 10 : 0.07 : 0.5 : 3.7). We tried to improve its separation ability by changing the ratio of the particular components. We obtained good separation only after having replaced ammonia and morpholine with ethylamine. The best separation was reached by using the system: n-butanol, cyclohexane, propylene glycol, ethylamine, water (30 : 30 : 10 : 0.5 : 3.7).

Separation is influenced by various factors: paper quality, direction of solvent flow, preliminary saturation of the chromatogram and weight ratio of both acids in the mixture. We experimented with four different papers: Whatman paper Nos. 1, 3, 4 and Schleicher-Schüll No. 2043B. The best results were obtained by using Whatman paper No. 3 which in addition runs faster and so the time of development is shorter than with other papers.

As for the direction of solvent flow, the ascending and also the descending technique were tested. By using the descending technique, the solvent travels in 12 hours the same distance as the one in the ascending direction in 16 hours. In both cases almost identical separation was obtained. The separation was improved by prolonging the descending development to 16 hours. In this way the best separation was arrived at.

By omitting the previous saturation with solvent a bad separation was obtained. Therefore, saturation was considered necessary. The optimum time of saturation was experimentally found to range from six to ten hours.

It was found that the separation is greatly influenced by the weight ratio of both acids. As one can apply only 40—200 μg of acids the ratio of both the acids could be from 1 : 1—1 : 5.

To find the dependence of separation on the weight ratio of both acids in the mixture, both acids were applied in a weight ratio from 1 : 1 to 1 : 5, on

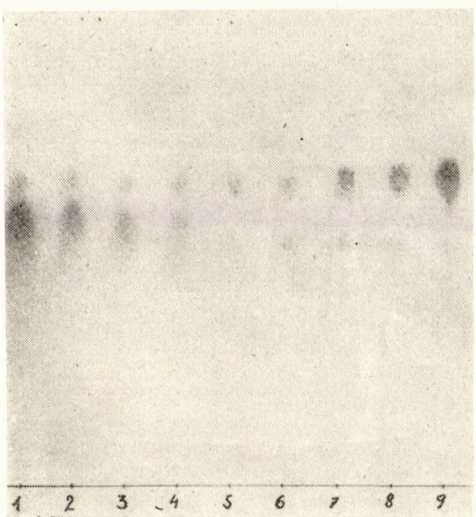


Fig. 1. Separation of ethylamine salts of formic and acetic acids by using the system: n-butanol, cyclohexane, propylene glycol, ethylamine, water (30 : 30 : 10 : 0.5 : 3.7)

1.	40 μg of acetic acid	200 μg of formic acid
2.	40 μg of acetic acid	160 μg of formic acid
3.	40 μg of acetic acid	120 μg of formic acid
4.	40 μg of acetic acid	80 μg of formic acid
5.	40 μg of acetic acid	40 μg of formic acid
6.	80 μg of acetic acid	40 μg of formic acid
7.	120 μg of acetic acid	40 μg of formic acid
8.	160 μg of acetic acid	40 μg of formic acid

the chromatogram. In all cases the acids fairly separated. But the mixtures in which formic acid prevailed showed a separation insufficient for quantitative determination. Therefore, both acids together could be determined only if their ratio in the mixture ranged 1 : 1—1 : 5 of formic versus acetic acids. In addition to this, separation improves with the increase of the relative quantity of the applied acetic acid. Since the spot of acetic acid is above the spot of formic acid, then with increasing quantities of formic acid the spots of both acids will approach each other and vice versa, with increasing quantities of acetic acid the spots will become separated from each other (Figs. 1 and 2).

The quantitative evaluation of the chromatogram was made with the aid of an apparatus constructed in this institute. It works on the principle of continuous registration of intensity changes of reflected light. The optical system throws the light on the chromatogram that is slowly moved over the illuminated slot. The reflected light falls on a photocell connected by the compensation bridge with another photocell. On moving the paper over the slot, the intensity of reflected light changes according to the colour intensity and

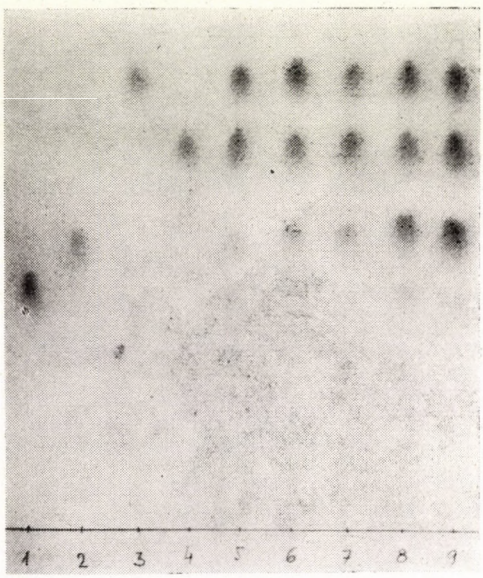


Fig. 2. Separation of ethylamine salts of formic, acetic, propionic and butyric acids by using the system: n-butanol, cyclohexane, propylene glycol, ethylamine, water (30 : 30 : 10 : 0.5 : 3.7) 1. formic acid, 2. acetic acid, 3. butyric acid, 4. propionic acid, 5—9. mixture of all four acids

the area of the illuminated spot. The unbalanced bridge causes a registrator deflection. We obtained a diagram whose peaks correspond to the individual spots. If the separation of both acids is imperfect, double peaks are obtained. In this case the diagram is completed as shown in Fig. 3.

The marked areas were measured with a polar planimeter. It is necessary to establish the calibration curves of formic and acetic acids separately for each chromatogram. The desired quantity is read from the calibration curve.

To know the accuracy of the determination six chromatograms were developed. On the first four points formic acid was applied in quantities from 40 to 80 μg and acetic acid in quantities from 40 to 160 μg. On the fifth point 50 μg of acetic and the same quantity of formic acid, while on the sixth point 50 μg of formic and 150 μg of acetic acid were applied. From the values ob-

tained by evaluating the spots in the first four points we plotted the calibration curve. Values for points 5 and 6 were read from the calibration curve. The obtained results are given in the table.

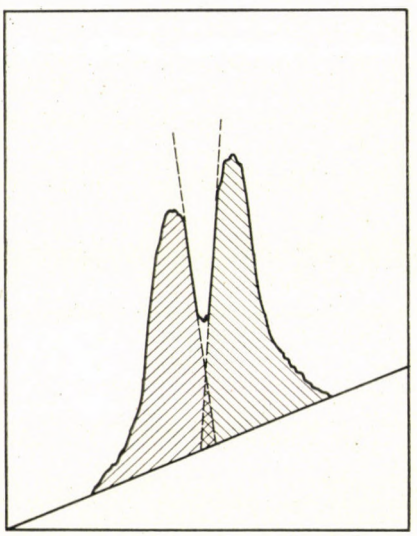


Fig. 3. A double peak due to the imperfect separation of formic and acetic acids

Table

Results obtained by evaluating the spots in points 5 and 6

No. of chromatogram	Point No. 5.				Point No. 6.			
	Formic acid (μg)		Acetic acid (μg)		Formic acid (μg)		Acetic acid (μg)	
	Added	Found	Added	Found	Added	Found	Added	Found
1	50	42	50	59	50	51	150	136
2		53		46		45		164
3		56		53		53		166
4		45		55		56		153
5		43		44		43		135
6		58		43		57		148
Relative error		±15%		±14%		±13%		±10%

The total error of the method is the sum of errors made in the single operations. This is mainly due to inaccuracies of the chromatographic technique (spotting of the sample, detection, separation, etc). The error of recording operation and eventual completion of the double peaks is ± 5%. The error of planimetric measurement is almost negligible if three measurements are made.

SUMMARY

The paper chromatographic determination of formic and acetic acids is described. Both acids are developed as ethylamine salts using the solvent system: n-butanol, cyclohexane, propylene glycol, ethylamine and water (30 : 30 : 10 : 0.5 : 3.7). Detection is carried out with a 0,4% ethanolic ninhydrine solution. The quantitative evaluation is conducted with the aid of an apparatus working on the principle of continuous registration of intensity changes of reflected light.

LITERATURE

1. FINK, K., FINK, R. M.: Proc. Soc. Exper. Biology and Medicine **70**, 654 (1949).
2. BERGMAN, F., SEGAL, R.: Biochem J. **62**, 542 (1956).
3. LONG, A. G., QUAYLE, J. R.: J. Chem. Soc. **1951**, 2197.
4. DUNCAN, R. E. B., PORTEUS, J. W.: Analyst **78**, 641 (1959).
5. HASHMI, M. H., CULLIS, G. F.: Analytica Chim. Acta **14**, 336 (1956).
6. BROWN, F., HALL, L. P.: Nature **166**, 661 (1959).
7. BÖRJE, L., STORJÄRDS, T.: Anal. Chem. Scand. **7**, 87 (1953).
8. DE JONGE, A. P.: Chem. Weekblad **52**, 37 (1956).
9. OSTEUX, R., GUILLAUME, J.: Chromatography **1**, 70 (1958).

Über die papierchromatographische Bestimmung von Ameisensäure und Essigsäure

A. GÖMÖRYOVÁ

Zusammenfassung. Eine Methode zur papierchromatographischen Bestimmung der Ameisensäure und Essigsäure wird beschrieben. Beide Säuren werden als ihre Äthylaminsäuren entwickelt. Ein Lösungsmittelsystem n-Butanol : Cyclohexan : Propylenglykol : Äthylamin : Wasser im Verhältnis 30 : 30 : 10 : 0,5 : 3,7 wird angewandt. Der Nachweis findet mittels einer 0,4%igen Äthanollösung von Ninhydrin statt, während die quantitative Auswertung mit einem Apparat durchgeführt wird, der auf Grund der kontinuierlichen Registrierung der Intensitätsänderungen der Lichtreflexion beruht.

Определение муравьиной и уксусной кислот методом хроматографии на бумаге

А. ГЁМЁРИОВА

Резюме. Автор описывает метод хроматотрафии на бумаге для определения муравьиной и уксусной кислот при помощи хроматографии на бумаге. Обе кислоты проявляет в виде этиламиновых солей. Применяет систему растворителей, состоящую из н-бутанола: циклогексана: про пиленгликола: этилового амина: воды в соотношении 30:30:10:0,5:3,7. Обнаружение проводит 0,4%-ым этаноловым раствором нингидрина. Количественную оценку проводит при помощи прибора, действие которого основывается на постоянной записи изменения интенсивности отраженного света.

Ing. A. GÖMÖRYOVÁ; Bratislava, Továrenská 12, ČSSR

SELECTIVE AND SENSITIVE ORGANIC REAGENTS

R. BELCHER

(Department of Chemistry, The University of Birmingham)

Received June 7, 1961*

The search for new sensitive and selective organic reagents has expanded greatly during the post-war years. In 1947 the four-volume treatise of WELCHER [1] described over 700 organic reagents; although some of these are organic compounds used for other than colorimetric, precipitation or extraction processes, the list of reagents used directly for the latter purposes is still formidable. Since 1947 many further reagents have been described in the literature, but it must be admitted that comparatively few are of real value. Particularly during the last few years, many new reagents have been described which either have no advantage over existing reagents, or their comparative properties are not listed; the properties of such compounds should only be reported in tabular form.

The need for new selective and sensitive reagents is now more pressing than ever owing to the increasing number of new metals used in industry and to the increasing importance of trace determination. One of the commissions of the Analytical Chemistry Section of I. U. P. A. C. has prepared a report on the spectrophotometric properties of available colorimetric reagents for metals, which is to be published in the near future. It would be of value to have similar critical, collaborative reports on organic precipitants, solvents, used for extraction purposes and so on. With such reports available it would be possible to assess which existing reagents are truly of value; and then a further report might be compiled indicating in which particular fields there is an urgent need for newer reagents. By this means efforts could be channelled in the right direction, and there would be less effort wasted in the development of reagents which are of little value.

It is not always indicated how new reagents are discovered, and in such instances one may conclude it is the chance observations of the reaction of a new compound. Certainly some important discoveries have been made in this way, for example, dimethylglyoxime, and in later times, sodium tetraphenylboron.

* Plenary lecture delivered at the Congress of Analytical Chemistry, Budapest, April 1961.

In this address I shall indicate some of the more important contributions which have been made to the development of organic reagents, and also to some of the most interesting reagents, developed in the past, as well as in more recent times. I shall confine myself to colour-forming reagents and precipitants.

Undoubtedly, a great debt is owed to FEIGL [2] who from his great knowledge of chemical reactions long ago brought some systemisation into the haphazard development of new reagents. He indicated that certain organic groupings have an affinity for particular ions; he studied the effect of substitution on analytical functional groups and showed how new reagents might be developed.

The later ideas of BJERRUM [3] have also had a profound influence on other investigators [4], and much valuable information has resulted from such studies. Nevertheless, it is generally agreed that this approach has yielded little of practical value, and is unlikely to do so until much more theoretical knowledge is available. Some useful summaries of this type of investigation have been given by WELCHER [5], HOLMES [6] and by BUSEV and POLIANSKII [7].

Colour-forming reagents

The first attempt to develop a new reagent from the known properties of another was due to FEIGL. Because rhodanine is a selective precipitant for silver, he introduced a chromophoric group into the rhodanine molecule and so obtained *p*-dimethylaminobenzalrhodanine [8], a very selective colour reagent for silver which is now used widely for the determination of trace silver.

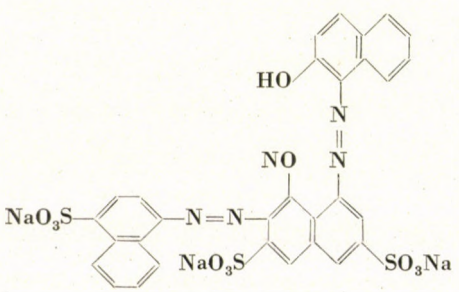
It is true that some years earlier VAN KLOOSTER [9] had recommended nitroso-R salt as a colorimetric reagent for cobalt; this compound is the 3 : 6-disulphonic derivative of 1-nitroso-2-naphthol obtained by nitrosation of R-salt (sodium 2-naphthol-3 : 6-disulphonate). But VAN KLOOSTER did not discover this reagent by the same reasoning that FEIGL had used. In fact, his study of this reagent appears to have been based solely on the earlier observation of HOFFMANN [10] that the nitroso derivative of Schäffer's acid (sodium 2-naphthol-6-sulphonate) gave a brown-red dye with Co^{2+} which was inferior to that given by nitroso-R salt.

Probably the most systematic studies on colorimetric reagents are those of G. F. SMITH on the 1 : 10-phenanthrolines [11]. From an examination of the properties of various substituted derivatives and from available data on electron distribution, SMITH was able to predict that 4 :7-diphenyl-1 : 10-phenanthroline should have the most sensitive colour reaction with iron(II), as was borne out by its later synthesis. Examination of these substituted 1:10-phenanthrolines also showed that iron(II) could not react when substituents were in the 2:9-position, but the compound so produced then became

selective for copper(I), and indeed contained the same analytical-functional group as 2,2′-biquinoline which had for some time been known as a specific reagent for copper(I) [12]. As a result of these studies SMITH was able to predict that 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,-10-phenanthroline would be even more sensitive to copper(I) than either 2:9-dimethyl-1:10-phenanthroline or 2:2′-biquinoline.

The discovery of the first direct colour reaction for the fluoride ion arose from a chance observation. The new compound, 3-aminomethylalizarin-N:N-diacetic acid had been synthesized as a possible complexiметric indicator for the titration of heavy metals with EDTA and it was found to have the desired properties [13]. The formation of an intensely coloured red chelate with cerium(III) suggested that it might be of use as an indicator in the titration of fluoride with cerium(III). When this was tried a new blue complex was formed [14] consisting of the three components in a 1 : 1 : 1 ratio. This reaction has since been exploited for the spectrophotometric determination of fluoride [15, 16]. Besides cerium(III) only lanthanum and praseodymium yield similar colours so by reversing the reaction selective tests for these three metals are obtained.

The dyestuff Fast Sulphon Black F was selected for examination as a complexiметric indicator because of its structure [17].

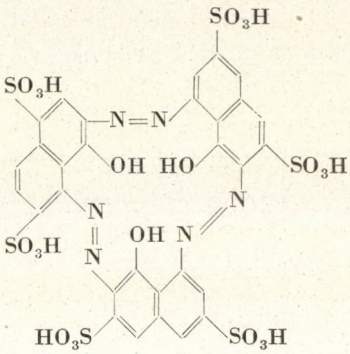


Fast Sulphon Black F

It was expected because of the positioning of the hydroxyl groups with the azo bond that it would react more selectively with heavy metals than other hydroxy-azo indicators. The unusual ortho-peri position results in a larger chelate ring, and a different basicity of the phenolic oxygen. It was, in fact, found to be more selective than anticipated. Only nickel and copper(II) form coloured chelates in alkaline solution and then only when ammonia is present. The applications of this reagent to the spectrophotometric determination of copper have yet to be studied.

Another interesting and highly selective reagent was developed by CLOSE and WEST [18]. This was prepared by diazotizing H-acid (8-hydroxyl-1-aminonaphthalene-3 : 6-disulphonic acid) which yields cyclo-tris-7-(1-azo-8-hydroxynaphthalene)-3 : 6-disulphonic acid and has been given the trivial

name of Calcichrome. The reactive groups are arranged in the centre of the



Calcichrome

molecule, so as to form a chelate cage into which only certain ions can fit. At pH 12 in a sodium hydroxide medium only calcium reacts to give a red-coloured chelate. So far only the indicator properties have been studied, but the reagent may be of value for the spectrophotometric determination of calcium.

An ingenious method for converting a fairly unselective reagent to one that is specific has been described by KREIMER and BUTYLKIN [19]. The only ions capable of displacing lead from a chloroform solution of lead diethyldithiocarbamate are copper, mercury and silver; of these only copper gives a coloured complex. Accordingly, lead diethyldithiocarbamate can be considered as a specific colorimetric reagent for copper.

The reagent has been used for the determination of small amounts of copper in metallic nickel cobalt, aluminium and various alloys.

Precipitants

The work of MERRITT and WALKER [20] is a notable example of the development of a new reagent from simple theoretical considerations.

Although 8-hydroxyquinoline is widely used, its great disadvantage is its lack of selectivity. MERRITT and WALKER concluded that a suitable increase in molecular size would hinder the reaction of aluminium because of spatial effects. Accordingly they prepared 8-hydroxyquinaldine which was found to have the desired property; it precipitated zinc and magnesium but not aluminium. Later work showed [21], however, that despite this fruitful result, other factors have to be considered in interpreting the reaction.

A further valuable application of this reagent for extraction purposes has been described by HYNEK and WRANGELL [22]. Metals which are extracted by 8-hydroxyquinoline in chloroform solution except aluminium, are also extracted by 8-hydroxyquinaldine. Hence a prior extraction with 8-hydroxyquinoline followed by extraction with a solution of 8-hydroxyquinaldine, allows aluminium to be isolated unequivocally.

One of the most important organic reagents of recent times is sodium tetraphenylboron used for the precipitation of potassium. This compound was first made by WITTIG and his collaborators [23] without any analytical purpose in mind, but after its analytical properties had been noted the reagent was studied by many others [24]. It is a very selective reagent for potassium, but precipitates a few other metals in common with other well known potassium precipitants. It precipitates also caesium and rubidium within the alkali metal group. Most interesting, however, are the reactions of some of its derivatives. The triphenylcyanoboron derivative precipitates only caesium in the alkali metal group[25]; on the other hand tetra-*p*-tolylboron precipitates all the alkali metals except lithium and can in fact be used to determine sodium in the filtrate after precipitation of potassium with sodium tetraphenylboron [26]. An examination of other suitably substituted derivatives might lead to a series of reagents which could be used for the stepwise precipitation of all the alkali metals.

Two other outstanding reagents in recent times were developed by WALTER and FREISER [27], [2-(*o*-hydroxyphenyl)benzoxazole and 2-(*o*-hydroxyphenyl)benziminazole]. Both these compounds were made with the expectation that they would have interesting chelating properties; they were found to be very selective reagents for cadmium and for mercury, respectively. Although nothing more than the general chelating properties were predicted [28], both compounds in selectivity and sensitivity must rank amongst the best dozen organic precipitants available. Because of their high selectivity, later investigators have since attempted to develop colorimetric reagents by the introduction of chromophoric and water-soluble groupings but without success [29].

One of the newest reagents is *o*-(*p*-toluylsulphonamide)aniline (T-sulphonamidine) which is claimed to be specific for copper [30]. BILLMAN *et al.* noted that the metal-binding properties of the sulphonamide group ($-SO_2-NH-$) had not been examined and so prepared and examined several sulphonamide derivatives. The best of these was T-sulphonamidine which formed a chelate only with copper(II) and was used to determine copper in a number of complex alloys.

Amongst the most important organic reagents of the last decade is N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine. Although reported as long ago as 1919 by BAMBERGER [31], its analytical reactions were not studied until 1950 by SHOME [32], who examined the properties of a number of substituted hydroxylamines to find a reagent free from the disadvantages of cupferron. Shome recommended it for the determination of copper, iron, aluminium and titanium, but it received little attention for some years. Over the last few years, however, many uses for this reagent have been described [33]. Although not very selective it is a great improvement on cupferron.

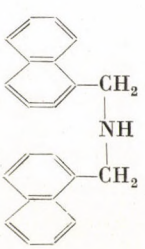
The determination of sulphate by precipitation as benzidine sulphate is one of the oldest procedures which employs an organic reagent. The shortcomings of the method are well known, particularly the appreciable solubility of the precipitate.

When alkyl groups were introduced into the molecule the corresponding sulphates were even more soluble than that of benzidine [34]. This was probably the first time that the principle of "weighting effect" was found to work adversely. It was postulated that some other effect produced by the introduction of these groups compensated the "weighting effect". Further studies then indicated that the important factors were collinearity and co-planarity. Because these conditions were unattainable when the substituents were in the 2- or 3-positions the only remaining site was in between the rings. When diaminotolane was prepared, this for the first time gave a sulphate about twice as insoluble as benzidine sulphate. Other investigations, however, showed that a better reagent is 4-amino-4′-chlorodiphenyl [35]; although the sulphate has a significant solubility in water, it is so insoluble in excess of reagent that it gives a precipitate with sulphate ions at a concentration where barium ions fail to function.

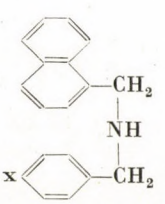
A study of nitrate precipitants has been made by SALAM and STEPHEN [36]. FEIGL [37] pointed out that of the known organic compounds which precipitate nitrate the most suitable for substitution studies is 1 : 1′-dinaphthyldimethylamine, and he suggested that chloro-substituted derivatives might be more selective by virtue of the "weighting effect".

FEIGL also drew attention to the fact that none of several available reagents for the nitrate ion has any feature in common save high molecular weight.

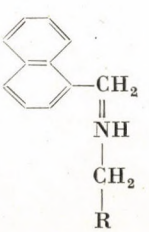
SALAM and STEPHEN prepared substituted derivatives of several of these reagents and found that apart from the chloro-substituted dinaphthyldimethylamine, the nitrate-precipitating properties were lost. They concluded that the nitrate-precipitating properties were therefore purely fortuitous. The dinaphthyldimethylamine derivative would not form a soluble salt, hence its properties could not be studied.



1:′1-Dinaphthyldimethylamine



[N-Benzyl]-1-naphthylmethylamine (X = H)



Suggested nitrate functional group

These results led SALAM and STEPHEN to a new consideration. Because the molecule was already large it was possible that further "weighting" had an adverse effect as indicated by the general insolubility of the salts of the chloro-derivative. A new approach was therefore tried; that of "deweighting". When N-benzyl-1-naphthylmethylamine was prepared it was not only a more sensitive reagent for a nitrate than nitron, but it was more selective. SALAM and STEPHEN then prepared some forty derivatives containing the naphthyl dimethylamine grouping, and as all these were nitrate-precipitating this particular grouping can be claimed as functional for nitrate. The most sensitive reagent yet obtained is N-*p*-chlorobenzyl-1-naphthylmethylamine.

The two last examples indicate that "weighting effect" which has so often been used as the approach to find better reagents must be used with great caution.

It would be unforgivable to exclude from this brief survey the part played by the development of strong masking agents of the EDTA type. By the use of such compounds as masking agents, some otherwise very unselective reagents can be made very selective. Examples are 8-hydroxyquinoline [38,] potassium ferrocyanide [39] and benzotriazole [40]. This is a field still open for intensive studies and together with the approach used by KREIMER and BUTYLNIK [19] may result in the finding of new uses for well-established reagents.

From the foregoing examples it can be seen that useful new organic reagents have been discovered by a variety of approaches.

1. By chance observation of the analytical properties of new compounds (dimethylglyoxime and sodium tetraphenylboron) or of new analytical reagents made for a different purpose (3-aminomethylalizarin-N-N'-diacetic acid).

2. By the introduction of a chromophoric or water-soluble group into a selective precipitant (*p*-dimethylaminobenzalrhodanine).

3. By the study of substituted derivatives of known reagents (bathophenanthroline, batho-cuproin, diaminotolane).

4. By the synthesis of compounds likely to have selective reactions because of their structural configuration [2-(*o*-hydroxyphenyl)benzoxazole, Calcichrome].

5. By the detailed study of functional groups which have not hitherto been used for analytical purposes (T-sulphonamidine).

Some of these approaches are more scientific than others; while some indicate a capacity to make an inspired leap in the dark. None of these approaches can be dismissed as being too much based on chance, or of being likely to involve a vast amount of unfruitful organic synthesis, because all have produced results of theoretical and practical importance. And unless new theoretical concepts become available to provide an entirely new approach, the

development of new selective and sensitive reagents will have to follow one of these routes.

Conclusion

The need for new selective and sensitive reagents has become more urgent than ever owing to the development of new industries and their analytical requirements.

An arbitrary selection of some of the more interesting existing reagents indicates that a variety of approaches has been used in their development. Until new theoretical concepts are available which would enable a more selective examination of suitable organic configurations to be made, none of the approaches which have been used so far can be overlooked; all have been fruitful, and some notable predictions have been confirmed by experimentation.

SUMMARY

Some new selective and specific reagents suitable for the detection and determination of a number of metal ions are discussed, together with some reagents suitable for the determination of nitrate. In connection with a number of examples, the methods and considerations correlating with the systematic research of new reagents expected to be suited for a given purpose are presented, *e. g.* in respect to various benzidine derivatives it was found that the insolubility of the formed precipitates increases when a colinear and coplanar ring develops in the compound. In evolving new methods, complex compounds play an appreciable role as they may raise the selectivity of a number of reagents to a marked extent.

LITERATURE

1. Welcher, F. J.: Organic Analytical Reagents (Van Nostrand, N. Y.) 1947.
2. Feigl, F.: Specific and Special Reactions (Nordemann Publishing Co. Inc.) 1940.
3. Bjerrum, J.: Metal Ammine Formation in Aqueous Solution (P. Hasse and Son).
4. *e. g.* Irving, H., Rossotti, H. S.: Analyst **80,** 245 (1955).
5. Welcher, F. J.: Proceedings of the International Symposium on Microchemistry, 1958. (Pergamon Press Ltd.).
6. Holmes, F.: Comprehensive Analytical Chemistry (Elsevier Publishing Co.) Vol. 1A, p. 210.
7. Busev, A. I., Polianskii, N. G.: The Use of Organic Reagents in Inorganic Analysis (Pergamon Press Ltd.) 1960.
8. Feigl, F.: Z. anal. Chem. **74,** 380 (1928).
9. Van Klooster, H. S.: J. Am. Chem. Soc. **43,** 746. (1921).
10. Hoffman, A. W.: Ber. **18,** 46 (1885).
11. Smith, G. F.: Anal. Chem. **26,** 1534 (1954).
12. Breckenridge, J. G., Lewis, R. W. J., Quick, L. A.: Canad. J. Res. **17,** 258 (1939).
13. Belcher, R., Leonard, M., West, T. S.: J. Chem. Soc. **1958,** 2390.
14. Idem: Talanta **2,** 92 (1959).
15. Idem: J. Chem. Soc. **1959,** 3577.
16. Leonard, M. A., West, T. S.: ibid., **1960,** 4225.
17. Belcher, R., Close, R. A., West, T. S.: Chem. and Ind. **1957,** 1647.
18. Close, R. A., West, T. S.: Talanta **5,** 221 (1960).
19. Kreimer, S. E., Butylkin, L. P.: Zavod. Lab., **24,** 131 (1958).
20. Merritt, L. L., Walker, J. K.: Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.), **16,** 387 (1944).
21. Irving, H., Butler, E. J., Ring, M. F.: J. Chem. Soc. **1949,** 1489.
22. Hyrek, R. J., Wrangell, L. J.: Anal. Chem. **28,** 1520 (1956).

23. WITTING, G., KEICHER, G., RUCKERT, A., RAFF, P.: Ann. **563,** 114, 118 and 126 (1949).
24. NUTTEN, A. J.: Industrial Chemist **30,** 29, 57 (1954);
SYKES, A.: ibid, **31,** 245, 305 (1955).
25. FLASCHKA, H.: (private communication).
26. SAZANOVA, V. A., LEONOV, V. N.: Zhur. Anal. Chim. **14,** 483 (1959).
27. WALTER, J. L., FREISER, H.: Anal. Chem. **24,** 984 (1952); **25,** 127 (1953).
28. FREISER, H.: (private communication).
29. SEN, B. (Louisiana State University): (private communications).
30. BILLMAN, J. H., JANETOS, N. S., CHERNIN, R.: Anal. Chem. **32,** 1342 (1960).
31. BAMBERGER, E.: Ber. **52,** 1116 (1919).
32. SHOME, S. C.: Analyst **75,** 27 (1950).
33. MACDONALD, A. M. G.: Industrial Chemist **36,** 512 (1960).
34. BELCHER, R., KAPEL, M., NUTTEN, A. J.: Anal. Chim. Acta **8,** 122 (1953).
35. BELCHER, R., NUTTEN, A. J., STEPHEN, W. I.: Chem. Soc. **1953,** 1334;
BELCHER, R., NUTTEN, A. J., PARRY, E., STEPHEN, W. I.: Analyst, **81,** 4 (1956);
BELCHER, R., STEPHEN, W. I.: Anal. Chim. Acta **20,** 197 (1959).
36. SALAM, S. A., STEPHEN, W. I.: (unpublished work).
37. FEIGL, F.: Specific, Selective and Sensitive Reactions, (Academic Press, Inc., N. York) 1949, p. 305;
c. f. WILLIAMS, M.: Industrial Chemist **30,** 594 (1954).
38. PŘIBIL, R., MALAT, M.: Coll. Czech. Chem. Comm. **15,** 120 (1950).
39. CHENG, K. L.: Anal. Chem. **27,** 1594 (1955).
40. Idem, ibid. **26,** 1038 (1954).

Spezifische und selektive organische Reagenzien

R. BELCHER

Zusammenfassung. Einige neue spezifische und selektive Reagenzien werden beschrieben, die zum Nachweis und zur Bestimmung vieler Metallionen geeignet sind. Ferner werden einige zur Bestimmung des Nitrats anwendbare Reagenzien behandelt. In Zusammenhang mit zahlreichen Beispielen werden solche Methoden und Erwägungen vorgestellt, die mit der systematischen Erforschung neuer, zu gegebenen Zwecken geeigneten Reagenzien in Zusammenhang stehen. In Verbindung mit verschiedenen Benzidinderivaten wurde z. B. festgestellt, daß sich die Unlöslichkeit der gebildeten Niederschlägen erhöht, wenn die Substanz einen kollinearen und koplanaren Ring enthält. Bei der Entwicklung neuer Methoden spielen die Komplexverbindungen eine wesentliche Rolle, indem sie die Selektivität vieler Reagenzien bedeutend erhöhen können.

Специфические и избирательные органические реактивы

Р. БЕЛЧЕР

Резюме. Автор приводит несколько новых специфических и избирательных реактивов, подходящих для обнаружения и определения многочисленных металлических ионов. Обсуждает далее несколько реактивов, подходящих для определения нитрата. На многих примерах показывает методы и рассуждения, связанные с систематическим исследованием новейших реактивов, подходящих для данной цели. Например, в связи с различными производными бензидина обнаружил, что нерастворимость образовавшихся осадков возрастает, если в соединении образуются конлинеарные и конпланарное кольца. В исследованиях новых приемов значительная роль принадлежит комплексным соединениям, которые в значительной степени могут повысить избирательность многочисленных реактивов.

Prof. R. BELCHER; The University, Edgbaston, Birmingham, 15. England.

DOSAGE DU SILICIUM DANS L'URANIUM

C. Boirie et R. Platzer

(Commissariat à l'Énergie Atomique, Centre d'Études Nucléaires de Saclay, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise)

Reçu le 7 juin 1961*

Colorimétrie de la silice

Les colorimétries de la silice sont basées sur la formation du complexe silicimolybdate jaune [4, 5, 6, 7, 8.] On peut soit effectuer une colorimétrie sur le complexe jaune formé, soit réduire ce complexe et mesurer l'absorption du composé bleu formé.

La seconde méthode est plus sensible et permet par ailleurs de doser la silice dans l'uranium sans séparer celui-ci même pour des traces de silice de l'ordre de 5 ppm. 1g ou 2 d'uranium ne gênant pas.

Formation du complexe silicimolybdate

Le pH a une grande influence sur la formation du complexe, ainsi que la concentration des réactifs. Il faut un grand excès de molybdate pour stabiliser le complexe [1].

La silice évolue très vite et même en milieu alcalin elle est souvent à l'état colloïdal.

La réaction avec le molybdate n'a lieu qu'après dépolymérisation du dimère en monomère [2] et seul l'acide monosilicique est capable de former l'acide silicimolybdique.

La présence d'acide fluorhydrique évite la polymérisation par suite de la formation du complexe SiF_6^{2-}. L'addition d'acide borique après celle de molybdate permet de décomplexer le silicium car le complexe BF_4^- est plus stable que SiF_6^{2-} et l'acide monosilicique libéré réagit avec le molybdate contenu dans la solution.

La réaction entre les acides silicique et molybdique se fait au mieux entre pH 1 et 2. et mieux encore à pH 1,5—1,7. Il existe 2 complexes silicimolybdate: le complexe α qui se forme aux basses acidités (pH 3 à 4) pour des rapports $\frac{H^+}{Mo\,O_4^-}$ compris entre 1,5 et 2 et le complexe β aux plus fortes acidités (pH 1) pour des rapports $\frac{H^+}{Mo\,O^-}$ 3.

* Présenté au Congrès de Chimie Analytique, Budapest, avril 1961

La forme α est stable, la forme β se transforme plus ou moins rapidement en forme α. Après 45 minutes la transformation est notable, et la sensibilité est diminuée, le complexe α étant moins coloré.

Dans le cas de petites quantités de silice on peut former le complexe β, dans des conditions bien définies; la précision peut atteindre 0,2 à 0,5% et la sensibilité est plus grande.

Réduction du complexe silicimolybdate

Plusieurs méthodes de réduction existent. Les plus courantes sont: acide tartrique + chlorure stanneux et acide oxalique + sulfate ferreux.

1 : méthode à l'acide tartrique + chlorure stanneux. Elle présente un inconvénient. Le chlorure stanneux ne réagit pas de la même façon sur le complexe α et sur le complexe β.

La réduction de la forme α donne une coloration bleu-vert et celle de la forme β une coloration bleu-sombre. La précision est diminuée.

2 : La méthode au sulfate ferreux n'offre pas cet inconvénient.

L'acide oxalique forme avec le molybdate le complexe Mo O_3, $C_2O_4H_2$ qui est plus stable que les acides phosphomolybdiques et arsénimolybdique mais moins stable que le complexe silicimolybdate. L'addition de $C_2O_4H_2$ permet de détruire les complexes phospho- et arsénimolybdates et le dosage de la silice est possible sans séparation, en présence de ces deux éléments.

Certains auteurs préconisent la réduction à pH : 3 à 4. Mais le plus souvent on forme le complexe silicimolybdate à pH 1,7, puis on acidifie par l'acide sulfurique de façon à se trouver en milieu 1,5 à 2N avant la réduction. Une fois le complexe formé, cette acidité n'a aucune action sur lui. De plus, à cette acidité l'acide phosphotungstique qui pourrait être présent est également décomposé.

Après addition de sulfate ferreux la réduction est immédiate et la coloration est stable. Au bout de 4 heures nous n'avons pas observé de changement dans les densités optiques.

Attaque du silicium

Une attaque oxydante est nécessaire pour éviter les pertes du silicium par suite du dégagement de l'hydrure de silicium pouvant se former à partir des siliciures éventuels.

Nous avons vu précédemment que l'acide fluorhydrique était également nécessaire pour transformer la silice en une forme réagissant avec le molybdate. Ceci a été vérifié. Pour le dosage du silicium dans un uranium, nous avons fait plusieurs attaques. Sur certaines nous n'avons pas ajouté d'acide fluorhydri-

que. Les résultats trouvés ont été < 5 ppm, alors qu'en ajountant l'acide fluorhydrique, nous trouvions 160 ppm.

Pour l'uranium l'attaque oxydante sera une attaque avec l'acide nitrique. En présence d'acide nitrique concentré l'uranium est très rapidement dissout, l'attaque est violente et il y a un très fort dégagement de vapeurs nitreuses. Une partie de ces vapeurs se dissout dans la solution et doit être ensuite détruite pour permettre la réduction par le sulfate ferreux. Nous ajouterons quelques gouttes d'acide fluorhydrique concentré après refroidissement de la solution.

Dans l'uranium métal, le silicium peut se trouver:

1°) Sous forme d'inclusion (silicium ou siliciures)

2°) Sous forme de silicium dissout, sa solubilité en phase α de l'uranium étant de l'ordre de 0,1% (1000 ppm.)

3°) Au-dessus de 1000 ppm. sous forme de siliciures. Nous avions deux points importants à vérifier:

1. L'attaque utilisée ne provoque pas de perte de silicium.

Il peut y avoir deux causes à cela.

a) on peut craindre des pertes par entraînement mécanique, dûes à la violence de l'attaque.

b) la présence de fluor qui forme au moment de l'attaque des composés volatils.

2. Cette attaque doit mettre en solution la totalité du silicium. En effet, il résulte d'études précédentes que les siliciures d'uranium possèdent des solubilités différentes (dans l'acide nitrique en particulier) suivant leur composition et pour certains, seule l'addition d'acide fluorhydrique permet leur dissolution [3].

Nous avons d'abord vérifié l'influence du fluorure

L'uranium étant préparé à partir de fluorure d'uranium, il peuvent rester des traces de fluorure dans le métal. À l'attaque il se formera de l'acide silicifluorhydrique qui est volatil dans les conditions de chauffage utilisées.

Nous avons fait une série de dosages sur de l'uranium contenant du silicium avec des quantités différentes de fluorure mises avant l'attaque.

Nous avons trouvé les résultats suivants:

Si dans U $\rightarrow$ 125 ppm.
Si dans U + 2000 ppm. $F^- \rightarrow$ 5 ppm.
Si dans U $\rightarrow$ 160 ppm.
Si dans U + 200 ppm. $F^- \rightarrow$ 140 ppm.
Si dans U + 400 ppm. $F^- \rightarrow$ 120 ppm.
Si dans U + 800 ppm. $F^- \rightarrow$ 110 ppm.

puis dans un uranium très chargé en silicium,

$Si \rightarrow 380$ ppm.

$Si + 100$ ppm. $\rightarrow 375$ ppm.

$Si + 200$ ppm. $\rightarrow 380$ ppm.

Mais cet uranium contenait 400 ppm. d'aluminium. Nous avons à un uranium contenant 160 ppm. de silicium ajouté F^- et Al.

$$Si + 400 \text{ ppm. } F^- + 400 \text{ ppm. } Al^{3+} \rightarrow 160 \text{ ppm.}$$

Ces résultats montrent que le fluorure provoque des pertes en silicium, mais cependant, de petites quantités de fluor peuvent être complexées par un sel d'aluminium.

Il fallait ensuite vérifier que tout le silicium passait en solution

Nous ne pouvons pas mettre d'acide fluorhydrique à l'attaque pour dissoudre le silicium et les siliciures. Nous avons donc vérifié que même à froid l'acide fluorhydrique met en solution tous les siliciures et le silicium se trouvant dans l'uranium. Nous avons travaillé sur différents siliciures d'uranium plus ou moins chargés en silicium. Nous avons fait des attaques acide fluorhydrique, acide nitrique à 100° dans un bécher en téflon muni d'un réfrigérant à reflux. Ceci nous évite les pertes de silicium dûes à la formation de SiF_6^{2-}. Nous avons dosé le silicium dans différents siliciures (USi_3, USi_2, U_2Si_3, U_3Si_2) et dans des uraniums auxquels nous avons ajouté avant l'attaque une solution de silice en milieu acide fluorhydrique.

Parallèlement nous avons fait les dosages de ces mêmes composés, en attaquant les échantillons dans des creusets de platine ouverts, par l'acide nitrique concentré et après une évaporation en reprenant par de l'acide sulfurique et de l'acide fluorhydrique. Nous laissons 4 heures avant d'effectuer les colorimétries.

Les résultats trouvés pour les deux attaques ont été identiques, on peut donc considérer que même à froid l'acide fluorhydrique met en solution le silicium tel qu'il se trouve dans l'uranium. Les résultats identiques montrent également que les pertes par entraînement mécaniques sont négligeables.

L'attaque en creuset de platine ou en bécher de téflon est possible sous réserve d'une quantité inférieure à 200 ppm. en fluor.

Nous avons fait des dosages de silicium sur une série d'uranium à teneurs différentes en silicium, dans des siliciures contrôlés aux rayons X et dans des mélanges uranium-siliciures et uranium-silice. Les résultats dans le tableau I et II montrent que lorsqu'on ajoute du silicium sous forme de siliciure ou sous forme de silice, l'addition standard est intégralement retrouvée chaque fois, et plusieurs attaques effectuées sur le même échantillon donnent des résultats identiques.

Tableau I

Siliciures	
Théorie	Trouvé
Rayons X	
15%	14,2%
17%	16,4%
18%	18,3%
19%	18,7%
20%	20,2%
USi_2 19% ...	18,7%
USi_3 26% ...	25%
U_2Si_3 15% ...	14,8%
U_3Si_2 7,3% ..	7,5%

Tableau II

Echantillons	Uranium métal	Mélanges
1	275 ppm. 280 ppm.	2 g U + 5 mg USi_3 théorie: 1880 μg trouvé: 1860 μg, 1920 μg
2	12 ppm. 14 ppm.	
3	375 ppm. 400 ppm. 390 ppm.	5 g U_3O_8 + 5,2 mg SiO_2 théorie: 3590 μg trouvé: 3600 μg, 3650 μg, 3700 μg
4	40 ppm. 35 ppm. 30 ppm. 31 ppm.	
5	21 ppm. 25 ppm.	
6	20 ppm. 22 ppm.	
7	60 ppm. 68 ppm.	4 g U_3O_8 + 5 mg U_2Si_3 théorie: 960 μg trouvé: 940 μg, 950 μg
8	117 ppm.	
9	128 ppm. 140 ppm. 135 ppm.	

A partir de ces observations, nous proposons une méthode de dosage du silicium dans l'uranium et ses oxydes.

Dosage du silicium

La méthode utilisée sera la méthode où le complexe est formé à pH 1,6, puis ensuite réduit en milieu acide sulfurique par le sulfate ferreux.

Ceci nous permettra de doser même des faibles traces, en présence d'uranium.

Réactifs

1. Eau exempte de silice, pour cela distiller l'eau permutée dans un appareil de cuivre et recueillir l'eau dans une bonbonne de polythène. Tous les réactifs seront préparés avec cette eau distillée.
2. Acide nitrique concentré.
3. Acide fluorhydrique concentré.
4. Acide sulfurique 9N (1/4).
5. Molybdate d'ammonium à 10% dans l'eau.
6. Acide borique à 5% dans l'eau.
7. Soude 4N et N: avant d'utiliser la soude, vérifier que la teneur en silice n'est pas trop élevée.

On peut utiliser de préférence une solution d'ammoniaque provenant de la dissociation dans l'eau distillée.

8. Acide oxalique 4 g $H_2C_2O_4$, 2 H_2O pour 100 ml d'eau.
9. Sel de Mohr 2,5% dans l'acide sulfurique 0.4N (1/100).
10. MnO_4 K, O, 1 g dans 100 ml d'eau.
11. Préparation de la solution étalon de silice. Peser 53,5 mg de silice calcinée à 1000° C pendant $^1/_2$ heure. Effectuer une fusion avec 1 g du mélange des carbonates de sodium et potassium. Laisser refroidir, reprendre par l'eau, transvaser dans un flacon de polythène taré, ajouter 3 g de fluorure de sodium, 25 ml d'acide sulfurique 9N et compléter à 250 grammes par pesée. On a une solution étalon à 100 μg/ml de silicium. Faire une dilution pour avoir une solution à 10 μg par ml. Pour cela peser 10 g de la solution à 100 μg/ml, dans un flacon de polythène taré, ajouter 1 g de fluorure de sodium, 10 ml d'acide sulfurique 9 N et compléter à 100,0 g par pesée.

Courbe d'étalonnage : Peser 1g, 00, 2g, 00, 5g, 00, 8g, 00, 10g, 00 de la solution étalon, dans des béchers en polythène préalablement taré.

Ajouter 1 ml d'acide sulfurique 9N (4), puis 5 ml de molybdate (5) et 10 ml d'acide borique (6), amener à pH 1,5 avec l'ammoniaque (7). Attendre $^1/_4$ d'heure, ajouter 15 ml d'acide sulfurique 9N (4), 10 ml d'acide oxalique (8) et 10 ml de sel de Mohr (9), compléter à 100 dans une fiole jaugée. Effectuer un blanc avec les réactifs, et la colorimétrie à 820 m.

Silice dans l'uranium et les oxydes d'uranium

Attaque des échantillons : Dans une capsule de platine attaquer 1 g d'uranium par 10 ml d'acide nitrique concentré, ou 1 g d'oxyde par 5 ml d'acide nitrique concentré, cette attaque oxydante permet d'éviter des pertes de silice par suite du dégagement de l'hydrure de silicium pouvant se former

à partir des siliciures éventuels. Après attaque évaporer jusqu'à un volume de 1 ml environ sans dépasser 100 à 110°. Laisser refroidir, puis reprendre par:

2 ml d'acide sulfurique 9N exempte de silice (5),

10 ml d'eau exempte de silice (1),

5 gouttes d'acide fluorhydrique concentré (3), puis du permanganate 0,1% (10) goutte à goutte jusqu'à teinte rose pâle, pour éliminer les vapeurs nitreuses pouvant exister dans la solution. Transvaser dans un bécher en polythène taré et amener la solution à 25 grammes par pesée sur une balance au centigramme. Laisser ensuite 3 à 4 heures pour que la silice se transforme totalement en acide fluosilicique.

Mode opératoire

À une aliquote de 5 à 10 grammes pesée sur la balance de précision, ajouter 1 ml d'acide sulfurique (4) (ceci est nécessaire pour que la solution après addition de molybdate soit à un pH inférieur à 1,2, sinon il y aurait formation du complexe α et les résultats seraient inférieurs), 5 ml de molybdate (5) et 10 ml d'acide borique (6), amener à pH 1,6 par la soude ou l'ammoniaque, ceci au pH mètre (7). Attendre 15 minutes, ajouter ensuite: 15 ml d'acide sulfurique (4), 10 ml d'acide oxalique (8) et 10 ml de sel de Mohr (9), ajuster à 100 ml et effectuer la colorimétrie à 820 m. Régler le colorimètre sur un essai à blanc avec tous les réactifs.

Remarque

Si la teneur en silice est faible, on peut travailler sur la totalité de l'attaque. Dans ce cas il n'est pas nécessaire de peser pour amener à un poids connu ni d'ajouter 1 ml d'acide sulfurique (4) avant le molybdate.

Limite de sensibilité

En fiole de 100 ml en cuve de 1 cm on dose 2 μg, donc en travaillant sur 1 g, 2ppm.

Précision obtenue sur les dosages

$\pm 10\%$ de 2 à 100 ppm.
$\pm 4\%$ de 100 à 200 ppm.
± 2 à $\pm 4\%$ au-dessus de 200 ppm.

RÉSUMÉ

Étude pour le choix d'une méthode colorimétrique ne nécessitant pas la séparation de l'uranium.

La méthode retenue est la formation du silicimolybdate à pH 1,6 puis réduction en milieu sulfurique 2N par l'acide oxalique et le sulfate ferreux.

L'étude a porté essentiellement sur la mise au point de la méthode d'attaque, en s'assurant que tout le silicium est mis en solution, sans perte par volatilisation. On a retenu une attaque nitrofluorhydrique qui permet d'attaquer avec certitude tous les siliciures d'uranium.

On peut doser à partir de 1 à 2 ppm à ± 50; 20 ppm à $\pm 10\%$; 50 à 100 ppm à $\pm 3\%$.

BIBLIOGRAPHIE

1. CHARLOT, G., BEZIER, D.: Analyse quantitative. 3ème édition, p. 680.
2. JEAN, M.: Chimie Analytique **37,** 125 (1955); **38,** 37 (1956).
3. DUBUISSON, J.: Chapitre VII, fascicule 2, Tome 15 du Traité de Chimie Minérale de PASCAL (à paraître).
4. WILSON, H. N., SKINNER, J. M.: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **79,** 574 (1960).
5. RILEY: A. C. A. **19,** 413 (1958).
6. RINGBOM: A. C. A. **20,** 78 (1959).
7. MULLIN et RILEY: A. C. A. **12,** 162 (1955).
8. MILNER: A. C. A. **12,** 127 (1955).

Determination of Silicon in Uranium

C. BOIRIE and R. PLATZER

Summary. A colorimetric method was evolved for the determination of the silicon content in uranium without the previous separation of uranium. The method is based on the formation of silicomolybdate at a pH value of 1.6. This is followed by reduction of the product in a medium of 2 *N* sulphuric acid, using a solution of iron(II) sulphate in oxalic acid as reducing agent. Mainly the conditions of dissolving the sample without any silicon loss are discussed. On the basis of the experimental results, a procedure was evolved for processing samples by nitrofluorohydric acid where the uranium sample can be dissolved without any losses of silicon.

Определение кремния в уране

Х. БОАРИ и Р. ПЛАЦЕР

Резюме. Авторы разработали колориметрический метод, при применении которого нет необходимости в предварительном отделении урана. Метод основывается на образовании силикомолибдата при pH 1,6. За этим следует восстановление в 2 н. сернокислой среде сернокислым железом(II), содержащим щавелевую кислоту. Обсуждают главным образом условия растворения кремния без потерь. На основании проведенных опытов разработали такой метод открытия при помощи нитро-фтористоводородной кислоты, при котором считается обеспеченным полное растворение содержания кремния уранового образца.

Mlle Christiane BOIRIE, M. R. PLATZER — Gif-sur-Yvette (Seine-et-Oise), Boite postale No. 2, France

DOSAGE DE L'URANIUM DANS LES MINERAIS

C. Boirie et R. Platzer

(Commissariat à l'Énergie Atomique, Centre d'Études Nucléaires de Saclay, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise)

Reçu le 7 juin 1961*

De très nombreuses méthodes de dosage de l'uranium ont été décrites dans le cas de minerais variés.

Pour des quantités importantes ces méthodes peuvent être volumétriques, gravimétriques, absorptiométriques [1, 2, 3, 4, 5, 6]. Pour les petites quantités les dosages colorimétriques sont en général utilisés [7, 8].

Toutes ces méthodes nécessitent presque toujours des séparations préalables le plus souvent par extraction [9, 10] ou par échanges d'ions (11).

Nous proposons ici pour le dosage de l'uranium dans les minerais pauvres la séparation par extraction au moyen d'amine à longues chaînes et le dosage colorimétrique, par l'eau oxygénée [12]. La méthode de séparation convient très bien pour les solutions sulfuriques industrielles provenant de l'attaque des minerais.

La colorimétrie avec l'eau oxygénée peut être faite directement sur la solution aqueuse après réextraction par le carbonate de sodium.

La méthode est très rapide. Un dosage est effectué en une heure. Elle est très sélective, seul Mo (VI) gêne.

La sensibilité est bonne. On peut encore doser 0,0025% d'uranium dans les minerais. La précision est de 2 à 5%.

Attaque du minerai

Nous avons utilisé les solutions industrielles d'attaque de minerais. C'est une attaque sulfurique, dans certains cas en présence de dioxyde du manganèse.

Séparation par les amines

Principe

Nous avons étudié précédemment les conditions d'extraction de l'uranium (VI) par des solvants variés en présence de diverses amines à longues chaînes (13).

* Présenté au Congrès de Chimie Analytique, Budapest, avril 1961

Si nous représentons l'amine tertiaire par R_3N les réactions d'extraction sont les suivantes:

Formation de sulfate d'amine:

$$2\,R_3N + 2\,H^+ + SO_4^{2-} \rightleftarrows \underset{\text{solvant}}{(R_3NH)_2SO_4} \text{ avec } \frac{|R_3N|^2\,|H^+|^2\,|SO_4^{2-}|}{|(R_3NH)_2SO_4|} = K$$

et avec un grand excès d'acide sulfurique, formation du bisulfate d'amine:

$$(R_3NH)_2SO_4 + HSO_4^- + H \rightleftarrows \underset{\text{solvant}}{2\,R_3NHHSO_4}$$

Extraction de l'uranium:

$$2(R_3NH)_2SO_4 + UO_2^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftarrows \underset{\text{solvant}}{UO_2SO_4[(R_3NH)_2SO_4]_2}$$

$$\text{avec } \frac{|UO_2^{2+}|\,|SO_4^{2-}|\,|(R_3NH)_2SO_4|}{|[(R_3NH)_2SO_4]_2\,UO_2SO_4|} = K''$$

Ceci correspond à l'équilibre d'extraction global:

$$4\,R_3N + 4\,H^+ + 3\,SO_4^{2-} + UO_2^{2+} \rightleftarrows [(R_3NH)_2SO_4]_2\,UO_2SO$$

$$\text{avec } K' = \frac{|R_3N|^4\,|H^+|^4\,|SO_4^{2-}|\,|UO_2^{2+}|}{|[(R_3NH)_2SO_4]_2\,UO_2SO_4|}$$

et $K'' = \dfrac{K'}{K^2}$

Nous avons précédemment déterminé ces constantes.

Dans le cas où le solvant est le benzène et l'amine la trioctylamine (TOA) nous avons trouvé: $K'' = 6 \times 10^{-9}$ et $K = 3 \times 10^{-9}$.

La connaissance de ces constantes permet de calculer les meilleures conditions pour l'extraction de l'uranium en particulier l'acidité de la solution aqueuse. C'est dans les conditions de l'extraction du sulfate d'amine que l'uranium est extrait le plus aisément.

Si l'on met en contact la solution organique du complexe de l'uranium avec une solution aqueuse de carbonate de sodium l'uranium est quantitativement réextrait de la phase benzénique. Il y a formation de complexes carbonate de l'uranium solubles en phase aqueuse et régénération de l'amine dans la phase organique:

$$UO_2(SO_4)_3(R_3NH)_4 + 6\,Na^+ + 3\,CO_3^{2-} \rightleftarrows 4\,R_3N + UO_2(CO_3)_3^{4-} + 4\,H^+ + 6\,Na^+ + 3\,SO_4^{2-}.$$

La régénération totale de l'amine permet d'effectuer de nombreux dosages avec la même solution.

Ions génants

Les nitrates et les chlorures empêchent l'extraction de l'uranium; on doit donc être uniquement en présence d'acide sulfurique.

Les fluorures gênent également. Si l'on effectue une extraction en vue du dosage on doit chasser ces anions en amenant la solution à fumées blanches d'acide sulfurique pendant dix minutes.

On peut tolérer 1 g de phosphate pour 1 mg d'uranium.

Le fer(III) peut être extrait s'il est en trop fortes proportions par rapport à l'uranium (100 fois). Il suffit de le réduire par une solution de sulfate d'hydroxylamine; le sulfate ferreux n'est pas extrait.

Le chrome(VI) est extrait mais on peut le réduire en Cr(III) par le sulfate d'hydroxylamine. Le sulfate de chrome(III) n'est pas extrait.

Le vanadium(IV) est extrait mais à l'état de traces, et en opérant en milieu acide sulfurique 0,25 à 0,30 N l'extraction du vanadium devient négligeable.

Le thorium(IV), le protactinium sont également extraits mais beaucoup plus difficilement que l'uranium.

Le molybdène est extrait et les coefficients d'extraction sont identiques à ceux de l'uranium.

Réactifs

1: solution de tri-n-octylamine (T. O. A.) 0,1 M dans le benzène. Si on veut titrer l'amine on effectue le dosage par l'acide perchlorique en phase solvant mixte: eau-éthanol-benzène. Pour cela à 5 ml de solution benzénique on ajoute 50 ml d'alqɹǝ ɹooɔylique et [5] ml d'eau. Dans ces conditions on peut suivre le titrage au pH-mètre.

2: solution de permanganate de potassium, à 0,1% dans l'eau.

3: bisulfite de sodium pur en solution densité 1,24.

4: sulfate d'hydroxylamine à 10% dans l'eau.

5: carbonate de sodium 0,5 M dans l'eau (5%).

Mode opératoire

A 20 à 25 ml de solution provenant de l'attaque de 1 à 10g de minerai et, contenant de 0,5 à 80 mg d'uranium on ajoute de l'acide sulfurique pour que l'acidité libre soit comprise entre 0,25 et 0,35 N puis du permanganate de potassium [2] jusqu'à coloration persistante. On laisse au bain-marie bouillant pendant 20 minutes, en ayant soin de maintenir le permanganate en excès; on détruit ensuite cet excès par quelques gouttes de bisulfite [3] et l'on fait bouillir pour chasser SO_2. Le but de cette opération est d'oxyder l'uranium jusqu'au degré d'oxydation VI. Après refroidissement on transvase la solution dans une ampoule à décanter de 125 ml, et on ajoute 1 ml de sulfate d'hydroxylamine [4]. On agite pendant 10 à 15 minutes avec 20 ml d'amine 0,1 N [1].

Après décantation et filtration on prélève 15 ml de la phase organique, que l'on agite 10 à 15 minutes avec 20 ml de carbonate de sodium [5]. L'uranium passe dans la phase aqueuse. On prélève cette phase après décantation et on la filtre pour éliminer les traces de solution organique qui peuvent rester en suspension.

Spéctrophotometrie

On effectue le dosage colorimétrique avec l'eau oxygénée directement sur la solution aqueuse à 370 mη [12].

Ions génants

Parmi les éléments extraits gênent: le molybdène et le vanadium. La coloration produite par le molybdène décroît avec le temps et devient très faible après $^1/_2$ heure; on peut donc tolérer des traces de molybdène. Le vanadium est plus gènant, mais l'extraction de ce cation est très faible ou pratiquement nulle. Il est d'ailleurs facile de vérifier si du vanadium a été extrait en effectuant une colorimétrie avec l'eau oxygénée en milieu acide (l'uranium ne donne aucune coloration) et de faire la correction s'il y a lieu.

Réactifs

1: phosphate disodique hydraté à 2% dans l'eau.
2: carbonate de sodium à 15% dans l'eau.
3: eau oxygénée à 3% (10 volumes).

Mode opératoire

À une partie aliquote de la solution carbonique contenant de 0,5 à 2 mg d'uranium, on ajoute [12] 15 ml de carbonate de sodium [1]; 10 ml de phosphate disodique (2); 5 ml d'eau oxygénée (3) et on complète à 50 ml. La densité optique de la solution est mesurée à 370 mμ dans une cuve de 1 cm ou de 4 cm d'épaisseur suivant la teneur en uranium.

Sensibilité

Dans une cuve de 4 cm d'épaisseur, 250 microgrammes d'uranium, dans une fiole de 50 ml, donnent une densité optique égale à 0,100. A ces teneurs la précision est de ±5%. Il est donc possible de doser 25 ppm à partir d'une solution correspondant à l'attaque de 5 à 10g de minerai soit 0,0025%.

Applications

Nous avons utilisé les solutions d'attaque industrielle de trois minerais.

Caractéristiques des minerais utilisés

Le premier est un minerai provenant de la Crouzille: c'est un granit plus ou moins désagrégé contenant beaucoup de mica et de phosphate. La solution d'attaque par l'acide sulfurique correspond à 1 kg de minerai pour

2 litres de solution; l'acidité libre est 0,72 N; la solution contient environ 1g/l. de phosphate, 2 à 3g/l. d'aluminium(III), 1,2 g/l. de fer(III), des traces de manganèse(II) provenant de l'oxydation par le dioxyde de manganèse.

Le second vient de la région du Forez: c'est une gangue très siliceuse contenant beaucoup de feldspath. Après attaque par l'acide sulfurique la solution contient: acidité libre = 0,60 N; fer(III) = 1,2 g/l.; pas de phosphate, pas d'aluminium(III), un peu de manganèse(II). 1 kg de minerai correspond à 2 litres de solution.

Le troisième est un minerai de Franceville (Gabon). C'est un grès imprégné d'un uranovanadate de plomb et de baryum. On obtient 3 litres de solution pour 1 kg de minerai; l'acidité libre est 0,072 N; vanadium(IV) 0,82 g/l., et fer(II) 0,3 g/l.

En principe le rendement de la mise en solution pour tous ces minerais est de 97 à 99% ainsi que le montrent les résultats de dosages fluorimétriques des résidus d'attaques.

Résultats

Les résultats sont réunis dans le tableau suivant et comparés à ceux obtenus par une autre méthode (séparation des ions gênants, fer titane, vanadium, tungstène, molybdène, par extraction des cupferrates dans l'alcoo isoamylique, puis dosage de l'uranium par volumétrie).

Tableau

	g d'uranium par litre					
	après extraction des cupferrates			après extraction par la T. O. A.		
Minerai de la Crouzille	0,54;	0,51;	0,53	0,56;	0,55;	0,53
Minerai du Forez	3,38;	3,45;	3,50	3,35;	3,40;	3,32
Minerai du Gabon	9,78;	9,95;	9,90	9,92;	9,80;	9,95
20 mg d'uranium	*a)* 20,2;	20,0;	20,2	*a)* 19,8;	20,2;	20,1

a) mg d'uranium retrouvés.

En résumé le dosage de l'uranium après extraction par les amines à longues chaînes est rapide, simple, précis à $\pm 5\%$ pour les faibles teneurs (0,5 g au litre) et à ± 3 à $\pm 2\%$ pour les teneurs supérieures à lg par litre. De plus la séparation est effectuée en milieu acide sulfurique. On peut donc utiliser directement les solutions d'attaque industrielle des minerais.

RÉSUMÉ

L'uranium est extrait de ses solutions sulfuriques par une amine tertiaire symétrique en solution dans le benzène. Nous avons choisi la tri-n-octylamine pour laquelle nous avions déterminé les constantes de dissociation.

On réextrait ensuite l'uranium par une solution aqueuse de carbonate de sodium 0,5 M et on effectue une colorimétrie avec l'eau oxygénée.

BIBLIOGRAPHIE

1. Cooke, W. D., Hazel, F., McNab, W. M.: Anal. Chem. **22,** 654 (1950).
2. Bacon, A., Milner, G. W. C.: AERE C/R 1813 Mars 21 1956.
3. Voss, F. E., Greene, R. E.: K. 1040 (1953).
4. Carson, W. N. Jr.: Anal. Chem. **25,** 466 (1953).
5. Furman, N. H., Bricker, C. E., Dilts, R. V.: Anal. Chem. **25,** 482 (1953).
6. Booman, G. L., Holbrook, W. B., Rein, J. E.: IDO. 14369 Mai 1 (1956).
7. Rodden, C. J.: Anal. Chem. **25,** 1598 (1953).
8. Crouthamel, C. E., Hubbard, H. M.: ANL. 1940 Décembre 1952.
9. Clinch, J., Guy, M. J.: Analyst **82,** 800 (1957).
10. Marck, W. J., Booman, G. L., Elhott, M. C., Rein, J. E.: IDO 14.415 (1957).
11. Fisher, Kunin, R.: Anal. Chem. **29,** 400 (1957).
12. Rasin-Streden, R.: Anal. Chem. Act. **4,** 94 (1950).
13. Boire, Ch.: Bull. Soc. Chim. **1958,** 1088.

Determination of Uranium in Minerals

C. BOIRIE and R. PLATZER

Summary. Uranium is extracted from the sulphuric acid solution of uranium minerals by the benzene solution of a symmetrical tertiary amine *(e. g.* of tri-n-octylamine) whose dissociation constants were established by the authors. In the second step, uranium is extracted from the obtained solution by a 0.5 *M* aqueous solution of sodium carbonate. On treating the extract with a 3% solution of hydrogen peroxide, the quantity of uranium is determined by colorimetry.

Определение урана в минералах

Х. БОАРИ и Р. ПЛАЦЕР

Резюме. Уран из сернокислого раствора урановых минералов экстрагируют при помощи бензолового раствора симметрического третичного амина (например, три-н-октиламина), постоянные диссоциации которого заранее определяют. Из полученного экстракта вновь экстрагируют уран 0,5 м водным раствором углекислого натрия, а затем после обработки 3%-ым раствором перекиси водорода определяют количество урана колориметрическим путем.

Mlle Christiane Boirie, M. R. Platzer — Gif-sur-Yvette (Seine-et-Oise), Boîte postale No. 2, France

DOSAGE DE TRÈS FAIBLES TRACES D'URANIUM DANS LES MILIEUX BIOLOGIQUES (SANG ET ORGANES)

C. Boirie, D. Bosc, G. Hugot et R. Platzer

(Commissariat à l'Énergie Atomique, Centre d'Études Nucléaires de Saclay, Gif-sur-Yvette Seine-et-Oise)

Reçu le 7 juin 1961*

La technique fluorimétrique pour le dosage de l'uranium est maintenant d'usage courant. La surveillance médicale du personnel exposé à l'uranium et à ses sels comporte en particulier un dosage de l'uranium urinaire. Les renseignements fournis sont certes intéressants, mais dans le cas de contamination interne, il serait utile de connaître la concentration de l'uranium dans le sang afin d'être renseigné plus complètement sur l'importance de la contamination.

Si le dosage dans les urines n'impose aucune séparation préalable [1], il n'en est pas de même pour le sang [2] dont la composition plus complexe influe sur la reproductibilité des résultats. Cette séparation est réalisée dans les meilleures conditions par l'utilisation des amines lesquelles entre autres avantages permettent l'élimination du thorium.

Les résultats obtenus nous ont incités à étendre cette technique au dosage de l'uranium dans tous les milieux biologiques. L'étude de la toxicité de l'uranium et de la fixation de cet élément dans l'organisme se trouve ainsi simplifiée.

Dans l'exposition des conditions de ce dosage que nous présentons, nous avons particulièrement insisté sur la méthode de séparation des traces d'uranium par extraction par solvant au moyen d'amine en milieu sulfurique, les techniques de la minéralisation des organes et du dosage fluorimétrique de l'uranium étant plus classiques.

Minéralisation de l'échantillon

Matériel:

Capsule de quartz ou de platine contenance 200 ml, hauteur 8 cm.

Réactifs

Acide nitrique concentré.
Eau oxygénée à 110 volumes.
Acide sulfurique environ 0,1 N.

* Présenté au Congrès de Chimie Analytique, Budapest, avril 1961

Conditions

1° — Introduire l'échantillon dans une capsule de quartz ou de platine.
Ajouter 50 ml d'acide nitrique concentré.
Recouvrir d'un verre de montre.
Porter à l'ébullition sur un bain de sable.
Élever la température à 300° à l'aide des épiradiateurs.
On obtient un résidu noir.
Laisser refroidir et ajouter à nouveau 50 ml d'acide nitrique concentré. Recouvrir.
Aller à sec lentement.

2° — Après refroidissement ajouter 50 ml d'eau oxygénée à 110 volumes.
Porter sur le bain de sable *sans couvercle.*
Quand tout le liquide est évaporé, élever la température à l'aide des épiradiateurs.
On obtient un résidu jaune.
Laisser refroidir. Ajouter à nouveau 50 m d'eau oxygénée à 110 volumes. Aller à sec.
Recommencer jusqu'à obtention d'un résidu jaune très pâle.

3° — Ajouter 10 ml d'acide sulfurique 0,1 N.
Aller à sec.
Le résidu doit être blanc.
Reprendre par 10 ml d'acide sulfurique 0,1 N.

L'échantillon à doser devra contenir moins de 5 mg de calcium en raison de la solubilité du sulfate de calcium; les prélèvements auront donc des poid différents suivant leur composition.

Nous indiquons ici quelques ordres de grandeur:

Organes à doser	Concentration en calcium	Quantité maximum à utiliser
Squelette	11 g pour 100 g	0,05 g
Muscle	0,007 g pour 100 g	70 γ
Peau	0,200 ,,	2,5 γ
Foie	0,012 ,,	40 γ
Cerveau	0,012 ,,	40 γ
Intestin	0,014 ,,	35 γ
Rate	0,010 ,,	50 γ
Poumon	0,017 ,,	25 γ
Pancréas	0,017 ,,	25 γ
Rein	0,020 ,,	25 γ
Coeur	0,010 ,,	50 γ
Sang	6 mg pour 100 g	80 ml

II. Extraction de l'uranium

La séparation de l'uranium par extraction au moyen d'amines de poids moléculaire élevé en solution dans des solvants organiques a fait depuis une dizaine d'années l'objet de nombreuses études [3, 4, 5, 6].

Nous avons utilisé cette méthode pour séparer l'uranium des milieux biologiques afin de pouvoir faire un dosage fluorimétrique sans être gênés par les sels minéraux qui sont en très grande proportion par rapport à l'uranium éventuel; l'extraction permet une séparation et en même temps une concentration de l'uranium.

1. *Principe de l'extraction*

Si nous représentons l'amine tertiaire par R_3N, les réactions d'extractions sont les suivantes:

a) Il y a d'abord formation de sulfate d'amine:

$$2\,R_3N + SO_4^{2-} + 2\,H^+ \rightleftarrows (R_3NH)_2\,SO_4 \qquad (1)$$

avec un excès d'acide sulfurique nous obtenons du bisulfate d'amine:

$$(R_3NH)_2SO_4 + HSO_4^- + H^+ \rightleftarrows 2\,R_3NHHSO_4.$$

b) puis le sulfate d'amine forme avec le sulfate d'uranyle un complexe soluble dans le benzène et insoluble dans l'eau:

$$2\,(R_3NH)_2SO_4 + UO_2^{2-} + SO_4^{2-} \rightleftarrows UO_2SO_4\,[(R_3NH)_2SO_4]_2 \qquad (2)$$

Avec les réactions (1) et (2) nous pouvons écrire l'équilibre d'extraction global:

$$4\,R_3N + 4\,H^+ + 3\,SO_4^{2-} + UO_2^{2+} \rightleftarrows (R_3NH)_4(SO_4)_3\,UO_2 \qquad (3)$$

Les constantes de dissociation K, K″ et K′ correspondant réciproquement aux équilibres 1, 2 et 3 ont été calculées.

Nous avons trouvé: $K = 3\times10^{-9}$

$K' = 2.5\times10^{-22}$

$K'' = 6\times10^{-9}$

La connaissance de cette constante permet de calculer les meilleures conditions pour l'extraction de l'uranium, en particulier l'acidité de la solution aqueuse.

Si nous mettons en contact le complexe $UO_2SO_4\,[(R_3NH_2)\,SO_4]_2$ en solution organique avec une solution aqueuse d'un carbonate alcalin l'uranium peut être quantitativement extrait de la phase benzénique. Il y a formation de complexes carboniques de l'uranium solubles en phase aqueuse, et régénération de l'amine dans la phase organique.

$$UO_2(SO_4)_3(R_3NH)_4 + 6\,NH_4^+ + 3\,CO_3^{2-} \rightleftarrows 4\,R_3N + 3\,SO_4^{2-} + 6\,NH_4^+ + 4\,H^+ + UO_2(CO_3)_3^{4-}.$$

Nous choisissons le carbonate d'ammonium parce qu'après calcination et reprise nitrique qui est le milieu pour les dosages fluorimétriques l'uranium est le seul ion en solution.

Nous avons vérifié que même 0,01 μg était retrouvé à mieux de 95%.

2. *Mode opératoire*

Réactifs:

1. solution d'acide sulfurique normal
2. solution d'acide nitrique au $^1/_2$
3. solution d'acide sulfurique 0,1 N
4. solution de sulfate d'hydroxylamine à 10% dans l'eau
5. benzène pur pour analyses
6. solution de tri-n-octylamine (T. O. A.) dans le benzène (environ 5% en volume)
7. solution de carbonate d'ammonium 0,25 M dans l'eau
8. solution d'acide nitrique 0,1 N.

Extraction

À la solution finale (10 ml 0,1 N en acide sulfurique) obtenue après minéralisation ajouter 1 ml de sulfate d'hydroxylamine (4). Ceci a pour but de réduire le fer au degré d'oxydation II et d'empêcher son extraction. Ajouter ensuite 3 ml de solution de T. O. A. puis agiter pendant 15 minutes. Laisser décanter et prélever la phase organique. Laver la solution aqueuse par 1 ml de benzène en agitant pendant 5 minutes. Laisser reposer, prélever la phase organique et la joindre à la première dans une ampoule à décantation. Ajouter 3 ml de solution de carbonate d'ammonium et agiter pendant 15 minutes. Recueillir la phase aqueuse dans une capsule de platine et agiter une deuxième fois la phase organique en présence de 2 ml de carbonate d'ammonium pendant 10 minutes. Joindre à la première extraction dans la capsule de platine. Amener à sec sur la plaque chauffante (100°) puis calciner vers 700°. Reprendre par 1 ml d'acide nitrique (2) chauffer vers 90°—100° et amener à sec (100—120°). Reprendre par 1 ml d'acide nitrique (8) et transvaser dans un tube de verre sans rincer la capsule de platine.

III. Dosage fluorimetrique de l'uranium [7]

1. *Principe*

On mesure la fluorescence de l'uranium fondu avec du fluorure de sodium. L'excitation des sels d'uranyle est obtenue au moyen d'une lampe à vapeur de mercure. La bande d'excitation se situe autour de 3600 Å, les bandes de fluorescence entre 4700 et 6000 Å (jaune vert). Elle se manifeste en milieu liquide ou solide.

2. *Mode opératoire*

On prélève $^1/_{10}$ ml qu'on dépose dans une nacelle de platine. L'échantillon est séché sous épiradiateur. On remplit ensuite de fluorure de sodium et on sèche à nouveau. La fusion se fait sur le bec Mecker aux conditions expérimentales optimum (900° C pendant 5 minutes). Après refroidissement la nacelle de platine est déposée dans le fluorimètre et on effectue la lecture.

On mène parallèlement les blancs et les étalons d'uranium.

On effectue plusieurs dosages pour le même échantillon et on fait la moyenne. Pour des quantités d'uranium comprises entre 0,0005 et 1 μg la courbe de l'intensité de fluorescence en fonction de la quantité d'uranium présente dans la nacelle est une droite.

IV. Résultats

a) *Dosages d'uraniums sanguins sur des personnes non exposées au contact de l'uranium.*

Résultats en μg/litre de sang:

1 → 0,5	4 → 0,6	7 → 0,4
2 → 0,5	5 → 0,8	8 → 0,5
3 → 0,5	6 → 0,6	9 → 0,5

b) *Dosage d'uranium sur des organes prélevés sur 4 personnes.*

Résultats en 10^{-3} μg U/gramme d'organe:

Témoin	Intestin	Pancréas	Muscle	Coeur	Foie	Os	Poumon	Rein	Cerveau	Peau
1	10	8	11	4	4	11	7	6	6	25
2	10	6	12	7	6	12	6	8	5	37
3	8	5	12	3	6	12	7	12	3	28
4	8	9	12	3	6	6	9	2	3	26

c) *Dosage sur des organes prélevés sur des personnes différentes.*

Résultats en 10^{-3} μg U/gramme d'organe:

Cerveau	Intestin	Pancréas	Muscle	Coeur	Fois	Os	Poumon	Rein	Peau
4	18	13	10	5	11	4	5	5	11
7	10	6	19	5	11	10	6	6	35
12	11	6	8	11	6	8	4	7	26

d) *Sensibilité et précision.*

La méthode de séparation et de concentration de l'uranium permet de déceler de très faibles teneurs en uranium. Son rendement est de 95 à 99%.

Sa simplicité et sa rapidité permet sa mise en application pour des dosages de routine. La précision de la méthode que nous proposons est de l'ordre de 5 à 20% par rapport à la quantité d'uranium décelée.

Nous remercions Mademoiselle FRANCINE MOREL D'ARLEUX pour les nombreux dosages qu'elle a effectué.

RÉSUMÉ

Après une minéralisation et mise en solution sulfurique on effectue une extraction de l'uranium par une amine tertiaire symétrique en solution dans le benzène. On empêche l'extraction du fer en le réduisant par le sulfate d'hydroxylamine.

L'uranium est ensuite réextrait par une solution de carbonate d'ammonium.

On dose l'uranium par fluorimétrie sur une aliquote de cette solution acide après une fusion avec du fluorure de sodium.

BIBLIOGRAPHIE

1. JEANMAIRE, L., JAMMET, H.: Ann. Radiol. **2**, 703 (1959).
2. VIDAL, L., PLATZER, R., TOULET, J., HUGOT, G.: Archives des maladies professionnelles P. 21 No 3, 134 (1960).
3. LESTER SMITH, E., PAGE, J. E.: J. Soc. Chem. Ind. **67**, 49 (1948).
4. ALLEN, K. A.: J. Phys. Chem. **60**, 239 (1956); ORNL 2084 Août 1956.
5. MOORE, F. L.: Anal. Chem. **29**, 1660 (1957).
6. BOIRIE, CH.: Bull. Soc. Chim. **1958**, 1088.
7. Nouveau traité de chimie minérale (P. PASCAL) Tome XV, 1960, p. 628—630.

Determination of Minute Traces of Uranium in Biological Substances (Blood and Organs)

C. BOIRIE, D. BOSC, G. HUGOT et R. PLATZER

Summary. Subsequent to mineralization and dissolution of the samples, uranium is extracted from the solution by a benzene solution of a symmetric tertiary amine. The extraction of iton iron can be inhibited by a previous treatment with hydroxylamine sulphate in order to reduce iron to its divalent form.

In the next step, uranium is extracted by a solution of ammonium carbonate.

In an aliquot of the obtained extract, uranium is determined by fluorimetry after fluxing with sodium fluoride.

The results obtained by this method proved its suitability for the determination of uranium in blood and various organs (such as lungs, liver, kidneys, etc.).

Определение чрезвычайно малых количеств урана в биологических веществах

Х. БОАРИ, Д. БОСК, Г. ЮГО и Р. ПЛАЦЕР

Резюме. После сжигания и растворения образца в 0,1 н серной кислоте, уран экстрагируют бензоловым раствором симметрического третичного амина (например, три-н-октиламина). Одновременной экстракции железа можно препятствовать восстановлением при помощи гидроксиламина. После этого уран снова экстрагируют раствором углекислого аммония, затем раствор упаривают до-суха и остаток растворяют в азотной кислоте. Уран измеряют флюорометрически, на основании реакции аликвотной части кислотного раствора с фтористым натрием.

Приводят результаты, полученные данным методом при испытании крови и различных органов (легких, печени, почек, и т. п.).

Mlle Christiane BOIRIE
M. D. BOSC
M. G. HUGOT
M. R. PLATZER

Gif-sur-Yvette (Seine-et-Oise), Boîte postal No. 2, France

PHYSIKOCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN N-OXIDEN, II.

POLAROGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN HETEROCYCLISCHER N-OXIDE*

G. HORN

(Institut für Mikrobiologie und experimentelle Therapie, Jena, der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin)

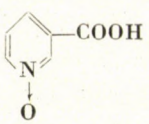
Eingegangen am 7. Juni 1961

In Fortsetzung einer früheren Mitteilung [1] werden in dieser Arbeit einige weitere N-Oxide verschiedener Nikotinsäurederivate untersucht.

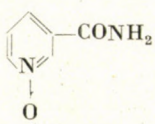
Apparatives

Die Strom-Spannungskurven wurden mit einem Heyrovsky-Polarographen Typ V 301 aufgenommen. Als polarographisches Gefäß diente eine Frittenzelle mit einer auswechselbaren n-Kalomelelektrode oder n-Sulfatelektrode als Bezugselektrode. Kapillarkonstante 1,68 $mg^{2/3}\ s^{-1/2}$. Die Versuche wurden größtenteils in 0,1 m Britton—Robinson-Puffer ausgeführt.

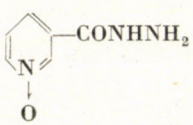
In dieser Arbeit werden folgende Nikotinsäurederivate und einige andere N-Oxide polarographisch untersucht und beschrieben.



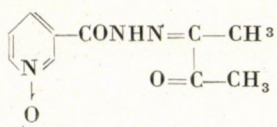
Nikotinsäure-N-Oxid



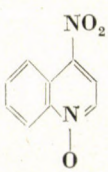
N-Oxid des Nikotinsäureamids



N-Oxid des Nikotinsäurehydrazids



Nikotinyldiacetylhydrazon



Nitrochinolin-N-Oxid

Diese Substanzen wurden mir freundlicherweise von Herrn Prof. H. v. EULER, Universität Stockholm, zur Verfügung gestellt, dem ich an dieser Stelle herzlichst danken möchte.

* Teilweise auf dem Kongreß für analytische Chemie in Budapest, April 1961 vorgetragen.

Nikotinsäure selbst ist schon früher von ŠORM [2]; TOMPKINS, SCHMIDT [3]; STEPAN, KRAL, JUREČEK [4] und PORTILLO, VARELA [5] polarographisch näher untersucht worden. Aus den Literaturangaben kann nicht über den Anteil der katalytischen Stufen entschieden werden. Bei quantitativen Untersuchungen muß auf die Einhaltung des pH-Wertes sowie der Pufferkapazität geachtet werden [6].

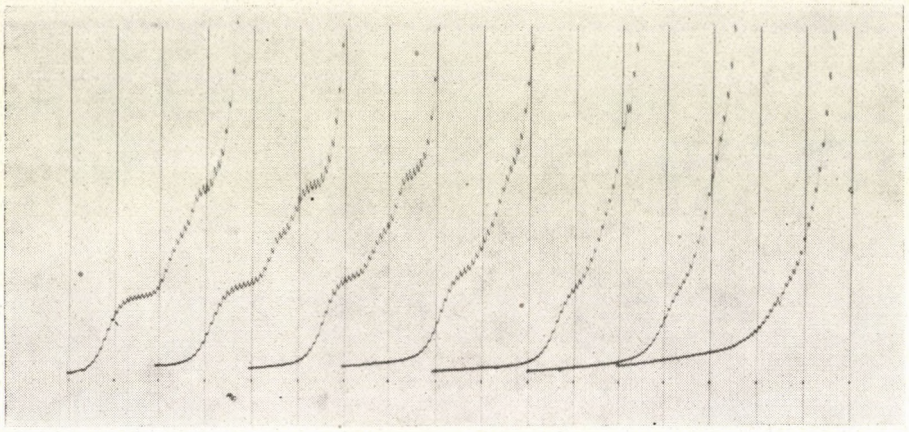


Abb. 1. pH-Abhängigkeit von Nikotinsäure-N-oxid
$2 \cdot 10^{-4}$ m; ab —600 mV; n-KCl-Elektrode; S = 1 : 30; Britton—Robinson-Puffer 0,1 m; pH = 1,5; 2,2; 3,0; 3,6; 4,3; 4,8; 5,2

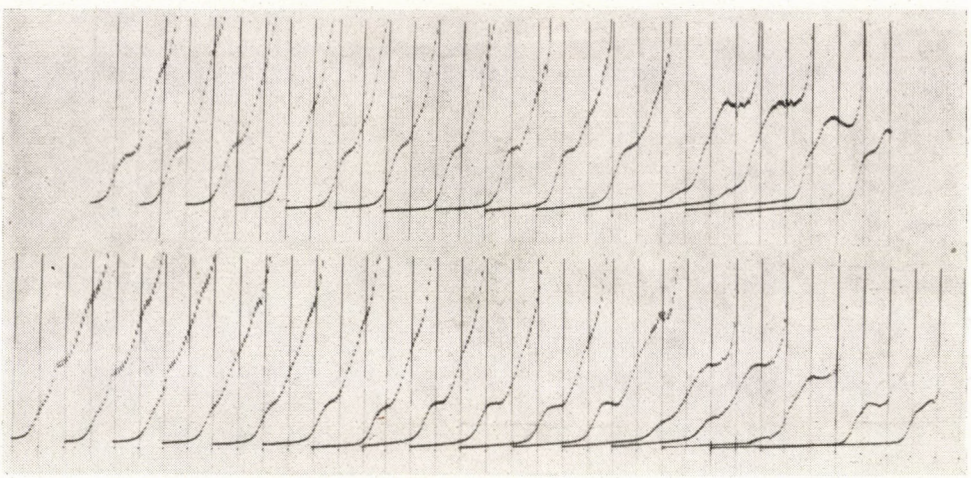


Abb. 2. pH-Abhängigkeit von Nikotinsäureamid-N-oxid (oben)
$2 \cdot 10^{-4}$ m; ab —600 mV; n-KCl-Elektrode; S = 1 : 30; Br.—Rob.-Puffer 0,1 m; pH = 1,5; 2,2; 3,0; 3,6; 4,3; 4,8; 5,2; 5,7; 6,3; 7; 8,3; 10; 11; 0,1 n NaOH
Nikotinsäurehydrazid-N-oxid (unten)
$2 \cdot 10^{-4}$ m; ab 0 V; 200 mV/A; S = 1 : 30; Br.—Rob.-Puffer 0.1 m; pH = 1,5; 2,2; 3,0; 3,6; 4,3; 4,8; 5,2; 5,7; 6,3; 7; 7,6; 8,3; 8,8; 10; 11; 0,1 n NaOH

Das Nikotinsäure-N-oxid (Abbildung 1) zeigt an der Tropfelektrode vor der zur Nikotinsäure gehörigen Stufe eine weitere Welle, die der Reduktion der N-Oxid-Gruppe zukommt. Nach neutralen pH-Werten nimmt die Stufenhöhe in Form einer Dissoziationskurve ab [7]. Im Polarogramm ist ab pH 5,2 keine Stufe mehr sichtbar. Durch die lineare Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Wurzel des Quecksilberniveaus konnte nachgewiesen werden, daß es sich bis zu pH 4.3 um eine Reduktionsstufe handelt. Im pH-Bereich von 4,3 bis 4,8 ist die Stufe nicht mehr diffusionsbegrenzt, wie durch die nichtlineare Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Wurzel des Quecksilberniveaus nachgewiesen werden konnte. An der Tropfelektrode wird also nur die protonisierte Form der N-Oxide reduziert, wie auch schon in einer vorhergehenden Arbeit gezeigt werden konnte [1].

Ein ähnliches Verhalten an der Tropfelektrode zeigt das N-Oxid des Nikotinsäureamids (Abb. 2). Nach der Reduktionsstufe der protonisierten Form finden wir wieder in saurer Lösung die katalytischen Stufen der Nikotinsäure. Ein Absinken der ersten Stufe ist im Vergleich zum Nikotinsäure-N-

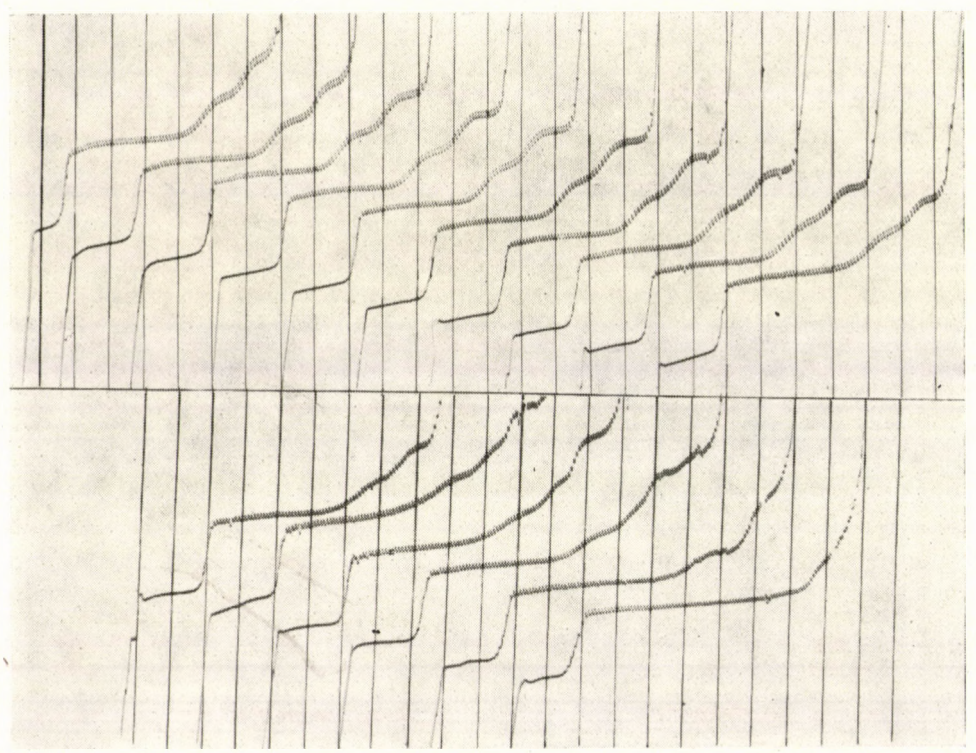


Abb. 3. pH-Abhängigkeit von Nitrochinolin-N-oxid
$1{,}67 \cdot 10^{-4}$ m; ab 0 V; 200 mV/A; n-$HgSO_4$-Elektrode; S = 1 : 40; Br.—Rob.-Puffer 0,1 m; pH = 1,5; 2,2; 3,0; 3,6; 4,3; 4,8; 5,2; 5,7; 6,3; 7,0; 7,6; 8,3; 8,8; 10; 11; 0,1 n NaOH

Oxid erst bei höheren pH-Werten zu erkennen. Bei pH 8,3 ist kaum noch die N-Oxid Stufe sichtbar. Dafür sind gerade in diesem Bereich die katalytischen Wellen besonders gut ausgeprägt.

Das gleiche Verhalten der Strom-Spannungskurve zeigt das N-Oxid des Nikotinsäurehydrazids (Abbildung 2). Die der N-Oxidgruppe zugeordnete Stufe wird wieder nach alkalischen pH-Werten kleiner und ist bei pH 10 gerade noch zu erkennen. Ihr folgen wieder die charakteristischen katalytischen Wellen.

Ein sehr interessantes Verhalten an der Tropfelektrode zeigte das N-Oxid des Nitrochinolins (Abbildung 3). Es wird im Polarogramm in drei Stufen reduziert. Dabei ist die Stufenhöhe der ersten Stufe gleich der Summe der

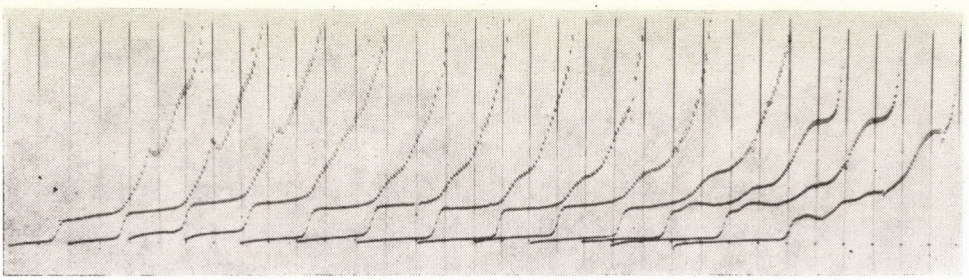
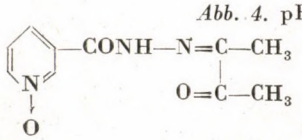


Abb. 4. pH-Abhängigkeit von Nikotinyldiacetylhydrazon



ab 0 V; 200 mV/A; n-KCl-Elektrode; 0,1 m Br.—Rob.-Puffer; pH = 1,5; 2,2; 3,0; 3,6; 4,3; 5,2; 5,7; 6,3; 7,0; 8,3; 8,8; 10; 11,1

zweiten und dritten. Durch Vergleich des Halbstufenpotentials mit Chinolin-N-Oxid, welches bereits in der früheren Arbeit [1] untersucht wurde, konnte die zweite Stufe der Reduktion der N-Oxidgruppe zugeordnet werden. Diese Stufe entsteht, wie bekannt, durch eine Aufnahme von 2 Elektronen. Die Elektronenaufnahme für die Gesamtstufenhöhe, also für alle 3 Stufen, entspricht nach mikrocoulmetrischen Messungen 8 Elektronen. Die im positiven Bereich gelegene Stufe ist mit einer Elektronenaufnahme von vier auf die Reduktion der Nitrogruppe zum Hydroxylamin zurückzuführen. Die weitere Reduktion zum Amin erfolgt erst nach der N-Oxidstufe in einer weiteren zweielektronigen Welle. Die Reduktionsstufe der N-Oxidgruppe ist selbst in 0,1 n NaOH noch sichtbar, was analog dem Verhalten von Chinolin-N-oxid ist. Auch dort ist die nichtprotonisierte Form an der Tropfelektrode reduzierbar.

Ein etwas komplizierteres Verhalten an der Tropfelektrode zeigt das Nikotinyldiacetylhydrazon-N-oxid (Abbildung 4). Leider standen hier keine Verbindungen mit nur einer polarographisch, aktiven Gruppe zum Vergleich zur Verfügung. Es ist daher nicht möglich, eine strenge Zuordnung der

einzelnen Stufen anzugeben. Mit großer Wahrscheinlichkeit kann aber angenommen werden, daß im sauren pH-Bereich die erste Stufe der Reduktion der C=O-Bindung entspricht. Die beiden folgenden Stufen haben katalytischen Charakter. Erst nach neutralem Gebiet wird die Reduktionsstufe der N-Oxidgruppe beobachtbar, die dann nach alkalischen pH-Werten kleiner wird.

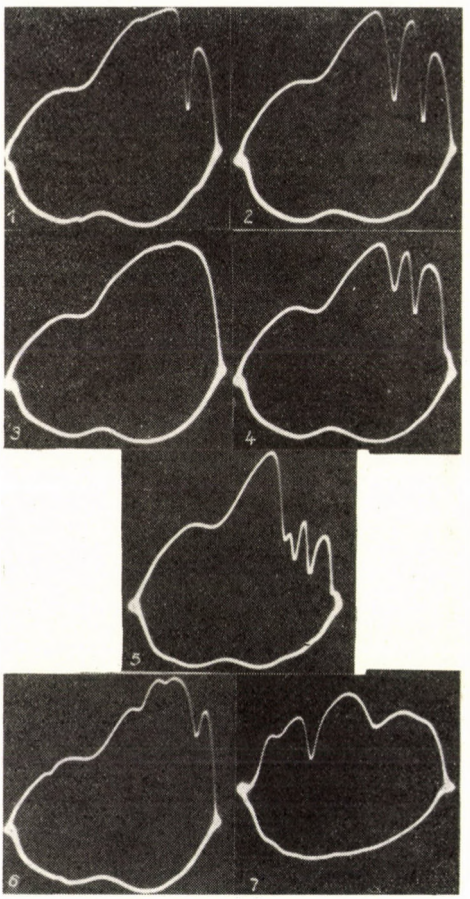


Abb. 5. $\frac{dE}{dt}$ — *E*-Kurven in 0,1 n H_2SO_4 mit Oszilloscop Křižik P-576; 0,3 mA-Wechselstrom
1. Nikotinsäure, 2. Nikotinsäure-N-oxid, 3. Nikotinsäureamid, 4. Nikotinsäureamid-N-oxid, 5. Nikotinsäurehydrazid-N-oxid, 6. Nitrochinolin, 7. Nitrochinolin-N-oxid

Oszillopolarographisches Verhalten der N-Oxide von Nikotinsäurederivaten

Die oszillopolarographischen Kurven der Funktion $\frac{dE}{dt} = f(E)$ wurden mit dem Oszilloskop P 576 der Firma Křižik verfolgt. Die Kurven wurden in 0,1 n H_2SO_4 und Bodenquecksilber als Bezugselektrode gemessen. Als Kathode diente wiederum die tropfende Quecksilberelektrode.

Ganz allgemein kann gesagt werden, daß auch in den $\frac{dE}{dt}$—E-Kurven von N-Oxiden nur in saurem Medium Einschnitte sichtbar sind, die auf diese Gruppe zurückzuführen sind. Im Alkalischen finden wir diese Einschnitte nicht. Daraus wird abgeleitet, das auch im Oszillopolarogramm nur die protonisierte Form der N-Oxide an der Tropfelektrode reduzierbar ist. Etwas komplizierter als die Nikotinsäurederivate ist das Verhalten des Nitrochinolin-N-oxides, da hier mehrere polarographisch aktive Gruppen vorhanden sind. Das N-Oxid des Chinolins zeigt im alkalischen Milieu keinen Einschnitt auf der $\frac{dE}{dt}$-E-Kurve. Es ist daher möglich den Einschnitt des Nitrochinolin-N-oxides in stark alkalischen pH-Werten der Reduktion der Nitrogruppe zu zuordnen. In 0,1 n H_2SO_4 finden wir einen Einschnitt welcher der Reduktion der N-Oxid-Gruppe zukommen muß. Die Anwesenheit der Nitrogruppe äußert sich hier in der Andeutung verschiedener kleinerer Einschnitte.

Substanz	1. Stufe	2. Stufe	3. Stufe
Nikotinsäure	—1,106*		
Nikotinsäure-N-Oxid	*—0,743*	—1,125*	
Nikotinsäureamid	—0,961*		
Nikotinsäureamid-N-Oxid	*—0,733*	—0,998*	
Nikotinsäurehydrazid	—0,870*	—1,040*	
Nikotinsäurehydrazid-N-Oxid	*—0,707*	—0,872*	—1,037*
Nitrochinolin-N-Oxid	+0,004*	*—0,833*	—1,124
Nikotinyldiacetyl-hydrazon-N-Oxid	—0,216*	*—0,871*	—1,061*

Die Halbstufenpotentiale wurden in 0,1n H_2SO_4 gemessen und auf gesättigte Kalomelelektrode umgerechnet. Die unterstrichenen Potentialwerte werden der Reduktion der N-Oxid-Gruppe zugeordnet.

* = Katalytische Welle

ZUSAMMENFASSUNG

In Abhängigkeit vom pH-Wert werden verschiedene N-Oxide der Nikotinsäure in ihrem Verhalten an der Quecksilbertropfelektrode untersucht. Die Strom-Spannungskurven zeigen ein analoges Verhalten zum Pyridin-N-oxid, das bereits in einer früheren Arbeit und auch von anderen Autoren ausführlich untersucht wurde. Die N-Oxide von Niktoinsäure, Nikotinsäureamid, Nikotinsäurehydrazid und Nikotinyldiacetylhydrazon sind an der Tropfelektrode nur in protonisierter Form und damit im sauren pH-Bereich reduzierbar. Das Nitrochinolin-N-oxid ist ebenso wie das Chinolin-N-oxid über den gesamten pH-Bereich polarographisch aktiv und die NO-Gruppe ist besonders gut in saurem Medium neben der Nitrogruppe im Polarogramm zu erkennen.

LITERATUR

1. HORN, G.: Acta Chim. Hung. **27,** 123 (1961).
2. ŠORM, F.: Chem. obzor **18,** 213 (1943).
3. TOMPKINS, P. C., SCHMIDT, C. L.: J. Biol. Chem. **143,** 643 (1942); Univ. Calif. Publ. Physiol. **8,** 221, 229, 237, 247 (1943).
4. STEPAN, J., KRAL, V., JURECEK, M.: Chem. listy **47,** 223 (1953).
5. PORTILLO, R., VARELA, G.: An bromatal (Madrid) **2,** 251 (1950).
6. BREZINA—ZUMAN: Die Polarographie in der Medizin Biochemie und Pharmazie (Akad. Verlagsgesellschaft Geest u. Portig KG Leipzig) 1956.
7. VOLKE, J.: Acta Chim. Hung. **9,** 223 (1956).
8. VOLKE, J., VOLKOVA, V.: Coll. **20,** 90 (1955).

Physico-chemical Investigations of Nitrogen Oxides, II

Polarographic Investigation of Heterocyclic Nitrogen Oxides

G. HORN

Summary. Various nitrogen oxides were investigated in respect to their behaviour on the dropping mercury electrode, depending on the pH values. The established current-potential curves showed a behaviour similar to that of pyridine-N-oxide, already described in an earlier communication of the author and studied in detail by other authors as well. Nicotinic acid, nicotinic amide, nicotinic hydrazide and nicotinyldiacetyl-hydrazone proved to be reducible on the dropping mercury electrode only in a protonated state, and thus only in the acidic pH region. Nitroquinoline-N-oxide, just as quinoline-N-oxide was, in turn, polarographically active in the entire pH domain, and the NO group was readily observable, particularly in acidic media, in the polarograms besides the nitro group.

Физико-химические исследования окислов азота, II.

Полярографическое исследование гетероциклических окислов азота

Г. ХОРН

Резюме. В зависимости от величины pH, автор изучал поведение различных окислов азота никотиновой кислоты на капающем ртутном электроде. Кривые силы и напряжения тока обнаруживают поведение, подобное к N-окислу пиридина, описанное уже автором в одной из предварительных работ, и детально изученное также и другими авторами. Никотиновая кислота, амид никотиновой кислоты, гидразид никотиновой кислоты и никотинилдиацетилгидразон восстанавливаются на капающем электроде только в протонизированном состоянии, и следовательно, только в кислом диапазоне pH. Напротив этому, нитрохинолин-N-окись, также, как и хинолин-N-окись, оказываются полярографически активными во всем диапазоне pH, а группировку-NO особенно хорошо можно различить на полярограммах при нитрогруппировке в кислотной среде.

Chem. Ing. G. HORN: Jena, Beuthenbergstrasse 11, DDR

DOSAGE DE TRACES D'AZOTE SUPERFICIEL DANS LE ZIRCONIUM ET LES ZIRCALOYS

A. SIMENAUER

(Commissariat à l'Énergie Atomique, Centre d'Études Nucléaires de Saclay, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise)

Reçu le 7 juin 1961

Introduction

Le zirconium et ses alliages présentent un intérêt certain dans la construction de réacteurs nucléaires fonctionnant avec de l'eau à haute température. Le métal est assez transparent aux neutrons, et il résiste bien à la corro. sion, pourvu que la teneur en certaines impuretés soit suffisamment faible. En particulier, la teneur en azote doit être inférieure à 50 ppm.

Même lorsque le métal élaboré comporte une très faible proportion d'azote, il risque d'être contaminé superficiellement au cours d'opérations de filage, de forgeage ou de soudure par exemple. Cette contamination peut n'intéresser qu'une faible épaisseur de métal, de sorte que le résultat d'un dosage global, donnant une valeur moyenne, serait par défaut.

Il était donc intéressant d'étudier une méthode de dosage permettant d'obtenir la valeur de la teneur en azote dans une couche d'épaisseur donnée.

Principe

Nous utilisons une observation que nous avons souvent faite: lorsque le métal est attaqué par certains réactifs, il se dissout très progressivement, plan par plan.

Après attaque, le métal est rincé, séché et pesé, par différence on obtient la prise d'essai permettant d'évaluer l'épaisseur de métal mise en solution. Le produit d'attaque est distillé en milieu alcalin par la méthode classique et l'ammoniaque évoluée est estimée colorimétriquement.

Details opératoires

Réactif d'attaque:

Acide chlorhydrique	d = 1,19	50 ml
Acide fluorhydrique	d = 1,12	5 ml
Eau pour faire		100 ml

Bien entendu, les réactifs sont de pureté pour analyses. Toute l'eau utilisée pour les réactifs et les rinçages est obtenue en passant une eau déminéralisée sur une petite colonne contenant 95% de résine cation sous forme H^+ et 5% de résine anion sous forme OH^-.

* Présenté au Congrès de Chimie Analytique, Budapest, avril 1961

Colorimétrie au bleu d'indophénol

La technique utilisée est celle de TAKEI et KATO [1]. A 5 ml de distillat neutre, on ajoute successivement:

2 ml de solution de phénol à 0,25% dans l'alcool.

2 ml de soude environ 5N.

3 ml de solution d'hypochlorite de sodium à environ 2,5% en chlore libre. La mesure est faite après 10 minutes à 625 mμ.

Mise en solution

Le prélèvement est choisi de manière à présenter au maximum la surface à examiner, de sorte que la surface de ses tranches puisse être négligée valablement. Soigneusement dégraissé, il est mis à bouillir dans un matras Kjeldahl avec le réactif d'attaque juste nécessaire pour le recouvrir. En 1 heure d'attaque il se dissout une épaisseur d'environ 50 μ de métal massif.

Distillation

Éffectuée dans l'appareil classique de Parnas et Wagner. Introduire d'abord la soude, faire bouillir pour chasser les traces d'ammoniaque, puis introduire le produit d'attaque. Recueillir dans de l'eau acidifiée par quelques gouttes d'acide sulfurique.

Soustraire le blanc du réactif d'attaque du résultat obtenu.

Remarques

1. Éviter soigneusement la présence d'acide et de vapeurs nitriques. En présence de zirconium, on aboutirait à la réduction à l'état d'ammoniaque.

2. La colorimétrie utilisée a été choisie après avoir essayé, outre la réaction de Nessler, tout une série de méthodes dérivées de la réaction de Berthelot [2], notamment celles de RILEY [3] et de LUBOCHINSKY [4].

3. Des essais tendant à développer la réaction directement dans le produit d'attaque, sans distillation, n'ont pas donné de résultats encourageants.

4. Dès que la quantité totale d'azote ammoniacal présente à la colorimétrie dans les conditions opératoires est supérieure à 20 μg, la courbe donnant la densité optique en fonction de la concentration s'éloigne sensiblement d'une droite. C'est pourquoi il faut veiller à ce que la teneur en ammoniaque soit particulièrement faible dans les différents réactifs utilisés.

5. Une courbe d'étalonnage et des dosages de recoupement avec additions standard sont indispensables pour assurer des résultats corrects.

Résultats

Un grand nombre d'échantillons a été examiné. Au cours du filage, il apparaît une contamination très superficielle, localisée dans une épaisseur de 50 μ, où l'on trouve couramment 200 ppm d'azote, parfois plus, alors que le métal est parfaitement sain à plus grande profondeur.

Il a été vérifié que l'azote absorbé par le zirconium est dosé quantitativement.

La précision est médiocre, $\pm$ 10%, mais suffisante en pratique.

BIBLIOGRAPHIE

1. Takei, S., Kato, T.: Technol. Repts. Tokohu Univ. **20,** 71 (1956).
2. Berthelot, M. P. E.: Répertoire de Chimie Appliquée **1859,** 284.
3. Riley, J. P.: Anal. Chim. Acta **9,** 575 (1953).
4. Lubochinsky, B., Zalta, J. P.: Bull. Soc. Chim. Biol. **36,** 1363 (1954).

Determination of the Nitrogen Content of the Surface of Zirconium and of Zinc Alloys

A. SIMENAUER

Summary. In zirconium and in zinc alloys the determination of nitrogen traces in the surface layer is of importance because the corrosion of these structural materials applied mainly in nuclear reactors is promoted to a great extent by nitrogen contents exceeding 50 p. p. m. or by superficial nitrogen contaminations occurring during processing of metals. According to the evolved method of determination, the metal sample is treated with a mixture of 6 *M* hydrochloric acid and 1 *M* hydrofluoric acid. The metal is attacked by this mixture very slowly and homogeneously. Thus, on boiling the metal an hour with the acid mixture, only a layer of about 50 μ thickness dissolves. The obtained solution is subjected to alkaline distillation, then the quantity of ammonia in the distillate is determined by colorimetry based on the Berthelot reaction (colour reaction with phenol and hypochlorite in an alkaline medium). According to the presented results of investigation, the contamination of metals with nitrogen s limited to a surface layer of a thickness below 50 μ.

Определение поверхностного содержания азота в цирконии и цинковых сплавах

А. СИМЕНАУЕР

Резюме. Определение следов поверхностного содержания азота в цирконии и цинковых сплавах является важным потому, что коррозию этих, применяющихся главным образом в атомных реакторах структурных веществ, в значительной степени ускоряет превышающее 50 мг/кг содержание азота, или получающееся в процессе обработки поверхностное загрязнение азотом. При определении металлический образец обрабатывают смесью 6 м соляной кислоты и 1 м фтористого водорода. Эта смесь очень медленно и равномерно разъедает образец, так что в течение одночасового кипячения растворяется только слой толщиной примерно в 50μ. Продукт растворения подвергают щелочной дестилляции, а затем количество аммиака в дестилляте определяют колориметрически, на основании реакции Бертело (цветная реакция с фенолом и гипохлоритом в щелочной среде). Согласно полученным данным, загрязнение металлов азотом ограничивается только на поверхностный слой глубиной меньше 50μ.

M. Simenauer; Gif-sur-Yvette (Seine-et-Oise), Boîte postale No. 2, France

PRECIPITATION PROCESSES AND PRECIPITATION FROM HOMOGENEOUS SOLUTION

L. GORDON, J. BLOCK, N. HABERMAN and E. D. SALESIN

(Department of Chemistry, Case Institute of Technology, Cleveland 6, Ohio)

Received June 13, 1961*

The precipitation process has attracted the curiosity of mankind for centuries. Precipitation has been intriguing not only to the scientist who is impressed by the beautiful symmetry of crystals, but also to the poet who is eloquently moved by the symmetrical beauty of snowflakes falling from the sky. To the scientist, and to the poet as well, beautiful crystals have signified purity. The chemist uses crystallization as a purification process whereas the poet, in probably every language, has marvelled at the purity of ice and snow crystals as did SHAKESPEARE in Hamlet when he says:

> "Be thou chaste as ice, pure as snow, thou shalt
> not escape calumny. Get thee to a nunnery, go."
> Hamlet, Act III, Scene I, Line 142

Unfortunately, it does not necessarily follow that a beautiful crystal is synonymous with purity — as the analytical chemist is well aware. However, this is one of the many aspects of the precipitation process attracting the curiosity of scientists in increasing numbers. There are many questions which can be asked about the precipitation process, for example,

1. By what process do particles come together to form the initial aggregate which is the stable nucleus?
2. How many ions comprise the stable nucleus?
3. Does nucleation occur as a homogeneous process or does it require the presence of a second phase, *e. g.*, an impurity on which ions cluster to form the nucleus?
4. What determines the number of nuclei, and thus the ultimate size of particles of the precipitate?
5. How do nuclei grow and form large crystals?
6. How do impurities become a part of the crystal at various stages of the precipitation process?

* This paper was the basis of lectures delivered by the senior author at the Congress of Analytical Chemistry in Budapest in April 1961 and at the Analytical Meeting, Czechoslovak Chemical Society in Prague in May 1961.

Answers to these and other questions must be sought not only to satisfy scientific curiosity, but for their practical utilization in all scientific applications in which precipitation plays a role.

Although there are many scientific tools available which can be used to study precipitation processes, one of the experimental difficulties has been the inability to control the precipitation reaction itself. The variations encountered in precipitation processes in which direct mixing of solutions is used, make it extremely difficult to obtain reproducible results. A technique which has proven itself to be extremely useful is precipitation from homogeneous solution (PFHS) [1]. The rate of formation *in situ* of a desired precipitant can be easily controlled by this technique; this makes it much easier to obtain experimental information at various stages of a precipitation process. A look at some studies of nucleation and coprecipitation will demonstrate how PFHS can be used.

Nucleation

Theory. Nucleation is the process wherein the initial clusters of a new and stable phase, capable of further spontaneous growth, are generated within a supersaturated system. In the present discussion we shall deal primarily with the production of submicroscopic crystalline particles from a supersaturated aqueous solution.

For the analytical chemist, the nucleation process [2] is one of utmost importance. It is this phenomenon which governs the number of precipitate particles formed, which in turn controls the rate of formation and ultimately the size of the precipitate particles. Thus, if there are few nuclei formed, the final crystals will be larger, purer, and more easily handled. Consequently, better separations and purer crystalline materials can be attained by controlling the nucleation step.

Nucleation is often considered to proceed by a step-wise mechanism:

$$\begin{aligned} X + X &= X_2 \\ X_2 + X &= X_3 \\ &\cdot \\ &\cdot \\ &\cdot \\ X_{n-1} + X &= X_n \\ X_n + X &= X_{n+1} \,. \end{aligned}$$

All aggregates smaller than X_n are considered part of the mother phase; the nucleus, X_n, is considered to be in metastable equilibrium with the solution. This nucleus can undergo a decrease in free energy either by dissociating into smaller clusters or by growing to larger particles. Once the nucleus size has been exceeded there is little or no tendency to dissociate and the growth process commences.

An expression which relates the size of a nucleus to the degree of supersaturation is the Kelvin—Gibbs equation [3], derived for the case of a spherical droplet of liquid in contact with its supersaturated vapor:

$$RT \ln P_r/P_0 = 2\,\sigma V/r\,,$$

where P_r = the vapour pressure of a drop of radius r, P_0 = the vapour pressure of the plane liquid surface, σ = the surface tension of the droplet, V = the molal volume of the liquid.

For a given degree of supersaturation, there is only one nucleus size that is in metastable equilibrium with the mother phase; the equation does not indicate the mechanism by which nucleation occurs.

VOLMER [4], BECKER and DOERING [5], and FRENKEL [6] have developed a theory in which the work of formation of the nucleus from the Kelvin—Gibbs equation serves as the energy of activation in a kinetic expression for the rate of nucleation. This theory was developed for the condensation of a liquid from supersaturated vapour.

TURNBULL [7] modified the theory and applied it to nucleation in crystalline systems, *e. g.*, barium sulfate. The experimental application of Turnbull's equation [2] is very difficult because the energy terms in it cannot be well defined.

The validity of the application of the surface energy concept to objects as small as crystal nuclei has been questioned by GORBACHEV and SHLYKOV [8] who have shown that the results obtained from calculations of surface tensions using the Volmer approach are lower than experimentally obtained values.

It has been observed, in direct mixing precipitation reactions, that an induction period precedes precipitation. GAPON [9] in 1929 and more recently CHRISTIANSEN and NIELSON [10] found an empirical equation relating concentration and induction period:

$$k = C_0^{n-1}\,T,$$

where C_0 = the initial concentration of reactants, T = the induction period, k and n are constants.

These investigators have considered n to be the order of the reaction.

CHRISTIANSEN and NIELSEN have assumed that the nucleus, X_n, is different from smaller clusters in that it has a greater tendency to add another particle rather than dissociate. They also assumed a steady state concentration of all clusters smaller in size than the nucleus. From these assumptions they were able to derive the above expression, $k = C_0^{n-1}\,T$, in which n becomes the number of ions in the nucleus. With this approach, CHRISTIANSEN and NIELSEN have determined the number of ions in the nuclei of silver chromate, calcium fluoride, and silver chloride to be 6, 9, and 3 respectively.

The classical theoretical approach predicts the formation of a large nucleus in contrast to the small Christiansen—Nielsen nucleus. FISCHER [11] has speculated about the disagreement between the two nucleus sizes. He

considers the nucleus to consist of both the lattice ions and a foreign body to which these lattice ions adhere. Thus, the "Turnbull-nucleus" refers to the lattice ions *and* the foreign body, while the "Christiansen-nucleus" consists of the lattice ions alone. There is much evidence to suggest that nucleation is often heterogeneous; therefore, it is possible that Fischer's speculations are correct although further research is needed for verification.

On the other hand, MASON [12] has reported that he has been able to nucleate snow crystals in a purely homogeneous manner. NIELSEN [13] has also reported a similar finding in the precipitation of barium sulfate.

PFHS in Nucleation Studies. KLEIN, GORDON and WALNUT [14] have used the technique of PFHS to study the nucleation and precipitation of silver

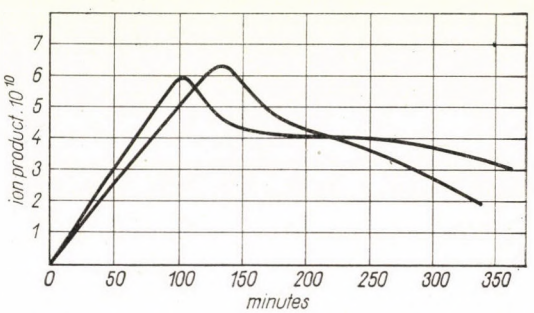


Fig. 1. Variation of ion product during precipitation of silver chloride from homogeneous solution
K_{SP} of AgCl = $1.77 \cdot 10^{10}$ (two typical experiments)

chloride. Allyl chloride was used as a source of chloride ion. The concentrations of the pertinent species in solution were calculated from conductance data. Figure 1 shows the degree of supersaturation expressed as the ion product, $[Ag^+]\,[Cl^-]$, versus time for two typical experiments. The ion product increased initially, because chloride ion was being generated and precipitation was not occurring even well past the saturation value. When nucleation occurred, the ion product then decreased. The decrease in the value of the ion product was rapid at first, but gradually diminished as the supersaturation of the system was relieved.

KLEIN *et. al.* were also able to determine the size of the silver chloride nucleus [15]. They considered that the combination of silver ions and chloride ions takes place via a step-wise mechanism (cf. previous discussion);

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows [AgCl]$$
$$[AgCl] + Ag^+ \rightleftarrows [Ag_2Cl]^+$$
$$\vdots$$
$$[Ag_iCl_{j-1}]^{(i-j+1)} + Cl^- \rightarrow [Ag_iCl_j]^{i-j}.$$

All steps leading to $[Ag_iCl_{j-1}]$ were assumed to be in steady-state equilibria, and $[Ag_iCl_{j-1}]$ was considered to be the nucleus. If it is assumed that all nuclei (or a constant fraction of them) grow to observable size, then

$$\frac{dN}{dt} = K[Ag^+]^i\,[Cl^-]^j$$

where N = number of particles, t = time, K is a constant;

and,

$$\frac{dN}{dt} = K(IP)^x$$

where IP = ion product, $[Ag^+]\,[Cl^-]$, $i = j$ for simplicity, and

$$x = \frac{i+j}{2}\,.$$

Therefore,

$$N = K\int (IP)^x\,dt\,.$$

The number of ions in the nucleus was determined by first filtering each precipitate suspension approximately five hours after the ion product had reached its maximum value. The number of particles retained on the filter was counted microscopically, and the number of particles observed on a given area of the filter was taken to be proportional to N, the total number of silver chloride particles. A mathematical analysis of the results indicated x to be three, corresponding to a nucleus of about five ions.

SALESIN and GORDON [16] have used PFHS to study the nucleation and precipitation [17] of the organic chelate, nickel dimethylglyoximate. The solution concentration of this compound as a function of time was followed spectrophotometrically. The results of these experiments were similar in many ways to the silver chloride investigation. It was found that the solution concentration of molecular nickel dimethylglyoximate increased well beyond the average saturation value of approximately 2×10^{-7} M given by CHRISTOPHERSON and SANDELL [18]. This would indicate, in the present case, supersaturation concentrations several hundred times that given by these authors. In fact, sufficient molecular nickel dimethylglyoximate is present in the solution to impart a yellow color [19].

One major difference was observed between the behaviour of silver chloride and nickel dimethylglyoximate. Under certain conditions, an increase occured in the concentration of the nickel compound after the initial decrease in supersaturation began. The explanation for this difference is still being sought.

HABERMAN and GORDON [20] are studying the nucleation of lead chromate by precipitating lead with chromate generated by the method of HOFFMAN and BRANDT [21]. As in previous investigations, it appears that the number of ions in the nucleus is small, *i. e.*, for lead chromate it seems to be less than ten.

TAKIYAMA and GORDON [22] are using light-scattering techniques to study the nucleation of thorium 8-hydroxyquinolate [23]. Attempts are being

made to utilize the turbidity measurements to determine the "aggregate weight" of the nucleus and from this to ascertain the number of molecules in the nucleus.

Coprecipitation

Coprecipitation can be defined as the incorporation of a diverse species into a precipitate to form a solid solution. This definition excludes the mechanical inclusion of impurities and the formation of more than one phase.

Several relationships describing the distribution of a trace component in a carrier phase have been formulated; the most successful of these being the Doerner—Hoskins [24] logarithmic distribution expression,

$$\log \frac{T_i}{T_f} = \lambda \log \frac{A_i}{A_f},$$

where T_i and T_f are the initial and final concentrations of trace component respectively, A_i and A_f are the initial and final concentrations of carrier respectively, and λ is the logarithmic distribution coefficient.

This expression assumes the exsitence of equilibrium between the surface of the growing crytals and the solution.

The Doerner—Hoskins relationship predicts a constant distribution coefficient, λ. RATNER [25], using a rigorous thermodynamic approach, derived an expression equating the distribution coefficient with the solubility product ratio of tracer and carrier. The derivation was based on the equilibrium model utilized by Doerner and Hoskins.

However, the results of many investigations [26, 27, 28] have shown that if a constant coefficient is obtained, it is only constant under the specific conditions employed, *e. g.*, when initial concentrations are altered, a constant coefficient of a different value is observed.

Investigations by FEIBUSH, ROWLEY, and GORDON [27], and COHEN and GORDON [28] have not been able to find a correlation between distribution coefficients and solubility products. While no numerical correlation was found, the following relationships were observed:

a) for derichment systems ($\lambda < 1$),
$\lambda_{\text{experimental}} > \lambda_{K_{SP}}$, and

b) for enrichment systems ($\lambda > 1$),
$\lambda_{\text{experimental}} < \lambda_{K_{SP}}$.

HERMANN [26] derived an expression relating the distribution coefficient and the supersaturation of a precipitating solution. A constant supersaturation throughout the precipitation process was assumed. However, the study by KLEIN, GORDON, and WALNUT [14] of the precipitation of silver chloride from homogeneous solution showed that supersaturation was not

constant, but increased to a maximum value and then gradually decreased to one.

HERMANN also showed that λ is directly related to-the "fractional rate of precipitation" (fraction precipitated per unit time) of carrier. He observed, for the americium-lanthanum oxalate system (an enrichment system), that the value of λ approached a "maximum limiting value" as the fractional rate of precipitation was decreased. Other investigations [27, 28, 29] have also shown the dependence of λ on the fractional rate of precipitation. From these investigations, it can be concluded that:

a) for derichment systems,

$$y\alpha k, \text{ and}$$

b) for enrichment systems,

$$\lambda\alpha\ 1/k\ ,$$

where k is the fractional rate of precipitation of carrier.

While it appears that the form of the Doerner—Hoskins distribution expression is correct, the assumption on which it was derived, *i. e.*, the existence of an equilibrium during the precipitation process, appears to be erroneous. In fact, FEIBUSH *et al*, *making no equilibrium assumptions*, derived the Doerner—Hoskins expression on a kinetic basis in which λ is equal to the ratio of the rate constants for the precipitation of tracer and carrier. Subsequently, BLOCK and GORDON [29], in their study of the coprecipitation of cerium(III) with uranium(IV) oxalate, experimentally verified the concept of FEIBUSH *et al.*

At present, the true significance of λ is not fully understood. More research would be welcome in this area, especially on the kinetics of precipitation and coprecipitation.

Practical aspects of precipitation from homogeneous solution

Advantages. PFHS produces better separations than conventional precipitation. Figure 2 indicates one reason for the improvement in separations. The curve illustrates the coprecipitation of yttrium with iron(III) periodate when the latter is precipitated from homogeneous solution [30]. Excessive coprecipitation occurs *only* when the iron(III) has been almost completely removed from the aqueous phase. Up to the point where 99% of the carrier ion, *i. e.*, iron(III), is precipitated, coprecipitation is negligible.

When a direct mixing method of precipitation is used, excessive coprecipitation occurs in each small volume element of the solution. The drop of precipitant solution usually contains more than enough reagent to effect quantitative precipitation in its immediate environment. Thus, this part of the solution is at the stage of precipitation indicated by the arrow in Figure 2. For example, when a drop of periodate solution is added, there will exist momentarily the situation, as shown, in which the particle of iron(III) periodate

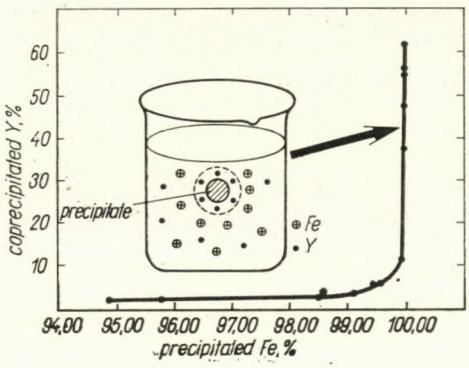


Fig. 2. Coprecipitation of yttrium with iron(III) periodate precipitate, precipitated from a homogeneous medium
⊕: iron, ●: yttrium

Thin line points to precipitate (circle with lines)

Precipitant	Method of Generation	Ion(s) Precipitated	References
8-Hydroxyquinoline	Hydrolysis of 8-Acetoxyquinoline	Al^{+3}, Cd^{+2}, Co^{+2}, Cu^{+2}, Fe^{+3}, Mg^{+2}, Mn^{+2}, Ni^{+2}, Pb^{+2}, Th^{+4}, UO_2^{+2}, Zn^{+2}	31
8-Hydroxyquinoline	Hydrolysis of 8-Acetoxyquinoline	Al^{+3}	32, 35
,,	,, ,, ,,	Th^{+4}	23
,,	,, ,, ,,	UO_2^{+2}	33
,,	,, ,, ,,	In^{+3}, Mg^{+2}	16
8-Hydroxyquinaldine	Hydrolysis of 8-Benzoxyquinaldine	Mg^{+2}	16
Dimethylglyoxime	Reaction of Biacetyl with Hydroxylamine	Ni^{+2}	17
Dimethylglyoxime	Reaction of Biacetyl with Hydroxylamine	Pd^{+2}	34
Cyclohexanedione-dioxime	Reaction of Cyclohexanedione with Hydroxylamine	Ni^{+2}	16
Salicylaldoxime	Reaction of Salicylaldehyde with Hydroxylamine	Cu^{+2}	16
Furfuraldoxime	Reaction of Furfural with Hydroxylamine	Pd^{+2}	36
1-Nitroso-2-Naphthol	Reaction of 2-Naphthol with Nitrous Acid	Co^{+2}	37
Cupferron	Reaction of β-Phenylhydroxylamine with Nitrous Acid	Cu^{+2}, Fe^{+3}, Ti^{+4}	38
Fluoride Ion	Hydrolysis of Ethylene Fluorhydrin	Ca^{+2}	16

is surrounded by solution virtually devoid of iron(III) ions. Under these circumstances, the particle of ferric periodate can coprecipitate a large fraction of the yttrium present. Subsequently, as the solution is thoroughly mixed, the precipitate will again be surrounded by iron(III) ions; however, many of the yttrium ions may not redissolve as expected but will remain firmly incorporated in the precipitate. This process is essentially repeated each time a drop of solution is added. Thus, it becomes obvious that direct-mixing precipitation cannot result in separations as good as those obtained by PFHS.

New PFHS Reagents. Investigators are continuously developing new PFHS reagents, many of wich are being used for the generation of organic chelates. A tabular summary of recent developments follows:

SUMMARY

The application of precipitation from homogeneous solution provides a useful technique to study the processes of nucleation and coprecipitation. The results of several such studies and the fundamental information which can be obtained will be discussed.

LITERATURE

1. GORDON, L., SALUTSKY, M., WILLARD, H. H.: Precipitation From Homogeneous Solution. (John Wiley & Sons, Inc., New York) 1959.
2. KLEIN, D. H., GORDON, L.: Talanta **1,** 334 (1958).
3. BECKER, R.: Disc. Faraday Soc. **5,** 55 (1949).
4. VOLMER, M.: Kinetik der Phasenbildung (Edwards Bros., Ann Arbor, Mich.) 1945.
5. BECKER, R., DOERING, W.: Ann. Physik **24,** 719 (1935).
6. FRENKEL, J.: Kinetic Theory of Liquids (Oxford University Press, Oxford) 1946.
7. TURNBULL, D.: Acta Metallurgica **1,** 684 (1953).
8. GORBACHEV, S. V., SHLYKOV, A. V.: Zh. Fiz. Khim. **29,** 1777 (1955); cf. C. A. **50,** 9082h (1956).
9. GAPON, E. N.: J. Russ. Phys.-Chem. Soc. **61,** 1729 (1929); cf. C. A. **24,** 2366 (1930).
10. CHRISTIANSEN, J. A., NIELSEN, A. E.: Acta Chem. Scand. **5,** 673 (1951).
11. FISCHER, R. B.: Anal. Chim. Acta **22,** 501 (1960).
12. MASON, B. J.: Scientific American **204,** 120 (1961).
13. NIELSEN, A. E.: Acta Chem. Scand. In Press.
14. KLEIN, D. H., GORDON, L., WALNUT, T. H.: Talanta **3,** 177 (1959).
15. Ibid., p. 187.
16. SALESIN, E. D., GORDON, L.: Unpublished research.
17. SALESIN, E. D., GORDON, L.: Talanta **5,** 81 (1960).
18. CHRISTOPHERSON, H., SANDELL, E. B.: Anal. Chim. Acta **10,** 1 (1959).
19. GORDON, L., SALESIN, E. D.: J. Chem. Ed. **38,** 16 (1961).
20. HABERMAN, N., GORDON, L.: Research in progress.
21. HOFFMAN, W. A., BRANDT, W. W.: Anal. Chem. **28,** 1487 (1956).
22. TAKIYAMA, K., GORDON, L.: Research, in progress.
23. TAKIYAMA, K., SALESIN, E. D., GORDON, L.: Talanta **5,** 231 (1960).
24. DOERNER, H. A., HOSKINS, W. M.: J. Amer. Chem. Soc. **47,** 662 (1925).
25. RATNER, A. P.: J. Chem. Phys. **1,** 789 (1933).
26. HERMANN, J. A.: Ph. D. Dissertation, University of New Mexico, 1956.
27. FEIBUSH, A. M., ROWLEY, K., GORDON, L.: Anal. Chem. **30,** 1605 (1958).
28. COHEN, A. I., GORDON, L.: Talanta **7,** 195 (1961).
29. BLOCK, J., GORDON, L.: Talanta, to be submitted.
30. GORDON, L., GINSBURG, L.: Anal. Chem. **29,** 38 (1957).
31. SALESIN, E. D., GORDON, L.: Talanta **4,** 75 (1960).
32. MAREC, D., SALESIN, E. D., GORDON, L.: Talanta, 1961. In Press.

33. BORDNER, J., SALESIN, E. D., GORDON, L.: Talanta, submitted.
34. KANNER, L. J., SALESIN, E. D., GORDON, L.: Talanta **7**, 288 (1961).
35. HOWICK, L. C., TRIGG, W. W.: Anal. Chem. **33**, 302 (1961).
36. CONEJERO, L. M.: Anal. Abstr. **6**, 1756 (1959).
37. HEYN, A. H. A., BRAUNER, P. A.: Talanta **7**, 281 (1961).
38. HEYN, A. H. A., DAVE, N. G.: Talanta **5**, 119 (1960).

Über den Vorgang der Niederschlagsbildung, Fällung aus homogenen Lösungen

L. GORDON, J. BLOCK, N. HABERMAN and E. D. SALESIN

Zusammenfassung. Die Herstellung reiner Niederschläge ist sowohl vom Standpunkt der analytischen wie auch der präparativen Arbeit von hervorragender Wichtigkeit. Der Vorgang der Niederschlagsentwicklung hängt in einem beträchtlichen Maße vom Mechanismus der Kernbildung ab. Die Fällung aus homogenen Lösungen erwies sich als eine zur experimentellen Untersuchung der Kernbildung geeignete Methode. Bei der Fällung des Silberchlorids, wobei die Chloridionen aus der Zerlegung von Allylchlorid stammten, wurde festgestellt, daß sich das Ionenprodukt während der Niederschlagsbildung zuerst nach einer Maximumfunktion veränderte, und später eine monoton vermindernde Kurve ergab. In bezug auf das Problem der Kopräzipitation wurde festgestellt, daß die Doerner—Hoskinssche Gleichung prinzipiell richtige Resultate über die Verunreinigungen des Niederschlages liefert, obwohl die als Ausgangspunkt dienende Annahme falsch ist, indem während des Ausfällens kein Gleichgewicht existieren kann. Zum Schluß werden von den Verfassern einige Beispiele aus der Praxis der Fällung aus homogener Lösung vorgestellt, einige zu diesem Zweck verwendbare Reagenzien und ihre Herstellungsmethoden beschrieben, wie auch die auf solche Weise bestimmbaren Ionen aufgezählt.

Процесс выделения осадка и выделение из однородного раствора

Л. ГОРДОН, Ж. БЛОК, Н. ХАБЕРМАН и Э. Д. САЛЕСИН

Резюме. Получение чистых осадков очень важно как в аналитической, так и в препаративной химии. Процесс образования осадка в значительной степени зависит от механизма образования очага. Для изучения последнего оказалось подходящим выделение осадка из однородной среды. При выделении хлористого серебра, где хлористый ион происходил из разложения хлористого аллила, автор установил, что во время выделения осадка ионное произведение сначала изменяется согласно функции максимума, но позже дает монотонно падающую кривую. В связи с копреципитацией установил, что несмотря на то, что уравнение Дэрнер—Хоскинса дает принципиально правильное представление о загрязнении осадка, однако неправильным является исходное предположение вывода, поскольку во время выделения осадка нельзя говорить о наступлении равновесия.

Автор приводит несколько практических примеров выделения осадка из однородного раствора, описывает несколько осадителей и их получение, и перечисляет несколько ионов, определимых при помощи указанных осадителей.

Prof. Louis GORDON
Jacob BLOCK
Norton HABERMAN
Eugene D. SALESIN

Department of Chemistry,
Case Institute of Technology,
Cleveland 6, Ohio. USA

НОВЫЙ МЕТОД ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ

А. К. ЛАВРУХИНА, В. КОУРЖИМ и С. С. РОДИН

(Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Академии наук СССР, Москва, и Институт ядерных исследований чехословацкой Академии Наук, Прага)

Поступило 27. июня 1961*

Вопрос о нахождении методов разделения и определения рубидия и цезия представляет собой одну из сложных проблем аналитической химии, особенно при анализе сложных смесей — природных объектов, продуктов ядерных превращений и других. Большинство из существующих методов разделения этих элементов трудоемки и продолжительны [1—3]. Успехи, достигнутые в области хроматографического их разделения на ионообменной смоле фенолформальдегидном сульфокатионите КУ—I [4—5], не могут быть использованы для разделения высокоактивных препаратов рубидия и цезия из-за небольшой их радиационной устойчивости.

Рассмотрение литературных данных [6—8] показывает, что гетерополикислоты и их соли являются наиболее специфическими соединениями для отделения рубидия и цезия от многих металлов и успешно применяются для этой цели в практике аналитической химии и радиохимии [9—12]. Большой интерес представляют также недавно полученные данные о больших различиях в коэффициентах распределения (Kd) для отдельных щелочных элементов между аммониевыми солями гетерополикислот (фосфорномолибденовой и фосфорновольфрамовой) и 0,1 М раствором нитрата аммония [13]. Например, отношение Kd(Cs)/Kd(Rb) = 28,6 для фосфорномолибдата аммония и 29,5 для фосфорновольфрамата аммония [13]. Поэтому появляется возможность использовать эти гетерополикислоты и их соли не только для отделения рубидия и цезия от других элементов, но и для их разделения. Это и побудило нас провести настоящее исследование, основной целью которого являлось нахождение быстрого и эффективного способа разделения радиоактивных рубидия и цезия и отделение их от других осколочных элементов. Для решения этой задачи мы детально изучили степень соосаждения радиоактивных рубидия и цезия со свободными гетерополикислотами, условия для хроматографического разделения на аммониевых солях некоторых гетерополикислот и для наиболее полного их отделения от некоторых осколочных элементов.

* Доклад в Конгрессе по Аналитической Химии, Будапешт, апреля 1961 г.

1. Соосаждение радиоактивных рубидия и цезия со свободными гетерополикислотами

Известно, что среди гетерополикислот и их солей чрезвычайно распространено явление изоморфизма, особенно по отношению к катионам щелочных металлов. Благодаря этому обстоятельству появляется возможность избирательно соосадить осколочные цезий и рубидий со свободными гетерополикислотами в сильно концентрированных растворах минеральных кислот (HCl, HNO_3 и других) в присутствии других осколочных элементов.

В связи с этим нами было проведено детальное изучение степени соосаждения радиоактивного цезия с большим числом гетерополикислот в азотнокислых и солянокислых растворах различной концентрации. Методика этих опытов состояла в следующем. В центрофужные пробирки емкостью 0,8 мл вносились гетерополикислоты в количествах от 5 до 50 мг. Гетерополикислоты растворялись в соответствующих растворах, содержащих радиоактивный Cs^{137} и 10^{-6} М стабильного цезия. Осаждение свободных гетерополикислот производилось добавлением 0,33 мл концентрированной минеральной кислоты. Активность осадка, растворенного в воде, или центрифугата измерялась на торцевом счетчике МСТ—17 со статистической ошибкой 5%.

Результаты выполненных опытов представлены в таблице I, из которой следует, что степень соосаждения цезия в значительной степени зависит от природы центрального атома (P, Si, As, Ge) и лиганда (W, Mo, V) и от числа последних. Наибольшая степень соосаждения цезия наблюдается с дигетерополикислотами, особенно с фосфорновольфрамовой кислотой. Для тригетерополикислот максимальное соосаждение цезия наблюдается для кислот с центральным атомом P и As, минимальное — для кислот, содержащих в качестве центрального атома B, Ge и Se. Присутствие ванадия в качестве одного из лигандов как правило снижает степень соосаждения цезия. Исключение составляет мышьяковольфрамованадиевая кислота, для которой наблюдается практически полное соосаждения цезия. Среда также оказывает влияние на степень соосаждения.

Так в солянокислых растворах она значительно больше, чем в азотнокислых. В присутствии азотной кислоты ряд гетерополикислот (например HSiWV, HPWV, HAsMoW, HAsMoV, HGeWV, HPMoWV II) вообще не выпадают в осадок.

Опыты, выполненные с Rb^{86} в присутствии $2 \cdot 10^{-6}$ г/мл рубидия, показали, что для некоторых тригетерополикислот наблюдается различие в степени соосаждения рубидия и цезия. Это видно из данных, приведенных в таблице 2. Наибольшие различия наблюдаются для фосфорновольфрамованадиевой кислоты (в 6,8 раза) в азотнокислой среде.

Таблица I

Соосаждение радиоактивного цезия со свободными гетерополикислотами

Гетерополикислота	Степень осаждения, %			
	11 M HCl		14 M HNO_3	
	ГПК	Cs	ГПК	Cs
а) Дигетерополикислоты				
HPW	99,5	97,7	96,0	97,2
HSiW	78,0	96,9	0	0
HPMo	90,0	95,1	30,0	92,2
HSiMo	96,0	93,6	36,0	75,0
б) Тригетерополикислоты				
HPMoW I	92,0	96,1	20,0	86,0
HPMoW II	96,0	96,9	78,0	94,7
HPWV	15,0	79,0	0	0
HPMoV	65,0	83,0	70,0	42,0
HSiMoV	82,0	81,0	82,0	38,0
HAsMoW I		89,0	0	0
HAsMoW II		94,5	0	0
HAsMoW III		87,0	57,0	40,0
HAsMoV		71,0	82,0	51,0
HAsWV		98,5	0	0
HBWV		64,0	15,0	30,0
HGeWV		32,0	0	0
HSeWV		79,0	93,0	49,0
в) Тетрагетерополикислоты				
HPMoWV I	78,0	87,0	50,0	59,0
HPMoWV II	65,0	66,0	0	0

Таблица II

Степень соосаждения цезия и рубидия с тригетерополикислотами

Кислота	Элемент	Степень соосаждения, %		
		HSiWV	HPWV	HPMoV
HNO_3, 16 M	Cs	32,6	94,8	99,2
HNO_3, 16 M	Rb	10,0	14,1	92,6
HCl, 13 M	Cs	25,5	42,6	86,5
HCl, 13 M	Rb	13,0	38,0	82,0

Было изучено также влияние концентрации кислот (азотной и соляной) на степень соосаждения рубидия и цезия со свободными гетерополикислотами. Было найдено, что концентрация азотной кислоты мало влияет на степень соосаждения радиоактивных рубидия и цезия с ди- и тригетерополикислотами (например, HPWV, HPMoV, HPW). В соляной кислоте напротив наблюдается, как это видно из рис. 1, резкое возрастание степени соосаждения Rb и Cs с HPWV и HSiWV при увеличении концентрации HCl и обратная картина для HPMoV.

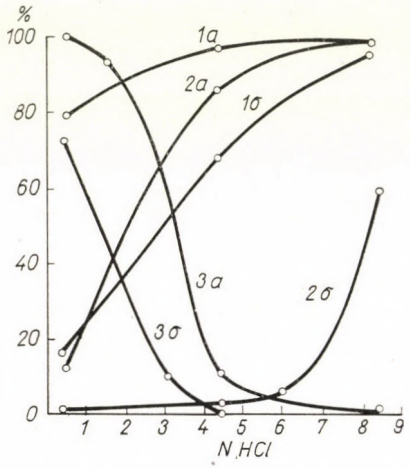


Рис. 1. Зависимость степени соосаждения радиоактивных цезия (*а*) и рубидия (*б*) с тригетерополикислотами от концентрации соляной кислоты
1 — фосфорновольфрамованадиевая кислота; 2 — кремневольфрамованадиевая кислота; 3 — фосфорномолибденованадиевая кислота

В этих опытах были найдены различия в степени соосаждения Rb и Cs со свободными гетерополикислотами. Максимальные различия обнаружены при осаждении фосфорновольфрамованадиевой кислоты из 8,5 M HNO_3. Отношение количества соосажденного цезия к рубидию равно 98,3. Несколько меньшие различия получены для HSiWV и HPMoV. Однако все наши попытки использовать эти различия для избирательного соосаждения цезия не привели к успешным результатам. При совместном присутствии радиоактивных Cs и Rb в растворе последний всегда значительно полнее соосаждается с гетерополикислотой, чем в отсутствии цезия. Это обстоятельство заставило нас обратить внимание на нахождение условий хроматографического разделения этих элементов после того как они количественно будут извлечены из исследуемых растворов осадком свободной гетерополикислоты.

2. Хроматографическое разделение рубидия и цезия на аммониевых солях гетерополикислот

Недавно Смит с сотрудниками опубликовали работу по разделению щелочных металлов на колонке, изготовленной из фосфорномолибдата аммония [14]. Однако полученные нами данные о степени соосаждения радиоактивных Rb и Cs с гетерополикислотами в различных средах показали, что наиболее полное соосаждение наблюдается с фосфорновольфрамовой кислотой. Поэтому представлялось интересным изучить возможность хроматографического разделения Rb и Cs на аммониевой соли этой кислоты. Кроме того Кртил и Коуржим (15) показали, что химическая устойчивость фосфорновольфрамата аммония в нейтральной и сильнокислой средах выше, чем у фосфорномолибдата аммония и сорбционная емкость первой соли в два раза выше, чем второй.

Особое внимание в этих опытах было уделено приготовлению колонки. Мелкокристаллические аммониевые соли гетерополикислот оказывают очень большое сопротивление протекающему раствору. Для уменьшения гидравлического сопротивления колонки был использован мелковолокнистый тремолит-асбест, который оказался наилучшим наполнителем из всех испытанных материалов (силикагель, корковая мелочь и т. д.).

Стеклянная колонка с внутренним диаметром 5 мм и высотой около 30 мм заполнялась суспензией асбеста в 1 М растворе NH_4NO_3. Через нее пропускался 0,2 М раствор гетерополикислоты, а затем 0,3 М раствор NH_4NO_3; образующаяся соль прочно удерживалась волокнами асбеста. Затем вводился 0,1 мл 1 М раствора HNO_3, содержащей Rb^{86} и Cs^{134} в присутствии 10^{-4} и 10^{-6} М рубидия и цезия соответственно. Опыты по сорбции Cs^{134} одним только асбестом показали, что он сорбирует очень небольшое количество Cs^{134}, легко вымываемое даже дистиллированной водой.

Элюирование Rb и Cs с колонки проводилось растворами нитрата аммония различной концентрации в пределах от 0,3 М до 10 М. Каждая капля (0,03 мл) элюента измерялась на торцовом счетчике. Опыты показали, что с колонки, заполненной фосфорновольфраматом аммония рубидий вымывается 1 М раствором NH_4NO_3, а цезий — 6 М раствором NH_4NO_3. Эффективное разделение было достигнуто за 40—50 мин. Полученная в этом случае хроматограмма представлена на рис. 2. Для целей разделения рубидия и цезия нами были испытаны также аммониевые соли других дигетерополикислот. Оказалось, что с помощью кремнемолибдата аммония также можно разделить рубидий и цезий, однако эта соль более растворима в растворах NH_4NO_3, чем фосфорновольфрамат аммония и поэтому медленно вымывается с колонки в процессе элюции. Для фосфорномолибдата аммония получены хроматограммы, аналогичные работе [14]. Кремневольфрамат благодаря высокой растворимости в растворах нитрата аммония не может быть использован для хроматографических разделений.

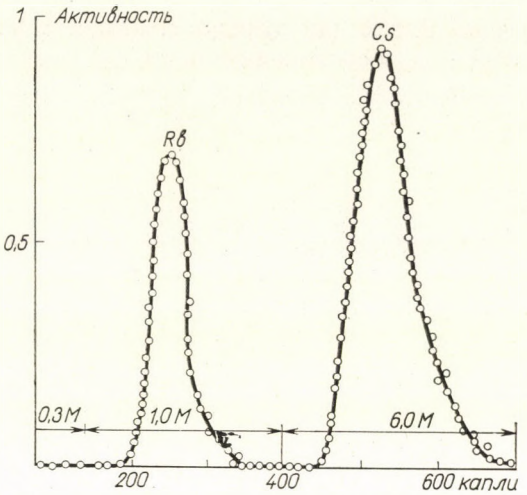


Рис. 2. Хроматограмма вымывания радиоактивных Cs и Rb с колонки, наполненной фосфорновольфрамовой кислотой

3. Изучение степени соосаждения некоторых осколочных элементов с дигетерополикислотами

Для того чтобы применить хроматографический метод разделения Rb и Cs на солях гетерополикислот после выделения их из смеси осколочных элементов необходимо было изучить степень соосаждения некоторых основных осколочных элементов Sr^{90}, Pm^{147}, Zr^{95} — Nb^{95}, Ru^{106} со свободными гетерополикислотами.

Методика исследования состояла в следующем. В центрофужные пробирки емкостью 8 мл вносилось 5 мл 10,5 M HCl, 0,1 мл раствора, содержащего соответствующий радиоизотоп, и 0,2 мл насыщенного раствора дигетерополикислоты. Осадок тщательно перемешивался с раствором, отделялся центрифугированием, промывался 10,5 M HCl, насыщенной соответствующей дигетерополикислотой, и растворялся в минимальном объеме воды (около 0,03—0,1 мл). Затем производилось переосаждение осадка путем добавления холодной 10,5 M HCl. Полученный после переосаждения осадок растворялся в 5 мл, отбиралась аликвотная часть раствора и на торцевом счетчике МСТ—17 измерялась его радиоактивность. Активность препарата сравнивалась со стандартом и таким образом определялась степень соосаждения. Полученные данные приведены в таблице III.

Из рассмотрения полученных данных следует, что наименьшее соосаждение осколочных элементов наблюдается для кремневольфрамовой и фосфорномолибденовой кислот. Так, содержание примесей в осадке кремневольфрамовой кислоты равно 1,61%, в фосфорномолибденовой — 1,84%. В случае фосфорновольфрамовой кислоты степень соосаждения увеличи-

Таблица III

Степень соосаждения некоторых осколочных элементов с дигетерополикислотами (%)

Радиоактивный изотоп \ Дигетерокислота	HPW		HSiW		HPMo		HSiMo	
	I*	II**	I*	II**	I*	II**	I*	II**
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Sr^{90}	0,28	0,09	0,24	0,08	0,15	0,05	0,15	—
Pm^{147}	0,36	0,2	0,22	0,15	0,17	0,08	0,27	—
Zr^{95}—Nb^{95}	2,8	1,4	0,29	0,08	0,42	0,05	0,69	—
Ru^{106}	3,8	3,8	0,86	0,8	1,1	1,0	1,5	—
Ru^{106} в присутствии Ru	1,3	—	0,24	—	0,09	—	—	—

* I — в отсутствии натриевой соли ЭДТА
** II — в присутствии натриевой соли ЭДТА

вается до 7,24%. Так как с этой кислотой наблюдается наиболее полное выделение осколочных рубидия и цезия, мы попытались найти способ уменьшения соосаждения других осколочных элементов в данном случае.

В дополнительно поставленных экспериментах показано, что добавление 0,1 мл насыщенного раствора натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) приводит к значительному понижению содержания примесей Sr^{90}, Pm^{147} и Zr^{95}— Nb^{95} в осадках дигетерополикислот (см. столбцы 3,5 и 7 таблицы 3). Добавление натриевой соли ЭДТА не вызывало никаких изменений в степени соосаждения Ru^{106}. С целью понижения его содержания в осадках дигетерополикислот была предпринята попытка добавлять в раствор перед осаждением 1 мг нитрозонитратного комплекса рутения. Из данных таблицы 3 следует, что для фосфорновольфрамовой кислоты наблюдается уменьшение соосажденного рутения в 3 раза, для кремневольфрамовой кислоты в 4 раза и фосфорномолибденовой кислоты в 10 раз.

Таким образом степень соосаждения Sr^{90}, Pm^{147}, Zr^{95} — Nb^{95} и Ru^{106} минимальна с фосфорномолибденовой кислотой. Степень очистки в этом случае составляет 1000—2000. Применение этой кислоты для избирательного соосаждения радиоактивных рубидия и цезия из растворов облученного урана с последующим хроматографическим разделением на колонке, наполненной асбестом позволяет очень быстро получить высокоактивные безносительные препараты рубидия и цезия.

РЕЗЮМЕ

Изучено соосаждение некоторых осколочных элементов Cs^{137}, Rb^{86}, Sr^{90}, Pm^{1}-Zr^{95}—Nb^{95} и Ru^{106} со свободными гетерополикислотами. Установлено избирательное соосаждение радиоизотопов цезия и рубидия со свободными гетерополикислотами из силь-

ноконцентрированных растворов минеральных кислот. На основании этого факта предложен метод их выделения из растворов осколочных элементов с помощью которого достигнутая степень очистки составляет 1000—2000. С помощью колонок, приготовленных из фосфоровольфрамата и фосфорномолибдата аммония произведено разделение радиоизотопов рубидия и цезия. Разработанный метод может быть успешно использован для полученных высокоактивных радиоактивночистых препаратов рубидия и цезия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Handley, U. H., Burross, C. L.: Anal. Chem. **31,** 332 (1959).
2. Hunter, G. J.: A. E. R. E. **11,** 8 (1959).
3. Gray, P. R.: J. Inorg. Nucl. Chem. **12,** 304 (1960).
4. *Лаврухина, А. К., Поздняков, А. А., Родин, С. С., Москалева, Л. П.*: Докл. Акад. наук СССР **130,** 88 (1960).
5. *Лилова, О. М., Преображенский, Б. К.:* Радиохимия **2,** 728 (1960).
6. O'Leary, Papish, J.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **6,** 107 (1934).
7. *Никитина, Е. А., Коган, А. Г.:* Журн. Общ. химии, **2,** 877 (1941).
8. *Назаренко, В. А., Полуэктов, Н. С.:* Полумикрохимический анализ минералов и руд. (Госхимиздат, Москва) 1950, стр. 162.
9. Hyde, E. K.: J. Amer. Chem. Soc. **74,** 4181 (1952).
10. *Спицын, В. И., Михеев, Н. Б.:* Атомная энергия **3,** 255 (1957).
11. *Лаврухина, А. К., Родин, С. С.:* Труды комиссии по аналит. хим., **12,** 274 (1958).
12. Lavrukhina, A. K., Pozdnjakov, A. A., Rodin, S. S.: Intern. J. Appl. Radiation and Isotopes **9,** 34 (1960).
13. Smith, J. van R., Jacobs, I. I., Robb, W.: J. Inorg Nucl. Chem. **12,** 96 (1960).
14. Smith, J. van R., Jacobs, I. I., Robb, W.: J. Inorg. Nucl. Chem. **12,** 104 (1960).
15. Krtil, J., Kouřim, V.: J. Inorg. Nucl. Chem. **12,** 367 (1960).

Über eine neue chromatographische Trennungsmethode des radioaktiven Rubidiums und Cäsiums

A. K. LAWRUKHINA, W. KOUŘIM und S. S. RODIN

Zusammenfassung. Eine selektive Anreicherungsmethode wurde zur Analyse von Gemischen des Rubidiums und Cäsiums entwickelt. Für diesen Zweck wurden die Isomerisierungserscheinungen der Alkalimetalle gegen freien Heteropolysäuren angewandt. Die Kopräzipitation des ^{137}Co und ^{86}Rb mit Di-, Tri- und Tetrapolysäuren wurde untersucht. Bei Verwendung von Phosphorwolframsäure wurde festgestellt, daß man Rubidium und Cäsium durch Chromatographie mittels einer mit einem Gemisch von Asbest und Phosphorwolframsäure gefüllten Kolonne trennen kann.

New Method of Separation of Radioactive Rubidium and Cesium by Chromatography

A. K. LAVRUKHINA, V. KOUŘIM and S. S. RODIN

Summary. A selective method of concentration was evolved for the analysis of a mixture of rubidium radioactive and cesium. For this purpose, the coprecipitation phenomena of the alkali metals with free heteropolyacids were utilized. The coprecipitation of ^{137}Cs and ^{86}Rb with di-, tri- and tetrapolyacids was studied. On using phosphotungstenic acid it was found that precise and complete separation is possible with the aid of a column filled up with a mixture of asbestos and phosphotungstenic acid.

A. K. Lavrukhina; Vorobevskoye Chaussee 47A, Moskva, SSSR.
V. Kouřim; Praha, ČSSR
S. S. Rodin; Vorobevskoye Chaussee 47A, Moskva, SSSR.

RUTILE SISTER STRUCTURES WITH VACANT PLACES

K. SASVÁRI

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

Received July 8, 1961

Introduction

In two recent papers dealing with the rutile sister structures on the basis of close-packing [1] and with the determination of ionic radii [2], an anomaly was found for the trirutile and columbite structures. Computing the volume or difference volume [2] of an anion in the real and the ideal structure, which latter has been built up on the basis of close-packing, a deviation from the normal value will occur in all cases when the cations A are Fe, Co, Ni or Mn. The greatest difference appears with Fe in compounds $FeSb_2O_6$, $FeTa_2O_6$ and $FeNb_2O_6$. It is possible to obtain a normal difference volume also in these cases, by completing the computation of volume with the ionic radius of Fe^{III}, instead of that of Fe^{II}, or by using an intermediate value of the two kinds of ionic radii, if Co, Ni and Mn are involved.

This phenomenon can be accounted for by the fact that the synthetic crystals of the above mentioned compounds, the crystallographic data of which are given in the literature cited [3], were prepared by heating at high temperatures in an oxidizing atmosphere, as a result of which the divalent cations A were partly or completely oxidized to trivalent ones.

In this case it seems safe to assume that when the heating is performed in an indifferent atmosphere, all these compounds will crystallize with divalent cations A and the above deviations will vanish.

In order to obtain conclusive evidence, when producing the three compounds mentioned above, mixtures of Sb_2O_5, Ta_2O_5 and Nb_2O_5 with $FeCO_3$ and Fe_2O_3, respectively, in stoichiometric proportions, were heated in air and in N_2 free from oxygen, respectively, at temperatures in the range of 1200 to 1300° C. The preparation was made with $FeCO_3$ and Fe_2O_3, separately, to make clear whether any difference would show when in the starting material the cations A are either di- or trivalent, especially when the time of heating is not excessively long. The heated materials were in all cases identified by X-ray powder diagrams.

1. The system $FeO-Sb_2O_5$

In the system FeO-Sb_2O_5, the composition $FeSb_2O_6$ can only be obtained by heating in oxidizing atmosphere, if the initial mixture contained $FeCO_3$, that is if the iron were present as divalent. With trivalent iron the product was always found to give $FeSbO_4$.

In an indifferent atmosphere $FeSb_2O_6$ never formed either with $FeCO_3$, or with Fe_2O_3. In every case, at temperatures exceeding 1000° C, Sb sublimed as Sb_2O_3, which was found in the colder part of the furnace, crystallized as senarmontite. The same was also found when $FeSb_2O_6$ prepared in air was again heated in an indifferent atmosphere at a temperature above 1000 °C. In both cases, in the indifferent atmosphere Sb^{5+} was reduced to Sb^{3+}, thus in the first case no metaantimonate could form, while in the second one metaantimonate disintegrated according to

$$FeSb_2O_6 \rightarrow Sb_2O_3 + \frac{1}{3} Fe_3O_4 + \frac{5}{6} O_2 \qquad (1)$$

and the product of the heat treatment was always magnetite.

Contrary to antimony pentoxide, the pentoxides of Ta and Nb always remain pentavalent in indifferent atmosphere, too, so that in certain cases it is possible to produce $FeTa_2O_6$ and $FeNb_2O_6$ in air as well as in indifferent atmosphere; nevertheless a difference was found in the production of the crystalline modifications of the two latter compounds.

2. The system $FeO-Ta_2O_5$

Iron metatantalate can be produced by heating, irrespective of atmosphere, if the initial mixture contains $FeCO_3$ and the time of heating is not too long. With Fe_2O_3 the production of iron metatantalate can be achieved only in indifferent atmosphere, otherwise the product will always be $FeTaO_4$ mixed with the excess of Ta_2O_5.

In order to study the circumstances of the appearance of Ta_2O_5 in the heated product of the composition $FeTa_2O_6$, a sample was used that contained the crystalline modifications of $FeTaO_4$ and Ta_2O_5 only and was heated again for 3 hours in indifferent atmosphere at a temperature of 1300° C. In that case $FeTa_2O_6$ was obtained. An inverse phenomenon occurred, however, if $FeTa_2O_6$ was heated in air. This means that depending on the atmosphere and the duration of heating, the reaction

$$2\ FeTa_2O_6 + \frac{1}{2} O_2 \underset{N_2}{\overset{O_2}{\rightleftarrows}} 2\ FeTaO_4 + Ta_2O_5 \qquad (2)$$

may take place in both directions.

3. The system $FeO—Nb_2O_5$

Independent of the valency of iron in the initial mixture, the product of heating obtained in indifferent atmosphere is always iron metaniobate without the smallest amount of $FeNbO_4$.

On the contrary, if the heat-treatment is performed in air, besides iron metaniobate, $FeNbO_4$ can always be found without any trace of Nb_2O_5. If the time of heating is long enough, independently of the valency of iron in the initial mixture, the X-ray powder diagram always shows new reflections also as can well enough be identified with the unit cell of metaniobate, though most of them are forbidden, according to the symmetry of columbite. Besides, the intensity of the permitted reflections is sometimes modified to a very great extent. Thus, for example, already after a short heat-treatment, if the initial mixture contains trivalent iron, a product is established for which the strongest reflection (311) becomes a medium one, while at the same time the medium reflection (111) becomes the strongest one (Table I), etc.

In BRANDT's paper [3] already two of these new reflections are described (011) and (301), but no explanation is given by the author as to their appearance, nor is there any mention made of the forbidden reflections.

When preparing iron metaniobate, $FeNbO_4$ was either entirely absent or only moderate amounts of it were obtained, even if the intial mixture contained trivalent iron and the heat-treatment was accomplished in oxidizing atmosphere. As this finding radically differs from that experienced with metatantalate, we have prepared a mixture of $Fe_2O_3 + Nb_2O_5$ and heated it in air for 3 hours, expecting it to give pure $FeNbO_4$ since the chemical composition of the mixture was identical with the latter. Even in that case, however, after a short heating mostly iron metantalate was formed.

Experimental evidence thus leads to the conclusion that independently of the ratio of mixed components, of the degree of oxidation of the iron, as well as of the surrounding atmosphere, at first, and in all cases, iron metaniobate forms and, should there remain any iron oxide in excess, on further heating it will react with the metaniobate according to the equation

$$3\,FeNb_2O_6 + Fe_3O_4 + O_2 = 6\,FeNbO_4 \qquad (3)$$

From the fact that in no case can Nb_2O_5 be found in the product, we infer that the formation of $FeNbO_4$ can be accomplished only through reaction (3), while reaction (2) which is known with Ta, does not occur here.

Structures influenced by preparation

When comparing the X-ray diagrams of the above mentioned crystalline materials, it was found that if the samples are heat-treated in an indifferent atmosphere, instead of an oxidizing one, the result will be a shift of the re-

Table I

Powder diagrams of iron meta antimonate samples prepared in air for 7 hours at a temperature of 1300° C.
The last two columns are for identification

$FeCO_3 + Nb_2O_5$		$\frac{2}{3}FeCO_3 + Nb_2O_5$		$Fe_2O_3 + 2Nb_2O_5$		$FeNb_2O_6$ $a = 13.983$ Å $b = 5.634$ Å $c = 5.012$ Å			$FeNbO_4$		
$\sin^2\vartheta$	I_0	$\sin^2\vartheta$	I_0	$\sin^2\vartheta$	I_0	$\sin^2\vartheta$	*hkl*	*I**	$\sin^2\vartheta$	*hkl*	*I*
—	—	0223	10	0223	6	0217	110	—	—	—	—
—	—	0258	10	0259	25	0267	101**	—	—	—	—
0423	15	0423	27	0424	31	0424	011**	w	—	—	—
0461	29	0460	100	0457	100	0454	111	m	—	—	—
—	—	0484	4	0478	6	0486	400	—	—	—	—
—	—	0501	27	0507	25	0511	301**	w	—	—	—
0532	6	0530	12	0538	75	0550	211	—	0540	110	vst
0694	100	0689	58	0696	44	0698	311	vst	—	—	—
—	—	0762	27	—	—	0749	020	w	—	—	—
—	—	0772	15	—	—	0779	120**	—	—	—	—
—	—	—	—	0907	63	—	—	—	0907	101	vst
0941	15	0941	12	—	—	0947	002	m	—	—	—
—	—	0961	4	—	—	0977	102	—	—	—	—
0982	13	0976	8	—	—	0986	021	m	—	—	—
—	—	1090	2	—	—	1094 1112	600) 221)	w	1081	200	m
—	—	—	—	1179	13	—	—	—	1177	111	m
—	—	1211	2	—	—	1221	302	st	—	—	—
1255	10	1247	4	—	—	1260	212) 321)	st	—	—	—
1403	13	1393	23	1399	25	1408	312		—	—	—
—	—	1411	19	1417	13	1433	402	—	—	—	—
—	—	1624	15	1624	19	1620	412	w	—	—	—
—	—	1684	7	—	—	1677	710	—	—	—	—
—	—	1859	13	1845	13	1843	620	m	—	—	—
—	—	1922	13	—	—	1914	711	—	—	—	—
1955	21	1945	7	—	—	1946	800	—	—	—	—
—	—	—	—	1986	44	—	—	—	1988	121	st

* Intensities are taken from BRANDT's paper [3].
** "Forbidden reflexion"

flections toward the lower angles, as a sign of an increase in the crystal axes (Table II). This finding is in accordance with our assumption that the trivalent iron ions are replaced by divalent iones and this results in an increase of the mean cationic radius.

Table II

The Crystal axes of iron metaantimonate, tantalate and niobate prepared in indifferent and oxidizing atmosphere, respectively. Data in parenthesis belong to samples heat treated in both atmospheres, but lastly in the denoted one. For comparison data of the literature are also given

The product of heat-treatment	Heat-treatment						Data of literature		
	in N_2			in air					
	a	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*
$FeSb_2O_6$	—	—	—	4.655	—	9.268	4.63	—	9.21
$FeTa_2O_6$	4.727	—	9.19	4.698	—	9.156	4.68	—	9.16
	(4.723)	—	(9.174)	(4.675)	—	(9.165)	—	—	—
$FeNb_2O_6$	14.246	5.731	5.056	14.015	5.634	5.026	13.99	5.626	5.002
	(14.256)	(5.723)	(5.053)	(13.985)	(5.657)	(5.020)	—	—	—

The crystal axes, determined on different samples heated in identical atmospheres, differ to some extent from each other as well as from the data published in the literature, depending on the composition of the initial mixture, the temperature and the duration of the heat-treatment. The data given in Table II are not mean values but individual ones and in order to obtain the most striking differences by rather short heatings, data originating from samples with initial mixtures containing divalent iron were collected. These samples have the advantage of possessing the smallest amount of crystal modification ABO_4.

It was stated in another place [1] that for sister lattices of rutile of the composition AB_2O_6, in which the cations A are divalent (as it is always the case for $ZnSb_2O_6$, $MgNb_2O_6$, etc.) the percentage difference volume (the difference of the volumes belonging to one anion in the real and in the ideal structures, which latter are composed of divalent A cations) comes fairly close to 4.8%, as expressed by the formula:

$$\Delta V(X) = \frac{V_m(X) - V_i(X)}{V_i(X)} \cdot 100 = 4.8\% \qquad (4)$$

where $V_m(X)$ and $V_i(X)$ are the volumes belonging to one anion in the real and the ideal lattice, respectively.

$V_i\ (X)$ can be computed from the ionic radii according to formula

$$V_i(X) = 2(\bar{r}_A + r_X)^3 \qquad (5)$$

in which

$$\bar{r}_A = \frac{r_A + 2 \cdot r_B}{3}. \qquad (6)$$

The difference volume is very small in the cases when the heat-treatment had been accomplished in oxidizing atmosphere and tends to increase according to Table III, if the heat-treatment is originally performed, or repeated, in an indifferent atmosphere. But even in these cases the difference volumes obtained are smaller than 4.8%, thus, in the course of our experiments, it

Table III

The volume and difference volume of one anion for the examined rutile sister structures the samples of which were prepared in oxidizing and indifferent atmosphere, respectively. The data in parenthesis belong to samples heat treated in both atmospheres, but lastly in the denoted one

Product of heat treatment	$V_i(X)$	Heat treatment				$\Delta V(X)$ % theoretical
		in air		in N_2		
		$V_m(X)$	$\Delta V(X)$ %	$V_m(X)$	$\Delta V(X)$ %	
$FeSb_2O_6$	16.31	16.74	2.6	—	—	
$FeTa_2O_6$	16.66	16.84 (16.69)	1.1	17.11 (17.05)	2.6	4.8
$FeNb_2O_6$	16.66	16.53 (16.54)	—0.8	17.20 (17.18)	3.3	

could be achieved in no case that only divalent A cations should be present in the crystal lattices.

If the samples, prepared in oxidizing atmosphere, are again treated in indifferent atmosphere, the results are the same as if the preparations had originally been made in indifferent atmosphere. Exactly the same happens if the sample prepared in indifferent atmosphere is again heat-treated in an oxidizing one. (See data in parenthesis in Tables II and III). From this fact it obviously follows that the iron ions can also be oxidized or reduced if incorporated in the crystal lattice, the process always being connected with an adequate dimensional change of the latter.

When the substitution of divalent iron with the trivalent one takes place in oxidizing atmosphere during the heat-treatment, the appropriate part of the Fe^{3+} ions leave the lattice to preserve the balance of valency. The iron liberated from the lattice could oxidize to magnetite; however, as there was in no case any magnetite found to be present, it may be assumed that this iron reacts immediately with the original compound. The reaction can be different depending on whether Ta or Nb are present.

When producing $FeTa_2O_6$ in oxidizing atmosphere, we always got more or less $FeTaO_4$ and Ta_2O_5. The appearance of these two latter compounds can be explained by assuming that during the heat-treatment when the loss of trivalent iron has attained a certain amount, $FeTa_2O_6$ becomes unstable and disintegrates into $FeTaO_4$ and Ta_2O_5 and the latter, reacting with the iron, gives additional $FeTaO_4$. Accordingly, the reactions that will be accomplished during the preparation of the samples may be expressed in the forms:

$$FeCO_3 + Ta_2O_5 = (1-y)\left[Fe^{+2}_{1-z} + Fe^{+3}_{\frac{2}{3}z}\right] Ta_2O_6 + \left[y + \frac{(1-y)z}{3}\right] FeTaO_4 +$$

$$+ \frac{1}{2}\left[y - \frac{(1-y)z}{3}\right] Ta_2O_5 + CO_2 - \frac{1}{4}[y + (1-y)z]\, O_2 \qquad (7a)$$

and

$$Fe_2O_3 + 2\,Ta_2O_5 = 2(1-y)\left[Fe^{2+}_{1-z} + Fe^{3+}_{\frac{2}{3}z}\right]Ta_2O_6 + 2\left[y + \frac{(1-y)\,z}{3}\right]FeTaO_4 +$$

$$+\left[y - \frac{(1-y)\,z}{3}\right]Ta_2O_5 + \frac{1}{2}[1 - y - (1-y)\,z]\,O_2 \qquad (7b)$$

where z means the divalent iron ions which were oxidized to trivalent ones and the third of which have left the crystal lattice. Its value may vary between 0 and 1.

The step out of trivalent iron ions causes a defect structure with $\frac{z}{3}$ vacant cationic places. As we see that may occur in the case of metatantalate as well as in that of metaniobate and metaantimonate.

As after a heat-treatment a small amount of Ta_2O_5 can always be found, it is evident that in reaction (7) the inequality $y > \frac{(1-y)z}{3}$ is in all cases satisfied, that is

$$y > \frac{z}{3+z} \qquad (8)$$

due to the fact that more $FeTa_2O_6$ disintegrated than was necessary for the reaction of iron becoming freed during the heat-treatment and the disintegration of $FeTa_2O_6$ takes place all the more as z, *i. e.* the degree of oxidation of iron, is greater. Before, however z could have reached value one, the whole quantity of $FeTa_2O_6$ disintegrated and in the X-ray diagrams only $FeTaO_4$ and Ta_2O_5 were detected. Thus, the oxidation of Fe^{+2} to Fe^{+3} in the lattice of metatantalate can only be accomplished in a degree $z < 1$, and a further oxidation results in the disintegration of $FeTa_2O_6$, that is, reaction (2) will be completed in the direction of the upper arrow. Thus, if the heat-treatment of $FeTa_2O_6$ lasts long enough in oxidizing atmosphere, the product is always $FeTaO_4$ and Ta_2O_5. Quite obviously these two compounds do not react with each other in oxidizing atmosphere, only in an indifferent one, in which case again $FeTa_2O_6$ is formed.

The rutile sister lattice containing Nb shows a more complex case. After heat-treatment Nb_2O_5 was never found to be present. Thus reaction (7) proceeds in effect, according to equation

$$y = \frac{(1-y)\,z}{3}$$

as a consequence of the fact that iron metaniobate remains stable in oxidizing atmosphere at high temperatures, independent of the duration of the heat-treatment, *i. e.* the degree of oxidation of Fe^{2+} to Fe^{3+}. As also in the case of iron metaniobate heated in oxidizing atmosphere, the difference volume was never found to reach the value of 4.8%, it can be surmised that with iron metaniobate either the oxidation of iron cannot reach the value 1, or such a

degree in which the compound will be unstable, or there may be a possibility of the replacement also of Nb^{5+} by Fe^{3+}. It is the latter assumption which appears to be the more likely, as it would at the same time offer an explanation for the appearance of the new reflections and for the change in the intensity of the original ones. As the powder method seems to be unsatisfactory, in order to provide evidence for the above supposition, an effort will be made to prepare single crystals for further examinations.

The author wishes to thank Dr. K. POPP for her help with preparations and calculations.

SUMMARY

The rutile sister structures $FeSb_2O_6$, $FeTa_2O_6$ and $FeNb_2O_6$ prepared by solid state reactions at temperatures 1200—1300° C were examined. An attempt was made to identify the factors responsible for the structure of the final product of the heating process, when in the initial mixture trivalent instead of divalent iron was used, or when the samples were prepared in an oxidizing instead of an indifferent atmosphere.

It has been shown that iron metaantimonate can be prepared only in an oxidizing atmosphere, if in the initial mixture divalent iron oxide is present, otherwise $FeSbO_4$ is formed and the excess of antimony oxide sublimates. In indifferent atmosphere, beyond 1000° C iron metaantimonate disintegrates as a result of the reduction of Sb^{5+} to Sb^{3+}.

The crystal modifications of the other two compounds can be prepared in oxidizing, as well as in an indifferent atmosphere.

During the preparation, in the oxidizing atmosphere a well defined reduction of the dimensions of the unit cell takes place. This is a direct consequence of the oxidation of iron resulting in defect structures having the composition $(Fe^{2+}_{1-z}, Fe^{3+}_{\frac{2}{3}z})B_2O_6$ (B = Sb, Nb or Ta). The reduction of the unit cell volume is in direct proportion to the change of the average cationic radius.

When the oxidation of iron exceeds a certain degree, the metatantalate becomes unstable and disintegrates to $FeTaO_4$ and Ta_2O_5. The lattice of iron metaniobate, on the contrary, does not disintegrate but undergoes a change, as a consequence of which its symmetry diminishes. In all probability in this latter case, after a greater degree of oxidation, part of the pentavalent niobate ions are replaced by trivalent iron ions, and this may be the reason of its greater stability. To verfiy this statement single crystal diagrams are required.

LITERATURE

1. SASVÁRI, K.: Acta Phys. Hung. **11**, 353 (1960).
2. SASVÁRI, K.: Acta Phys. Hung. **11**, 333 (1960).
3. BRANDT, K.: Arkiv Kemi, Min. Geol. **17A**, No. 15 (1943).

Rutil-Schwesterstrukturen mit Leerplätzen

K. SASVÁRI

Zusammenfassung. Rutil Schwesterstrukturen von der Zusammensetzung $FeSb_2O_6$, $FeTa_2O_6$ und $FeNb_2O_6$ wurden aus den Oxiden bei 1200—1300° C hergestellt. Es wurde untersucht, wie die Endprodukte beeinflußt werden, wenn in der Ausgangsmischung anstatt zweiwertiges Eisenoxid dreiwertiges angewandt wird, oder die Erhitzung anstatt in oxidierender in indifferenter Atmosphäre durchgeführt wird.

Es wurde gezeigt, daß Eisen-metaantimonat $FeSb_2O_6$ nur in oxidierender Atmosphäre hergestellt werden kann, wenn in der Ausgangsmischung zweiwertiges Eisenoxid anwesend ist. In anderen Fällen entsteht $FeSbO_4$ und das überflüssige Antimonoxid sublimiert. In indifferenter Atmosphäre und bei Temperaturen oberhalb 1000° C zerfällt das Eisen-metaantimonat.

Die kristallinen Modifikationen der anderen zwei Verbindungen $FeTa_2O_6$ und $FeNb_2O_6$ können in oxidierender oder inerter Atmosphäre hergestellt werden.

Während des Temperns in oxydierender Atmosphäre vermindern sich die Kanten der Elementarzelle. Das ist eine direkte Folge der Oxidation des Eisens, was weiterhin zu den Fehlstrukturen von der Zusammensetzung $(Fe^{2+}_{1-z}, Fe^{3+}_{\frac{2}{3}z})B_2O_6$ (B = Sb, Ta, Nb) führt. Die Zellkanten ändern sich proportional zur Verminderung des mittleren Kationradius.

Wenn die Oxydation des Eisens einen gewissen Grad überschreitet, wird das Metatantalat instabil und zerfällt zu $FeTaO_4$ und Ta_2O_5. Im Gegensatz dazu zerfällt das Kristallgitter des Eisen-metaniobats nicht, aber die Symmetrie des Kristallgitters wird niedriger. Es ist sehr wahrscheinlich, daß in diesem Fall auch fünfwertiges Niobium durch dreiwertiges Eisen ersetzt wird, entsprechend den Wertigkeiten. Zum quantitativen Beweis dieser Behauptung ist die Untersuchung von Einkristallen notwendig.

Братские структуры рутила с пустыми местами

К. ШАШВАРИ

Резюме. Реакцией в твердой фазе при температуре в 1200—1300° С автор получил братские структуры рутила состава $FeSb_2O_6$, $FeTa_2O_6$ и $FeNb_2O_6$. Провел испытания для выяснения того, как влияет на оконечный продукт замена в исходной смеси окиси двухвалентного железа окисью трехвалентного железа, и замена окисляющей атмосферы прокаливания индифферентной атмосферой.

Автор показал, что железометаантимонат можно получить только в окисляющей атмосфере, если в исходной схемеси присутствует окись двухвалентного железа, в противном случае образуется $FeSbO_4$, а избыточная окись сурьмы возгоняется. В индифферентной атмосфере выше 1000° С железометаантимонат вследствие восстановления сурьмы разлагается.

Кристаллические модификации остальных двух соединений можно получить в обеих атмосферах.

В процессе термической обработки в окисляющей атмосфере размер элементарного тела определенным способом уменьшается. Это является прямым следствием окисления железа, что затем ведет к образованию дефектной решетки состава $(Fe^{2+}_{1-z}, Fe^{3+}_{\frac{2}{3}z})B_2O_6$ (B = Sb, Ta, Nb). Размеры элементарного тела уменьшаются пропорционально к среднему радиусу катиона.

Если окисление железа идет выше определенного предела, метатанталат становится нестабильным и распадается на $FeTaO_4$ и Ta_2O_5. Напротив этому кристаллическая решетка железометаниобата не распадается, но в ней происходит изменение, в результате которого снижается симметрия кристалла. Считается вероятным, что в подобных случаях вместо трехвалентных ионов железа из решетки выступают ионы пятивалентного ниобия в отношении, соответствующем валентностям. Для количественного подтверждения этого считается необходимым испытание отдельных кристаллов.

Dr. Kálmán Sasvári; Budapest II. Pusztaszeri út 59.

SYNTHETISCHE LINEARE POLYMERE, IX.*

PFROPFKOPOLYMERISATION MITTELS BESTRAHLUNG IN ANWESENHEIT VON BENZOYLPEROXID-DIMETHYLANILIN

Á. SOMOGYI, I. GÉCZY und J. DOBÓ

(Forschungsinstitut für die Plastindustrie, Budapest und Unternehmen zur Planung chemischer Betriebe, Budapest)

Eingegangen am 27. April 1961

Einleitung

Die durch Bestrahlen mit großer Energie initiierte Homopolymerisation verläuft meist gemäß radikalischem Mechanismus. Für die Polymerisation sind alle jene Monomere geeignet, die radikalisch polymerisiert werden können. Über diese Polymerisation sind in der Literatur mehrere umfassende Veröffentlichungen erschienen [1, 2, 3].

Erfahrungsgemäß zeigen die verschiedenen Monomeren der Bestrahlung gegenüber nicht die gleiche Empfindlichkeit, d. h. sie verwerten die absorbierte Energie nicht in gleichem Maße [4]. Die Reaktion der bestrahlungsstabilen Verbindungen läßt sich durch Zugabe von Lösungsmitteln, die gegen Bestrahlung empfindlich sind (Wasser, Methanol), beschleunigen. In diesem Fall bilden sich die primären Radikale im Lösungsmittel, sie können aber auch am bereits gebildeten Polymeren entstehen, u. zw. um so mehr, weil ein Polymere, das keine neunenswerte Doppelbindung enthält, gegen Bestrahlung empfindlicher ist, als das Monomere [5].

Die Bestrahlungshomopolymerisation hat eine reichhaltige Literatur und eine wohl begründete Theorie, dagegen sind über die durch Bestrahlung initiierte Pfropfkopolymerisation sozusagen erst in der letzten Zeit Mitteilungen erschienen [1, 2, 5, 6, 7, 8], aber auch diese enthalten häufig widersprechende Angaben. Das Grundprinzip der Pfropfkopolymerisation mittels Bestrahlung ist, daß bei der Bestrahlung in den polymeren Molekülen freie Radikale entstehen, welche die Rolle aktiver Zentren spielen.

Eigene Versuche

Eine in Anwesenheit von einem Initiator-Aktivatorsystem vollzogene Pfropfkopolymerisation mittels Bestrahlung bzw. eine Homopolymerisation wird in der Literatur nicht besprochen, obwohl deren theoretische, wie auch praktische Beziehungen offensichtlich sind. Deshalb wurde anläßlich

* Mitteilung VIII.: J. Appl. Polymer. Sci. **6**, [N° 21.] S 9. (1962).
Mitteilung IX: Magyar Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl. **15**, 17 (1961) (ungarisch).

der Versuche der Verfasser die Bestrahlungspfropfung auf Polyäthylen- bzw. auf Polyvinylchloridfolie, in Anwesenheit eines Benzoylperoxid-Dimethylanilin Initiator-Aktivatorsystems, mit verschiedenen Monomeren untersucht und gleichzeitig die aus dem Monomeren entstehende Menge des Homopolymeren bestimmt, welche in Anwesenheit dieses Systems infolge Einwirkung der Bestrahlung entstand.

Versuchsmethodik

Die in den Versuchen der Verfasser angewandten Monomeren waren Methylmethacrylat, Vinylacetat und Styrol. Vor ihrer Verwendung wurden sie zweimal destilliert und ihre Reinheit durch Refraktionsmessung kontrolliert. Die verwendete Polyäthylenfolie war stark orientiert, ihre Stärke betrug 0,034 mm, $\eta_{red} = 0{,}73$, ihre Dehnung 140%. Die Polyvinylchloridfolie war aus Perlpolymerisat hergestellt, ihre Stärke betrug 0,1 mm, ihr »*K*«-Wert war 88. Die Bestrahlungen wurden mit einem Röntgenapparat Typ »Stabil 250« (Medicor Röntgenwerke) bei einer Spannung von 220 KV und einer Stromstärke von 15 mA durchgeführt.

Von den Monomeren wurden frische Benzoylperoxid-Dimethylanilin-Stammlösungen verschiedener Konzentration hergestellt. Diese Stammlösungen wurden im Molverhältnis 1 : 1 unmittelbar vor Beginn der Versuche miteinander vermischt.

Zu den Versuchen wurden mit Aceton sorgfältig gereinigte 35×10 mm große Folien von bekanntem Gewicht verwendet. Die Folie wurde in vertikaler Lage in eine Jenaer Eprouvette gebracht, dann wurden je drei ml Monomere mit einem Initiator- bzw. Aktivatorgehalt von verschiedener Konzentration darüber gegossen. Es wurden jedesmal sechs Eprouvetten bestrahlt, von diesen war in je drei Eprouvetten die Konzentration des Benzoylperoxyd-Dimethylanilins identisch. Die Eprouvetten wurden in mit acetonhaltigem Trockeneis gekühlte Thermosgefäße gestellt, wiederholt evakuiert und schließlich zugeschmolzen.

Die Bestrahlung wurde in mehreren Dosierungen ausgeführt. Bei Methylmethacrylat dauerte ein Versuch 5 Stunden. Von jeder halben Stunde entfielen 4 Minuten auf die Bestrahlung und 26 Minuten betrug die Zeit ohne Bestrahlung (Diffusionszeit).

Bei Verwendung von Styrol betrug die Zeit eines Versuches 9 Stunden, innerhalb dieser Zeit entfielen auf jede halbe Stunden 20 Minuten auf die Bestrahlung und 10 Minuten war die Zeit ohne Bestrahlung (Diffusionszeit). Nach Ablauf der Versuchszeit wurden die Eprouvetten geöffnet, die Folien herausgenommen, das anhaftende Homopolymer abgelöst und in den Eprouvetten der Homopolymergehalt des zurückgebliebenen Monomeren durch Refraktionsmessung bestimmt. Das Maß der auf die Gewichtseinheit der Folie bezogenen Pfropfung wurde auf Grund des aus der Literatur im allgemeinen bekannten, hier folgenden Zusammenhanges bestimmt:

$$y = \frac{P - P_0}{P_0}, \text{ d. h. } y = \frac{P}{P_0} - 1,$$

wobei y = die auf 1 g Ausgangspolymer berechnete Gewichtszunahme in g, P_0 = das Gewicht der ungepfropften originalen Folie in g, P = das Gewicht der gepfropften Folie in g bedeutet.

Versuchsergebnisse

1. *Pfropfen von Methylmethacrylat auf Polyäthylenfolie*

Im Laufe dieser Versuche wurde erst die Wirkung der Konzentration des angewendeten Initiator-Aktivatorsystems auf die Menge des durch Pfropfen entstandenen Kopolymers untersucht.

Es wurden keine höheren Initiator-Aktivatorkonzentrationen als 0,01 mol/l angewendet, da infolge der raschen Homopolymerisation das Ausgangsmonomere schon nach einigen Minuten, unter gleichzeitiger starker Er-

wärmung, honigdick wurde. Zu Vergleichszwecken wurde auch ein Muster untersucht, das keinen Initiator-Aktivator enthielt, gleichzeitig wurden Pfropfungen ohne Bestrahlung mit Benzoylperoxyd-Dimethylanilinsystemen verschiedener Konzentration durchgeführt. In diesen letzten Versuchen kam

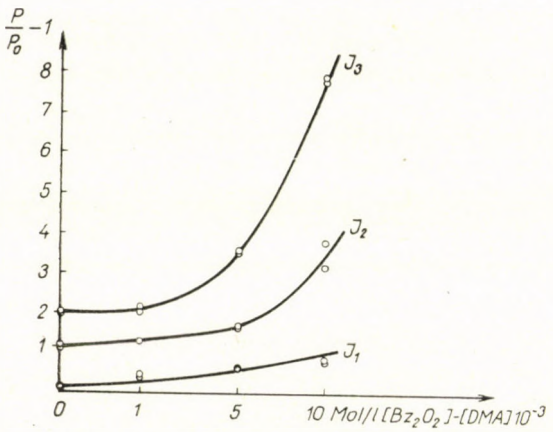


Abb. 1. Pfropfkopolymerisation von Methylmethacrylat auf Polyäthylenfolie, als Funktion der Initiator-Aktivatorkonzentration
t : 25° C, Abszisse im Quadratwurzelmaßstab; J_1 : 9600 r/h; J_2 : 16 000 r/h; J_3: 31 400 r/h.

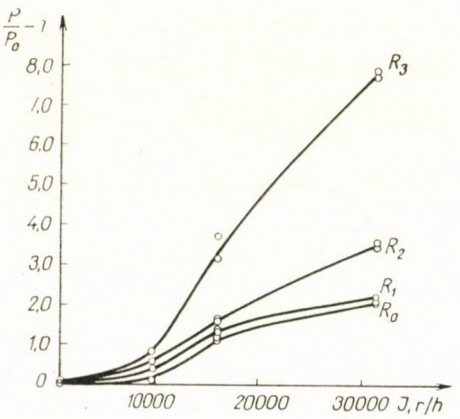


Abb. 2. Pfropfkopolymerisation von Methylmethacrylat auf Polyäthylenfolie, als Funktion der Strahlungsintensität
t : 25° C; R_0 : ohne Initiator-Aktivator; R_1 : 0,001 mol/l Bz_2O_2—DMA; R_2 : 0,005 mol/l Bz_2O_2—DMA; R_3 : 0,01 mol/l Bz_2O_2—DMA

praktisch keine Pfropfkopolymerisation zustande, gleichzeitig konnte natürlicherweise eine bedeutende Homopolymerisation festgestellt werden. Die bei verschiedenen Intensitäten und bei verschiedenen Initiator-Aktivator-

konzentrationen gewogene Gewichtszunahme ist in Tab. I und auf den Abb. 1 und 2 dargestellt. Das Maß der Homopolymerisation zeigt Tab. II bzw. Abb. 3 und 4.

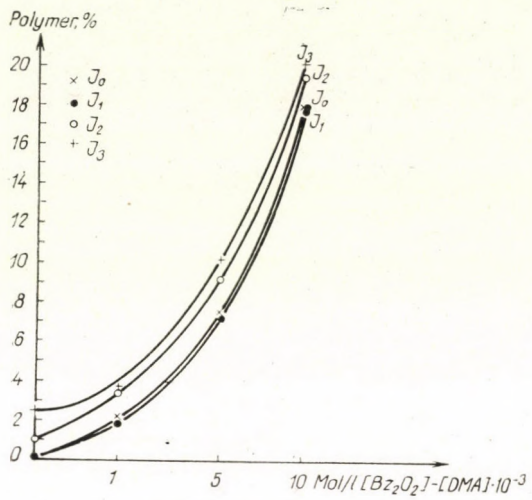


Abb. 3. Homopolymerisation von Methylmethacrylat, als Funktion der Initiator-Aktivator-konzentration bei verschiedenen Strahlungsintensitäten
t : 25° C, Abszisse im Quadratwurzelmaßstab

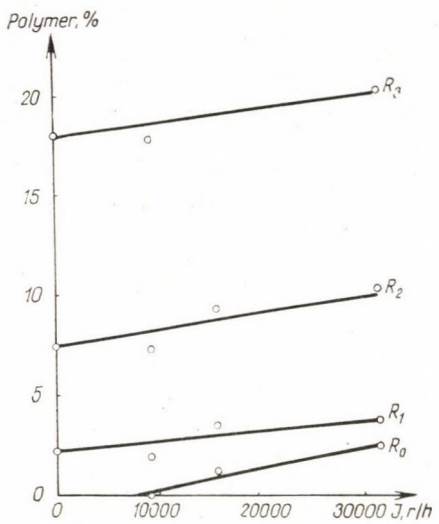


Abb. 4. Bestrahlungshomopolymerisation von Methylmethacrylat als Funktion der Strahlungsintensität bei verschiedenen Initiator-Aktivatorkonzentrationen
t : 25° C; R_0 : ohne Initiator-Aktivator; R_1 : 0,001 mol/l Bz_2O_2—DMA; R_2 : 0,005 mol/l Bz_2O_2—DMA; R_3 : 0,01 mol/l Bz_2O_2—DMA

Tabelle I

Propfkopolymerisation von Methylmethacrylat auf Polyäthylenfolie bei wechselnden Konzentration des Initiator-Aktivators

$t = 25°$ C; Versuchsdauer: 5h

Bz_2O_2—DMA* mol/l	P_0	P	$\frac{P}{P_0} - 1$	
			g	%
I_0 = ohne Bestrahlung				
0,00	0,0134	0,0134	—	—
	0,0129	0,0129	—	—
0,001	0,0161	0,0161	—	—
	0,0151	0,0151	—	—
0,005	0,0107	0,0110	0,029	2,9
	0,0145	0,0149	0,029	2,9
0,01	0,0114	0,0120	0,052	5,2
I_1 = 9,600 r/h				
0,00	0,0129	0,0142	0,107	10,7
	0,0120	0,0132	0,108	10,8
0,001	0,0129	0,0183	0,436	43,6
	0,0116	0,0166	0,431	43,1
0,005	0,0123	0,0199	0,618	61,8
	0,0113	0,0176	0,600	60,0
0,01	0,0126	0,0230	0,825	82,5
	0,0128	0,0235	0,852	85,2
I_2 = 16,000 r/h				
0,00	0,0110	0,0233	1,120	112,0
	0,0122	0,0271	1,220	122,0
0,001	0,0117	0,0273	1,333	133,3
	0,0122	0,0288	1,360	136,0
0,005	0,0128	0,0329	1,570	157,0
	0,0138	0,0364	1,640	164,0
0,01	0,0111	0,0461	3,153	315,3
	0,0133	0,0630	3,759	375,9
I_3 = 31,400 r/h				
0,00	0,0122	0,0370	2,033	203,3
	0,0104	0,0317	2,048	204,8
0,001	0,0112	0,0352	2,157	215,7
	0,0126	0,0380	2,016	201,6
0,005	0,0131	0,0588	3,492	349,2
	0,0121	0,0550	3,550	355,0
0,01	0,0118	0,1044	7,847	784,7
	0,0133	0,1159	7,714	771,4

* Bz_2O_2 = Benzoylperoxid
DMA = Dimethylanilin

Aus den Meßergebnissen geht hervor, daß sich in Anwesenheit des Benzoylperoxid-Dimethylanilin Initiator-Aktivatorsystems die Pfropfung stark steigert. Die Pfropfung von Methylmethacrylat bei 31 400 r/h, im Falle einer Anwendung von 0,005 mol/l Initiator-Aktivator, ist etwa 780%. Dies entspricht einem verhältnismäßig hohen Pfropfungsmaß, da unter den gleichen Bedingungen ohne Initiator-Aktivatorsystem die Pfropfung nur eine 200%ige ist! Die Erhöhung der Initiator-Aktivatorkonzentration übt auf die Homopolymerisation einen bedeutend stärkeren Einfluß aus, als die Erhöhung der Strahlungsintensität.

Tabelle II

Bestrahlungshomopolymerisation von Methylmethacrylat bei verschiedenen Initiator-Aktivatorkonzentration

$t = 25°$ C; Versuchsdauer: 5h

Bz_2O_2—DMA mol/l	n_D^{20}	Homopolymer %
I_0 = ohne Bestrahlung		
0,00	1,4148	—
0,001	1,4162	2,2
0,005	1,4200	7,5
0,01	1,4287	18,0
$I_1 = 9{,}600$ r/h		
0,00	1,4148	—
0,001	1,4158	1,9
0,005	1,4198	7,2
0,01	1,4278	17,8
$I_2 = 16{,}000$ r/h		
0,00	1,4154	1,0
0,001	1,4168	3,4
0,005	1,4212	9,2
0,01	1,4288	19,5
$I_3 = 31{,}400$ r/h		
0,00	1,4164	2,4
0,001	1,4172	3,7
0,005	1,4235	10,2
0,01	1,4300	2,01

2. *Pfropfung von Vinylacetat und Styrol auf Polyäthylenfolie*

Im weiteren wurden Versuche ausgeführt, bei welchen reines Vinylacetat und Styrol bzw. solches mit Initiator-Aktivatorgehalt auf Polyäthylen gepfropft wurde.

Im Falle von Vinylacetat erfolgte keine Pfropfkopolymerisation, weder ohne Initiator-Aktivator, noch in dessen Anwesenheit, dagegen zeigte die gemessene Refraktion eine große Homopolymerisation (siehe Tab. III).

Tabelle III

Pfropfkopolymerisation von Vinylacetat auf Polyäthylenfolie in Anwesenheit eines Initiator-Aktivatorsystems.
$t = 25$ °C; Versuchsdauer: 5h

Bz_2O_2—DMA mol/l	P_0	P	$\frac{P}{P_0} - 1$	n_D^{20}	Homopolymer %
		I_0 = ohne Bestrahlung			
0,00	0,0103	0,0103	—	1,3960	0
	0,0103	0,0103	—	1,3962	0,1
0,001	0,0106	0,0106	—	1,3993	5,0
	0,0113	0,0113	—	1,3995	5,1
0,005	0,0114	0,0114	—	nicht meßbar (dick)	—
	0,0110	0,0110	—	„ „ „	—
0,01	0,0105	0,0105	—	„ „ „	—
	0,0103	0,0103	—	„ „ „	—
		I_3 = 31.400 r/h			
0,00	0,0123	0,0124	—	1,3993	5,0
	0,0124	0,0124	—	1,3994	5,1
0,001	0,0106	0,0107	—	1,4810	6,5
	0,0122	0,0123	—	1,4011	6,5
0,005	0,0121	0,0121	—	nich meßbar (dick)	—
	0,0119	0,0119		„ „ „	—
0,01	0,0116	0,0117	—	„ „ „	—
	0,0118	0,0119	—	„ „ „	—

Bei Styrol kommt bereits auch ohne Initiator-Aktivator eine Pfropfung zustande, wie dies ja schon lange bekannt ist [1, 2, 5, 7]. In diesem Falle beeinflußt die Anwesenheit des Initiator-Aktivatorsystems das Maß der Pfropfung verhältnismäßig wenig (Tab. IV, Abb. 5 und 6). Die Homopolymerisation

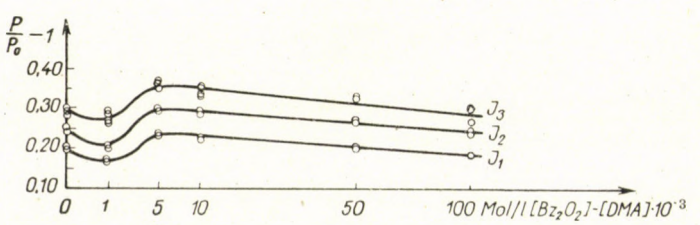


Abb. 5. Pfropfkopolymerisation von Styrol auf Polyäthylenfolie, als Funktion der Konzentration des Initiator-Aktivators
t : 25° C; Abszisse im Quadratwurzelmaßstab; J_1 : 9600 r/h; J_2 : 16 000 r/h; J_3 : 31 400 r/h

Tabelle IV

Pfropfkopolymerisation von Styrol auf Polyäthylenfolie bei verschiedenen Konzentrationen des Initiator-Aktivators

$t = 25°$ C; Versuchsdauer: 9h

Bz_2O_2—DMA mol/l	P_0	P	$\frac{P}{P_0} - 1$ g	$\frac{P}{P_0} - 1$ %	Bz_2O_2—DMA mol/l	P_0	P	$\frac{P}{P_0} - 1$ g	$\frac{P}{P_0} - 1$ %
I_0 = ohne Bestrahlung					I_2 = 16.000 r/h				
0,00	0,0174	0,0174	—	—	0,00	0,0140	0,0174	0,243	24,3
	0,0138	0,0138	—	—		0,0155	0,0194	0,252	25,2
0,001	0,0178	0,0178	—	—	0,001	0,0157	0,0193	0,204	20,4
	0,0188	0,0188	—	—		0,0183	0,0221	0,208	20,8
0,005	0,0156	0,0158	0,013	1,3	0,005	0,0195	0,0253	0,297	29,7
	0,0180	0,0182	0,011	1,1		0,0202	0,0263	0,302	30,2
0,01	0,0198	0,0202	0,020	2,0	0,01	0,0216	0,0279	0,292	29,2
	0,0198	0,0202	0,020	2,0		0,0160	0,0206	0,288	28,8
0,05	0,0146	0,0153	0,048	4,8	0,05	0,0185	0,0236	0,276	27,6
	0,0204	0,0213	0,045	4,5		0,0174	0,0221	0,270	27,0
0,1	0,0158	0,0165	0,047	4,7	0,1	0,0189	0,0235	0,243	24,3
	0,0179	0,0187	0,044	4,4		0,0214	0,0268	0,252	25,2
I_1 = 9.600 r/h					I_3 = 31.400 r/h				
0,00	0,0167	0,0201	0,203	20,3	0,00	0,0170	0,0221	0,300	30,0
	0,0171	0,0206	0,205	20,5		0,0174	0,0225	0,293	29,3
						0,0204	0,0269	0,284	28,4
						0,0186	0,0238	0,279	27,9
0,001	0,0147	0,0173	0,173	17,3	0,001	0,0167	0,0212	0,269	26,9
	0,0189	0,0222	0,171	17,1		0,0176	0,0223	0,267	26,7
						0,0208	0,0269	0,293	29,3
						0,0190	0,0246	0,295	29,5
0,005	0,0218	0,0271	0,243	24,3	0,005	0,0221	0,0302	0,367	36,7
	0,0213	0,0264	0,239	23,9		0,0205	0,0281	0,367	36,7
						0,0208	0,0284	0,360	36,0
						0,0198	0,0268	0,354	35,4
0,01	0,0204	0,0251	0,230	23,0	0,01	0,0198	0,0270	0,364	36,4
	0,0171	0,0210	0,228	22,8		0,0179	0,0243	0,358	35,8
0,05	0,0183	0,0221	0,208	20,8	0,05	0,0215	0,0287	0,337	33,7
	0,0185	0,0223	0,205	20,5		0,0160	0,0213	0,331	33,1
0,01	0,0187	0,0223	0,190	19,0	0,1	0,0202	0,0264	0,337	33,7
	0,0182	0,0216	0,187	18,7		0,0198	0,0259	0,308	30,8
						0,0205	0,0189	0,275	27,5
						0,0184	0,0199	0,274	27,4

hängt aber auch in diesem Falle nur von der Konzentration des Initiator-Aktivators ab und wird von der Strahlungsintensität praktisch nicht beeinflußt (Tab. V, Abb. 7).

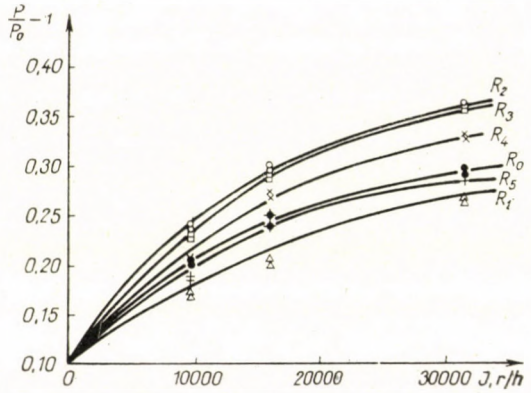


Abb. 6. Pfropfkopolymerisation von Styrol auf Polyäthylenfolie, als Funktion der Strahlungsintensität
t : 25° C; R_0 : ohne Initiator-Aktivator; R_1 : 0,001 mol/l Bz_2O_2—DMA; R_2 : 0,005 mol/l Bz_2O_2—DMA; R_3 : 0,01 mol/l Bz_2O_2—DMA; R_4 : 0,05 mol/l Bz_2O_2—DMA; R_5 : 0,1 mol/l Bz_2O_2—DMA

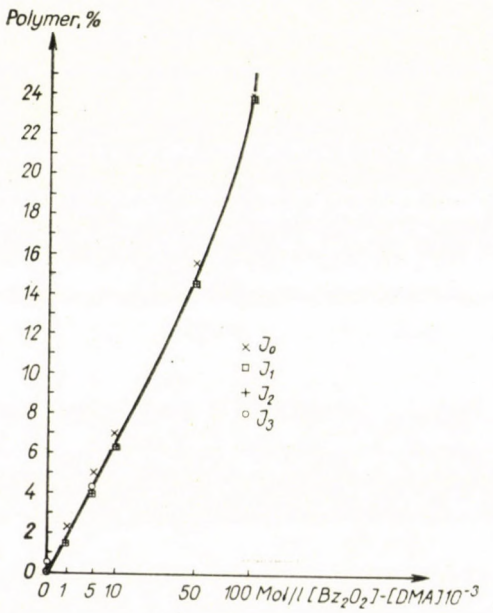


Abb. 7. Bestrahlungshomopolymerisation von Styrol als Funktion der Initiator-Aktivatorkonzentration, bei verschiedenen Strahlungsintensitäten
t : 25° C; Abszisse im Quadratwurzelmaßstab

Tabelle V

Bz_2O_2—DMA mol/l	n_D^{20}	Homopolymer%	Bz_2O_2—DMA mol/l	n_D^{20}	Homopolymer%
I_0 = ohne Bestrahlung			I_2 = 16,000 r/h		
0,00	1,5470	—	0,00	1,5471	0,2
0,001	1,5478	2,3	0,001	1,5473	1,5
0,005	1,5490	5,0	0,005	1,5487	4,3
0,01	1,5498	7,0	0,01	1,5496	6,3
0,05	1,5540	15,5	0,05	1,5535	14,8
0,1	1,5575	24,0	0,1	1,5572	23,8
I_1 = 9,600 r/h			I_3 = 31.400 r/h		
0,00	1,5471	0,1	0,00	1,5472	0,5
0,001	1,5473	1,5	0,001	1,5473	1,5
0,005	1,5486	4,0	0,005	1,5487	4,3
0,01	1,5496	6,3	0,01	1,5496	6,3
0,05	1,5535	14,8	0,05	1,5535	14,8
0,1	1,5572	23,8	0,1	1,5572	23,8

3. *Pfropfung von Vinylacetat auf PVC Perlpolymerfolie*

Auf Grund der vorher beschriebenen Ergebnisse, erschien es zweckmäßig, Folien solcher Substanz anzuwenden, auf welche Vinylacetat eine entsprechend quellende Wirkung ausübt. Eine Substanz mit solcher Eigenschaft ist das Polyvinylchlorid.

Die in diesen Versuchen angewandte Konzentration des Initiator-Aktivators betrug 0,001 mol/l. Bei Verwendung eines Initiator-Aktivators höherer Konzentration verläuft die Homopolymerisation so rasch, daß es unmöglich wird, das Homopolymere von der Folie abzulösen.

Die Ergebnisse der mit Vinylacetat ausgeführten Versuche enthält Tab. VI. Aus ihr ist zu ersehen, daß ohne Bestrahlung überhaupt keine Pfropfung erfolgt, bei Anwendung einer Bestrahlung erhöht sich aber das Maß der Pfropfung in Anwesenheit eines Initiator-Aktivatorsystems.

Dieser letzte Versuch hat nur einen orientierenden Charakter, er zeigt jedoch, daß das Pfropfen von Vinylacetat auf PVC-Folie durch Erhöhen der Konzentration des Initiator-Aktivatorsystems gesteigert werden kann.

Auswertung der Versuchsergebnisse

Auf Grund der durchgeführten Versuche läßt sich feststellen, daß bei der Pfropfkopolymerisation mittels Bestrahlung die Anwesenheit eines Ini-

Tabelle VI

Pfropfkopolymerisation von Vinylacetat auf PVC-Folie in Anwesenheit von Initiator-Aktivator

$t = 25°$ C; Versuchdauer: 5h

Bz_2O_2—DMA mol/l	P_0	P	$\frac{P}{P_0} - 1$ / g	n_D^{20}	Homopolymer%
		I_0 = ohne Bestrahlung			
0,00	0,2632	0,2635	—	1,3962	0,05
	0,2629	0,2630	—	1,3965	0,15
0,001	0,2637	0,2637	—	1,3998	5,25
	0,2377	0,2377	—	1,3998	5,25
		I_3 = 31,400 r/h			
0,00	0,2456	0,2615	0,0608	1,3995	5,15
	0,2172	0,2312	0,0644	1,3993	5,00
0,001	0,2591	0,2845	0,0980	nicht meßbar (dick)	—
	0,2637	0,2893	0,0975	„ „ „	—

tiator-Aktivatorsystems vorteilhaft ist. Für jedes Monomere gibt es eine optimale Initiator-Aktivatorkonzentration, bei der die Pfropfkopolymerisation verhältnismäßig groß genug ist, und dabei das Trennen des Homopolymers von der Folie noch nicht unmöglich wird.

Die verhältnismäßig hohe Pfropfkopolymerisation bei Methylmethacrylat ist mit einem Selbstbeschleunigungseffekt zu erklären, die auch bei der Pfropfung des Methylmethacrylats ohne Initiator-Aktivator auftritt, wie dies neuerdings festgestellt wurde [9]. Die Bestrahlungspfropfung ist nämlich in Anwesenheit des Monomeren ein autokatalytischer Vorgang, da infolge der Bestrahlung auch an den bereits gepfropften Seitenzweigen neue Radikale entstehen. Die Anwesenheit des Initiator-Aktivators erhöht aller Wahrscheinlichkeit nach noch den erwähnten Selbstbeschleunigungseffekt und es ist diesem Umstand zuzuschreiben, daß auch in einer verhältnismäßig kurzen Reaktionszeit eine große Pfropfung erreicht werden kann.

Das Unterbleiben der Pfropfung bei Vinylacetat ist damit zu erklären, daß die Polymerisation des Vinylacetats rasch verläuft, gleichzeitig wird das Polyäthylen vom Vinylacetat nur langsam und in geringem Maße zum Quellen gebracht. So kommt während der zur Verfügung stehenden Zeit eine Homopolymerisation und keine Pfropfkopolymerisation zustande. Die Homopolymerisation wird im Bereich der verwendeten geringen Strahlenintensität durch die Änderung der Initiator-Aktivatorkonzentration in viel größerem Maße beeinflußt, als durch die Strahlungsintensität, was darauf hinweist, daß — unter den angewandten Bedingungen — durch eine chemische Methode im Monomeren eine viel größere Radikalkonzentration zustande kommt als

auf Einwirkung der Bestrahlung. Als Schlußfolgerung kann festgestellt werden, daß durch Anwendung eines Initiator-Aktivatorsystems das Maß der Pfropfkopolymerisation mittels Bestrahlung erhöht werden kann.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Maß der Pfropfkopolymerisation mittels Bestrahlung läßt sich erhöhen, wenn das Monomere ein Initiator-Aktivatorsystem enthält und fähig ist, auf die polymere Folie eine quellende Wirkung auszuüben. Dies ist in Anwesenheit von Benzoylperoxid-Dimethylanilin bei Polyäthylen-Methylmethacrylat sowie bei Polyvinylchlorid-Vinylacetat der Fall. Eine solche Kopolymerisation ist eine Funktion zugleich der Strahlungsintensität und der Konzentration des Initiator-Aktivators. Unter ähnlichen Bedingungen wird das Vinylacetat nicht auf Polyäthylen gepfropft, während die Anwesenheit des Initiator-Aktivatorsystems die Pfropfung von Styrol auf Polyäthylen nur in geringem Maße beeinflußt. Die Bestrahlungshomopolymerisation ist in Anwesenheit von Benzoylperoxid-Dimethylanilin praktisch eine Funktion des letzteren und wird durch die Strahlungsintensität kaum beeinflußt.

LITERATUR

1. CHAPIRO, A.: Ind. Plast. Mod. **8,** 9, 67 (1956).
2. CHAPIRO, A.: Ind. Plast. Mod. **9,** 1, 41 (1957).
3. DOBÓ, J., TELCS, I.: Die Anwendung radioaktiver Isotope und energiereicher Strahlung in der Industrie und Forschung der Kunststoffe. Műanyagipari Kutatóintézet Közleményei (Mitteilungen des Forschungsinstitutes für Kunststoffindustrie) Budapest, 1955.
4. DOBÓ, J.: Magyar Kém. Lapja **3,** 76 (1958).
5. NIKITINA, T. S., BAGDASARJAN, K. S.: Сборник Акад. Наук (Sbornik Akad. Nauk, Moskau) 1955. S. 183.
6. BALLANTINE, D. S.: Modern Plastics **35,** 171 (1957).
7. CHEN, W. K. W. MESROBIAN, R. B., BALLANTINE, D. S.: J. Polymer Sci. **23,** 903 (1957).
8. HENGLEIN, A., SCHNABEL, W., HEINE, K.: Angew. Chem. **70,** 461 (1958).
9. DOBÓ, J., SOMOGYI, Á.: Chim. Phys. **56,** 863 (1959); Magyar Kém. Foly. **65,** 383 (1959).

Synthetic Linear Polymers, IX.

Graft Copolymerization by Radiation in the Presence of Benzoyl peroxide-dimethyl aniline

Á. SOMOGYI, I. GÉCZY and J. DOBÓ

Summary. The degree of graft copolymerization by radiation can be raised when the monomer contains an initiator-activator system, and is capable of exerting a swelling effect on the polymer foil. This is the case with polyethylene-methyl methacrylat and with polyvinyl chloride vinyl acetate in the presence of benzoyl peroxide-dimethyl aniline. Copolymerization of this type is a function of the intensity of radiation and of the concentration of the initiator-activator system. Under similar conditions, vinyl acetate does not graft on polyethylene, while the grafting of styrene on polyethylene is affected by the presence of the initiator-activator system only to a small extent. The homopolymerization by radiation is in the presence of benzoyl peroxide-dimethyl aniline practically a function of the concentration of the latter agent, and is hardly affected by the intensity of the applied radiation.

Синтетические линейные полимеры, IX.

Облучительная привитная сополимеризация в присутствии перекисибензоила-диметиланилина

А. ШОМОДИ, И. ГЕЦИ и Я. ДОБО

Резюме. Степень облучительной привитной сополимеризации можно увеличить, если мономер содержит систему инициатора-активатора, и способен вызвать набухание полимерной фольги. Это положение имеет место у полиэтилена-метилметакрилата и поливинилхлорида-винилацетата в присутствии перекисибензоила-диметиланилина. Такого рода сополимеризация является функцией интенсивности облучения и концентрации инициатора-активатора. В аналогичных условиях винилацетат не прививается на полиэтилен, а на прививку стирола на полиэтилен присутствие системы инициатора-активатора влияет только незначительно.

Облучительная сополимеризация в присутствии перекисибензоила—диметиланилина практически является функцией последних и интенсивность облучения на нее почти не влияет.

Ágnes Somogyi; Budapest XIV. Hungária körút 114.
Dr. István Géczy; Budapest I. Kuny Domokos u. 1.
János Dobó; Budapest XIV. Hungária körút 114.

CONDENSATION OF BENZALDEHYDE AND BENZYL CYANIDE CATALYZED BY ION EXCHANGE RESINS

PREPARATION OF SOME NEW RING-SUBSTITUTED α-PHENYL-CINNAMIC NITRILE DERIVATIVES

(PRELIMINARY COMMUNICATION)

Z. CSŰRÖS, GY. DEÁK and J. SZOLNOKI

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

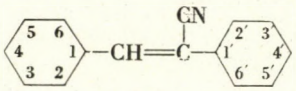
Received July 9, 1962

Recently, anion exchange resins are often applied for catalyzing condensations of Knoevenagel type [1—3]. However, so far they were not used in the condensation of benzaldehyde with benzyl cyanide which results in α-phenyl cinnamic nitrile.

According to our investigations, on treating substituted benzaldehydes and benzyl cyanides with anion resin Amberlite IRA 410 in an ethanolic solution at boiling temperature, the alkyl, alkoxy, haloid and nitro derivatives of α-phenyl-cinnamic nitrile are obtained in yields from 50 to 90%. Regeneration of ion exchange resin is necessary after four to five treatments because yields rapidly decrease. Addition of Michael type is not catalyzed by the anion exchange resin applied, in that α-, β-, γ-triphenyl glutaric nitrile did not form even in case of a 100% excess of benzyl cyanide. The essential data of the new derivatives prepared by this method are presented in the Table on page 342.

Table

Data of α-phenyl cinnamic nitrile derivatives prepared in a condensation reaction catalyzed by anio exchange resin Amberlite IRA 410



Derivative	Yield %	M. p.* °C	Mol. weight	C, %		H, %	
				Calcd.	Found	Calcd.	Found
3-CH_3, 4′-Cl	62	81—82	253.72	75.72	74.63	4.77	4.80
4-CH_3, 4′-CH_3	49	83	233.29	87.09	88.08	6.43	6.67
4-CH_3, 4′-F	62	92—93	237.26	80.99	81.12	5.09	5.31
4-CH_3, 4′-Cl	58	107	253.72	75.72	76.19	4.77	4.92
4-CH_3, 4′-NO_2	69	142	264.27	72.71	72.27	4.58	4.64
2-OCH_3, 4′-CH_3	72	124	249.29	81.49	81.46	6.01	6.41
2-OCH_3, 4′-NO_2	81	186—187	280.27	68.56	66.05	4.32	4.71
3-OCH_3	72	50	235.27	81.67	80.95	5.58	5.68
3-OCH_3, 4′-CH_3	64	69	249.29	81.49	82.22	6.01	6.02
3-OCH_3, 4′-F	73	100	253.26	75.87	75.41	4.78	4.75
3-OCH_3, 4′-Cl	76	107—108	269.72	72.90	71.12	4.59	4.58
4-F, 4′-CH_3	73	116—117	237.26	80.99	81.26	5.09	5.25
4-F, 4′-NO_2	80	148	268.24	67.16	66.82	3.38	3.34
2-Cl, 4′-Cl	82	119	274.15	65.72	65.51	3.31	3.33
2-Cl, 4′-NO_2	83	161	284.70	63.27	63.16	3.19	3.12
3-Cl, 4′-CH_3	74	93	253.72	75.72	75.94	4.77	4.77
3-Cl, 4′-NO_2	84	161.5	284.70	63.27	64.74	3.19	3.39
4-Cl, 4′-Cl	74	107	274.15	65.72	65.15	3.31	3.30
2-Br, 4′-CH_3	77	100.5	298.18	64.44	64.20	4.06	4.19
2-Br, 4′-NO_2	86	161	329.16	54.73	55.62	2.77	2.86
4-Br, 4′-CH_3	67	121	298.18	64.44	64.73	4.06	4.24
4-Br. 4′-F	69	84	302.15	59.62	60.07	3.00	2.94
4-Br, 4′-Cl	82	108	318.61	56.53	56.82	2.84	2.91
4-Br, 4′-NO_2	85	182.5	329.16	54.73	55.02	2.77	2.78

* Melting points were determined by a Büchi—Tottoli apparatus

LITERATURE

1. ASTLE, M. J.: Ind. Eng. Chem. **44,** 2867 (1952).
2. ASTLE, M. J.: J. Org. Chem. **21,** 493 (1956).
3. HEIN, R. W., ASTLE, M. J., SHELTON, J. R.: J. Org. Chem. **26,** 4874 (1961).

Prof. Dr. Zoltán Csűrös
Gyula Deák
József Szolnoki
Budapest XI. Műegyetem.

ÜBER DEN VERKOKUNGSVERLAUF UNGARISCHER BRAUNKOHLENTEERE IN FUNKTION DER TEMPERATUR, II.*

VERSUCHE ÜBER DIE THERMISCHE BEHANDLUNG VON UNGARISCHEN BRAUNKOHLENTEEREN

B. RÁSKAI

(Forschungsinstitut für Chemische Schwerindustrie, Veszprém)

Eingegangen am 11. Februar 1961

Die Braunkohlenteere, diese wichtigen Rohstoffe der chemischen Industrie, erleiden im Laufe ihrer destillativen Aufarbeitung bedeutende Umwandlungen, und die thermische Einwirkung kann leicht zu Koksausscheidungen führen, die Betriebsstörungen verursachen. Meine Arbeit bezweckt das Klären der infolge Wärmeeinwirkung eintretenden Strukturänderungen dieser wertvollen Rohstoffe und die Ausarbeitung der entsprechendsten Destillationstechnologie.

Über die Forschungsergebnisse soll in einer Folge von Mitteilungen berichtet werden.

Die erste Mitteilung befaßte sich mit der Untersuchung der Braunkohlenteertypen. Es wurden die charakteristischen ungarischen Braunkohlenteertypen ausgewählt und ihre physikalischen Eigenschaften und ihre Elementaranalyse, sowie ihr Gehalt an sämtlichen wichtigeren Verbindungsgruppen bestimmt.

Vorliegende Mitteilung berichtet über die Versuchsergebnisse der thermischen Behandlung von Braunkohlenteeren.

Die Versuchsserien wurden in einem Autoklaven bei konstantem Druck und festgelegtem zeitlichen Verlauf unter Änderung der Temperatur durchgeführt. Jeder der Braunkohlenteere wurde im Temperaturabschnitt zwischen Destillationsbeginn und der vollständigen Verkokung des Destillationsrückstandes einer mit je 10° C ansteigenden Wärmewirkung ausgesetzt.

Aus der mengenmäßigen Verteilung des aus dem Teer erhaltenen Gases, Destillates und Destillationsrückstandes bzw. aus der quantitativen Bestimmung der charakteristischen Bestandteile der entstandenen Produkte konnte folgendes festgestellt werden:

Generatorteere von hohem Saueröl- und Asphaltstoffgehalt zeigen die stärkste Neigung zur Koksbildung, die aus lipoider Kohle erzeugten Tieftemperatur-Destillationsteere von paraffinischem Charakter sind die unempfind-

* Mitteilung I: Acta Chim. Hung. **33**, 237 (1962).

lichsten, während die aus huminoider Kohle erzeugten Destillationsteere von mittlerem Saueröl- und Asphaltstoffgehalt einen Platz zwischen den ersten beiden Teertypen einnehmen.

Die Verkokung der Braunkohlenteere erfolgt in fünf aufeinander folgenden Stufen.

Die Thermostabilität der charakteristischen Braunkohlenteer-Verbindungsgruppen gestaltet sich — in anwachsender Reihenfolge — in Funktion der Temperatur folgendermaßen: auf Einwirkung von Säure polymerisierbare sauere Verbindungen, Asphaltstoffe, auf Einwirkung von Säure nicht polymerisierbare sauere Verbindungen, gesättigte Kohlenwasserstoffe, Carbene, in kleinen Mengen vorhandene unveränderte Bestandteile.

Im Laufe ihrer destillativen Aufarbeitung erleiden nämlich die Braunkohlenteere infolge Einwirkung von Wärme wesentliche Veränderungen. Da diese Produkte verhältnismäßig arm an Wasserstoff sind und große Mengen von thermolabilen Verbindungen enthalten, neigen sie im Laufe der Aufheizung zur Verkokung und dies kann zu Betriebsstörungen führen. Um die geeigneteste Destillationstechnik entwickeln zu können, studierte ich die infolge Wärmeeinwirkung eintretenden Änderungen — besonders den Verkokungsverlauf — der charakteristischen ungarischen Braunkohlenteere. Die im Ausland allgemein verwendeten thermischen Krackverfahren [1], die eine Höchstausbeute an Motortreibstoffen bezwecken, sind nämlich zur Erzeugung von möglichst hohen Phenolmengen und Kresolisomeren ungeeignet, anderseits kann die bei uns gegenwärtig übliche Blasendestillation als überholt bezeichnet werden.

Die Forschungsergebnisse gestatteten die Entwicklung der entsprechendsten Destillationstechnik für die verschiedenen ungarischen Teertypen [2]. Es ergab sich, daß die bei höherer Temperatur verkokenden *paraffinreiche Teere* in einem Arbeitsgang mit Rohrofendestillation aufgearbeitet werden können, während aus *Teeren mit hohem Asphaltgehalt*, die wegen Koksausscheidung im Rohrofen nicht auf die erwünschte Temperatur aufgeheizt werden können, bloß mit nachträglicher Blasendestillation ein Pech von entsprechendem Erweichungspunkt gewonnen werden kann.

Zahlreiche Forscher befaßten sich mit der thermischen Zersetzung oder destillativen Krackung von Braunkohlenteeren [3—10], doch studierten sie ausschließlich die Gewinnung von Motortreibstoffen, und schenkten der Neigung der Teere zur Koksbildung keine Aufmerksamkeit. Das Verhalten der in den Braunkohlenteeren vorhandenen Verbindungsgruppen infolge Wärme einwirkung wurde auch wiederholt untersucht [11—19]; der Mechanismus der thermischen Umwandlung von Teerbestandteilen aber erst durch TYLJITSCHEW geklärt [20]. Dieser Forscher fand, daß sich selbst aus verhältnismäßig thermostabileren Paraffinkohlenwasserstoffen Koks bilden kann, da diese Verbindungen durch Ringschluß und Aromatisierung, polymerisiert

werden, und über Harze, Asphaltstoffe und Carbene zu koksartigen Carboiden umgewandelt werden.

Da über den Verkokungsverlauf der ungarischen Braunkohlenteere in Abhängigkeit von der Temperatur ein vollständiges Bild gegeben werden soll, wurden zuerst die charakteristischen ungarischen Teertypen ausgewählt, über deren eingehende Untersuchung in der ersten Mitteilung dieser Serie [21] berichtet wurde. Die ausgewählten Teertypen sind folgende: 1. Generatorteer der Kohle aus der Gegend Borsod, 2. Generatorteer der Kohle des transdanubischen Tatabányaer Kohlenbeckens, 3. Schwelteer aus huminoider Kohle, 4. im Schlattnerschen Ofen erhaltener Schwelteer aus lipoider Kohle, 5. im Geissenschen Ofen erzeugter Schwelteer aus lipoider Kohle. Der Vollständigkeit halber wurden diese im Laufe der Kohlenaufarbeitung erhaltenen Teertypen auch durch einen mit Schwefelsäure behandelten Geissen-Schwelteer ergänzt, also durch einen Teer, aus dem vorangehend die thermolabilen Verbindungsgruppen entfernt wurden.

Beschreibung der Versuche

Die Versuchseinrichtung bestand aus einem mit Kratzmischer, Schließventil, Thermometerstutzen und Druckmesser versehenen, aus säurefestem Stahl verfertigten Autoklaven von 1500 ml Volumen, der über einen Kühler mit einer Vorlage, sodann über ein Puffergefäß mit einem Gasmesser verbunden war. Aus letzterem gelangte das Gas in den Gasometer (Abb. 1).

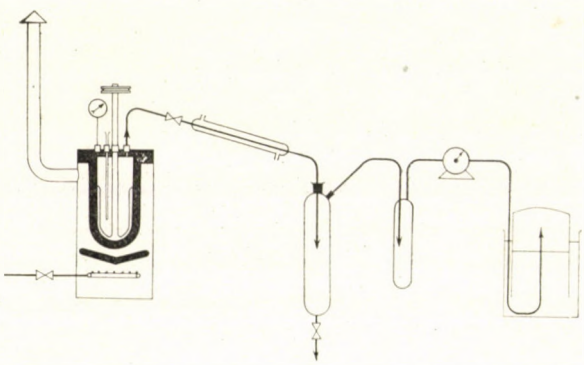


Abb. 1

Bei jedem Versuch wurden 1000 g Teer in den Autoklaven eingewogen, sodann der Teer nach luftdichtem Verschließen des Autoklaven und nach Inbetriebsetzung des Kratzmischers mit einer Umlaufzahl von 60 U/min in möglichst kürzester Zeit auf die erwünschte Versuchstemperatur aufgeheizt. Die Substanz wurde 20 Minuten unter ständigem Rühren bei der Versuchstemperatur gehalten, und die Reaktion dann durch jähes Abkühlen, mit von außen zugeführter Luft, unterbrochen.

Solange das Ventil des Autoklaven verschlossen war, entstand durch die Erhöhung der Temperatur ein stetig ansteigender innerer Druck. Durch die Öffnung des Ventils bei Erreichung von 4 atü wurde die Abnahme derart geregelt, daß ständig dieser Druck im System herrscht. Die Ablesungen und Messungen erfolgten von 10 zu 10° C im Temperaturintervall vom Destillationsbeginn bis zur vollständigen Verkokung des Blasenrückstandes.

Die entwickelten Dämpfe verflüssigten sich im Kühler und sammelten sich in Form von Öldestillaten in der Vorlage, während die Gase durch das Puffergefäß und die Meßinstrumente in den Gasometer gelangten. Die Stoffverteilung des Teeres auf Gas, Destillat und Destillationsrückstand wurde bei jedem der Versuche bestimmt, indem das Gewicht des im Autoklaven verbliebenen Destillationsrückstandes und des in der Vorlage angesammelten Destillates gewogen, und auch das Gewicht des Gases aus dem Gasvolumen und der Dichte berechnet, weiterhin die erhaltenen Werte auf das ursprüngliche Gewicht des Teeres bezogen wurden.

Da die Änderung der Stoffverteilung mit der Temperatur keinen entsprechenden Aufschluß über den Verkokungsverlauf der Teere gibt, wurde in jedem der Versuche der Gehalt an Kokssubstanz, Carbenen, Asphaltstoffen und polymerisierbaren sauren Verbindungen im Destillationsrückstand folgendermaßen bestimmt:

Die Bestimmung des Kokssubstanzgehaltes erfolgte aus dem homogenisierten und fein pulverisierten Destillationsrückstand. 5 g der Substanz wurde in einem mit Rückflußkühler

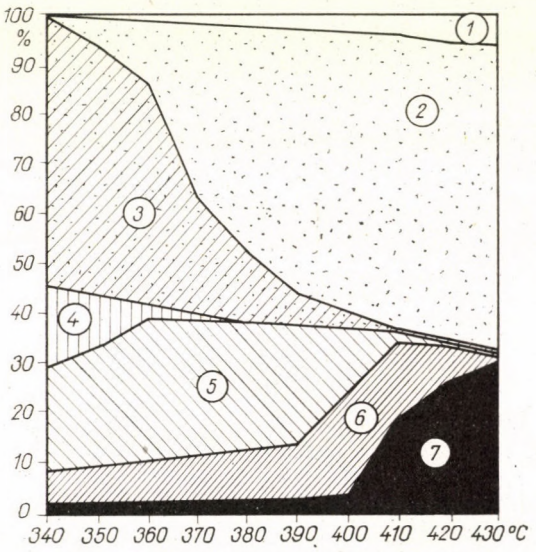


Abb. 2. Stoffverteilung des Generatorteers der Borsoder Kohle und prozentuale Menge der Bestandteile im Destillationsrückstand
1. Gas; 2. Öldestillat; 3. Öliger Antiel des Destillationsrückstandes; 4. Polymerisierbare sauere Verbindungen; 5. Asphaltstoffe; 6. Carbene; 7. Kokssubstanz

versehenen Erlenmeyerkolben von 200 ml über einem Wasserbad mit 80 ml Pyridin 15 Minuten gekocht, durch einen 1 G_4 Filtertiegel filtriert, mit Pyridin so lange gewaschen, bis das Lösungsmittel farblos abfloß, sodann im Vacuumtrockner bei 70° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen.

Der Carbengehalt wurde in der selben Weise bestimmt, mit dem Unterschied, daß statt Pyridin Kristallbenzol als Lösungsmittel zur Anwendung gelangte, und der Koksgehalt aus dem erhaltenen Wert in Abzug gebracht wurde.

Die Bestimmung des Asphaltgehaltes erfolgte aus dem Filtrat der vorangehenden Bestimmung. Das in 500 ml n-Benzin geschüttete Filtrat wurde 24 Stunden im Dunklen stehen gelassen, der ausgeschiedene Niederschlag durch ein 1 G_4-Filter filtriert, mit n-Benzin gewaschen, im Vakuum getrocknet und gewogen.

Die Bestimmung der polymerisierbaren saueren Verbindungen geschah aus 1 g der Substanz. Ihre Lösung in Methanol wurde mit 10 ml frisch zubereiteter, auf 80° C erwärmter, gesättigter Bleiacetatlösung versetzt, 25 Minuten stehen gelassen, durch ein 1 G_4-Filter filtriert, mit 10 ml Methanol, sodann mit wenig Wasser bis zur negativen Bleireaktion gewaschen, im Vakuum getrocknet und gewogen.

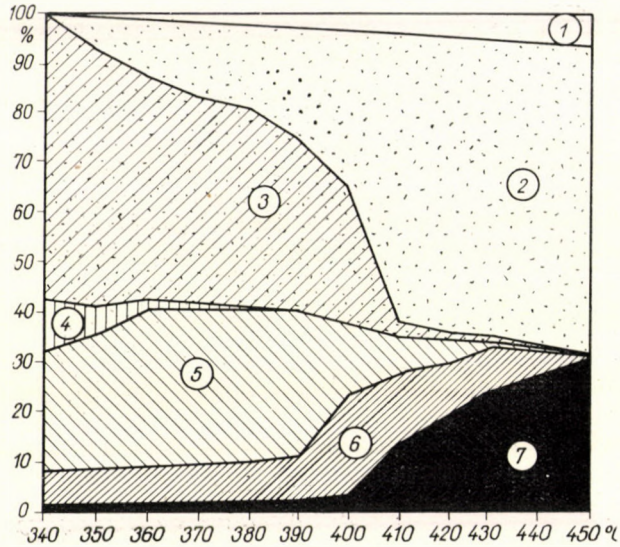


Abb. 3. Stoffverteilung des Generatorteers der transdanubischen Kohle und prozentuale Menge der Bestandteile im Destillationsrückstand
1. Gas; 2. Öldestillat; 3. Öliger Anteil des Destillationsrückstandes; 4. Polymerisierbare sauere Verbindungen; 5. Asphaltstoffe; 6. Carbene; 7. Kokssubstanz

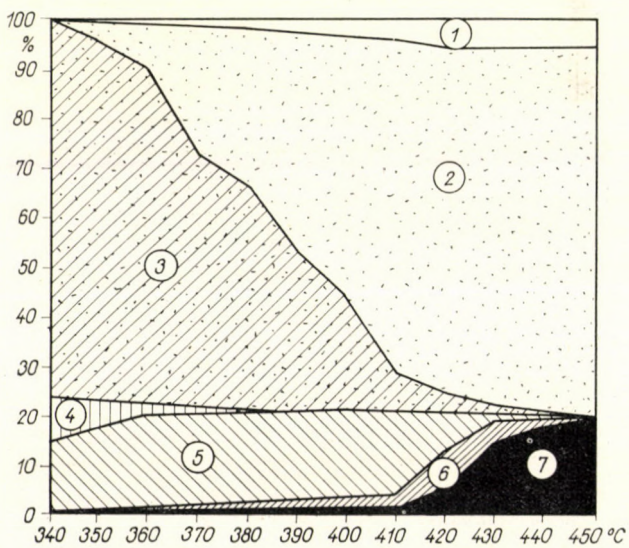


Abb. 4. Stoffverteilung des Schwelteers huminoider Kohle und prozentuale Menge der Bestandteile im Destillationsrückstand
1. Gas; 2. Öldestillat; 3. Öliger Anteil des Destillationsrückstandes; 4. Polymerisierbare sauere Verbindungen; 5. Asphaltstoffe; 6. Carbene; 7. Kokssubstanz

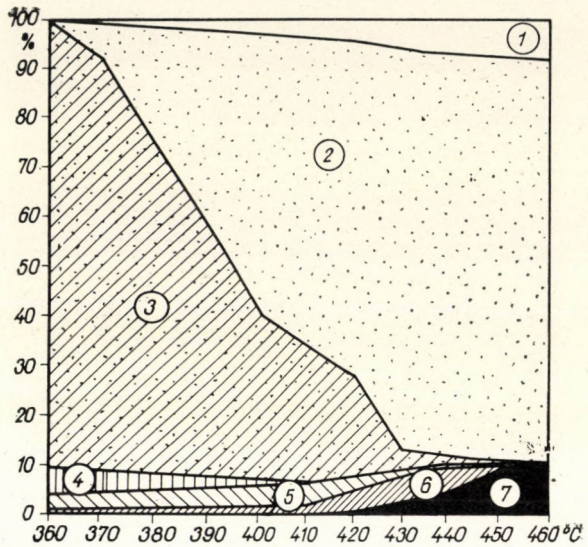


Abb. 5. Stoffverteilung des Schlattner-Schwelteers lipoider Kohle und prozentuale Menge der Bestandteile im Destillationsrückstand
1. Gas; 2. Öldestillat; 3. Öliger Anteil des Destillationsrückstandes; 4. Polymerisierbare sauere Verbindungen; 5. Asphaltstoffe; 6. Carbene; 7. Kokssubstanz

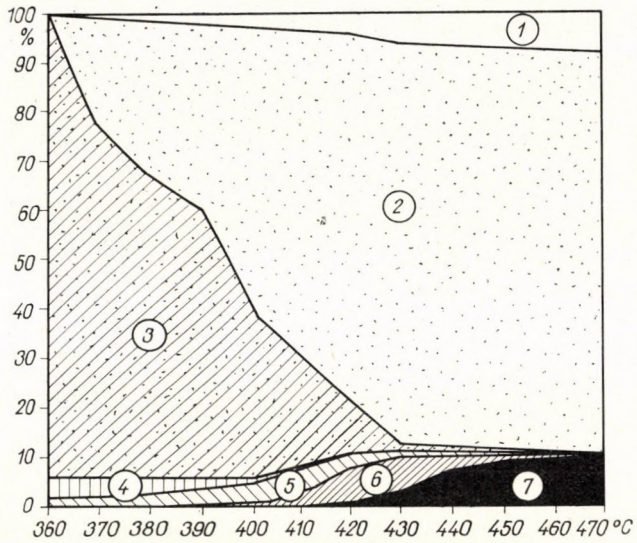


Abb. 6. Stoffverteilung des Geissen-Schwelteers lipoider Kohle und prozentuale Menge der Bestandteile im Destillationsrückstand
1. Gas; 2. Öldestillat; 3. Öliger Anteil im Destillationsrückstand; 4. Polymerisierbare saure Verbindungen; 5. Asphaltstoffe; 6. Carbene; 7. Kokssubstanz

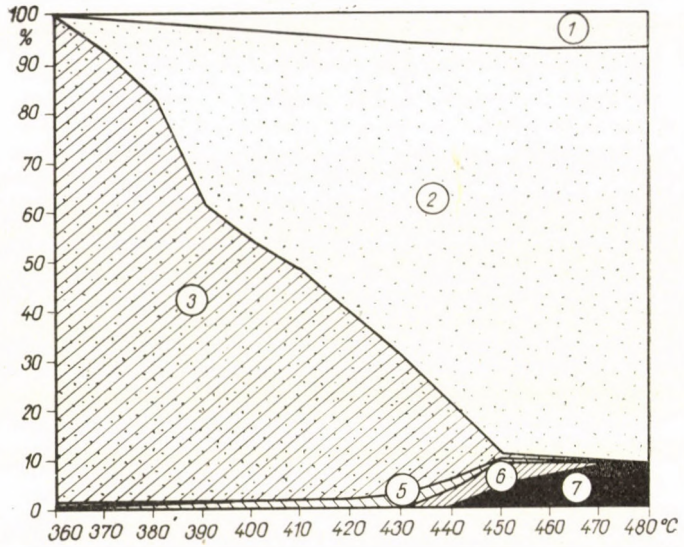


Abb. 7. Stoffverteilung des mit Schwefelsäure behandelten Geissen-Teeres und perzentuelle Menge der Bestandteile im Destillationsrückstand
1. Gas; 2. Öldestillat; 3. Öliger Anteil des Destillationsrückstandes; 4. Polymerisierbare sauere Verbindungen; 5. Asphaltstoffe; 6. Carbene; 7. Kokssubstanz

Tabelle I

Die die Verkokung von Braunkohlenteeren beeinflussende Bestandteile und die auf den Teer bezogene Menge des gebildeten Kokses bei totaler Verkokung des Destillationsrückstandes

Bezeichnung des Teeres	Carbengehalt %	Asphaltstoffgehalt %	Gehalt an saueren polymerisierbaren Verbindungen %	Die auf Teer bezogene Menge des gebildeten Kokses %
Borsoder Generatorteer	5,85	19,94	15,98	26,66
Transdanubischer Generatorteer	5,96	24,42	10,12	27,74
Schwelteer der Huminoidkohle	1,04	13,46	8,10	16,94
Schlattner-Schwelteer der Lipoidkohle	1,20	2,68	5,39	9.49
Geissen-Schwelteer der Lipoidkohle ...	0,34	1,56	4,15	9,34
Mit Schwefelsäure behandelter Geissen-Schwelteer	0,03	0,82	0,15	8,47

Die Stoffverteilung der Teere infolge Einwirkung der thermischen Behandlung in den verschiedenen Produkten, ferner die auf Teer bezogenen Mengen der charakteristischen Verbindungsgruppen des bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Destillationsrückstandes sind in den Abb. 2—7 dargestellt.

Der Verkokungsvorgang der Teertypen von verschiedener Zusammensetzung kann am zweckmäßigsten derart verglichen werden, daß die Ände-

rungen des Teeres auf den bei vollständiger Verkokung des Destillationsrückstandes erhaltenen Kokses bezogen werden. In Tab. I werden daher die Bestandteile welche die Verkokung der ungarischen Teertypen beeinflussen, ferner der auf Teer bezogene Wert der bei vollständiger Verkokung des Destillationsrückstandes anfallenden Koksmenge angegeben.

Auswertung der Ergebnisse

Die mengenmäßige Änderung der Kokssubstanz zeigt, daß die Verkokung im Anfang praktisch zu vernachlässigen ist, dann folgt nach einem geringen Anwachsen eine Übergangsperiode von bedeutend ansteigender Tendenz, sodann eine starke Verkokung, die anfangs eine schnell ansteigende, später hingegen eine allmählich abnehmende Tendenz aufweist. Das Maß der Verkokung und die für diesen Vorgang charakteristischen Temperaturen sind natürlich für die einzelnen Teere verschieden, die Temperaturen sind nämlich um so niedriger, je mehr thermolabile Verbindungen im Teer enthalten sind.

Die Änderung der Carbenmenge eignet sich zur Verfolgung des sog. Verkohlungsvorganges. Die anfangs gleichmäßige und mäßige Zunahme dieser in Benzol unlöslichen, in Pyridin jedoch löslichen hochmolekularen Verbindungen fällt mit dem Abschnitt der unwesentlichen Verkokung zusammen. Dann beginnt eine starke Verkohlung, die mit der Übergangsphase der Verkokung zusammenfällt. Von diesem Zeitpunkt an nimmt die absolute Menge der Carbene ab, was darauf hinweist, daß die Verkokung bedeutender ist, als die Carbenbildung. Obzwar der Verlauf der Carbenbildung für verschiedene Teere ähnlich ist, ergeben sich unterschiedliche Werte und charakteristische Temperaturen für die einzelnen Teertypen.

Die Menge der Asphaltstoffe steigt anfangs an, um dann zuerst mäßig, sodann bedeutend, praktisch bis zu einem Nullwert abzunehmen. Die thermolabileren Verbindungen des Teeres wandeln sich in der Zunahmeperiode in Asphaltenstoffe von verhältnismäßig stabilerer Struktur um. In der nachfolgenden Periode werden wiederum die Asphaltstoffe schrittweise und in stets größerem Maß zu kohlenartigen Substanzen umgesetzt. In der letzten Phase der thermischen Behandlung werden praktisch nur mehr die Carbene und die noch in geringen Mengen anwesenden Asphaltstoffe verkokt, ähnlich wie bei der Verkokung von Mineralkohlen.

Die Menge der polymerisierbaren saueren Verbindungen nimmt bereits von Beginn der thermischen Zersetzung an jäh ab, und erreicht einen Nullwert bei einer Temperatur, bei der die Carbene einen Maximalwert aufweisen.

Die charakteristischen Temperaturen der im Laufe der thermischen Behandlung eintretenden qualitativen Änderungen werden für die verschiedenen Teertypen in Tab. II zusammengefaßt. Auf Grund dieser Temperaturen

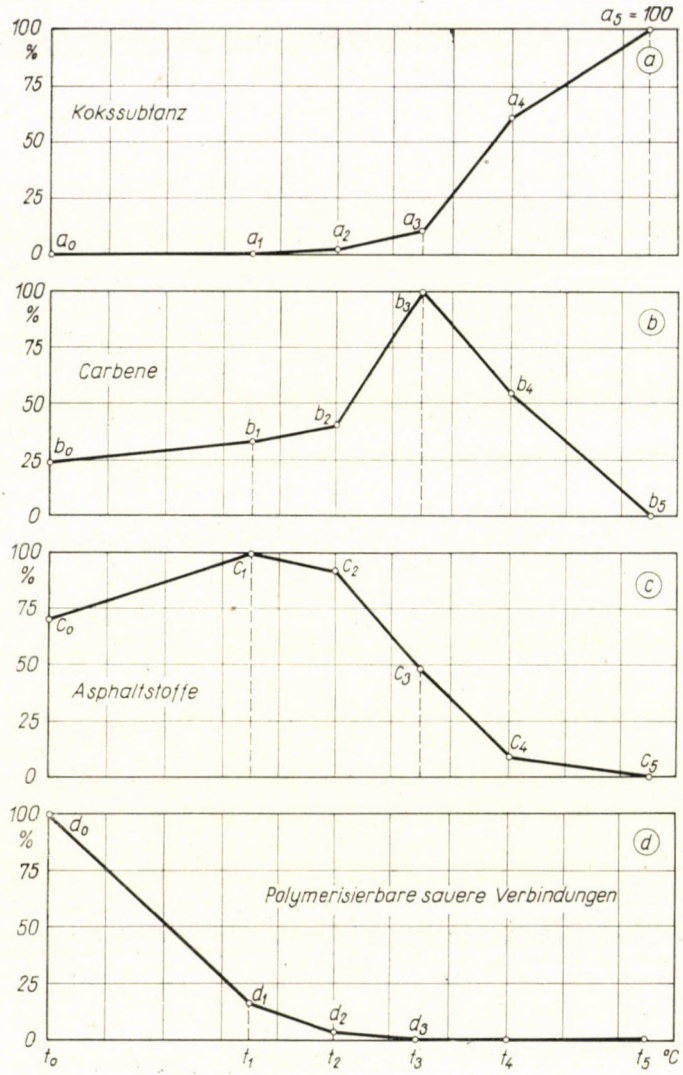


Abb. 8

1. Kokssubstanz; 2. Carbene; 3. Asphaltstoffe; 4. Polymerisierbare saure Verbindungen

können die thermischen Änderungen der Braunkohlenteersubstanz in fünf einander folgende Phasen getrennt werden. Wie auch aus den Daten der Tab. III und IV ersichtlich ist, wird *in der ersten Stufe* der größte Teil — durchschnittlich etwa 90% der polymerisierbaren saueren Verbindungen — in Asphaltstoffe umgesetzt. In dieser Periode bildet sich praktisch kein Koks (weniger als 0,01%/°C) und die Carbenbildung ist nur mäßig (maximum 0,34%/°C). *In der zweiten Phase* setzt sich die Umwandlung der saueren polymerisierbaren Verbindungen fort, und gleichzeitig damit beginnt auch eine mäßige

Tabelle II

Charakteristische Temperaturdaten der im Laufe der thermischen Behandlung von ungarischen Braunkohlen-Teertypen eintretenden qualitativen Änderungen

Charakteristische Temperaturdaten Art	Bezeichnung	Generatorteer der Borsoder Kohle °C	Generatorteer der transdanubischen Kohle °C	Schwelteer der huminoiden Kohle °C	Schlattner-Schwelteer der lipoiden Kohle °C	Geissen-Schwelteer der lipoiden Kohle °C	Mit Schwefelsäure behandelter Geissen-Schwelteer °C
Beginn der thermischen Zersetzung	t_0	340	340	340	360	360	360
Beginn einer geringen Verkokung	t_1	370	380	370	400	400	430
Beginn der Übergangs-Verkokungsphase	t_2	390	390	390	410	410	430
Beginn der starken Verkokung	t_3	400	400	410	420	420	440
Ende der Verkokung	t_5	430	450	450	460	470	480
Beginn einer bedeutenden Carbenbildung	t'_2	390	390	400	410	400	430
Beginn der Abnahme der Carbenmenge	t'_3	400	400	420	430	430	450
Ende der anfänglichen Zunahme der Asphaltstoffe	t'_1	360	360	380	400	410	430
Beginn der wesentlichen Verringerung der Asphaltstoffe	t''_2	390	390	400	410	420	430
Ende der wesentlichen Verringerung der Asphaltstoffe	t''_4	410	430	430	430	430	450
Ende der raschen Abnahme der polymerisierbaren saueren Verbindungen	t''_1	370	370	380	400	410	430
Ende der Umwandlung der polymerisierbaren saueren Verbindungen	t''_3	400	400	420	430	430	450

— 0,14 bis 0,46%/°C betragende — Abnahme der Asphaltstoffe. In dieser Stufe ist die Koksbildung noch ziemlich gering — unterhalb eines Wertes von 0,2%/°C — die Carbenbildung hingegen bereits bedeutender — maximum 0,69%/°C. Die ansehnliche Umwandlung der Asphaltstoffe in Carbene beginnt *in der dritten Periode* mit einem Wert zwischen 2,5 und 5,0%/°C. Die Koksbildung wird in dieser Phase, die einen Übergangscharakter hat, bereits bedeutender — im Durchschnitt etwa 0,75%/°C. *In der vierten Stufe* findet der überwiegende Teil der Verkokung statt, u. zw. anfangs sehr energisch, später mit einer allmählich abnehmenden Tendenz. In dieser Periode ist die Umwandlung der Asphaltstoffe praktisch beendet und auch die Menge der Carbene verringert sich wesentlich, mit etwa 1,87 bis 3,16%/°C. *In der letzten Periode* — in der sich ähnliche Vorgänge wie bei die Verkokung der Mineralkohle abspielen — werden praktisch nur mehr die Carbene parallel mit einer unbedeutenden Umwandlung der Asphaltstoffe in Koks umgesetzt.

Diese Vorgänge sind in den Diagrammen der Abb. 8 graphisch dargestellt, während die zahlenmäßigen Werte der charakteristischen Punkte in den Tab. IV angeführt werden.

Tabelle III

Auf den gebildeten Koks bezogene Änderung der Bestandteile, welche die Verkokung der Braunkohlenteere beeinflussen

Bestandteil	Verkokungsstufe No.	Generatorteer der Borsoder Kohle		Generatorteer der transdanubischen Kohle		Schwelteer der huminoiden Kohle		Schlattner-Schwelteer der lipoiden Kohle		Geissen-Schwelteer der lipoiden Kohle		Mit Schwefelsäure behandelter Geissen-Schwelteer	
		Spezifische Änderung %/°C	Gesamtänderung in der Stufe %	Spezifische Änderung %/°C	Gesamtänderung in der Stufe %	Spezifische Änderung %/°C	Gesamtänderung in der Stufe %	Spezifische Änderung %/°C	Gesamtänderung in der Stufe %	Spezifische Änderung %/°C	Gesamtänderung in der Stufe %	Spezifische Änderung %/°C	Gesamtänderung in der Stufe %
Kokssubstanz	I.	+0,007	+0,2	+0,005	+0,2	+0,004	+0,1	+0,001	+0,4	+0,002	+0,9	+0,001	+0,6
	II.	+0,08	+1,6	+0,17	+1,7	+0,08	+1,6	+0,17	+1,7	+0,19	+1,9		
	III.	+0,44	+4,4	+0,49	+4,9	+0,15	+3,0	+0,78	+7,8	+0,93	+9,3	+1,62	+16,2
	IV.	+5,84	+58,4	+2,41	+72,4	+3,72	+74,4	+2,91	+87,3	+2,09	+62,7	+3,16	+63,2
	V.	+1,77	+35,4	+1,04	+20,8	+1,04	+20,8	+0,28	+2,8	+0,76	+15,2	+1,00	+20,0
Carbene	I.	+0,34	+10,2	+0,25	+10,0	+0,02	+0,7	+0,13	+5,2	+0,12	+3,6	+0,02	+1,4
	II.	+0,30	+6,0	+0,18	+1,8	+0,17	+5,1	+0,23	+2,3	+0,69	+6,9		
	III.	+3,55	+35,5	+3,66	+36,6	+1,62	+32,4	+1,95	+39,0	+1,09	+57,0	+2,97	+59,4
	IV.	—1,93	—19,3	—1,23	—36,9	—1,87	—18,7	—2,46	—49,2	—2,58	—51,6	—3,16	—31,6
	V.	—2,21	—44,2	—1,30	—26.0	—1,09	—21,8	—0,41	—4,1	—0,97	—19,4	—1,48	—29,6
Asphaltstoffe	I.	+1,50	+30,0	+1,29	+25,8	+0,89	+35,6	+0,43	+17,2	+0,56	+28,0	+0,32	+22,4
	II.	—0,46	—13.8	—0,39	—11,7	—0,18	—3,6	—0,14	—1,4	—0,74	—7,4		
	III.	—4,39	—43,9	—5,03	—50,3	—3,08	—61,6	—2,51	—25,1	—2,50	—25,0	—1,08	—10,8
	IV.	—4,12	—41,2	—1,60	—48,0	—3,82	—38,2	—1,13	—11,3	—0,32	—0,4	—1,02	—10,2
	V.	—0,27	—5,4	—0,19	—3 8	—0,48	—9,6	—0,28	—5,6	—0,24	—4,8	—0,28	—8,4
Polymerisierende saure Verbindungen	I.	—1,87	—56,1	—1,59	—31,8	—1,15	—46,0	—1,29	—51,6	—0,93	—37,2	—0,02	—1,4
	II.	—0,18	—3,6	—0,15	—1,5	—0,06	—1,2	—0,22	—4,4	—0,70	—7,0		
	III.	—0,04	—0,4	—0,03	—0,3	—0,02	—0,4	—0,04	—0,4	—0,03	—0,3	—0,01	—0,1

Tabelle IV

Charakteristische Werte der Diagramme, die den Reaktionsmechanismus der Braunkohlenteerverkokung darstellen

Teerbestandteil	Bezeichnung in den Diagrammen	Generatorteer der Borsoder Kohle		Generatorteer der transdanubischen Kohle		Schwelteer der huminoiden Kohle		Schlattner-Schwelteer der lipoiden Kohle		Geissen-Schwelteer der lipoiden Kohle		Mit Schwefelsäure behandelter Geissen-Schwelteer	
		auf den gebildeten Koks bezogener Wert %	perzentueller Wert %	auf den gebildeten Koks bezogener Wert %	perzentueller Wert %	auf den gebildeten Koks bezogener Wert %	perzentueller Wert %	auf den gebildeten Koks bezogener Wert %	perzentueller Wert %	auf den gebildeten Koks bezogener Wert %	perzentueller Wert %	auf den gebildeten Koks bezogener Wert %	perzentueller Wert %
Kokssubstanz	a_1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,4	0,4	0,9	0,9	—	—
	a_2	1,8	1,8	1,9	1,9	1,7	1,7	2,1	2,1	2,8	2,8	0,6	0,6
	a_3	6,2	6,2	6,8	6,8	4,7	4,7	9,9	9,9	12,1	12,1	16,8	16,8
	a_4	64,6	64,6	79,2	79,2	79,1	79,1	97,2	97,2	74,8	74,8	80,0	80,0
Carbene	b_0	21,8	29,7	21,5	30,8	6,1	13,9	12,8	21,7	3,6	5,1	0,4	0,7
	b_1	32,0	43,6	31,5	45,0	6,4	14,6	18,0	30,3	7,2	10,1	—	—
	b_2	38,0	51,8	33,3	47,6	11,5	26,2	20,3	34,3	14,1	19,9	1,8	29,4
	b_3	73,5	100,0	69,9	100,0	43,9	100,0	59,2	100,0	71,1	100,0	61,2	100,0
	b_4	54,2	74,0	33,0	47,2	24,2	55,1	10,1	17,0	19,5	27,4	29,6	48,3
Asphaltstoffe	c_0	74,3	71,2	88,0	77,2	79,4	69,0	28,1	62,2	16,7	37,4	9,6	30,0
	c_1	104,3	100,0	113,8	100,0	115,0	100,0	45,3	100,0	44,7	100,0	—	—
	c_2	90,5	86,6	102,1	89,4	111,4	96,8	43,9	96,9	37,3	83,6	32,0	100,0
	c_3	46,6	43,7	51,8	45,4	49,8	43,3	18,8	41,6	12,3	27,6	21,2	66,4
	c_4	5,4	5,2	3,8	3,3	11,6	10,1	7,5	16,5	5,9	13,2	10,0	31,3
Polymerisierbare saure Verbindungen	d_0	60,1	100,0	36,6	100,0	47,6	100,0	56,4	100,0	44,4	100,0	1,8	100,0
	d_1	4,0	6,7	4,8	13,1	1,6	3,4	4,8	8,5	7,3	16,4	—	—
	d_2	0,4	0 7	0,3	0,8	0,4	0,8	0,4	0,7	0,3	0,7	0,2	11,1

Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, daß die an Asphaltstoffen und polymerisierbaren saueren Verbindungen reichen Generatorteere die stärkste Neigung zur Verkokung zeigen. Im Falle beider untersuchter Generatorteere beginnt die wesentliche Verkokung bei 400° C, und während dieser Vorgang bezüglich des Generatorteers der Braunkohle aus der Gegend Borsod innerhalb eines Temperaturbereiches von 30° C verläuft, spielt sich die Verkokung des Generatorteeres aus transdanubischer Braunkohle in einem Temperaturintervall von 50° C ab. Höchstwahrscheinlich kann diese Verschiedenheit der Verkokungsgeschwindigkeit der verschiedenen Menge schwefelhaltiger Asphaltstoffe zugeschrieben werden, da die Asphaltstoffe des Generatorteers der Braunkohle aus der Borsod-Gegend 4,58% Schwefel enthalten, während der Schwefelgehalt der Asphaltstoffe des aus transdanubischen Kohle erzeugten Generatorteeres 1,72% beträgt.

Den Generatorteeren folgt in bezug auf Neigung zurVerkokung der mittlere Mengen Asphaltstoffe und polymerisierbare saure Verbindungen enthaltende Schwelteer der huminoiden Kohle, dessen Verkokung bei 410° C beginnt und bei 450° C beendet ist. Bei diesem Teer wird also die dem geringeren Gehalt an thermolabilen Verbindungen zuzuschreibende günstige Wirkung durch den hohen — 4,29%igen — Schwefelgehalt seiner Asphaltstoffe teilweise aufgehoben.

Die bedeutende Verkokung der aus lipoider Kohle im Schlattnerschen, bzw. Geissenschen Ofen erzeugten Schwelteere beginnt erst bei 420° C und endet im Falle des Schlattner-Teeres bei 460° C, im Falle des Geissen-Teeres bei 470° C. Dieser geringe Unterschied der Verkokunsgeschwindigkeit wird dadurch verursacht, daß der Schlattnersche Schwelteer etwas mehr Asphaltstoffe und polymerisierbare saure Verbindungen enthält, und seine Asphaltstoffe einen höheren Schwefelgehalt besitzen.

Wie zu erwarten war, zeigt der mit Schwefelsäure behandelte Geissen-Schwelteer, aus dem die thermolabilen Verbindungen entfernt wurden, die geringste Neigung zur Verkokung. Dieser Teer beginnt erst bei 440° C in bedeutendem Maß zu verkoken, und der Vorgang ist erst bei 480° C beendet.

Die Ergebnisse der Versuche über die thermische Behandlung von Braunkohlenteeren in einem Autoklaven ermöglichen das Studium der durch die stufenweise Erhöhung der Temperatur hervorgerufenen Änderungen jener Verbindungsgruppen die im Braunkohlenteer enthalten sind. In dieser Hinsicht bilden die neutralen sauerstoffhaltigen und die organischen basischen Verbindungen die stabilsten Verbindungsgruppen des Braunkohlenteers, ferner die, eine einzige Doppelbindung enthaltenden, aliphatischen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe, die unter den angewandten Versuchsbedingungen in das Destillat gelangen und aus denen sich praktisch kein Koks bildet, schließlich die unverändert zurückbleibenden festen Verunreinigungen.

Als nächste Verbindungsgruppen folgen die gesättigten Kohlenwasserstoffe und die nicht polymerisierbaren sauren Verbindungen, welche be

verhältnismäßig höherer Temperatur bloß 8—9% Koks bilden, ferner die Carbene.

Die Umwandlung der in die Gruppe der thermolabilen Verbindungen gehörenden Asphaltstoffe beginnt nicht gleichzeitig mit der thermischen Zersetzung, sie werden im Falle von Teeren mit hohem Asphaltstoffgehalt erst bei einer um 20—40° C höheren, im Falle von paraffinreichen Teeren bei einer um 60—70° C höheren Temperatur in bedeutendem Maß in Carbene umgesetzt. Die Geschwindigkeit dieser Umwandlung hängt vom strukturellen Aufbau der Teere, in erster Linie von der Menge der in ihnen enthaltenen schwefelhaltigen Verbindungen ab.

Die auf Einwirkung von Säure polymerisierbaren sauren Verbindungen bilden die thermolabilsten Bestandteile der Braunkohlenteere, ihre Umwandlung in Asphaltstoffe beginnt gleichzeitig mit der thermischen Zersetzung und endet bei der Temperatur der starken Carbenbildung. Dieser Gruppe gehören auch die neutralen schwefelhaltigen Verbindungen an, aus deren Zersetzungsprodukte sich jedoch unter den angewandten Versuchsbedingungen kein Koks bildet.

ZUSAMMENFASSUNG

Die thermische Behandlung der charakteristischen ungarischen Braunkohlenteertypen ergab folgende Ergebnisse:

Die Verkokung der Braunkohlenteere erfolgt in fünf aufeinander folgenden Stufen. In der *ersten Stufe* bilden sich aus dem größten Teil der polymerisierbaren saueren Verbindungen Asphaltstoffe; in der *zweiten Stufe* setzt sich die Umwandlung der polymerisierbaren saueren Verbindungen fort und gleichzeitig nimmt auch die Verkohlung der Asphaltstoffe ihren Anfang; in der *dritten Phase* bilden sich aus einem Teil der Asphaltstoffe Carbene und parallel damit wird auch die bis dahin unwesentliche Koksbildung stärker; im *vierten Abschnitt* findet überwiegend Verkokung statt. In dieser Stufe ist die Umwandlung der Asphaltstoffe praktisch beendet und die Menge der Carbene verringert sich auch wesentlich. In der *fünften Phase* werden praktisch nur mehr die Carbene zu Koks umgewandelt.

Gegen Wärmeeinwirkung sind die Generatorteere mit hohem Asphaltstoff- und Saueröl gehalt am empfindlichsten und zeigen daher die stärkste Neigung zur Verkokung. Die paraffinreichen Schwelteere der lipoiden Kohlen sind am unempfindlichsten, während die aus huminoiden Kohlen erzeugten Schwelteere von mittlerem Asphaltstoff- und Saueröl gehalt zwischen diese beide Teertypen eingereiht werden können.

Die Thermostabilität der charakteristischen Verbindungsgruppen der Braunkohlenteere gestaltet sich in Funktion der Temperatur in anwachsender Reihenfolge folgendermaßen: auf Einwirkung von Säure polymerisierbare saure Verbindungen, Asphaltstoffe, auf Einwirkung von Säure nicht polymerisierbare saure Verbindungen, gesättigte Kohlenwasserstoffe, Carbene, in kleineren Mengen vorhandene, unverändert bleibende Bestandteile, wie z. B. eine Doppelbindung enthaltende Kohlenwasserstoffe, neutrale sauerstoffhaltige und organische basische Verbindungen, ferner feste Verunreinigungen.

LITERATUR

1. Kohlhardt, K.: Oel u. Kohle **11,** 80 (1935).
2. Szilágyi, A., Markóczy, G., Ráskai, B.: Acta Chim. Hung. **15,** 365 (1958).
3. Egloff, G.: Min. Congress J. **15,** 203 (1929).
4. Rapoport, J. B., Kaftenov, S. V.: Хим. Тверд. Топлива (Khim. Tverdogo Topliva) **3,** 808 (1932).

5. POPHAM, F. J.: Ind. Chemist. **5**, 179 (1929).
6. FISCHER, A., MORELL, J. C.: J. Soc. Chem. Ind. **52**, 228 (1933).
7. EGLOFF, G., MORELL, J. C.: Ind. Eng. Chem. **32**, 39 (1940).
8. RJABOV, L.: Кокс и химия (Koks i Khimija) **1953** (2) 28.
9. ERDÉLY, A.: Brenstoff-Chemie **7**, 359 (1926).
10. VARGA, J., ERDÉLY, A.: Brenstoff-Chemie **8**, 133 (1927).
11. TERRES, E., FISCHER, K., SASSE, E.: Brennstoff-Chemie **31**, 193 (1950).
12. GEHROLD, M.: Erdöl u. Kohle **9**, 24 (1956).
13. KESSLER, F. M.: Paliva **35**, 10, 302 (1955).
14. RAPOPORT, J. B.: Mesterséges folyékony üzemanyagok gyártása (Herstellung synthetischer flüssiger Treibstoffe) (Budapest) 1952. S. 13.
15. DIERICHS, A., KUBICKA, R.: Phenole und Basen (Berlin) 1958. S. 372.
16. SHINGO, A., MASATOSHI, U.: J. Japan Tar Ind. Ass. **10**, 267 (1958).
17. LISSNER, A., THAU, A.: Die Chemie der Braunkohle (Halle) 1953. S. 95.
18. HAGEMANN, A.: Z. Angew. Chem. **20**, 355, 503 (1929); Braunkohle **30**, 945, 976 (1931).
19. MOLDAVSZKY, B. P., KUMARI, Z. I.: Ж. Общ. Хим. (Sch. Obsch. Khim.) **3**, 298, 307 (1934).
20. TYILJITSCSHEV, M. D.: Химия Крекинга (Khimija Krekinga) (Moskva) 1941.
21. RÁSKAI, B.: NEVIKI Közlemények **2**, 45 (1960).

On the Coking Process of Hungarian Brown Coal Tars as a Function of Temperature, II.

Experiments on the Thermal Processing of Hungarian Brown Coal Tar Oils

B. RÁSKAI

Summary. On subjecting some characteristic types of Hungarian brown coal tars to thermal processing, the following results were obtained.

The coking process of brown coal tars takes place in five subsequent steps. In the *first step*, asphaltic substances form from the major part of the polymerizable acid compounds. In the *second step*, the conversion of polymerizable acid compounds continues, and at the same time, also the carbonization of asphaltic substances begins. In the *third step*, carbenes develop from a portion of asphaltic substances. Parallel to this process, also the thus far insignificant coke formation begins to be stronger, while in the *fourth step*, coke formation becomes predominant. The conversion of asphaltic substances is practically completed in this phase, and the quantity of carbenes appreciably decreases as well. In the *fifth step*, practically only the carbenes are converted into coke.

Producer gas tars of high contents of asphaltic substances and acidic oils are most sensitive against heat effects, and thus, they are strongly inclined to convert into coke. The paraffin-rich low-temperature tars of lipoid coals are, in turn, the least sensitive to heat treatment, while the low-temperature tars produced from huminoid coals, disclosing moderate contents of asphaltic substances and acidic oils can be classified into an intermediate group between both abovementioned groups.

The thermostability of the characteristic groups of compounds, plotted against temperature, shows the following sequence, according to rising thermostabilities: acidic compounds polymerizable on the effect of acid, asphaltic substances, acidic compounds not polymerizable on the effect of acid, saturated hydrocarbons, carbenes, unchanging components present in smaller amounts as *e. g.* hydrocarbons with one double bond, neutral hydrogen-containing and organic basic compounds, and lastly, solid contaminations.

Коксование отдельных типов венгерского буроугольного дегтя в зависимости от температуры, II.

Б. РАШКАИ

Резюме. Процесс коксования буроугольного дегтя происходит в пяти следующих друг за другой фазах. В первой фазе большая часть полимеризующихся кислых соединений полимеризующихся кислых соединений и одновременно начинается также и процесс обуг-

ливания асфальтовых веществ. В третьей фазе происходит превращение в карбены значительной части асфальтовых веществ и параллельно увеличивается незначительное до сих пор образование кокса. В четвертой фазе происходит подавляющая часть процесса коксования, когда превращение асфальтовых веществ практически заканчивается и количество карбенов тоже значительно снижается. В пятой фазе практически происходит только превращение в кокс углистых карбенов.

Термостабильность характерных групп соединений буроугольного дегтя в зависимости от температуры — в возрастающем порядке — складывается следующим образом: полимеризующиеся под влиянием кислоты кислые соединения, асфальтовые вещества, неполимеризующиеся под влиянием кислоты кислые соединения, предельные углеводороды, карбены и присутствующие в небольшом количестве остающиеся без изменения компоненты.

Dr. Béla Ráskai; Veszprém, Wartha Vince u. 1—3, Ungarn.

DETERMINATION OF MODULUS OF SHEAR IN RUBBER

Z. BARTHA and P. SZŐR

(Research Institute of Rubber Industry, Budapest)

Received March 17, 1961

1. Introduction

According to the statistical theory of rubber elasticity, the following correlation exists between the energy of deformation and the relative main deformations λ_1, λ_2 and λ_3 [1]:

$$W = \frac{1}{2} RT\nu[\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3] \tag{1}$$

where ν is the number of active chains in 1 cubic cm. of the substance, R the ideal gas constant and T the temperature in °K. As in equation (1), the factor $RT\nu$ is in fact the actual modulus of shear (G) of the substance, consequently the modulus of shear must be proportional to the number of active chains of network and to absolute temperature. This theoretical correlation is utilized by a number of authors in that various conclusions in respect to the number of active chains participating in the formation of the crosslinks and to changes in this number, respectively, are drawn from the modulus or from a quantity proportional to the modulus and from changes in these, respectively. However, conclusions of this type will be correct only in the case when the correlation of the quantity serving as a basis of the investigation with the modulus of shear, *i. e.* with the term $RT\nu$ is exactly known. The direct measurement of the modulus of shear would be undoubtedly the most reliable method. However, in many cases certain technical difficulties are met in carrying out measurements of this type. Consequently, examinations of this nature are being carried out in most cases under a tension or compression stress.

According to equ. (1), in the case of unidirectional homogeneous deformation, the correlation

$$f = G\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right) \tag{2}$$

exists between the tension referred to the original cross-section (f) and the deformation (λ). It follows from this correlation that on operating with a deformation (*i. e.* of λ) of the same value, the measured tension f will be propor-

tional to G, *i. e.* with factor RTr. The approximation of the homogeneous tension state is most simple under a tension stress. Therefore, in examinations of this type, this method appears to be most suitable.

In investigations under compression, it is very cumbersome to maintain a homogeneous tension state, due to the strong friction force between the compressure plates and the rubber surface. However, it is possible in many cases to simplify the experimental technique under a compression stress. Thus, one usually dispenses with the non-homogeneous state and readily applies the mentioned stress conditions. However, in such cases the problem emerges as to which correlations exist between the factor G determined by equ. [2] and the real modulus of shear, and, respectively, how these correlations are modified when a non-homogeneous stress is being applied. The investigations of SCHAY and SZŐR [2], further of PAYNE [3] in respect to rubber blocks subjected to compression lead to the conclusion that, on using a cylindrical specimen where the ratio of basic diameter to height is equal to unit, the factor determined by equ. (2) directly gives the modulus of shear of the substance tested. When this is really the case, then specimens of the mentioned shape may lend themselves to use under non-homogeneous stresses in experiments where changes in the modulus of shear against some other factor are examined.

On taking into account the above mentioned aspects, we examined in the present experiments the accordance of values of modulus of shear obtained by torsion (where pure shear appears), with those obtained by flexion and by compression, of the specimens of the described shape.

2. Determination of modulus of shear by torsion

In addition to shear stress, pure shear also appears when torsion stresses are applied. Consequently, this type of stress, in addition to pure shear stress, lends itself readily to the determination of the modulus of shear. As the specimens used in torsion stresses can be immediately applied also to examinations under other stress types (such as flexion, compression), the comparison of values of modulus of shear determined in this way with those obtained under other stresses appears to be a suitable method.

The torque (M_t) occurring under torsion stress by a cylindrical rod of l length and d diameter can be described by the formula

$$M_t = \frac{d^4\pi}{32} G \frac{\varphi}{l} \tag{3}$$

where φ is the angular displacement taking place on the effect of torque M_t. It follows from correlation (3) that a linear connection exists between angular displacement φ and torque M_t. It is possible to calculate modulus of shear G,

in the knowledge of the dimensions of the specimen used, from the slope of this correlation.

For the measurement of the correlation between the torque and the angular displacement φ, the apparatus disclosed by Fig. 1 was used.

Both ends of the specimen rod were fixed by clamps A and B in a way which excludes their slipping during the test. Clamp A is fix while clamp B can readily rotate in ball bearing C around the axis EF. The elongated axis of clamp B is attached to disk D. The load Q is placed in a balance pan attached to the end of the thread H which is suspended on disk D. The pointer I attached to clamp B is located before the scale K. The effective length of the specimen is determined by the length l between the clamps.

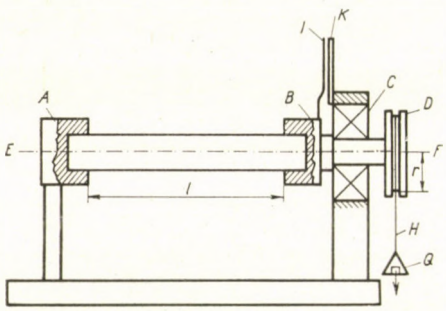


Fig. 1

On the effect of the load Q a torque Qr forms where r is the distance of thread H from axis EP. Due to this torque, the entrapped specimen distorts with an angle φ. Owing to the viscoelastic behaviour of rubber, this angle continuously changes in time. In order to eliminate the effects due to such changes, the angle of distortion was read at different moments (0.1, 1 and 10 minutes from the application of load).

After a measurement with a given load, requiring ten minutes, the specimen was allowed to stand 15 minutes prior to subjecting it to another load.

Such investigations were carried out with specimens prepared from substances of five different hardnesses. The hardness of substances was raised by increasing their content of carbon black. The angular distortion φ belonging to the loading period of 10 minutes are shown in Table I.

On substituting the term Qr of torque M into equ. (3), a linear correlation must be obtained between load Q and angular distortion φ. The actual linear correlation established on the basis of experimental results is disclosed in Fig. 2. According to equ. (3), these straights should pass the origo. However, as it appears from Fig. 2, this is not the case with the correlation based on experimental data. According to our experiments, certain load belongs already to a zero angular distortion. This may be due to the fact that in an unloaded state, it is impossible to adjust the angle meter to zero with a complete preciseness.

Denoting the slope of the straight Q—φ by m_l, the modulus of shear of the substance in question is

$$G = m_l \frac{32\, l\, r}{\pi\, d^4} . \qquad (4)$$

Table I

Specimen:	A_1		B_1		C_1		D_1		E_1	
Hardness, IRHD:	44.5		57.2		63.1		69.5		75.1	
	Q grams	φ degrees	Q grams	φ degrees	Q grams	φ degrees	Q grams	φ degrees	Q grams	φ degrees
	25	7.3	45	6.6	65	6.9	85	5.8	155	8.8
	45	13.6	65	9.6	95	10.5	135	10.4	205	11.0
	65	19.7	85	12.8	125	14.2	185	15.0	265	15.0
	85	26.4	105	15.7	165	20.0	235	19.1	315	18.2
	105	32.7	135	20.1	205	23.9	275	23.0	375	21.9
l, cm	15.77		15.77		15.77		15.77		15.66	
d, cm	1.94		1.94		1.94		1.94		1.95	
m_1, g/degree	3.15		6.65		8.02		11.14		16.39	
G, kp/sq. cm.	4.10		8.65		10.43		14.48		20.72	

The G values calculated by equ. (4) from the slope of the straights shown in Fig. 2 are also given in Table I.

The G values measured in various moments show even in the case of the same substance certain deviations, due to flow. These G values continuously

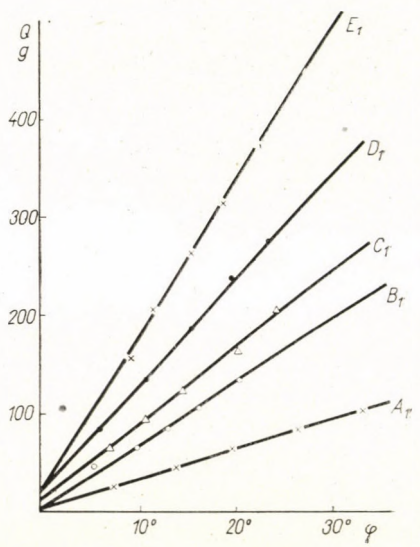


Fig. 2

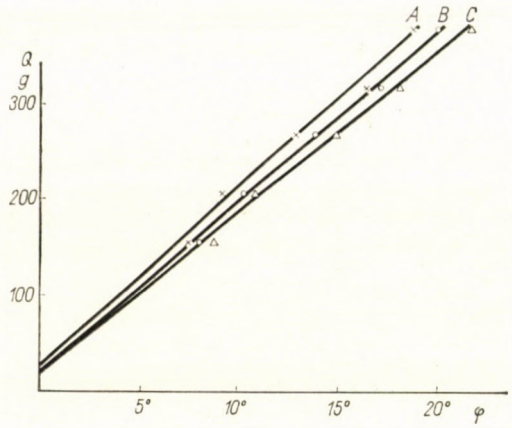


Fig. 3

decrease with time. The data of the correlations load vs. angular distortion measured in one tenth, one and ten minutes with specimens E_1 of the highest hardness (75.1 IRHD.) are presented in Table II and Fig. 3, respectively. It

Table II

	Q grams	φ, degrees, under a load for		
		0.1	1	10
		minutes		
—	155	7.5	8.1	8.8
—	205	9.3	10.4	11.0
—	265	13.0	13.9	15.0
—	315	16.5	17.2	18.2
—	375	18.9	20.4	21.9
m_l, g/degrees		18.15	17.47	16.39
G kp/sq. cm.		22.95	22.09	20.72

appears from Fig. 3 that the values of the modulus of shear monotonously decreases with time, and that the pairs of values Q—φ pertaining to the same moment are lying on the same straight, within the errors of measurement. On comparing the modulus measured in 0.1 minute with that measured in 10 minutes, this latter proved to be lower by about 10%.

The changes of the modulus in time were established with the other four specimens as well. Besides, duplicate tests were also carried out with each

specimen of different hardness. These latter specimens were denoted by index 2. The values of modulus of shear obtained in 0.1, 1 and 10 minutes are given in Table III.

Table III

Specimen	Hardness, IRHD	Modulus of shear, kp/sq. cm under a load for		
		0.1	1	10
		minutes		
A_1	44.5	4.19	4.17	4.10
A_2	43.5	4.49	4.46	4.43
B_1	57.2	9.77	9.27	8.65
B_2	57.1	9.49	8.92	8.55
C_1	63.1	11.46	10.55	10.43
C_2	62.8	11.96	10.82	10.74
D_1	67.3	16.57	15.03	14.48
D_2	69.5	16.29	15.78	14.91
E_1	75.1	22.95	22.09	20.72
E_2	77.1	24.19	23.39	21.68

Accuracy of measurements

It follows from equ. (3) that

$$\left|\frac{\Delta G}{G}\right| = \left|\frac{\Delta M_t}{M_t}\right| + \left|\frac{\Delta l}{l}\right| + \left|\frac{\Delta \varphi}{\varphi}\right| + 4\left|\frac{\Delta d}{d}\right| = \left|\frac{\Delta Q}{Q}\right| + \left|\frac{\Delta r}{r}\right| + \left|\frac{\Delta l}{l}\right| + \left|\frac{\Delta \varphi}{\varphi}\right| + 4\left|\frac{\Delta d}{d}\right|$$

In the examined case, the effective length of the specimen was $l \cong 15{,}8$ cm., the radius of the disk $r = 2$ cm, and the diameter of specimen $d \cong 2$ cm. The values of Q and φ are obtained from the differences in the pairs of values belonging to the first and the last point. In the least favourable case, $Q \cong 80$ g and $\varphi \cong 13°$, while in the optimum case, $Q \cong 220$ g and $\varphi \cong 25°$. Since the error of measurement ranges in the determition of the effective length of specimen ± 0.05 cm, in that of the angular distortion $\pm 0{,}25°$ in that of radius of disk and of diameter of specimen $\pm$ 0,01 cm, while in that of the load ± 1 g, the value of

$$\frac{\Delta G}{G} \text{ is } \begin{cases} 0{,}0599 \text{ in the least favourable case} \\ 0{,}0428 \text{ in the optimum case} \end{cases}$$

i. e. the error of determination of the modulus of shear by this method and with the apparatus of the mentioned sensitivity is about 5—6%.

3. Determination of modulus of shear by flexion

Specimens applied at the measurement by torsion can also directly be used in the determination of the modulus of shear by flexion. In the case of specimens of cylindrical shape, the correlation

$$M_h = \frac{E}{\varrho} \frac{d^4\pi}{64} \tag{5}$$

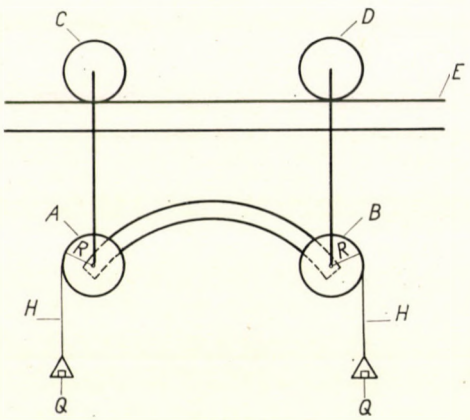


Fig. 4

exists between the bending moment (M_h) and the curvature ϱ of the neutral line, where E is the Young modulus of the substance and d diameter of specimen.

From equ. (2), the Young modulus is

$$E = \frac{df}{d\lambda} = G\left(1 + \frac{2}{\lambda^3}\right). \tag{6}$$

When the value of $\lambda \to 1$, *i. e.* in the case of small deformations,

$$E \cong 3\ G. \tag{7}$$

According to equ. (5), as the bending moment measured with the apparatus (cf. Fig. 4) is equal to the product of load Q and radius R of disks A and B, respectively, a linear correlation exists between load Q and the reciprocal values of the radius of curvature of the neutral line. On taking into account

equations (5) and (7), the slope (m_h) of this correlation is

$$m_h = \frac{3}{64} \cdot \frac{d^4\pi}{R} G. \tag{8}$$

This result was obtained on presuming, in principle, that the Hook law is also valid for rubber. However, we have shown already in the introduction that no linear correlation exists between deformation and tension. When we desire to take into account equ. (2) on deriving the correlation of M_h and ϱ, we must start with two fundamental correlations of flexion:

$$\int f \, dF = 0 \tag{9}$$

$$\int f a \, dF = M_h \tag{10}$$

where f is the tension, dF the surface element, M_h the bending moment calculated to the given cross-section, and a the distance of the surface element dF from the neutral line. Equ. (9) expresses that the elementary forces fdF generated in the entire cross-section of the flexed rod are in equilibrium, *i. e.* the combined sum of the created tensile (+) and compression (—) forces is equal to zero. Equ. (10), in turn, states that the torque of the forces generated in the cross section of the flexed rod, calculated to neutral line is equal to the torque of external forces calculated to the cross section mentioned.

According to the first fundamental correlation, on flexing a homogeneous rubber rod of symmetrical cross section, the neutral line shifts from the axis of symmetry to the compressed portion (cf. Fig. 5), because [according to equ. (6)] the Young modulus is higher under a compression stress ($\lambda < 1$) than under a tensile stress.

When coordinate X coincides with the axis of symmetry of the cross-section in a rubber rod of symmetrical cross section flexed around axis X, and on substituting equ. (2) into equations (9) and (10), the fundamental

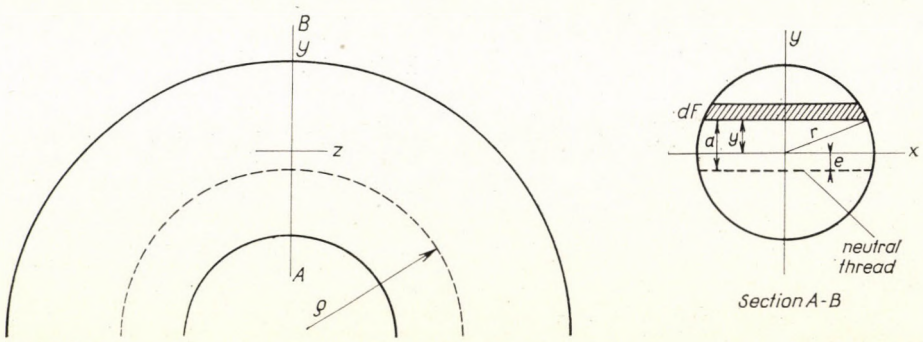


Fig. 5

correlations of the flexed rubber rod can be written in the form:

$$G\int\left(\lambda-\frac{1}{\lambda^2}\right)dF=0 \tag{11}$$

$$G\int\left(\lambda-\frac{1}{\lambda^2}\right)(y-e)\,dF=M_h \tag{12}$$

where e is the shift of the neutral line from the axis of symmetry, *i. e.* the ordinate of the neutral line, and $y-e=a$ is the distance of a given point from the neutral line. On the basis of the known regulatrities of flexion, the relative change of length of a line sited at a distance $a=y-e$ from the neutral line is

$$\lambda=\frac{\varrho+a}{\varrho}=1+\frac{y-e}{\varrho} \tag{13}$$

while in the case of rods of a circular cross-section:

$$dF=2xdy=2\sqrt{r_k^2-y^2}\,dy \tag{14}$$

where r_k is the radius of the cross-section of rod. Substituting equations (13) and (14) into the fundamental correlations (11) and (12) we obtain:

$$2G\int_{-r_k}^{r_k}\left[1+\frac{y-e}{\varrho}-\frac{1}{\left(1+\frac{y-e}{\varrho}\right)^2}\right]\sqrt{r_k^2-y^2}\cdot dy=0 \tag{15}$$

$$2G\int_{-r_k}^{r_k}\left[1+\frac{y-e}{\varrho}-\frac{1}{\left(1+\frac{y-e}{\varrho}\right)^2}\right](y-e)\sqrt{r_k^2-y^2}\cdot dy=M_h, \tag{16}$$

The derived equations represent two fundamental correlations of flexion for a rubber rod of circular cross-section, when the extent of curvature is so small that any changes in the cross-section of the rod are still negligible. On taking into account also the changes in the cross-section due to flexion, the following correlations are obtained for the actual cross-section of the rod tested:

$$2G\int_{-r_k}^{r_k}\left[\left(\frac{3a}{2\varrho}+1\right)^{2/3}-\frac{1}{\left(\frac{3a}{2\varrho}+1\right)^{4/3}}\right]\sqrt{r_k^2-y^2}\cdot dy=o \tag{17}$$

$$2G\int_{-r_k}^{r_k}\left[\left(\frac{3a}{2\varrho}+1\right)^{2/3}-\frac{1}{\left(\frac{3a}{2\varrho}+1\right)^{4/3}}\right]\left[\left(\frac{3a}{2\varrho}+1\right)^{2/3}-1\right]\varrho\sqrt{r_k^2-y^2}\cdot dy=M_h. \tag{18}$$

As the solution of the integrals in the above equations of general validity is rather complicated, and as, in practice, the measurement of modulus of shear by flexion is easier feasible in the case of smaller curvatures, any further discussion of the equations (17) and (18) can be dispensed with. In this way, also the calculations in respect to the constant cross-section as a simpler case were carried out with the correlations (15), and (16). Accomplishing the necessary operations with the mentioned equations, we obtain that

$$2G\pi\left[\frac{r_k^2(\varrho-e)}{2\varrho}+\varrho^2\left(1-\frac{\varrho-e}{\sqrt{(\varrho-e)^2-r_k^2}}\right)\right]=0 \tag{19}$$

$$2G\pi\left\{-\frac{er_k^2}{2}+\frac{r_k^4}{8\varrho}+\frac{e^2r_k^2}{2\varrho}+\varrho^2\left[\frac{(2\varrho-e)(\varrho-e)-r_k^e}{\sqrt{(\varrho-e)^2-r_k^2}}-2\varrho+e\right]\right\}=M_h. \tag{20}$$

The modulus of shear of the rubber rod can be calculated from equ. (20). Denoting the term $\pi\{\ldots\}$ for the sake of simplicity, by H, the modulus of shear is

$$G=\frac{M_h}{2H}.$$

For the calculation of the value H in the above formula, at a given radius of curvature and at a radius r_k, the knowledge of the shift of the neutral line e is necessary. This can be determined by using equ. (19). Namely, on solving this equation for e, we obtain the site of the neutral line in the system of coordinates. At various radii of curvature, and in the case of unit radius, the following e values are obtained:

ϱ, cm	e, cm
20	−0.0126
16	−0.0147
12	−0.0209
10	−0.0251
8	−0.0314
5	−0.0507

The above data show that in the case of great radii of curvature, the value of e is very small, and it can practically be considered as zero. The negligibility of e is also supported by the fact that the axis of symmetry of the cross-section changed by the flexion shifts in the direction of the neutral line, because a portion of the cross-section of the rod decreases due to elongation in the direction of the rod axis, while its other portion increases due to compression. On neglecting e, equ. (20) can be written as follows:

$$M_h=2G\pi\left[\frac{r_k^4}{8\varrho}+\varrho^2\left(\frac{2\varrho^2-r_k^2}{\sqrt{\varrho^2-r_k^2}}-2\varrho\right)\right].$$

After rearrangement, and on carrying out the operations, the following correlations is obtained:

$$M_h = G \frac{\pi d^4}{64\varrho}\left[1 + \frac{8t^3}{4t(t^2-1)}\left(1 - \frac{1}{4t^2} + \ldots\right)\right] \qquad (21)$$

where $t = 2\frac{\varrho}{d}$

As soon as $\varrho \gg \frac{d}{2}$ *i. e.* $t \gg 1$, the members of the power set in parentheses remain negligibly small in respect to 1. Besides, also 1 becomes negligibly small in respect to t^2 in the denominator of the fraction before the set of

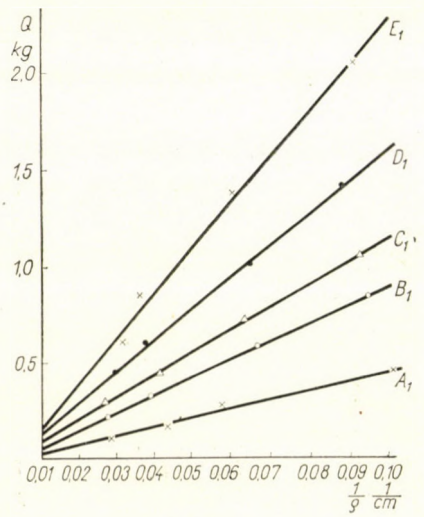


Fig. 6

powers. With these neglections, equ. (21) can be converted into equ. (5), provided E is substituted by 3 G, *i. e.* also in this case, the slope of the correlation $M_h - \frac{1}{\varrho}$ will be expressed by term (8).

When we desire to attain an error not exceeding 1%, then at the first neglection the condition $t > 5$ *i. e.* $\varrho > 2.5\ d$ and at the second neglection the condition $t > 10$, *i. e.* $\varrho > 5\ d$ must be fulfilled. In the case of radii of curvature of this order, the requirement is met at a fair approximation that practically no changes occur in the cross-section of specimen. It follows from this analysis that equ. (5) is valid with an error of 1% at radii of curvature $\varrho > 10$ cm, in the case of specimens of a diameter of 2 cm. Also according to experimental data, the linear correlation between M_h and $\frac{1}{\varrho}$ exists up to this limit (cf. Fig. 6). On the basis of these considerations, the measurement of G by

flexion was carried out only up to a radius of curvature $\varrho = 10$ cm, in order ot be able to use formula (5) requiring a simpler calculation.

The equipment sketched in Fig. 4 was applied for the measurement of the correlation between the bending moment and the radius of curvature ϱ. Both ends of the specimen were attached to the disks A and B with a radius of $r = 2$ cm equipped with ball bearings in a way that the longitudinal axis of the specimen was perpendicular to the axis of rotation of the disks. Disks A and B are suspended on pulleys C and D equipped with ball bearings which move easily along rail E. The load Q is placed in the balance pans suspended

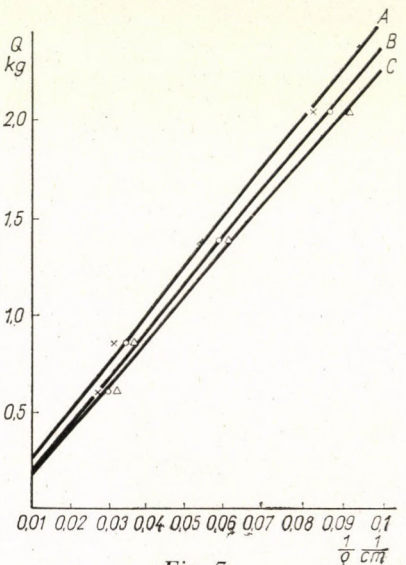


Fig. 7

on threads H over disks A and B. On measuring, obviously in each case the same load Q is to be applied in both balance pans, to maintain an uniform bending moment in the entire specimen. During actual measurement, care must be taken to keep the distance between the axes of rotation of pulleys C and D precisely identical with that between the axes of rotation of pulleys A and B, and to maintain the straights passing the centres of pulleys A and C, further of B and D, respectively, accurately veritcal. The measurement of the radius of curvature is carried out in a way that gauges of various radii of curvature are fitted to the upper curvature of the specimen under load. The radius of curvature of the gauge best fitting to the curvature of specimen corresponds to the actual radius of curvature of the upper arch. Since under the applied stress, the neutral line is lying practically in the central line of the specimen even in specimens of rubber of a radius of 1 cm, in the case of a radius of curvature measured in the above described way the value of ϱ will be lower by 1 cm.

Also in this case, in respect to the changes in time of the modulus of shear, the actual changes of the radius of curvature in time were measured for a given bending moment M_h according to a principle similar to that applied in the measurement by torsion of the changes of the angle φ in time.

On measuring the modulus of shear in this way, the stresses are already not homogeneous. During flexion, both a tensile and a compression stress takes place in the specimen. The actual problem is here the extent of accordance of the values of modulus of shear obtained in measurements by torsion where only a shearing stress occurs and those obtained in measurements by flexion where both tensile and compression stresses take place.

The measurements were carried out with specimens applied in measurements by torsion. The obtained results are given in Tables IV and V, and

Table IV

Specimen:	A_1		B_1		C_1		D_1		E_1	
Hardness, IRHD:	44.5		57.2		63.1		69.5		75.1	
	Q kp	$1/\varrho$ 1/cm	Q kp	$1/\varrho$ 1/cm	Q kp	$1/\varrho$ 1/cm	Q kp	$1/\varrho$ 1/cm	Q kp	$1/\varrho$ 1/cm
	0.11	0.029	0.22	0.028	0.30	0.027	0.45	0.030	0.61	0.032
	0.17	0.044	0.33	0.0395	0.45	0.042	0.60	0.038	0.85	0.037
	0.28	0.0585	0.58	0.0675	0.72	0.064	1.00	0.062	1.37	0.062
	0.44	0.1015	0.83	0.0955	1.05	0.0935	1.40	0.089	2.02	0.092
d, cm	1.94		1.94		1.94		1.94		1.95	
m_h, kpcm	4.60		8.98		11.40		15.79		22.64	
G, kp/sq. cm.	4.41		8.61		10.93		15.14		21.26	

Table V

	Q kp	$1/\varrho$, 1/cm under a load for		
		0.1	1	10
		minutes		
—	0.61	0.0275	0.030	0.032
—	0.85	0.032	0.035	0.037
—	1.37	0.0545	0.0595	0.062
—	2.02	0.0835	0.0875	0.092
m_h, kpcm		24.27	23.62	22.64
G, kp/sq. cm.		22.80	22.19	21.26

plotted against Q values, in Figs. 6 and 7, while the G values calculated on the basis of the derived straights are disclosed in Table VI. On comparing these

Table VI

Specimen	Hardnes, IRHD	Modulus of shear, kp/sq.cm. under a load for		
		0.1	1	10
		minutes		
A_1	44.5	4.42	4.41	4.41
A_2	43.5	5.12	4.91	4.84
B_1	57.2	9.25	8.85	8.61
B_2	57.1	9.22	9.06	8.93
C_1	63.1	11.38	11.10	10.93
C_2	62.8	11.80	11.37	10.91
D_1	67.3	16.70	15.80	15.14
D_2	69.5	—	—	—
E_1	75.1	22.80	22.19	21.26
E_2	77.1	23.00	22.05	20.98

data with those yielded by measurements by torsion, it appears that the differences between them do not exceed the errors of measurement. This points to the fact that the values obtained under shear stress and under flexion stress, from which the latter is under compression and under tension, are in accordance within the mentioned limits of errors of measurement.

Accuracy of measurements

According to equ. (5) and (7), as $M_h = QR$,

$$\left|\frac{\Delta G}{G}\right| = \left|\frac{\Delta \varrho}{\varrho}\right| + \left|\frac{\Delta Q}{Q}\right| + \left|\frac{\Delta R}{R}\right| + 4\left|\frac{\Delta d}{d}\right|$$

The accuracy of the determination of R and d is the same as in measurements by torsion. Using the described apparatus, it was possible to measure the load with an accuracy of ± 0.01 kg. The accuracy of the determination of ϱ increases with the decrease of ϱ, *i. e.* with higher curvatures. Thus, $\frac{\Delta \varrho}{\varrho}$ is approximately constant at various ϱ values, e. g. $\Delta \varrho$ is ± 1.0 cm at $\varrho = 40$ cm while

$\Delta\varrho$ is ± 0.20 cm at $\varrho = 10$ cm, the ratio $\frac{\Delta\varrho}{\varrho}$ ranging about 0.025. The value of Q, in turn, established in a way similar to that applied in the measurement by torsion varied from 0.33 to 1.4. Using these data,

$$\left|\frac{\Delta G}{G}\right| \text{ is } 0.080, \text{ when } Q = 0.33 \text{ and is } 0.057, \text{ when } Q = 1.4.$$

Thus, by this method of measurement, the error of the determination of the modulus of shear ranges 6—8%, on using the equipment of the given sensitivity.

4. Determination of the modulus of shear by compression

Though in the case of flexion the occurring stress is not homogeneous, the distribution and magnitude of stresses are known. However, under compression stresses when no changes may occur in the basic plane and top plane of specimen (e.g. the specimen is vulcanized into the compression clamps, or the friction between the compression clamps and the rubber substance is extremely high), according to our present knowledge it is impossible to determine the stresses occurring inside the specimen at an adequate reliability. In contrast to that, according to the measurements of SCHAY and SZŐR [2], equ. (2) can readily be applied to cylindrical specimens when the diameter of the specimen is identical with the height of the specimen. However, the question arises to what extent the values of modulus of shear G determined by measurements of this tipe on the basis of equ. (2) are in accordance with the real values of modulus of shear, *i. e.* of moduli of shear established by measurements by torsion or flexion. In order to elucidate this problem, compression tests were carried out with specimens cut, on strictly maintaining the abovementioned conditions, from specimens used in torsion and flexion tests. We desired to follow in each case the changes of the modulus of shear in time during actual measurement. Therefore, the changes of the height of the deformated specimens in time were measured for each different load P. The experimental results are shown in Tables VII and VIII.

It was not possible, however, to calculate the value of the modulus of shear from the obtained data on using equ. (2), at a satisfactory accuracy and reliability, because the original height of the specimen cannot be measured with the required accuracy (due to the fact that the basic and top planes of the specimen rods are not completely planparallel ones, and that the thickness gauge is unable to register values at a zero load). In order to eliminate the necessity of determining the original height at the evaluation of data, equ. (2) was transformed as follows. Relative deformation λ was substituted by $\frac{l_t}{l_0}$

Table VII

Specimen	A_1				B_1				C_1				D_1				E_1			
Hardness, IRHD	44.5				57.2				63.1				69.5				75,1			
	Q kp	l_t cm	l_t^3 cm³	Ql_t^3 kp sq.cm.	Q kp	l_t cm	l_t^3 cm³	Ql_t^3 kp sq.cm.	Q kp	l_t cm	l_t^3 cm³	Ql^3 kp sq.cm.	Q kp	l_t cm	l_t^3 cm³	Ql_t^3 kp sq.cm.	Q kp	l_t cm	l_t^3 cm³	Ql_t^3 kp sq.cm.
	4.85	1.797	5.80	15.7	4.85	1.785	5.68	15.4	4.85	1.882	6.65	17.5	4.85	1.877	6.61	17.1	4.85	1.945	7.35	18.1
	9.71	1.659	4.57	26.7	8.71	1.692	4.83	27.7	9.71	1.807	5.90	30.6	9.71	1.816	5.99	32.0	9.71	1.904	6.90	35.2
	14.56	1.515	3.48	33.4	14.56	1.602	4.10	37.2	14.56	1.732	5.20	43.5	14.56	1.750	5.36	44.5	14.56	1.864	6.48	50.6
	19.42	1.405	2.77	38.3	19.42	1.505	3.41	46.0	19.42	1.648	4.47	52.5	19.42	1.688	4.81	55.4	19.42	1.817	6.00	64.1
	24.27	1.292	2.16	40.5	24.27	1.445	3.01	50.5	24.27	1.578	3.93	60.5	24.27	1.630	4.33	64.5	24.27	1.775	5.59	76.5
	29.12	1.218	1.81	43.2	29.12	1.370	2.57	54.7	29.12	1.515	3.47	67.0	29.12	1.570	3.87	71.8	29.12	1.736	5.23	87.8
$l_{0\ \text{meas.}}$ cm	2.015				1.923				1.995				1.966				2.010			
$l_{0\ \text{extr.}}$ cm	2.024				1.909				1.988				1.961				1.997			
d cm	1.94				1.94				1.94				1.94				1.95			
m_{ϑ} cm/kp	0.147				0.0783				0.0646				0.0500				0.0308			
G kp/sq. cm.	4.64				8.24				10.41				13.26				21.71			

Table VIII

	Q kp	Under load for 0.1 minutes			Under load for 1 minutes			Under load for 10 minutes		
		l_t	l_t^3	Ql_t^2	l_t	l_t^3	$Ql^2{}_t$	l_t	$l^3{}_t$	Ql^2
	4.85	1.953	7.45	18.5	1.948	7.38	18.4	1.945	7.35	18.1
	9.71	1,914	7.01	35.5	1.909	6.96	35.4	1.904	6.90	35.2
	14.56	1.873	6.56	51.1	1.868	6.52	50.8	1.864	6.48	50.6
	19.42	1.831	6.13	65.0	1.824	6.07	64.6	1.817	6.00	64.1
	24.27	1.787	5.71	77.5	1.780	5.64	77.0	1.775	5.59	76.5
	29.12	1.758	5.43	90.2	1.740	5.27	88.5	1.736	5.23	87.8
$l_{0\,\text{meas.}}$ cm		2.01			2.01			2.01		
$l_{0\,\text{extr.}}$ cm		2.001			2.001			1.997		
$m_{\ddot{o}}$ cm/kp		0.0289			0.0304			0.0308		
G kp/sq. cm.		23.18			22.00			21.71		

where l_t is the height measured at moment t while l_0 is the height of specimen in unloaded state. On substitution, simplification and rearrangement we obtain

$$l_t^3 = \frac{l_0}{G} f l_t^2 + l_0^3. \tag{22}$$

The stress referred to the original cross-section is:

$$f = \frac{Q}{q}$$

where Q is the load and q is the basic surface of the specimen. Substituting this term into equ. (22), we obtain the following correlation:

$$l_t^3 = \frac{l_0}{Gq} Q l_t^2 + l_0^3. \tag{23}$$

According to equ. (23), provided equ. (2) is correct, the values of l_t^3 should be a linear function of Ql_t^2. In fact, on plotting the values of l_t^3 given in Tables VII and VIII against Ql_t^2, a straight is obtained (cf. Figs. 8 and 9). The point of intersection of this straight with axis l_t^3 yields the value of l_0^3 while its slope

gives the quotient

$$m_{\ddot{u}} = \frac{l_0}{Gq} . \tag{24}$$

From these two values, it is possible to calculated the modulus of shear in the knowledge of the cross-section of the specimen applied. The values of modulus of shear established in these measurements are disclosed in Table IX.

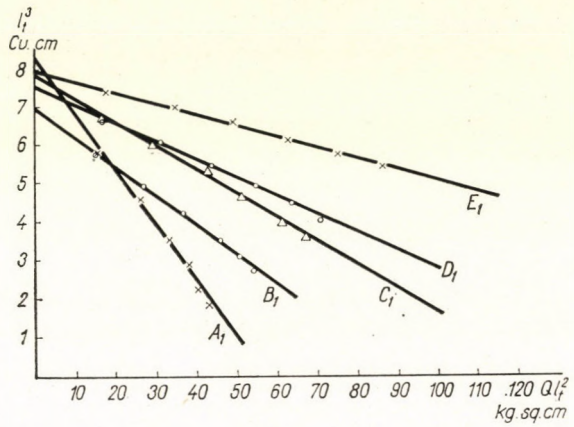


Fig. 8

Table IX

Specimen	Hardness, IRHD	Modulus of shear kg/sq.cm. under load for		
		0.1	1	10
		minutes		
A_1	44.5	4.86	4.72	4.64
A_2	43.5	5.10	5.07	4.94
B_1	57.2	8.64	8.49	8.24
B_2	57.1	9.25	9.00	8.88
C_1	63.1	11.06	10.85	10.41
C_2	62.8	11.7	10.62	10.38
D_1	67.3	14.41	14.0	13.26
D_2	69.5	13.8	13.69	13.35
E_1	75.1	23.18	22.00	21.71
E_2	77.1	23.8	22.1	21.6

Accuracy of measurements

We obtained from equ. (23) that

$$\left|\frac{\Delta G}{G}\right| = \left|\frac{\Delta Q}{Q}\right| + \left|\frac{\Delta q}{q}\right| + \left|\frac{2l_0^3 + l_t^3}{l_t(l_t^3 - l_0^3)}\,\Delta l_t\right|$$

In the present case, the load could be determined with an accuracy of 0.01 kg. The value of Q established in a way similar to that applied in measurements by torsion, ranged 24 kg. As $q = r_k^2\,\pi$, $\left|\frac{\Delta q}{q}\right| = 2\left|\frac{\Delta r_k}{r_k}\right|$ and as it was possible

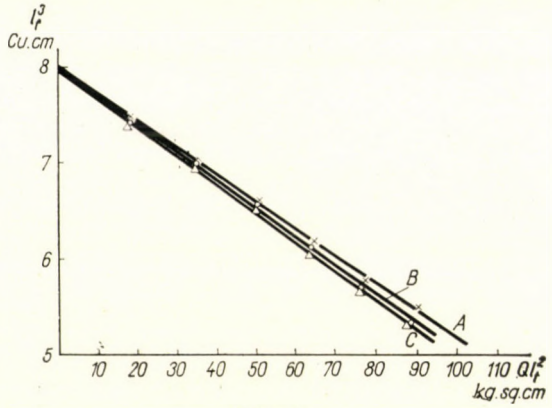


Fig. 9

to determine the radius of the specimen with an error of ± 0.005 cm, and as $r_k \cong 1$ cm, the quotient $\left|\frac{\Delta q}{q}\right| = \pm 0.01$. The value of l_0^3 varied from 7 to 8 cu. cm. depending on the specimen applied, while the value of l_t^3 and l_t, respectively, fluctuated between 2 and 5 cu. cm. and 1.26 and 1.71 cm, respectively. The height of the specimen could be determined with an error of 0.003 cm. On using these data,

$\left|\frac{\Delta G}{G}\right| \cong 0.0270$ and 0.0176, respectively, *i. e.* the error of the determination of G by this method of measurement ranged from 2 to 3%. However, this accuracy can only be attained in the case when the top and basic planes of the specimen are parallel to each other. As in practice, some deviation from parallelism to a small extent always occurs, the above given accuracy cannot be obtained. The error due to deviations from parallelism of the top and basic planes of the specimen can be assessed on the basis of the differences between the extrapolated and the measured values of l_0, provided these are not too great. In the discussed case, the error from this source ranges approximately 1%.

5. Conclusions

The values of modulus of shear under load for 10 minutes, measured by torsion, flexion and compression are summarized in Table X. In columns 5 and 7 of Table X, the percentages of deviation of values of modulus of shear

Table X

Specimen	Hardness, IRHD	Modulus of shear measured by torsion kp/sq. cm.	Modulus of shear measured by flexion kp/sq. cm.	Deviation of value by flexion from that by torsion %	Modulus of shear measured by compression kp/sq. cm.	Deviation of value by compression from tha by torsion %
A_1	44.5	4.10	4.41	+8	4.64	+13
A_2	43.5	4.43	4.84	+9	4.94	+11.5
B_1	57.2	8.65	8.61	—0.5	8.24	— 5.0
B_2	57.1	8.55	8.93	+4.5	8.88	+ 4.0
C_1	63.1	10.43	10.93	+5.0	10.41	— 0.0
C_2	62.8	10.74	10.91	+2.0	10.38	— 3.5
D_1	67.3	14.48	15.14	+5.0	13.26	— 8.5
D_2	69.5	14.91	—	—	13.35	—10.5
E_1	75.1	20.72	21.26	+2.5	21.72	+ 3.5
E_2	77.1	21.68	20.98	—3.5	21.60	— 0.5

measured by flexion and compression, respectively, from those measured by torsion are given. On taking into account the errors of measurement, the maximum deviations may range 11—14% in the case of flexion and 8—10% in that of compression. In fact, the deviations of values obtained by measurement by flexion never exceeded the error limits of measurement, while in the case of compression too great errors occur except two or three specimens. As in the latter case the deviations of the specimens *A* and *D*, which exceed the error limits of the measurements, have different signs, the conclusion can be drawn that the accuracy of the measurement in the case of compression does not attain the afore-said accuracy. This can be ascribed to the fact that the top and basic planes deviate from the parallelism. The resulting error may exceed the above-mentioned value of 1%, and it may attain the value of 4%. Taking into consideration the afore-said facts, it follows from the data of Table X that the values of modulus of shear measured under compression stress under the above mentioned conditions afford the real values of modulus of shear. Thus, the modulus of shear can be determined with a satisfactory accuracy even by this simple method of measurement where also small specimens (*e. g.* cylinders of 0.5 cm diameter and of the same height) can be used.

SUMMARY

The accordance of values of modulus of shear obtained under torsion, flexion and compression stresses was investigated. The measured values proved to agree with each other in all three cases, within the error limits of the measurement, though the homogeneous state of tension could not be maintained during actual compression. Namely, it was shown that on applying at the compression tests specimens with a 1 : 1 ratio of diameter to height, the use of the equation

$$f = G\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right)$$

yields values for the modulus of shear which are quite real even when the tension state of the specimens is not homogeneous.

LITERATURE

1. Treloar, L. R. G.: Theorie und molekulare Deutung technologischer Eigenschaften von hochpolymeren Werkstoffen. (Springer Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg.) 1956. pp. 312—319.
2. Schay, G., Szőr, P.: Acta Chim. Hung. **2**, 317 (1952); The Engineers Digest **14**, 211 (1953).
3. Payne, A. R.: The Engineer **207**, 328 (1959).

Über die Bestimmung des Schermoduls von Gummi

Z. BARTHA und P. SZŐR

Zusammenfassung. Die Übereinstimmung der bei Biegebeanspruchung, Kompressionsbeanspruchung und Torsionsbeanspruchung ermittelten Werte des Schermoduls wurde ausführlich untersucht. Es wurde dabei festgestellt, daß die Meßergebnisse in allen drei Fällen miteinander — innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen — gut übereinstimmen, obwohl bei der Kompression kein homogener Spannungszustand aufrechterhalten werden konnte. Es wurde gezeigt, daß — falls man bei der Kompression Probekörper mit einem Verhältnis 1 : 1 des Durchmessers zur Höhe anwendet — die mittels der Gleichung

$$f = G\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right)$$

errechneten Modulwerte auch dann die richtigen Werte des Schermoduls ergeben, wenn die Probekörper keinen homogenen Spannungszustand besaßen.

Определение модуля сдвига резины

З. БАРТА и П. СЁР

Резюме. Авторами проведено сравнение совпадения величин модуля сдвига, полученных при торзионном, изгибающем и сжимающем усилии. Полученные результаты показывают, что в пределах погрешности измеренные величины во всех трех случаях совпадают, несмотря на то, что при сжатии не было обеспечено однородное состояние напряженности. Показано, что если при сжатии применяются лепешки, соотношение диаметра и высоты которых равно 1:1, тогда величина модуля, определенного при помощи уравнения:

$$f = G\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right)$$

представляет собой величину настоящего модуля сдвига даже в случае, если состояние напряженности не является однородным.

Dr. Zoltán Bartha
Dr. Péter Szőr
Budapest VIII. Kerepesi út 17.

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor
A kézirat nyomdába érkezett: 1962. VII. 21. — Terjedelem: 11,50 (A/5) ív, 37 ábra

62.55721 — 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 fascicule seront réunis en un volume (4 volumes par an).

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

Acta Chimica
Budapest 502, Postafiók 24.

Toute correspondance doit être envoyée à cette même adresse.

Le prix de l'abonnement est de 110 forints par volume.

On peut s'abonner à l'Entreprise pour le Commerce Extérieur de Livres et Journaux «*Kultúra*» (Budapest I. Fő utca 32. Compte-courant No. 43-790-057-181) ou à l'étranger chez tous les représentants ou dépositaires.

«*Acta Chimica*» издают трактаты из области химической науки на русском, французском, английском и немецком языках.

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

Предназначенные для публикации рукописи следует направлять по адресу:

Acta Chimica
Budapest 502, Postafiók 24.

По этому же адресу направлять всякую корреспонденцию для редакции.

Подписная цена «*Acta Chimica*» — 110 форинтов за том. Заказы принимает предприятие по внешней торговле книг и газет «*Kultúra*» (Budapest I. Fő utca 32. Текущий счет № 43-790-057-181) или его заграничные представительства и уполномоченные.

INDEX

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

GÖMÖRYOVÁ, A.: Paper Chromatographic Determination of Formic and Acetic Acids 251

BELCHER, R.: Selective and Sensitive Organic Reagents 257

BOIRIE, C. et PLATZER, R.: Dosage du silicium dans l'uranium 267

BOIRIE, C. et PLATZER, R.: Dosage de l'uranium dans les minerais 275

BOIRIE, C., BOSC, D., HUGOT, G. et PLATZER, R.: Dosage de très faibles traces d'uranium dans les milieux biologiques (sang et organes) 281

HORN, G.: Physikochemische Untersuchungen an N-Oxiden, II. Polarographische Untersuchungen heterocyclischer N-Oxide 287

SIMENAUER, A.: Dosage de traces d'azote superficiel dans le zirconium et les zircaloys 295

GORDON, L., BLOCK, J., HABERMAN, N. and SALESIN, E. D.: Precipitation Processes and Precipitation from Homogeneous Solution 299

Лаврухина, А. К., Коуржим, В. и *Родин, С. С.:* Новый метод хроматографического разделения радиоактивных рубидия и цезия. — (LAVRUKHINA, A. K., KOURZHIM, V. and RODIN, S. S.: New Method for the Separation of Radioactive Rubidium and Cesium by Chromatography)..... 309

PHYSIKALISCHE CHEMIE — PHYSICAL CHEMISTRY — ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

SASVÁRI, K.: Rutile Sister Structures with Vacant Places 317

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY — ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

SOMOGYI, Á. und GÉCZY, I.: Synthetische lineare Polymere, IX. Propfkopolymerisation mittels Bestrahlung in Anwesenheit von Benzoylperoxid-Dimethylanilin 327

CSŰRÖS, Z., DEÁK, GY. and SZOLNOKI, J.: Condensation of Benzaldehyde and Benzyl Cyanide Catalyzed by Ion-exchange Resins (Preliminary Communication) 341

CHEMISCHE TECHNOLOGIE — CHEMICAL ENGINEERING — ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

RÁSKAI, B.: Über den Verkokungsverlauf ungarischer Braunkohlenteere in Funktion der Temperatur, II. Versuche über die thermische Behandlung von ungarischen Braunkohlenteeren 343

BARTHA, Z. and SZŐR, P.: Determination of Modulus of Shear in Rubber 359

15. XI. 1962

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

L. ERDEY, S. MÜLLER, G. SCHAY

AC

R. BOGNÁR, GY. BRUCKNER, L. CHOLNOKY,
T. ERDEY-GRÚZ, G. FODOR, Z. FÖLDI, M. FREUND, Á. GERECS,
GY. HARDY, Á. KISS, M. KORACH, B. LENGYEL, S. LENGYEL,
K. POLINSZKY, J. PROSZT, E. SCHULEK, Z. SZABÓ, F. TÜDŐS, L. VARGHA

REDIGIT

Z. CSŰRÖS

TOMUS 33. FASCICULUS 4.

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST
1962

ACTA CHIMICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK IDEGEN NYELVŰ KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI

CSŰRÖS ZOLTÁN

TECHNIKAI SZERKESZTŐ

FINÁLY ISTVÁN

BUDAPEST XI. MAGYARI ISTVÁN U. 10.

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

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

A közlésre szánt kéziratok a technikai szerkesztő címére küldendők.

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

Az Acta Chimica előfizetési ára kötetenként belföldre 80 forint, külföldre 110 forint. Megrendelhető a belföld számára az Akadémiai Kiadónál (Budapest V. Alkotmány utca 21. Bankszámla 05-915-111-46), a külföld számára pedig a „Kultúra" Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalatnál (Budapest I. Fő u. 32. Bankszámla 43-790-057-181 sz.) 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 u. 32. Bankkonto Nr. 43-790-057-181) oder bei seinen Auslandsvertretungen und Kommissionären.

KOMPLEXOMETRISCHE BESTIMMUNG VON ELEMENTAREM SCHWEFEL UND ELEMENTAREM SELEN

O. GIMESI, GY. RÁDY und L. ERDEY

(Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest)

Eingegangen am 25. August 1961

Mit Hilfe von EDTA-Maßlösung lassen sich zahlreiche Ionen direkt oder indirekt bestimmen. Zur Bestimmung von elementarem Schwefel arbeiteten KÖRBL und PŘIBIL ein auf neuem Prinzip beruhendes Verfahren aus [1], wobei der Schwefel in Sauerstoffgasstrom verbrannt, das Schwefeldioxyd mit entsprechend vorbereitetem Silberpermanganat versetzt und die dem Schwefelgehalt äquivalenten Mangan(II)-ionen komplexometrisch titriert werden. Über ein komplexometrisches Bestimmungsverfahren für das Selen berichtet die Literatur nicht.

Vor kurzem berichteten wir über die Bestimmung des elementaren Schwefels und elementaren Selens in nichtwäßrigen Lösungen [2]. Auf Grund unserer dabei erworbenen Erfahrungen arbeiteten wir eine indirekte Methode zur komplexometrischen Bestimmung des Schwefels und Selens aus. Das Prinzip unseres Verfahrens beruht auf der Umsetzung des elementaren Schwefels bzw. Selens mittels Kaliumcyanidüberschusses in Sulfocyanid bzw. Selenocyanid und Titration der überschüssigen Cyanidionen nach Zugabe einer Nickelsalzlösung komplexometrisch auf dem bereits bekannten Weg [3].

Angewandte Lösungen und Reagenzien

0,05 *m Nickel(II)salzlösung:* Die Lösung wurde durch Auflösen von metallischem Nickel bereitet und ihr Titer gravimetrisch kontrolliert.

0,05 *m EDTA-Maßlösung:* 18,614 g Äthylendiamintetraessigsaures-Dinatriumdihydrat (Selecton B_2, Chinoin) wurden in destilliertem Wasser auf 1 Liter gelöst. Ihr Titer wurde auf Nickelstammlösung bei pH 10 gegen Murexid als Indikator eingestellt.

0,2 *m Kaliumcyanidlösung:* 13,0228 g analysenreines Kaliumcyanid und zwei Granülen festes Natriumhydroxid wurden in destilliertem Wasser auf 1000 ml gelöst. Der Titer der Lösung wurde komplexometrisch mit Hilfe von Nickel(II)-salzstammlösung bestimmt [3]. Falls die Lösung in einer braunen Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel aufbewahrt wurde, war sie zwei Monate titerbeständig.

Der Murexidindikator wurde in einem Verhältnis von 1 : 200 mit festem, feinpulverisiertem Natriumchlorid verdünnt.

Ammoniumhydroxid—Ammoniumchlorid Puffergemisch: 70 g Ammoniumchlorid und 570 ml konz. Ammoniumhydroxidlösung wurden mit destilliertem Wasser auf 1000 ml gelöst bzw. ergänzt.

Analysenreiner Isopropylalkohol

Elementarschwefel, der aus Kohlendisulfid zweimal umkristallisiert und sodann im Vakuum getrocknet wurde.

Das Elementarselen wurde aus der wäßrigen Lösung von seleniger Säure mit Ascorbinsäure reduziert und im Vakuum getroeknet.

Beschreibung der Versuche

Im Laufe unserer Versuche beobachteten wir, daß sich die meisten Fehlerquellen bei der Umsetzung des Schwefels in Sulfocyanid ergeben. Wurde eine bekannte Menge von Kaliumcyanidlösung auf dem Wasserbad erwärmt, so nahm der Cyanidgehalt der Lösung in Abhängigkeit der Erwärmungszeitdauer immer mehr und mehr ab. Wurde aber die Kaliumcyanydlösung mit Ammoniumhydroxid—Ammoniumchlorid Pufferlösung versetzt und eine viertel Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, so konnten keine Cyanidionen mehr in der Lösung nachgewiesen werden. Obwohl sich dieser Zerfall unter Paraffinölschicht nicht beobachten ließ, war bei der Bestimmung die Menge des gefundenen Schwefels immer etwas geringer als die des eingewogenen. Wir fanden schließlich, daß sich kein Kaliumcyanidverlust zeigte, falls man die Lösung vorangehend mit einigen Tropfen Natriumhydroxidlösung alkalisierte.

Es wurde weiterhin beobachtet, daß ein Teil des Schwefels an der Becherwandung haften blieb, falls die Kaliumcyanidlösung auf die bereits eingewogene Schwefelprobe gegossen wurde, wodurch deren Auflösen zu viel Zeit in Anspruch nahm. Das Umsetzen des Schwefels in Sulfocyanid konnte am einfachsten derart durchgeführt werden, daß die eingewogene Schwefelprobe vorangehend in wenig Isopropylalkohol aufgelöst wurde. All dies vor Auge haltend entwickelten wir das neue Bestimmungsverfahren.

Bestimmung von elementarem Schwefel

Etwa 30—80 mg der zu untersuchenden Schwefelprobe wurden auf einer analytischen Waage in einen 250 ml Titrierkolben mittels Rückwägung eingewogen, mit 15—30 ml Isopropylalkohol versetzt und auf dem Wasserbad bis zur völligen Auflösung des Schwefels erwärmt. Der warmen isopropylalkoholischen Schwefellösung wurden 10,00 oder 20,00 ml 0,2 m Kaliumcyanidlösung zugefügt und das Reaktionsgemisch 5 bis 10 Minuten (d. h. bis zur Abkühlung der Lösung) stehengelassen. Zur Lösung wurden sodann 20 ml Pufferlösung und 10,00 oder 20,00 ml 0,05 m Nickelsalzlösung pipettiert. Nach Zugabe von 0,05—0,1 g Murexid als Indikator fügte man der Lösung solange destilliertes Wasser zu, bis die strohgelbe Farbe des Indikators erschien. Die Lösung wurde schließlich mit 0,05 m EDTA-Maßlösung bis zum violetten Farbumschlag titriert. 1 ml 0,2 m Kaliumcyanidlösung entspricht 6,4135 mg Schwefel.

Aus Tab. I läßt sich die Menge der bei der Bestimmung zu gebrauchenden Kaliumcyanid- und Nickellösungen, je nach dem Gewicht der eingewogenen Schwefelprobe, ablesen.

Tabelle I

Menge der zu gebrauchenden Lösungen in Abhängigkeit der Schwefeleinwaage

Einwaage S mg	Im Laufe der Bestimmung herangezogene Lösungen	
	0,2 m KCN-Lsg ml	0,05 m Nickel-Lsg ml
5— 20	10	20
20— 50	10	10
50— 70	20	20
75—100	20	10

Unsere Meßergebnisse sind in Tab. II zusammengefaßt.

Tabelle II

Komplexometrische Bestimmung von elementarem Schwefel auf indirektem Weg

Einwaage S mg	Gefunden S mg	Abweichung vom Sollwert	
		mg	%
6,9	6,59	—0,31	—4,4
10,2	9,6	—0,6	—5,8
24,2	24,4	+0,2	+0,83
24,0	24,19	+0,19	+0,79
30,8	30,72	—0,08	—0,2
33,0	32,9	—0,1	—0,3
33,9	33,54	—0,36	—1,0
47,7	47,05	—0,65	—1,1
98,6	98,33	—0,27	—0,26
98,5	97,95	—0,55	—0,56
99,80	99,65	—0,15	—0,15
99,95	100,05	+0,10	+0,10
100,02	99,80	—0,22	—0,22
101,5	100,85	—0,65	—0,64

Bestimmung von elementaren Selen

Der Arbeitsgang der Selenbestimmung unterscheidet sich von dem der Schwefelbestimmung nur insofern, als etwa 30 bis 70 mg des eingewogenen Selens mit 10 ml 0,2 m Kaliumcyanidlösung und 20 ml Isopropylalkohol versetzt und mittels eines magnetischen Rührwerkes bis zur völligen Auflösung des Selens gerührt werden. Die Zeitdauer des Auflösens kann durch Erwärmen auf etwa 40—50° verkürzt werden. Im weiteren verfährt man wie bei der Schwefelbestimmung.

Unsere im Laufe der Selenbestimmung erzielten Meßergebnisse sind in Tab. III zusammengefaßt.

Prinzipiell bietet das Verfahren nach vorangehender Reduktion auch eine Möglichkeit zur Selenbestimmung in Selensäure- oder selenigen Säurelösungen ohne dabei filtrieren zu müssen. Von den in unseren Versuchen angewandten zahlreichen Reduktionsmitteln erwies sich zu diesem Zweck nur die Ascorbinsäure als gut geeignet. Sie reduzierte auch in neutralem Medium rasch und quantitativ. Unter Anwendung von Schutzkolloiden löste sich das Selen rasch in der Cyanidlösung. Leider verzögerte aber die aus der

Tabelle III

Komplexometrische Bestimmung von elementarem Selen auf indirektem Weg

Einwaage Se mg	Gefunden Se mg	Abweichung vom Sollwert	
		mg	%
32,45	32,36	—0,09	—0,28
35,20	35,27	+0,07	+0,20
69,10	68,65	—0,45	—0,58
69,92	70,02	+0,10	+0,14
70,30	70,97	+0,67	+0:93
81,20	82,00	+0,80	+0,98

Ascorbinsäure entstehende Dehydroascorbinsäure den Umschlag des Murexidindikators. Um diesen Nachteil der Selensäurebestimmung zu beseitigen führen wir noch weitere Versuche aus.

ZUSAMMENFASSUNG

Verfasser entwickelten ein indirektes Verfahren zur Bestimmung von elementarem Schwefel und elementarem Selen. Das Verfahren beruht auf folgendem Prinzip: Dem elementaren Schwefel oder Selen wird eine bekannte Menge von Kaliumcyanid zugefügt, wodurch Sulfocyanid bzw. Selenocyanid entsteht. Die überschüssigen Cyanidionen werden nach Zugabe von Nickellösung auf dem bereits bekanntem Weg komplexometrisch bestimmt.

LITERATUR

1. Körbl, I., Přibil, R.: Collection Czechoslov. Chem. Commun. **21,** 322 (1956).
2. Erdey, L., Gimesi, O., Rády, Gy.: Acta Chim. Hung. **28,** 179 (1961).
3. Huditz, F., Flaschka, H.: Z. anal. Chem. **136,** 185 (1952).

Complexometric Determination of Elementary Sulphur and Elementary Selenium

O. GIMESI, GY. RÁDY and L. ERDEY

Summary. A complexometric method was evolved for the indirect determination of elementary sulphur and elementary selenium. The principle of the method is as follows. Elementary sulphur or selenium is allowed to react with a known excess of potassium cyanide in order to convert the elements into sulphocyanide and selenocyanide, respectively. Then, on adding nickel solution to the system, excess cyanide ions are determined in the usual way by complexometry.

Комплексометрическое определение элементарной серы и селена

О. ГИМЕШИ, ДЬ. РАДИ и Л. ЭРДЕИ

Резюме. Авторы разработали косвенный метод для определения элементарной серы и элементарного селена. Метод основывается на следующем принципиальном рассуждении. Элементарная сера или селен реагируют с известным количеством цианистого калия, в результате чего образуется сульфоцианид, собственно селеноцианид. Затем избыточные ионы цианида — после прибавления никелевого раствора — определяют известным комплексометрическим путем.

Ottó Gimesi
Dr. György Rády
Prof. Dr. László Erdey

Budapest XI. Gellért tér 4

RADIOCHEMISCHE UNTERSUCHUNG VON FÄLLUNGSAUSTAUSCHREAKTIONEN, III.

CHLORIDAUSTAUSCH MIT QUECKSILBER(I)SALZEN

L. ERDEY, F. SZABADVÁRY und E. BÁNYAI

(Institut für allgemeine Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 12. September 1961

Geringe Mengen von Chloridionen lassen sich gut durch Fällungsaustausch nach AVALIANI [1] auf Grund der Reaktion

$$Hg_2(JO_3)_2\downarrow + 2\,Cl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_2\downarrow + 2\,JO_3^-$$

bestimmen. BELCHER und GOULDEN [2] verglichen den Verlauf des Chloridfällungsaustausches unter Anwendung von drei Niederschlägen: und zwar Quecksilber(I)jodat, Silberjodat, und Quecksilber(II)jodat. In früheren Mitteilungen berichteten wir über die chemische Überprüfung der verschiedenen Fällungsaustauschreaktionen. Es wurde auch eine einheitliche theoretische Grundlage zur Deutung der verschiedenen Reaktionen gegeben [3, 4]. Der mit markierten Niederschlägen unternommene Fällungsaustausch ermöglicht die experimentelle Bestimmung der sich durch die Reaktion ausbildenden Gleichgewichtsionenkonzentrationen, wie dies für den Fall der entsprechenden Silberniederschläge schon bewiesen wurde [5, 6]. Auf diese Weise erhält man einen tieferen Einblick in den Reaktionsverlauf, als titrimetrisch. In vorliegender Veröffentlichung wollen wir über die Untersuchung des Chloridaustausches mit Quecksilber(I)jodat und mit Quecksilber(I)oxalat berichten. Letzteres wurde von uns zum Fällungsaustausch empfohlen.

Theoretischer Teil

Es soll untersucht werden, wie sich die für die Reaktionen charakteristischen Gleichgewichtsionenkonzentrationen $-[Cl^-]_v$, $[A^-]_r$, $[A^-]_0$ und $[A^-]_v$ in Funktion der anfänglichen Chloridkonzentration $[Cl^-]_k$ ändern. (A bedeutet das entsprechende Anion.) $[Cl^-]_v$ stellt denjenigen Bruchteil der zu bestimmenden Chloridkonzentration dar, der durch die Reaktion nicht verwandelt wird, $[A^-]_v$ bedeutet die sich aus der physikalischen Löslichkeit des Austauschers ergebende Anionenkonzentration, $[A^-]_r$ die durch die

* Mitteilung II: Acta Chim. Hung. **26**, 219 (1961).

Reaktion entstehende Anionenkonzentration und $[A^-]_v$ die Summe beider.

a) Im Falle der Reaktion

$$Hg_2(JO_3)_2\downarrow + 2\,Cl \rightleftharpoons Hg_2Cl_2\downarrow + 2\,JO_3^-$$

sind auf Grunde des Massenwirkungsgesetzes

$$L_{Hg_2Cl_2} = [Hg_2^{2+}]\,[Cl^-]_v^2$$
$$L_{Hg_2(JO_3)_2} = [Hg_2^{2+}]\,[JO_3^-]_r^2$$
$$[JO_3^-]_r = [Cl^-]_k - [Cl^-]_v.$$

Angenommen, daß

$$[JO_3^-]_0 \ll [JO_3^-]_r$$

ergibt sich folglich für

$$[Cl^-]_v = \frac{K.[Cl^-]_k}{1+K},$$

wo

$$K = \sqrt{\frac{L_{Hg_2Cl_2}}{L_{Hg_2(JO_3)_2}}}$$

$$[JO_3^-]_0 = \frac{2\,L_{Hg_2(JO_3)_2}}{\{[Cl^-]_k - [Cl^-]_v\}^2}$$

$$[JO_3^-]_v = [JO_3^-]_r + [JO_3^-]_0.$$

Der Unwandlungsquotient der Reaktion beträgt;

$$\eta = \frac{[JO_3^-]_v}{[Cl^-]_k}$$

In saurer Lösung ist:

$$K = \sqrt{\frac{L_{Hg_2Cl_2}}{L_{Hg_2(JO_3)_2}\left(1 + \frac{[H^+]}{K_s}\right)}}$$

und

$$[JO_3]_0 = \frac{2\,L_{Hg_2(JO_3)_2}\left(1 + \frac{[H^+]}{K_s}\right)}{\{[Cl^-]_k - [Cl^-]_v\}^2},$$

wo K_s die Dissoziationskonstante der Jodsäure ist.

Die errechneten Werte dieser Gleichgewichtsionenkonzentrationen sind in Tab. I enthalten. Bezüglich des Wertes des Löslichkeitsproduktes des

Tabelle I

$$Hg_2(JO_3)_2\downarrow + 2\,Cl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_2\downarrow + 2\,JO_3^-$$

Berechnete Werte der Gleichgewichtsionenkonzentrationen

$L_{Hg_2Cl_2} = 2{,}0 \cdot 10^{-18}$, $L_{Hg_2(JO_3)_2} = 1{,}3 \cdot 10^{-13}$; $K_{HJO_3} = 1{,}67 \cdot 10^{-1}$; $t = 25°$ C

$[Cl^-]_k$ mM/l	$[Cl^-]_g$ mM/l	Negativer Fehler %	$[JO_3]_o$ mM/l	$[JO_3]_r$ mM/l	Positiver Fehler %	$[JO_3]_v$ mM/l	η %
			Neutrales Medium				
20,000	0,075	—0,37	0,000	19,925		19,925	99,6
10,000	0,037	—0,37	0,000	9,963		9,963	99,6
4,000	0,015	—0,37	0,000	3,985	unter 0,01%	3,985	99,6
2,000	$0{,}007_5$	—0,37	0,000	1,993		1,993	99,6
1,000	$0{,}003_8$	—0,38	0,000	0,996		0,996	99,6
0,500	$0{,}001_8$	—0,36	0,001	0,498	+02	0,499	99,8
			0.01 n H_2SO_4				
10,000	0,037	—0,37	0,000	9,963	<+0,01	9,963	99,6
			0.1 n H_2SO_4				
20,000	0,062	—0,31	0,000	19,938		19,938	99,7
10,000	0,031	—0,31	0,000	9,969	unter 0,01	9,969	99,7
1,000	$0{,}003_1$	—0,31	0,000	0,997		0,997	99,7
			1 n H_2SO_4				
20,000	0,030	—0,15	0,000	19,970	unter 0,01	19,970	99,8
10,000	0,015	—0,15	0,000	9,985		9,985	99,8
1,000	$0{,}001_5$	—0,15	0,001	0,999	+0,17	1,000	100,0

Anmerkung: $[JO_3] = [HJO_3] + [JO_3^-]$ in neutraler Lösung $[JO_3] = [JO_3^-]$.

Quecksilber(I)jodats sind in der Literatur verschiedene Angaben zu finden. Wir benützten den Wert von BELCHER und GOULDEN [2]:

$$L_{Hg_2(JO_3)_2} = 1{,}3 \cdot 10^{-13}\,(25°)$$

Den Berechnungen gemäß soll der Fällungsaustausch durch Quecksilber(I)jodat mit einem geringen negativen Fehler wie —0,4% verlaufen, die physikalische Löslichkeit des Austauschers soll hingegen auch bei sehr niedrigen Chloridkonzentrationen vernachlässigbar sein.

b) Bei der Reaktion

$$Hg_2C_2O_4\downarrow + 2\,Cl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_2\downarrow + C_2O_4^{2-}$$

sind

$$L_{Hg_2Cl_2} = [Hg_2^{2+}]\,[Cl^-]_v^2$$

$$L_{Hg_2C_2O_4} = [Hg^{2+}]\,[C_2O_4^{2-}]_r$$

$$2\,[C_2O_4^{2-}]_r = [Cl^-]_k - [Cl^-]_v.$$

Vorausgesetzt, daß

$$[C_2O_4^{2-}]_0 \ll [C_2O_4^{2-}]_r$$

ist

$$[Cl^-]_v = \frac{-K \pm \sqrt{K^2 + 4K\,[Cl^-]_k}}{2}\,, \text{ wo } \quad K = \frac{L_{Hg_2Cl_2}}{2\,L_{Hg_2C_2O_4}}$$

und

$$[C_2O_4^{2-}]_0 = \frac{2\,L_{Hg_2C_2O_4}}{[Cl^-]_k - [Cl^-]_v}$$

$$[C_2O_4^{2-}]_v = [C_2O_4^{2-}]_r + [C_2O_4^{2-}]_0.$$

Der Umwandlungsquotient:

$$\eta = \frac{2\,[C_2O_4^{2-}]_v}{[Cl^-]_k}$$

Gemäß Tab. II, welche die errechneten Werte der Gleichgewichtsionenkonzentration darstellt, verläuft der Fällungsaustausch mit Quecksilber(I)-

Tabelle II

$$Hg_2C_2O_4\downarrow + 2\,Cl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_2\downarrow + C_2O_4^{2-}$$

Berechnete Werte der Gleichgewichtsionenkonzentrationen

$L_{Hg_2Cl_2} = 2{,}0 \cdot 10^{-18}$; $L_{Hg_2C_2O_4} = 3{,}5 \cdot 10^{-9}$; $t = 25°$ C

$[Cl^-]_k$ mM/l	$[Cl^-]_v$ mM/l	Negativer Fehler %	$[C_2O_4^{2-}]_0$ mM/l	$[C_2O_4^{2-}]_r$ mM/l	Positiver Fehler %	$[C_2O_4^{2-}]_v$ mM/l	η %
20,000	$0{,}002_3$	—0,01	0,000	9,999	+0,01	9,999	99,9
10,000	$0{,}001_6$	—0,01	0,000	4,999	+0,01	4,999	99,9
4,000	$0{,}001_0$	—0,02	0,002	1,999	+0,1	2,001	100,0

oxalat praktisch 100%ig, die physikalische Löslichkeit des Austauschers gibt sich jedoch schon bei höherer Chloridkonzentration zu erkennen als bei der Quecksilber(I)jodatreaktion.

Beschreibung der Versuche

Versuche mit markiertem Chlor und Quecksilber

Die physikalische Löslichkeit der Austauscher wurde mit an Quecksilber markiertem Quecksilber(I)jodat- und Quecksilber(I)oxalatniederschlägen, die Konzentration $[Cl^-]\,v$ mit markierten Chloridlösungen bestimmt. Zum Markieren dienten ^{36}Cl (β, Halbwertzeit $3{,}6 \cdot 10^5$ Jahr) und ^{203}Hg (β, γ Halbwertzeit 45 Tage).

Aktives Quecksilber(I)nitrat

1 g Quecksilber von 119 mC/g spezifischer Aktivität wurde mit 25 g gewöhnlichem Quecksilber vermischt und mit 15 ml 25%iger Salpetersäure mehrere Tage hindurch stehengelassen. Die abgeschiedenen aktiven Quecksilber(I)nitratkristalle wurden vom zurückbleibenden metallischen Quecksilber abgelöffelt und zwischen Filterpapieren getrocknet.

Aktive Quecksilber(I)jodat- und Quecksilber(I)oxalatsuspensionen

Die schwach salpetersaure Lösung des aktiven Quecksilber(I)nitrats wurde eine halbe Stunde mit metallischem Quecksilber durchgeschüttelt, um das gegebenenfalls entstandene Quecksilber(II) zu reduzieren. Dann fällte man mit überschüssigem Kaliumjodat bzw. Natriumoxalat die entsprechenden Niederschläge, die mit 0,5%iger Salpetersäure solange dekantierend gewaschen wurden, bis kein Jodat- bzw. Oxalatüberschuss mehr vorlag. Die Niederschläge wurden in Suspensionsform aufbewahrt. Bereitungsdaten:

$Hg_2^*(JO_3)_2$: 1 g $Hg_2^*(NO_3)_2$ + 10 ml 2 n HNO_3 + 1 g KJO_3/50 ml Wasser

HgC_2O_4: 1 g $Hg_2^*(NO_3)_2$ + 10 ml 2 n HNO_3 + 0,5 g $Na_2C_2O_4$/50 ml Wasser

Lösen und Absetzen wurde durch Erwärmen beschleunigt. Die spezifische Aktivität der Suspensionen bestimmte man, indem die Aktivität der Quecksilber(I)nitratlösung gemessen wurde, die man zur Bereitung der Austauscher benützte.

Zur Bestimmung der Werte $[Cl^-]_0$ dienten die mit bekannten Mengen und Aktivitäten von Natriumchloridlösungen und inaktiven Austauscherniederschlägen, zur Bestimmung der Werte $[A^-]_0$ die mit inaktiven Lösungen und markierten Niederschlägen unternommenen Versuche. Der Chloridaustausch wurde auf die in einer früheren Mitteilung [5] schon beschriebenen Weise ausgeführt. Die Aktivitätsmessung erfolgte mit einem dekadischen Zähler EMG, Typ 1872, und einem Flüssigkeitszählrohr mit Aquadag-Kathode, auch zur Messung von β-Strahlung geeignet.

Versuchsergebnisse

Die Versuchsergebnisse sind in Tab. III ind IV zusammengefaßt. Der negative Fehler des Fällungsaustausches mit Quecksilber(I)jodat betrug —0,8%, welcher Wert mit dem theoretisch berechneten ziemlich gut übereinstimmt, besonders wenn man in Betracht zieht, daß der negative Fehler schon durch die geringsten Spuren von Quecksilber(II)jodat infolge der Reaktion

$$Hg(JO_3)_2\downarrow + 2\,Cl^{-*} \rightleftharpoons HgCl_2^* + 2\,JO_3^-$$

sprunghaft zunimmt.

Der positive Fehler der Reaktion läßt sich bis zu einer Chloridkonzentration von 2 mM/l vernachlässigen. Die versuchsmäßig gefundene Erhöhung des positiven Fehlers bei sehr geringen Konzentrationen steht im Einklang mit den früher schon titrimetrisch erhaltenen Ergebnissen, wonach der bei 1 mM/l Konzentration unternommene Chloridaustausch schon mit einem positiven Fehler von +1% verläuft [4]. Der Fällungsaustausch kann wegen der geringen Löslichkeit des Quecksilber(I)jodats auch noch in stark saurer Lösung ausgeführt werden. Der negative Fehler des Austausches mit Quecksilber(I)oxalat ergab sich höher, als der theoretisch berechnete Wert. Die Abweichung wird wahrscheinlich durch Quecksilber(II)komplexe verursacht.

Tabelle III

$$Hg_2(JO_3)_2\downarrow + 2\,Cl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_2\downarrow + 2\,JO_3^-$$

Experimentell bestimmte Werte der Gleichgewichtsionenkonzentrationen

$[Cl^-]_k$ mM/l	$[Cl^-]_v$ mM/l	Negativer Fehler %	$[JO_3]_0$ mM/l	$[JO_3]_r$ mM/l	Positiver Fehler %	$[JO_3]_v$ mM/l	η%
			Neutrales Medium				
20,000	0,150	—0,75	unterhalb der Meßbarkeit	19,850	unterhalb der Meßbarkeit	19,850	99,2
10,000	0,085	—0,85		9,915		9,915	99,2
4,000	0,029	—0,72		3,971		3,971	99,3
2,000	unterhalb der Meßbarkeit		0,004	*1,984	*+0,2	1,988	99,4
1,000			0,008	*0,992	*+0,8	1,000	100,0
0.500			0,010	*0,496	*+2,0	0,506	101,2
			0,1 n H_2SO_4				
20,000	0,157	—0,78	—	—	—	—	—
10,000	0,099	—0,99	—	—	—	—	—
1,000	unterhalb der Meßbarkeit		0,004	*0,991	*+0,4	0,995	99,5
			1n H_2SO_4				
20,000	0,196	—0,98	—	—	—	—	—
10,000	0,054	—0,54	—	—	—	—	—
1,000	unterhalb der Meßbarkeit		0,045	*0,995	*+4,5	1,040	104,0

Anmerkung: Die mit * bezeichneten Werte wurden auf Grunde der bei höheren Konzentrationen bestimmten konstanten $[Cl^-]_v$-Werte gegeben.

Tabelle IV

$$Hg_2C_2O_4\downarrow + 2\,Cl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_2\downarrow + C_2O_4^{2-}$$

Experimentell bestimmte Werte der Gleichgewichtsionenkonzentrationen

$[Cl^-]_k$ mM/l	Negativer Fehler %	Positiver Fehler %
20,000	—1,7	unterhalb der Meßbarkeit
10,000	—1,8	
4,000	—1,9	+2,0

Nachweis von Quecksilber(II)verunreinigung in Quecksilber(I)verbindungen

Enthält das Quecksilber(I)jodat Quecksilber(II)jodat, so ist nach einem mit markierter Chloridlösung unternommenem Fällungsaustausch die Aktivität der Lösung wegen des Zustandekommens von Quecksilber(II)chloridkomplexen höher, als es dem Fällungsaustausch entspräche. Diese Erscheinung kann zum Nachweis der Quecksilber(II)verunreinigung von Quecksilber(I)-verbindungen verwertet werden.

Verfahren : Aus der schwach salpetersauren Lösung der Quecksilber(I)-verbindung fällt man mit Kaliumjodatüberschuß den Quecksilberjodatniederschlag. Das überschüssige Kaliumjodat wird durch dekantierendes Auswaschen mit Wasser entfernt. In einem 50 ml Meßkolben schüttelt man 5 ml 0,1 n am Chlor markierte Natriumchloridlösung von bekannter Aktivität mit einem geringen Überschuß der erzeugten Quecksilberjodatsuspension. Man füllt den Kolben bis zur Marke auf, schüttelt erneut und zentrifugiert 30 Minuten. Die Aktivität der klaren Lösung wird in einem Flüssigkeitszählrohr gemessen. Das Präparat ist durch Quecksilber(II) verunreinigt, wenn der Quotient der Aktivitäten der reinen Chloridlösung und der nach Fällungsaustausch erhaltenen Lösung mehr als 0,01 beträgt. Wenn die Verunreinigung in Form von Quecksilber(II)halogeniden zugegen ist, kann sie auf diese Weise nicht nachgewiesen werden, da aus Quecksilber(II)halogenidlösungen kein Quecksilber(II)jodat ausfällt.

Wir danken D. HEGEDÜS und A. NÉMETH für ihre Mithilfe bei den Versuchen.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Resultate der radiochemischen Untersuchung des Fällungsaustausches von Chlorid mit Quecksilber(I)jodat und Quecksilber(I)oxalat unterstützten die Ergebnisse der theoretischen Vorstellungen und titrimetrischen Versuche. Es wurde auch ein Verfahren zum Nachweis von Quecksilber(II) in Quecksilber(I)verbindungen entwickelt.

LITERATUR

1. AVALIANI, K.: Зав. Лаб. (Zaw. Lab.) **12,** 179 (1946)
2. BELCHER, R., GOULDEN, R.: Microchim. Acta **1953,** 291.
3. BÁNYAI, E., ERDEY, L.: Acta Chim. Hung. **8,** 383 (1956).
4. ERDEY, L., BÁNYAI, E.: Acta Chim. Hung. **8,** 395 (1956).
5. ERDEY, L., BÁNYAI, E., SZABADVÁRY, F.: Acta Chim. Hung. **26,** 211 (1961).
6. ERDEY, L., PORUBSZKY, I., HEGEDÜS, D.: Acta Chim. Hung. **26,** 219 (1961).

Radiochemical Investigation of Precipitation Exchange Reactions, III.

Chloride Exchange with Mercury(I) Salts

L. ERDEY, F. SZABADVÁRY and É. BÁNYAI

Summary. The results of radiochemical investigations of the precipitation exchange of chloride by mercury(I) iodate and mercury(I) oxalate supported the data obtained by theoretical presumptions and titrimetric experiments. Also a method was evolved for the detection of mercury (II) in compounds of mercury(I).

Радиохимическое исследование реакций обмена осадков, III.

Обмен хлорида ртутными (I) солями

Л. ЭРДЕИ, Ф. САБАДВАРИ и Э. БАНЯИ

Резюме. Радиохимическим путем исследовали авторы реакцию обмена осадков хлорида иодатом ртути(I) и оксалатом ртути(I). Полученные результаты подтвердили теоретические рассуждения и результаты титриметрических опытов. Разработали метод также и для превращения соединений ртути(II) в соединения ртути(I).

Prof. Dr. László ERDEY
Dr. Ferenc SZABADVÁRY
Dr. Éva BÁNYAI
Budapest XI. Gellért tér 4

INVESTIGATIONS ON ION-EXCHANGE EQUILIBRIA WITH RADIOACTIVE TRACER METHOD, IV.*

INVESTIGATIONS CONCERNING THE ION-EXCHANGE EQUILIBRIA OF TERNARY MONOVALENT CATIONIC SYSTEMS

Á. JÁSZ and T. LENGYEL

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

Received August 3, 1961

Introduction

In previous papers [1—3] we gave account of our investigations relating to binary ion-exchange equilibria. These investigations were of interest because the relations deduced for the decontamination (removal) factor proved to be useful from the point of view of selectively separating cation-pairs in extremely dilute radioactive wastes.

In continuation to our former work, further experiments were carried out with multicomponent systems, as in the ion-exchange practice the custom is to set out from a resin usually saturated with hydrogen or sodium ion, and to bring it into contact with the binary or ternary system to be separated.

In this paper a review is given of the experiments accomplished in order to determine the equilibrium parameters of the systems Cs—Rb—H, Cs—Na—H and Rb—Na—H. In the literature ternary equilibrium data are only rarely to be found. The importance of the model systems investigated is stressed by the fact that in radioactive wastes the Cs and Rb ions are present in a relatively high concentration, which can be seen from the well-known double-maximum distribution curve of uranium fission products (Fig. 1), and at the same time the analytical work is resoluble with the aid of the corresponding radioactive tracers also in case of these systems.

Experimental

In the experiments an ionic strength of $p_c = 3.0$ was applied in order to neglect the role of the activity coefficients in the liquid phase. The reagents applied were Merck chemicals (chloride salts) of analytical grade; radioactive labelling was carried out with ^{22}Na, ^{86}Rb and ^{134}Cs isotopes of high specific activity.

Dowex 50—WX—8 resin was prepared by the method described in previous papers, but on the basis of the experiences obtained the H-resin purified and "run in" was contacted with 0.001 *N* hydrochloric acid in order to eliminate the disturbing effect of change in capacity with ionic strength.

The equilibrium measurements were carried out by the static method; 0.25 g resin of hydrogen-form was stirred in 50 ml solution with a vibrating stirrer until equilibrium set in (6—8 hours). In order to determine each equilibrium point two measurements were carried out;

* Part III: Acta Chim. Hung. **27**, 253 (1961).

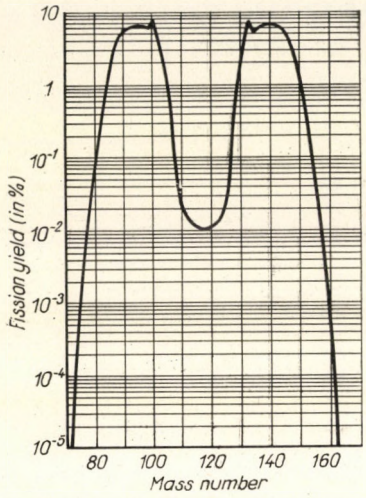


Fig. 1. Distribution of the fission products of ^{235}U plotted against mass numbers

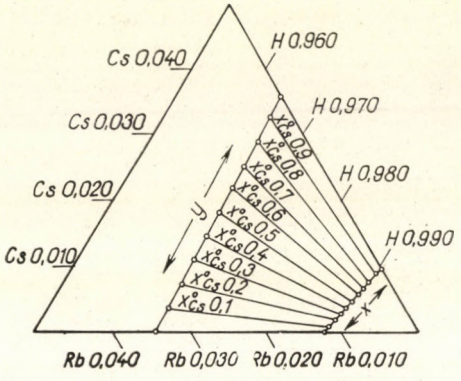


Fig. 2. Relations between the concentrations in the initial solution and those in the liquid- and resin-phase at equilibrium in the system Cs—Rb—H

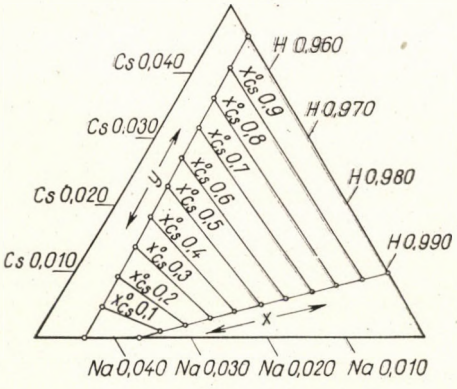


Fig. 3. Relations between the concentrations in the initial solution and those in the liquid- and resin-phase at equilibrium in the system Cs—Na—H

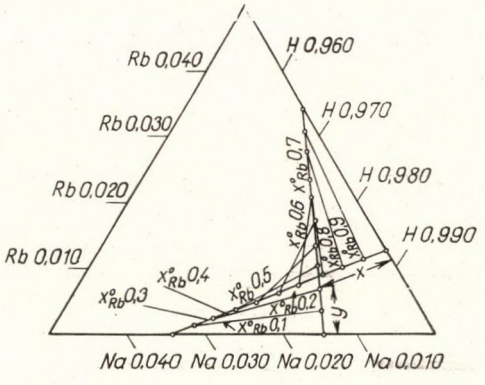


Fig. 4. Relations between the concentrations in the initial solution and those in the liquid- and resin-phase at equilibrium in the system Rb—Na—H

of the three components first the one, than the other component was labelled. After obtaining equilibrium the activity of the sample taken from the liquid phase was measured with a GM tube of the dipping type. From this value in the knowledge of the capacity of the resin, it was possible to calculate the concentrations both in the liquid and in the resin phase.

Experimental results

In the experiments it was always the hydrogen-saturated resin which was taken as starting point, and the ratio of the components weighed in the liquid phase was systematically changed.

The results obtained are shown in Figs. 2—4; the concentrations weighed are parametrically presented by the lines x° = constant, while the corresponding equilibrium data are given by the x and y end-points connected with the lines. As at the ionic strength $p_c = 3.0$ all three ions in the solution are strongly preferred compared with hydrogen (RF values when plotted against ionic strengths culminate near this region), and the quantity of the hydrogen ion brought in with the resin is essentially greater than that brought in with the solution, therefore, instead of the whole triangular diagram only its enlarged corner belonging to high hydrogen ion concentrations has been illustrated.

On the basis of these figures the composition of the solution- and resin-phase in equilibrium starting from optional initial solution-concentration is determinable.

It is worth mentioning that the relations are throughout linear and vary regularly, thus the conclusion can be drawn that the binary equilibria composing the ternary system set in fundamentally independently of the third ion present.

From the three systems investigated in the system Rb—Na—H the strong change of the slopes of the x^0_{Rb} = constant parameters is striking which is to be explained by the almost same selectivity of the resins against the Rb and Na ions; in the case of the systems containing Cs the strongly preferred Cs decreases the selectivity related to the two others to a greater extent.

SYMBOLS USED

z^0_A molar fraction of component A in the initial solution.
x_A molar fraction of component A in the liquid phase at equilibrium
y_A molar fraction of component A in the resin phase at equilibrium
p_c negative logarithm of concentration expressed in g mole/litre
RF removal factor (decontamination factor)

SUMMARY

Investigations were carried out in order to determine the ion-exchange equilibria at ionic strength $p_c = 3.0$ in the systems Cs—Rb—H, Cs—Na—H and Rb—Na—H by means of radioactive tracers. The results obtained are represented on triangular diagrams; the coherent values are given as the functions of the initial compositions in the solution. On the basis of the experimental results it was stated that the ternary equilibria are set in with the individual validity of the equilibria of the corresponding binary sub-systems.

LITERATURE

1. JÁSZ, Á., LENGYEL, T., SCHAY, G.: Acta Chim. Hung., **30**, 49 (1962).
2. JÁSZ, Á., LENGYEL, T.: Acta Chim. Hung. **27**, 247 (1961).
3. JÁSZ, Á., LENGYEL, T., SCHAY, G.: Acta Chim. Hung. **27**, 253 (1961).

Untersuchung von Ionenaustauschgleichgewichten mittels radioaktiven Markiersubstanzen, IV.

Untersuchungen über das Ionenaustauschgleichgewicht von ternären monovalenten Kationensystemen

Á. JÁSZ und T. LENGYEL

Zusammenfassung. Die Bestimmungsmöglichkeiten des bei einer Ionenkonzentration von $p_c = 3.0$ stattfindenden Ionenaustauschgleichgewichtes der ternären Kationensysteme Cs—Rb—H, Cs—Na—H und Rb—Na—H wurden mittels radioaktiven Markiersubstanzen untersucht. Die erhaltenen Angaben wurden auf Dreieckdiagrammen dargestellt, die korrespondierenden Werte wurden als Funktion der Zusammensetzungen der Ausgangslösungen angeführt. Auf Grund der Versuchsergebnisse wurde festgestellt, daß sich die ternären Gleichgewichtszusammensetzungen durch die Einstellung der individuellen Gleichgewichte der entsprechenden binären »Untersystemen« entwickeln.

Исследование ионообменных равновесий методом радиоактивного мечения, IV.

Исследовния по ионообменном равновесии тройных систем одновалеитных катионов

А. ЯС и Т. ЛЕНДЕЛ

Резюме. Авторы провели исследовния для определения при помощи радиоактивных меток ионообменного равновесия тройных систем катионов Cs—Rb—H, Cs—Na—H и Rb—Na—H, наступающего при ионной концентрации $p_c = 3{,}0$. Полученные результаты показывают на диаграммах-треугольниках. Принадлежащие друг к другу величины изображены в виде функции исходного состава растворов. На основании экспериментальных данных установили, что тройные равновесные составы образуются путем индивидуального проявления равновесия соответствующих бинарных «подсистем».

Árpád Jász
Dr. Tamás Lengyel
Budapest XII. Konkoly-Thege út

UNTERSUCHUNG DER REDUKTION VON KOBALT(III)-KOMPLEXEN, II*

DIE UMWANDLUNG Co(III) → Co(II) IN GEGENWART VON METALLISCHEM QUECKSILBER

J. CSÁSZÁR, L. KISS und J. BALOG

(Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität Szeged)

Eingegangen am 18. August 1961

1. Einleitung

In einer vorangehenden Mitteilung [1] befaßten wir uns mit der Umwandlung von Co(III)-Komplexen in festem Zustande unter Einwirkung von UV-Licht bzw. mit den bei der spektroskopischen Untersuchung dieses Vorganges erhaltenen Ergebnissen. Wir beschlossen, die spektrophotometrisch durchgeführten Konzentrationbestimmungen durch polarographische Messungen zu kontrollieren. Im Verlaufe dieser Arbeit beobachteten wir nun, daß die Farbe der mit einem KSCN-Wasser-Aceton-Gemisch hergestellten Lösungen in der Polarographenzelle während der Messungen in verhältnismäßig kurzer Zeit eine ähnliche Veränderung zeigte, wie wir sie bei der Untersuchung der Wirkung der UV-Bestrahlung beobachtet hatten. Deshalb erwies es sich als notwendig, die Wehselwirkung der Komplexe und des Metall-Hg eingehender zu prüfen. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen berichten wir im folgenden.

2. Beschreibung der Versuche

Es wurden von den Komplexen $[CoEn_3]Cl_3$ **(I)**, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ **(II)**, $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ **(III)**, $[Co(NH_3)_5Br]Cl_2$ **(IV)**, $[Co(NH_3)_5SCN](SCN)_2$ **(V)** in dem bereits in der obengenannten Mitteilung [1] angegebenen Lösungsmittelgemisch Lösungen von der Konzentration 0,002 und 0,0004 Mol/l hergestellt, und mit diesen nachstehende Versuche durchführt.

a) 10 ml der Lösungen wurden bei diffusem Sonnenlicht und Zimmertemperatur mit einer konstanten Menge (0,5 ml) Quecksilber, aber mit jeweils wechselnder Operationsdauer durchgeschüttelt,

b) 10 ml der Lösungen wurden bei diffusem Sonnenlicht und Zimmertemperatur während einer konstanten Zeitdauer mit verschiedenen Mengen (0—2 ml) Quecksilber durchgeschüttelt,

c) der unter *a)* beschriebenen Versuch wurde bei 0, 2, 10, 20, 30 und 40° C mit einer Schütteldauer von 2 und 6 Minuten wiederholt,

d) mit der 0,002 Mol-Lösung von **II** wurden Versuche angestellt, bei denen unter Anwendung von Quecksilberelektroden von konstanter Oberfläche die Lösungen mit einer Gleichstromspannung von 0, 0,2, 0,5, 1, 2, 3, 4, 14 und 26 V elektrolysiert wurden.

Die Durchmischung der Lösungen wurde bei den unter *a)*, *b)* und *c)* angeführten Versuchen durch Schütteln, im Falle *d)* sowie auch bei den unter *e)* angegebenen Messungen mittels Durchsprudeln mit N_2 gesichert,

e) in den 0,002 Mol-Lösungen der einzelnen Komplexe wurde die Änderung der pH-Werte bei konstanter Hg-Oberfläche ständig verfolgt. Die Messungen wurden mit einem Radiometer Typ PHM 22 durchgeführt.

* Mitteilung I: Acta Chim. Hung. **33**, 77 (1962).

3. Versuchsergebnisse und ihre Deutung

a) Wie aus Abb. 1 ersichtlich, sind die log ε—t Kurven seinen bei UV-Bestrahlung beobachteten ähnlich [1]. Aus dem Vergleich der Ergebnisse der beiden Versuchsreihen geht hervor, daß bei **I** in Gegenwart von Metall-Hg (Abb. 1, Kurve 1) die Umwandlung in viel geringerem Maße stattfindet, als bei den anderen vier Komplexen bzw. als bei der Bestrahlung mit UV-Licht.

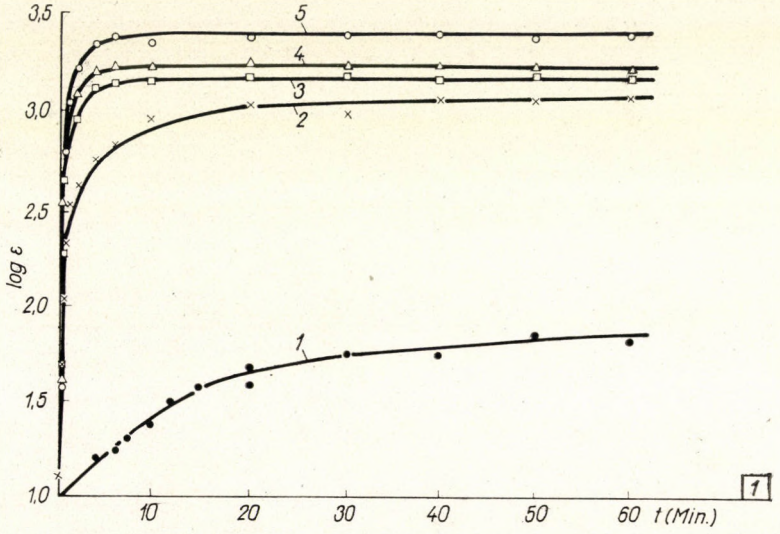


Abb. 1. Änderung der log ε-Werte mit der Umwandlungszeit
1: **(I)**; 2: **(II)**; 3: **(III)**; 4: **(V)**; 5: **(IV)**

Von der langsam ansteigenden Kurve von **I** abgesehen, ist der Zusammenhang bei den Komplexen **II** bis **V** als nahezu logaritmisch anzusehen (Abb. 1, Kurve 2—5), doch ist der Anfangsabschnitt der Kurven erheblich steiler, als der entsprechende Abschnitt der bei UV-Bestrahlung erhaltenen Kurven. Daraus läßt sich folgern, daß die Geschwindigkeit der Umwandlung in Gegenwart von Quecksilber im ersten Zeitabschnitt erheblich größer ist. Hierauf weist auch der Umstand hin, daß sich bei den Kurven 3, 4 und 5 die Extinktionswerte von der 6. Minute an praktisch nicht verändern — dieMenge der umgewandelten Substanz wächst nicht weiter — während bei den Versuchen mit UV-Bestrahlung erst etwa von der 20. Minute an konstante Extinktionswerte erhalten werden. Die Kurven für **I, II** zeigen eine von den anderen abweichende Gestalt, was darauf hinweist, daß diese Verbindungen — ihrer allgemein bekannten großen Stabilität entsprechend — auch in Gegenwart von Quecksilber eine größere Beständigkeit gegenüber der Reduktion aufweisen, als die Komplexe **III** bis **V**.

Im Verlaufe unserer Untersuchungen konnten wir beobachten, daß die Farbänderung der nicht durchmischten Lösungen — d. h. die Reaktion — an der Oberfläche des Quecksilbers einsetzt, wo sich in kurzer Zeit eine vom Inneren der Lösung durch eine scharfe Grenzfläche geschiedene dünne grünlichblaue Schicht ausbildet. Von dieser Schicht aus verteilt sich das Reaktionsprodukt durch Diffusion langsam auf den ganzen Inhalt, der zeitliche Verlauf der Farbänderung der ganzen Lösung — d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit — ist aber erheblich langsamer, als bei der Umwandlung unter ständigem Umrühren.

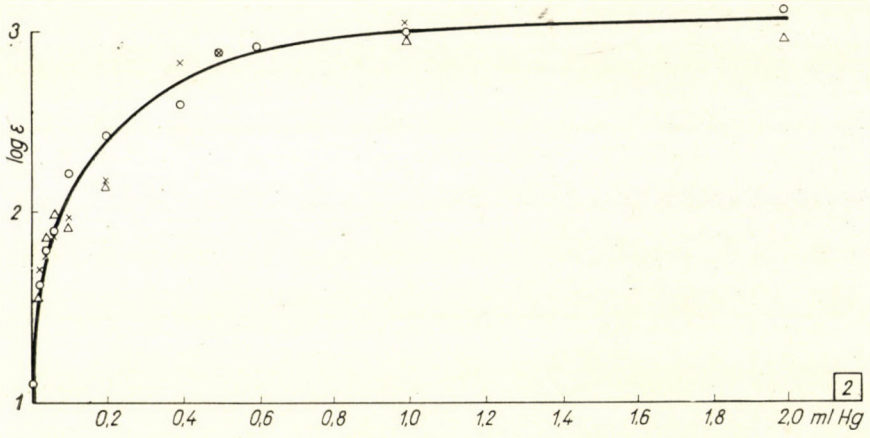


Abb. 2. Zusammenhang zwischen log ε und Hg-Menge

b) Bei Komplex **II** wurde der Einfluß der Quecksilbermenge auf den Verlauf der Umwandlung untersucht. Das Ergebnis der mit 6 Minuten Durchschütteln ausgeführten Versuche zeigt Abb. 2. Wie ersichtlich, ändern sich die gemessenen Extinktionen von etwa 0,5 ml Quecksilber an nicht mehr wesentlich. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die mit der Lösung in Berührung tretende Quecksilberoberfläche von einem gewissen Quecksilbervolumen an trotz intensiver Mischung als mehr oder weniger konstant anzusehen ist. Die Streuung der Versuchsergebnisse erscheint durch den Umstand begründet, daß die Intensität der Durchmischung bei den einzelnen Versuchsreihen nicht in allen Fällen genau die gleiche war. Da die Größe der Quecksilberoberfläche — die den zeitlichen Verlauf der Umwandlung vor allem bestimmt — von der Intensität der Durchmischung abhängt, ist es verständlich, daß die für die umgewandelten Substanzmengen charakteristischen Werte des log ε bei den einzelnen Versuchsreihen Abweichungen aufweisen.

Die Umwandlung zwischen dem metallischen Quecksilber und den untersuchten Komplexen ist als eine heterogene Reaktion anzusehen. Bei Umwand-

lungen dieses Typs spielt aber die Intensität der Durchmischung bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit eine bestimmende Rolle; deshalb beabsichtigen wir, uns mit dieser Frage im weiteren Verlaufe unserer Untersuchungen eingehend zu beschäftigen.

c) Im vorhergehenden wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Umwandlung in Gegenwart von Quecksilber auch unter Lichtausschluß praktisch mit derselben Geschwindigkeit abläuft. Da es sich um eine chemische Umsetzung handelt, war es angezeigt, den Einfluß der Temperatur zu untersuchen.

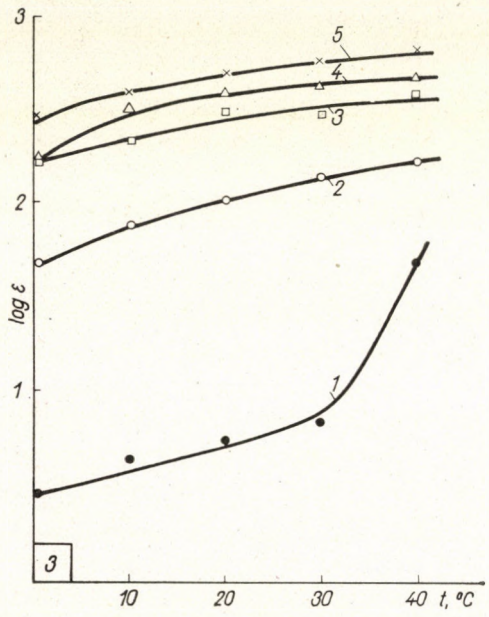


Abb. 3. Effekt der Temperatur auf die Umwandlungsgeschwindigkeit
1: **(I)**; 2: **(II)**; 3: **(IV)**; 4: **(V)**; 5: **(III)**

In unseren, bei verschiedenen Temperaturen durchgeführten Versuchen wurde die Extinktion der Gemische nach einem 2 bzw. 6 Minuten dauernden intensiven Durchschütteln gemessen. Die beiden genannten Zeitwerte wurden für unsere Versuche deshalb gewählt, weil — wie aus Abb. 1 zu ersehen ist — die Umwandlungszeit von 2 Minuten noch auf den steilen Anfangsabschnitt der Kurve fällt, während von der 6. Minute an die Extinktionswerte — besonders bei den Komplexen **III** bis **V** — nur mehr sehr geringe Veränderungen aufweisen.

Aus den Ergebnissen unserer als vorläufige Untersuchungen zu betrachtenden Messungen ist zu entnehmen, daß der Einfluß der Temperatur auf die Umwandlung bei den einzelnen untersuchten Komplexen verschieden ist (Abb. 3). Wie ersichtlich, wächst die Extinktion bei **I** mit steigender Tempera-

tur, besonders über 30° C, sprunghaft an; bei **II** ist der Zusammenhang nahezu linear, während sich bei **III** bis **V** die Extinktionswerte, nach anfänglichem langsamen Anwachsen, von 15° C an kaum verändern.

d) Wir führten einige Versuche durch, bei welchen die Quecksilberoberflächen in verschiedenem Maße polarisiert und die Extinktionen in der früher angegebenen Weise gemessen wurden. Für unsere Versuche wurde in zwei zylindrische Glasrohre gleichen Querschnitts Quecksilber gebracht, die beiden Gefäße durch eine KCl enthaltendes Agar-Agar-Röhre verbunden und an dieses System potentiometrisch verschiedene Spannungen angelegt. Nach Einschalten des entsprechenden Potentialunterschiedes wurden unter gleichzeitigem Anlassen des N_2-Stromes in die beiden Gefäße je 25 ml der zu untersuchenden Lösung gegossen. Nach 6 Minuten wurden aus beiden Elektrodenräumen Proben entnommen und deren Extinktion gemessen. Auf Grund der Versuche können folgende qualitative Feststellungen gemacht werden:

Zwischen 0 und 4 V spielt sich die Reaktion im Kathodenraum schneller ab. Die Zusammenhänge zwischen $\log \varepsilon$ und V sind als nahezu linear anzusehen, und der Unterschied der Extinktionen der in beiden Elektrodenräumen befindlichen Lösungen steigt linear mit dem wachsenden Spannungsunterschied. Bei einem Potentialunterschied von 14 V war außer gesteigerter Extinktion Gasentwicklung auf der Quecksilberoberfläche sowie die Bildung einer bräunlich gefärbten Schicht zu beobachten. Bei 26 V unterblieb die Farbänderung der Lösung im Kathodenraum, und die Gasentwicklung wurde so intensiv, daß die Lösung ganz undurchsichtig war. Die vorher erwähnte bräunliche Schicht bildete sich auch jetzt aus. Die Farbänderung der Lösung im Anodenraum war gering. Nach Abschalten der Spannung nahm die in dem Kathodenraum befindliche Lösung in einigen Sekunden eine sehr intensive grünlichblaue Farbe an, d. h. der Reduktionsvorgang spielte sich momentan ab.

e) In der öfter erwähnten Mitteilung [1] wiesen wir darauf hin, daß im Verlauf der Reduktion Co(III) → Co(II) der ursprüngliche Komplex zerfällt. En bzw. NH_3 freigesetzt und das Co(II)-Ion in Form von $[Co(SCN)_4]^{2-}$ stabilisiert wird. Den im vorhergehenden geschilderten Ergebnissen nach ist in Gegenwart von Quecksilber mit demselben Prozeß zu rechnen. Ist diese Vorstellung zutreffend, so muß sich der pH-Wert des Gemisches infolge des frei werdenden En bzw. NH_3 in Richtung des basischen Gebietes verschieben. Wie aus Abb. 4 ersichtlich, tritt im Verlaufe der Umwandlung eine erhebliche pH-Verschiebung ein. Diese Änderung ist — ähnlich der unter *a)* behandelten Extinktionsänderung — in den ersten 6 Minuten am stärksten. Sowohl bezüglich der Gestalt der Kurven, wie auch ihre Reihenfolge betreffend besteht eine große Analogie zwischen den Ergebnissen der Extinktions- und der pH-Messungen.

Wir wollen bemerken, daß die im vorhergehenden beschriebene Umwandlung unseren Untersuchungen nach auch in Gegenwart von Hg^{2+} und

Hg_2^{2+} Ionen entsprechender Konzentration mit sehr großer Geschwindigkeit vor sich geht. Die zwischen Co(III)-Pentamin-Komplexen und Hg(II)-Ionen in wässerigen Lösungen im Dunkel und in gestreuten Licht stattfindenden Austauschreaktionen wurden schon früher von BRÖNSTED [2] und BJERRUM [3] untersucht. Da wir bei anderen Metallionen von veränderlicher Wertigkeit einen ähnlichen Vorgang nicht beobachtet haben, ist es wahrscheinlich, daß bei den in Gegenwart von metallischem Quecksilber verlaufenden Umwandlungen

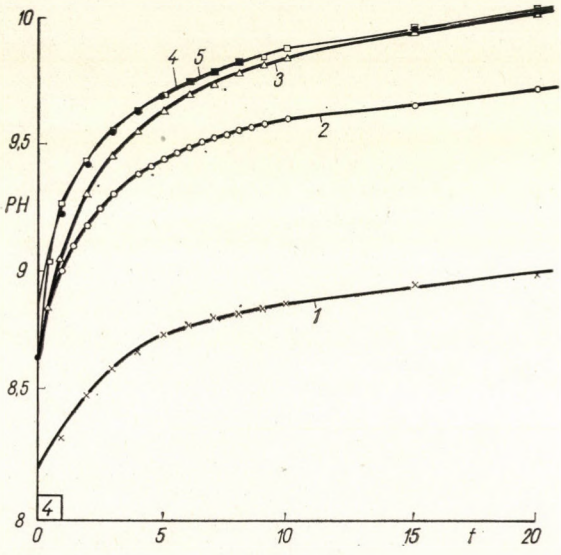


Abb. 4. Zusammenhang zwischen pH Werten und t
1: **(I)**; 2: **(II)**; 3: **(III)**; 4: **(IV)**; 5: **(V)**

die Quecksilberionen eine wichtige Rolle spielen. Es scheint gerechtfertigt anzunehmen, daß bei den zwischen dem metallischen Quecksilber bzw. den entsprechenden Lösungen der untersuchten Komplexe stattfindenden Umwandlungen die Elektronen erfordernde Umwandlung Co(III) → Co(II) mit dem elektronenerzeugenden Vorgang Hg → Hg-Ion verbunden ist.

Unseres Wissens sind in der bisher vorliegenden Literatur keine diesbezüglichen Angaben zu finden, daß sich bei Co(III)-Komplexen die Reduktion Co(III) → Co(II) in Gegenwart von metallischem Quecksilber auch in Lösung abspielt, und daß dieser Vorgang durch die Temperatur beeinflußt wird.

Mit Rücksicht darauf, daß die im obigen zusammengefaßten Erscheinungen hinsichtlich der Chemie der Co(III)-Komplexe neue Probleme aufwerfen, beabsichtigen wir, unsere bisherigen diesbezüglichen Arbeiten, die wir als Untersuchungen einleitenden Charakters betrachten wollen, in Zukunft in einer Richtung fortzuführen, die es uns ermöglicht, die Kinetik und den Mechanismus der Reaktion betreffend quantitative Schlüsse zu ziehen.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Umwandlungen zwischen den Lösungen von fünf Co(III)—Amin-Komplexen in einem KSCN—Wasser—Aceton-Lösungsmittelgemisch untersucht. Aus den Versuchsergebnissen ist festzustellen:

Die Reduktion Co(III) → Co(II) spielt sich in Gegenwart von metallischem Quecksilber ganz ähnlich ab, wie auf Einwirkung von UV-Bestrahlung; die Geschwindigkeit der Umwandlung ist im erstgenannten Falle erheblich höher.

Es wurde festgestellt, daß von etwa 0,5 ml Hg (auf 10 ml Lösung) an, die Menge des Quecksilbers keinen Einfluß auf die Umwandlungsgeschwindigkeit ausübt.

Der Einfluß der Temperatur ist gut nachweisbar, aber bei den einzelnen Komplexen verschieden.

Im Falle polarisierter Hg-Oberflächen wächst die Menge des umgewandelten Stoffes mit dem Spannungsunterschied nahezu linear.

Während der Umwandlung verschieben sich die pH-Werte der Lösungen in erheblichem, in der Reihenfolge I—V steigendem Maße in Richtung des basischen Gebietes.

LITERATUR

1. BALOG, J., CSÁSZÁR, J., KISS, L.: Acta Chim. Hung. **33**, 77 (1962).
2. BRÖNSTED, J. N., LIVINGSTON, R.: J. Am. Chem. Soc. **49**, 435 (1927).
3. BJERRUM, J.: Metal Ammine Formation in Aqueous Solution. (P. Haase and Son, Copenhagen) 1941.

Investigation of the Reduction of Co(III) Complexes, II.

Conversion Co(III)→Co(II) in the Presence of Metallic Mercury

J. CSÁSZÁR, L. KISS and J. BALOG

Summary. The conversion of five various Co(III) ammine complexes on the effect of metallic mercury in a solution with the solvent system potassium thiocyanate—water—acetone was studied. On the basis of the experimental results it was found that

the reduction Co(III) → Co(II) takes place in the presence of metallic mercury just as on the effect of ultraviolet irradiation; the rate of conversion is, however, appreciably higher in the former case;

from about 0.5 ml on, the conversion rate is not affected by the quantity of mercury;

the effect of temperature is readily observable but it varies with the single compounds;

in the case of polarized Hg surfaces, the quantity of converted substance shows an almost linear rise with potential difference;

in the course of conversion, the pH value of the solution shifts in a marked degree to the alkaline range to a marked extent which increases in the series from I to V.

Исследование восстановления комплексов Co(III), II.

Превращение Co(III)—Co(II) в присутствии металлической ртути

Я. ЧАСАР, Л. КИШ и Я. БАЛОГ

Резюме. Авторы изучали превращение пяти растворов Co(III)-аминовых комплексов, приготовленных с смесью растворителей тиоцианата калия-воды-ацетона, в присутствии ртути. Из полученных результатов установили следующее.

Восстановление Co(III)—Co(II) в присутствии металлической ртути происходит совершенно таким образом, как под влиянием ультрафиолетового облучения. Однако, скорость превращения в первом случае значительно выше.

Начиная примерно с 0,5 мл, количество ртути не влияет на скорость превращения. Хотя влияние температуры хорошо заметно, но сказывается по-разному у отдельных соединений. В случае поляризованных ртутных поверхностей, количество превращенного вещества увеличивается почти линейно по мере изменения разницы напряжения. В процессе превращения pH раствора сдвигается в значительной и возрастающей с (**I**) по (**V**) степени в сторону щелочного диапазона.

Dr. József Császár
László Kiss
János Balog

Szeged, Rerrich Béla tér, Ungarn.

STEROID-ALKALOID-GLYKOSIDE. IV.*

ÜBER DIE UNTERSUCHUNG DES GEHALTES EINIGER SOLANUMARTEN AN STEROID-GLYKO-ALKALOIDEN

S. MAKLEIT, GY. D. GAÁL und R. BOGNÁR

(Institut für Organische Chemie der L. Kossuth Universität, Debrecen)

Eingegangen am 17. Januar 1961

Das steigende Interesse an den Steroid-glyko-alkaloiden sowohl vom praktischen wie auch vom theoretischen Standpunkt verdankt seine starke Zunahme einerseits jener Tatsache, daß einige der in den Solanumpflanzen vorkommenden Steroid-glyko-alkaloide als Resistenzfaktoren gegen den Kartoffelkäfer *(Leptinotarsa decemlineata Say)* und seine Larve [1] dienen können, ferner der Erkenntnis der chemischen Verwandtschaft der bisher isolierten zahlreichen Glyko-alkaloide (s. Tabelle I) mit den Sapogeninen, und ihrer biogenetischen Beziehungen [2, 1g, 1c]. Dies wurde auch durch jenes bedeutungsvolle Versuchsergebnis unterstützt, daß man einige Mitglieder der aus diesen Glykosiden erhaltbaren Aglykonreihe zu wichtigen Steroidderivaten abbauen kann [3, 1g].

Mit Rücksicht auf die rasche Entwicklung der Untersuchungen über diese Verbindungsgruppe, ferner auf den Mangel einer entsprechenden Monographie schien es zweckdienlich, die bisher bekannten Steroid-glyko-alkaloide bzw. Steroid-alkaloid-aglykone zusammenzufassen (Tabelle I).

Wir berichten ferner über unsere mit unseren früheren Arbeiten [4a, 7m] verbundenen neueren Ergebnisse in bezug auf die Untersuchung 15 verschiedener Solanumtypen.**

Zur Extraktion und Isolierung der Steroid-glyko-alkaloide sind folgende Verfahren bekannt:

a) Behandlung mit 2%iger Essigsäure [1a],
b) Behandlung mit 2%iger Metaphosphorsäure [1c],
c) Behandlung mit 0,5%iger Salpetersäure [4a, 3h],
d) Behandlung mit Methanol [4b],
e) Behandlung mit 1%iger Schwefelsäure [4c],
f) Behandlung mit Wasser [4d].

* Mitt. III *a* S. MAKLEIT: Acta Univ. Debr. VI/2 153 (1960); *b)* S. MAKLEIT, R. BOGNÁR: Angew. Chemie **72**, 140 (1960); Mitt. V.: R. BOGNÁR, S. MAKLEIT: Magyar Kémiai Folyóirat (Im Druck); R. BOGNÁR, S. MAKLEIT: Acta Univ. Debr. (Im Druck).

** Die Pflanzen wurden wom Botanischem Garten der L. Kossuth Universität zur Verfügung gestellt, wofür wir Herrn Prof. Dr. Á. HARASZTHY und Herrn Ing. L. DOBOS unseren besten Dank aussprechen.

Die von uns untersuchten Glykoside wurden (nach Verfahren *c)* auf die schon beschriebene Weise gewonnen und zur Identifizierung bzw. Trennung vorbereitet (wiederholte Fällung aus 2%iger Essigsäure) [4a].

In jenen Fällen, als uns nur eine geringe Menge Glykosidgemisch zur Verfügung stand, führten wir die Trennung und Identifizierung der Glykoside — statt der in der Literatur [3, 5g] beschriebenen und zur Reinigung des Glykosids von *S. boerhavii* auch durch uns angewandten säulechromatographischen Verfahren — mittels Papierchromatographie durch. Daher untersuchten wir durch vergleichende Versuche, welche Typen der in der Literatur beschriebenen papierchromatographischen Methoden dem von uns gesetzten Ziel am besten entsprechen. Die. z. Z. bekannten Methoden verwenden die folgenden Lösungsmittelsysteme:

a) 3 : 1 : 3 Äthylacetat : Pyridin : Wasser [6a],

b) 2 : 1 : 2 Äthylacetat : Pyridin : Wasser [6b],

c) 3 : 1 : 3 Äthylacetat : Eisessig : Wasser (für die obere Phase 15 Vol. % von 85%igem Äthanol [6c],

d) 50 : 2 : 48 Äthanol : n Salzsäure : Wasser [6d],

e) 50 : 1 : 50 n Butanol : Citronensäure : Wasser (auf einem mit Natriumdihydrogencitrat imprägnierten Papier [6e],

f) 11 : 2 : 2 Äthylacetat : Pyridin : Wasser (auf einem mit Kaliumdihydrogenphopshat imprägnierten Papier [6f],

g) 8 : 2 : 1 Äthylacetat : Pyridin : Wasser (ein für Trioside vorgeschlagenes Verfahren [6g],

h) 24 : 8 : 5 Äthylacetat : Pyridin : Wasser (ein für Tetroside vorgeschlagenes Verfahren [6g].

Die oben erwähnten Verfahren wurden auf Papieren Schleicher & Schüll No. 2043a, 2043b und 2045 Bgl nach der absteigenden bzw. aufsteigenden Technik ausführlich studiert, um die zur Trennung und Identifizierung der verschiedenen Glyko-alkaloidtypen (Bioside, Trioside, Tetroside) bestens geeigneten Methoden auswählen zu können. Ein Gemisch von Solasonin und Solamargin bzw. reines Solamargin und Tomatin dienten dabei als Modellverbindungen. Unserer Erfahrungen gemäß ist im Falle eines Triosidgemisches bzw. eines Gemisches von Monosiden, Biosiden und Triosiden mit dem gleichen Aglykon die Anwendung folgende Methode zweckdienlich: ein 2 : 1 : 2 Gemisch von Äthylacetat : Pyridin : Wasser; Schleicher & Schüll Papier No. 2045 Bgl, absteigende Technik, Klimatisierung für 6 Stunden, Laufzeit 15—16 Stunden. Die Entwicklung wurde mit einer 0,5%igen Acetonlösung von Phosphormolybdänsäure durchgeführt.

Die Untersuchung von Tetrosiden kann durch das von K. SCHREIBER vorgeschlagene Verfahren im Lösungsmittelgemisch 24 : 8 : 5 Äthylacetat : Pyridin : Wasser [6g] erfolgen.

Tabelle I

Die bisher bekannten Steroid-glyko-alkaloide

Glykosid	Aglykon	Kohlenhydrat-Komponenten	Literatur
α-Solanin	Solanidin	D-Galaktose, D-Glucose, L-Rhamnose	7a
β-Solanin	Solanidin	D-Galaktose, D-Glucose	7a
γ-Solanin	Solanidin	D-Galaktose	7a
α-Chaconin	Solanidin	D-Glucose, 2 Mol L-Rhamnose	7a
β-Chaconin	Solanidin	D-Glucose, L-Rhamnose	7a
γ-Chaconin	Solanidin	D-Glucose	7a
	Δ-^{5}Tomatidenol		2a
Solacaulin	Solanidin	D-Glucose, 2 Mole D-Xylose	7b
Glycoside aus *S. acaula*	Solanidin	D-Galaktose, D-Glucose, 2 Mole D-Xylose	7b
Polyadenin	Tomatidin	D-Glucose, 2 Mole D-Xylose	1h
Solasonin (γ-Solanigrin)	Solasodin (Solanigridin)	D-Galaktose, D-Glucose, L-Rhamnose	7c, 6a
Solamargin (δ-Solanigrin)	Solasodin	D-Glucose, 2 Mole L-Rhamnose	7d, 6a
Solasodamin (β-Solanigrin)	Solasodin	D-Glucose, D-Galaktose, 2 Mole L-Rhamnose	7e
ε-Solanigrin	Solasodin	D-Glucose, L-Rhamnose	6a
α-Solanigrin	Solasodin	?	6a
ζ-Solanigrin	Solasodin	?	6a
Solauricin	Solauricidin	D-Galaktose, D-Glucose, L-Rhamnose	7f,4b
Solangustin	Solangustidin	D-Glucose	7g
Glykoside aus *S. panduraeforme*	Aglycon	D-Galaktose, D-Glucose, L-Rhamnose	7h
Tomatin	Tomatidin	D-Galaktose, 2 Mole D-Glucose, D-Xylose	7i
Glykoside aus *S. dulcamara*	Soladulcidin	D-Galaktose, D-Glucose, D-Xylose	7j
α-Soladulcin	Soladulcidin	D-Glucose, D-Galaktose, D-Xylose, L-Rhamnose	7k
β-Soladulcin	Soladulcidin	?	7k
γ-Soladulcin	Soladulcidin	?	7k
Soladulcamarin	Soladulcamaridin	D-Glucose, L-Arabinose, 2 Mole L-Rhamnose	6d
Glycoside aus *S. dulcamara*	Soladulcidin	D-Galaktose, D-Glucose, 2 Mole D-Xylose	6b
Demissin	Demissidin	2 Mole D-Glucose, D-Galaktose, D-Xylose	1a
Megacarpin	Megacarpidin	D-Galaktose, D-Glucose, D-Xylose	7l
Solavillin	Solasodin	D-Glucose, D-Galaktose, D-Xylose, L-Rhamnose	7m
Glycoside aus *S. armatum*	Solasodin	D-Glucose, D-Xylose, L-Rhamnose	7k
Leptin A	Monoacetyl-Leptinidin	D-Glucose, 2 Mole L-Rhamnose	7o
Leptin B	Monoacetyl-Leptinidin	D-Glucose, D-Galaktose, L-Rhamnose	7o
Leptinin A	Leptinidin (Hydroxyisolanidin)	D-Glucose, 2 Mole L-Rhamnose	7o
Leptinin B	Leptinidin	D-Glucose, D-Galaktose, L-Rhamnose	7o

Bemerkung : Nach Literaturangaben [7f, 4b, 1c] sind Solauricidin, Solangustidin und das Aglycon aus *S. panduraeforme* die Isomere von Solasodin. Mit Rücksicht auf die wesentlichen Unterschiede zwischen den physikalischen Kennwerten dieser Aglycone scheint diese angebliche Isomerie am C_{22} gar nicht wahrscheinlich.

Megacarpidin ist annehmlich das cis-Dihydro-solasodin, während Soladulcidin sich unzweifelbar als cis-Dihydro-solasodin erwies. Nachdem die physikalischen Kennwerte der beiden Aglycone gleich sind, kann man ihre Identität annehmen.

Die Untersuchungsergebnisse 15 von uns i. J. 1959 geprüfter verschiedener Solanumtypen sind in Tabelle II zusammengefaßt.

Einige experimentelle Einzelheiten in Zusammenhang mit den Angaben der Tabelle II sind folgende:

Tabelle II

Untersuchungsergebnisse der im Botanischen Garten der L.-Kossuth-Universität Debrecen gewachsenen und von uns i. J. 1959 untersuchten Solanumarten

Solanumort	Aufgearbeitete Menge g	Gewonnene Glykoside			Literatur	
		%	g	Name		
1. *S. aviculare* Forst.	190	0,7	1,3	Solasonin Solamargin	Solasonin Solamargin Solasodamin	6c
2. *S. villosum* Lam.	3000 3890	0,002 0,08	0,7 2,4	Solasonin Solamargin Solavillin	Solasonin Solamargin Solavillin	6a 7m
3. *S. sinaicum* Boiss.	2817	0,008	0,2	Triosid	Tetrosid	6g
4. *S. gilo* Raddi.	630	0	0	0	Tetrosid	6g
5. *S. macrocarpum* Pers.	347	0	0	0	0	6a
6. *S. Humboldtii* Willd.	1000	0,6	6,0	Tomatin	Tomatin	4a
7. *S. boerhavii* Thell.	1470	1,0	14,3	Tomatin	Solasonin Solamargin	6a
8. *S. pyracanthum* Jacq.	150	0,2	0,3	Solasonin Solamargin	Solasonin Solamargin	6g
9. *S. nigrum* L. var. chlorocarpum (Spenn.) Boiss.	3500	0,006	0,22	Solasonin Solamargin	—	—
10. *S. luteum* Mill. var. *alatum* (Mönch.) Marzell ap Hegi.	3500	0,014	0,5	Solasonin Solamargin	0	6a
11. *S. umbellatum* G. Dom. ...	1100	0	0	0	—	—
12. *S. sisymbrifolium* Lam.	1250	0	0	0	?	6g
13. *S. gracile* Otto.	1200	0,017	0,2	Solamargin	Solamargin	7d
14. *S. saponaceum* Dun.	2900	0,04	1,2	Solasonin Solamargin ε-Solanigrin	3 Glycoside	6g
15. *S. dulcamara* L.	670	0,15	1,0	3 Glykoside	α,β,γ-Soladulcidin	7k

Untersuchung des von *S. villosum* erhaltenen, mit wiederholter Ausfällung aus 2%iger Essigsäure gereinigten Glykosidge misches:

Bei der Hydrolyse des Glykosidgemisches ergab sich Solasodin als Aglykon vom Schmp. 198—199°. Mit authentischem Solasodin vermischt, zeigte sich keine Depression.

Unsere Versuche zur Kristallisation des amorphen Glycosidgemisches blieben erfolglos.

Mit der erwähnten papierchromatographischen Methode [6b] gelang es uns jedoch, das Glykosidgemisch in zwei Komponenten zu trennen, die sich mit den Glykosiden von *S. aviculare* bzw. *S. alatum var. luteum* (Solasonin, Solamargin bzw. Solamargin aus S. gracile) als ident isch erwiesen.

Nachdem es z. Z. kein zur Trennung der Gemische von Tetrosiden und Triosiden geeignetes papierchromatographisches Verfahren gibt (sogar durch Zufügen von Tomatin konnte das Solasonin bzw. Solamargin nur in zwei Komponenten getrennt werden, und mit Rücksicht auf die Erkenntnis, daß es nach der Hydrolyse des Glykosids gelang, vier Zuckertypen eindeutig zu identifizieren (D-Glucose, D-Galaktose, D-Xylose und L-Rhamnose), es ist möglich, daß das Glykosid von *S. villosum* drei Komponenten statt zwei enthält. Diese dritte Komponente ist das vermutete Solavillin [7m], welches auch D-Xylose enthält, in Gegensatz zum xylosefreien Solasonin und Solamargin.

Es sind noch weitere Untersuchungen nötig, um dieses Problem endgültig zu lösen.

Durch die Behandlung von *S. sinaicum* mit Ammoniumhydroxid enthaltendem Methanol ergab sich ein kristallisierbares Glykosid, dessen Zuckerkomponenten nach Hydrolyse mit äthanolhaltiger Salzsäure und Ionenbeseitigung mittels des Harzes Amberlite IR—4 B durch Papierchromatographie untersucht wurden. Dabei gelang es uns, D-Glucose und 2 Moleküle D-Xylose zu identifizieren. Mit Rücksicht auf die geringen Substanzmengen war die Identifizierung seines Aglykons nicht möglich. Auf Grund seiner Zuckerkomponenten soll es annehmlich Solacaulin oder Polyadenin sein.

Aus *S. Humboldtii* erhielten wir Tomatin in einer mit unseren früheren Untersuchungen übereinstimmenden [4a] Menge.

Aus *S. boerhavii* gelang es uns, in Gegensatz zu den Angaben der Literatur, kristallines Tomatin in einer verhältnismäßig guten Ausbeute (1%) zu isolieren. Die Reinigung des Produktes wurde mittels Tonerde und Cellulosepulvers durchgeführt. Ein Vergleich seines Aglykons mit authentischem Tomatidin bzw. die Untersuchung seines Acetylderivats und seiner Zuckerkomponenten führte zur eindeutigen Identifizierung des Glykosids.

S. pyracanthum enthält verhältnismäßig viel (0,2%) Solasodin. Seine praktischen Anwendungsmöglichkeiten werden jedoch dadurch herabgesetzt, daß die Pflanze sehr niedrig ist und wenig Blätter besitzt.

Solasonin (0,007%) und Solamargin (0,014%) konnten aus dem bisher als glykosidfrei betrachteten *S. nigrum var. alatum* bzw. *S. luteum var. alatum* isoliert werden.

Aus dem bisher noch nicht untersuchten *S. nigrum var. chlorocarpum* wurden Solasonin und Solamargin identifiziert. Der Glykosidgehalt ist jedoch in diesen Typen gering.

Das nach unseren wiederholten Untersuchungen vollkommen glykosidfreie *S. sisymbrifolium* soll — nach der persönlichen Mitteilung von K. SCHREIBER — doch Glykoside enthalten, deren Charakter aber uns nicht bekannt ist.

Die drei Glykoside von *S. saponaceum* wurden durch Papierchromatographie auf folgende Weise identifiziert. Zwei Komponenten des Glykosid-

gemisches sind mit dem aus *S. aviculare* isolierten Solasonin und Solamargin bzw. mit dem aus *S. gracile* isolierten Solamargin identisch. Beim Vergleich der dritten Komponente mit den bei der partiellen Hydrolyse (5, 10 und 30 Minuten) des Gemisches von Solasonin und Solamargin entstehenden Produkten wies die dritte Komponente eine biosidische Natur auf. Nachdem bei der partiellen Hydrolyse des Solasonins und Solamargins zwei Bioside: das D-Galaktosyl-D-glucosyl-solasodin und das D-Glucosyl-L-rhamnosyl-solasodin gebildet werden, unterwarfen wir die erwähnte partielle Hydrolyse des aus *S. gracile* erhaltenen kristallinen Solamargins einer eingehenden Untersuchung. Es ging hervor, daß die dritte Komponente von *S. saponaceum* vollkommen gleich dem aus Solamargin entstehenden D-Glucosyl-L-rhamnosyl-solasodin ist. Diese Verbindung wurde durch K. SCHREIBER auch aus *S. nigrum* isoliert, und als ε-Solanigrin bezeichnet [6a].

Über die Untersuchung anderer hier nicht erwähnter Pflanzen und über den Zusammenhang der Ergebnisse mit früherer Angaben erhält man eindeutige Auskünfte aus Tabelle II.

Dank gebührt der Abteilung für chemische Wissenschaften der Ungarischen Akademie der Wissenschaften für die Unterstützung vorliegenden Themas, ferner der Abteilung für landwirtschaftliche Wissenschaften derselben Akademie für ihre teilweise Unterstützung.

ZUSAMMENFASSUNG

Die bisher in der Literatur beschriebenen Steroid-Glykoside, die als individuelle Glykoside in verschiedenen Solanumpflanzen vorkommen, wurden zusammengefaßt (Tabelle I).

Die Möglichkeiten der Gewinnung von Alkaloid-Glykosiden aus den bisher noch nicht untersuchten — oder zwar untersuchten, jedoch in bezug auf ihre chemische Struktur noch nicht vollkommen aufgeklärte biologisch aktive Substanzen enthaltenden Solanumpflanzen wurden eingehend geprüft. Die Untersuchungsergebnisse sind in der Tabelle II vorgelegt.

Die in der Literatur angegebenen papierchromatographischen Methoden wurden zusammengefaßt und ausführlich untersucht. Nach den Ergebnissen ist es zweckmäßig, das von ALKEMEYER [6b] empfohlene Verfahren zur Trennung und Identifizierung von Triosiden bzw. Triosidgemischen, ferner von Monosid-, Biosid- und Triosidgemischen identischer Aglykone, dagegen die von SCHREIBER vorgeschlagene Methode [6g] zur Untersuchung und Identifizierung von Tetrosiden anzuwenden.

LITERATUR

1. *a)* KUHN, R., LÖW, I.: Ber. **80,** 406 (1947);
b) KUHN, R., LÖW, I.: Ber. **81,** 552 (1948);
c) SCHREIBER, K.: Chem. Techn. **6,** 648 (1954);
d) SCHREIBER, K.: Die Pharmazie **10,** 379 (1955);
e) SCHREIBER, K.: Die Kulturpflanze **1956,** 239;
f) SCHREIBER, K.: Der »Züchter« **27,** 289 (1957);
g) SCHREIBER, K.: Abh. Deutsch. Akad. Wiss. **7,** 143 (1957);
h) SCHREIBER, K.: Ent. Exp. and Appl. **1,** 28 (1958);
i) SCHREIBER, K.: ibid. **1,** 209 (1958);
j) PROKOSEW, S. M., PETROTSENKO, E. J.: Ber. Akad. Wiss. UdSSR. **74,** 541 (1950);
k) PROKOSEW, S. M., PETROTSENKO, E. J., BARANOWA, W. S.: ibid **82,** 955 (1952).
2. *a)* SCHREIBER, K.: Angew. Chem. **69,** 483 (1957);
b) SATO, Y., LATHAM, H. G., JR.: J. Am. chem. Soc. **75,** 6067 (1953);

c) MARKER, R. E., WAGNER, R. B., ULSHAFER, P. R., WITTBECHER, E. L., GOLDSMITH D. P. J., ROUF, C. H.: J. Am. chem. Soc. **65,** 1199 (1943);
d) TSCHESCHE, R.: Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe **12,** 131 (1955);
e) TSCHESCHE, R., KORTE, F.: Angew. Chem. **64,** 633 (1952);
f) UHLE, F. C.: J. Am. chem. Soc. **75,** 2280 (1953).
3. *a)* SATO, Y., MILLER, H. K., MOSETTIG, E.: J. Am. chem. Soc. **73,** 5009 (1951);
b) SATO, Y., KATZ, A., MOSETTIG, E.: J. Am. chem. Soc. **73,** 880 (1951);
c) SATO, Y., LATHAM, A. A. JR., MOSETTIG, E.: J. Org. Chem. **22,** 1496 (1957);
d) BITE, P., TUZSON, P.: Magyar Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl. **10,** 235 (1958);
e) SATO, Y., IKEKAWA, N., MOSETTIG, E.: J. Org. Chem. **25,** 783 (1960);
f) SATO, Y., IKEKAWA, N., MOSETTIG, E.: J. Org. Chem. **34,** 893 (1959);
g) KUHN, R., LÖW, I., TRISCHMANN, H.: Ber. **85,** 416 (1952);
h) TUZSON, P.: Doktorats-Dissertation, Budapest 1954;
i) CAMERON, A. F. B., EVANS, R. M., HAMLET, J. C., HUNT, I. S., JONES, P. G., LONG, A. G.: J. Chem. Soc. **1955,** 2807;
4. *a)* BOGNÁR, R., MAKLEIT, S: Die Pharmazie **11,** 376 (1956);
BOGNÁR, R., MAKLEIT, S.: Acta Univ. Debr. III/2, 105 (1956);
b) BRIGGS, L. H., BROOKER, E. G.: J. Chem. Soc. **1958,** 1419;
c) SIEWINSKI, A., MEJER, S., KOCOR, M.: Przemysl Chem. **13,** 543 (1957);
d) KAMINSKY, L.: Privatmitteilung.
5. MCKEE, R. K.: Nature **179,** 313 (1957).
6. *a)* SCHREIBER, K.: Planta Medica **6,** 435 (1958);
b) ALKEMEYER, M., SANDER, H.: Naturwiss. **46,** 207 (1959);
c) KUHN, R., LÖW, L.: Ber. **88,** 289 (1955);
d) RASMUSSEN, H. B., BOLL, P. M.: Acta Chem. Scand. **12,** 802 (1958);
e) CURRY, A. S., BOWELL, H.: Nature **173,** 1143 (1954);
f) PATSCHESNITSCHENKO, B. A., GUCEWA, A. P.: Биохимия (Biochimia) **21,** 585 (1956);
g) SCHREIBER, K.: Privatmitteilung.
7. *a)* KUHN, R., LÖW, I.: Angew. Chem. **66,** 639 (1954);
b) SCHREIBER, K.: Ber. **87,** 1007 (1954);
c) ODDO, G.: Ber. **62,** 267 (1929);
BELL, R. C., BRIGGS, L. H.: J. Chem. Soc. **1942,** 3;
BRIGGS, L. H.: J. Am. Chem. Soc. **59,** 1404, 2467 (1937);
d) BRIGGS, L. H., BROOHER, E. G., HARVEY, W. E., ODELL, A. L.: J. Chem. Soc. **1952,** 3587;
BRIGGS, L. H., CAMBIE, R. C.: ibid. **1958,** 1422;
e) BLOOM, H., BRIGGS, L. H.: J. Chem. Soc. **1952,** 3591;
f) BELL, R. C., BRIGGS, L. H., CAROLL, J. J.: J. Chem. Soc. **1942,** 12;
BRIGGS, L. H., HARVEY, W. E., LOOKER, R. H., MCGILLIVRAY, W. A., SESLYE R. N.: ibid. **1950,** 3013;
BRIGGS, L. H., VINING, L. C.: ibid **1953,** 2809;
g) TUTEN, F., CAWER, H. W. B.: ibid. **1914,** 105;
h) WOLDSMAN, D. P., LOUW, P. G. J.: J. South African Chem. Inst. **2,** 119; C. A. **45,** 6213 (1951);
i) FONTAINE, T. D., IRVING, G. W., JR., MA, R. M., POOLE, J. B., DOOLITTLE, S. P.: Arch. Biochem. **18,** 467 (1958);
DOOLITTLE, S. P., FONTAINE, T. D.: Ind. Eng. Chem. **26,** 2440 (1948);
KUHN, R., LÖW, I., GAUHE, A.: Ber. **83,** 448 (1958);
j) TUZSON, P., KISS, Z.: Acta Chim. Hung. **12,** 31 (1957);
k) SCHREIBER, K.: Planta Medica **6,** 93 (1958);
l) LABENSKIJ, A. S., GERASCHIMENKO, I. J., UTKIN, L. M.: Ж. Общ. Хим. (Sh. Obsch. Khim.) **28,** 3120 (1958);
m) BOGNÁR, R., MAKLEIT, S.: Int. Symp. »Chemie und Biochemie der Solanum Alkaloide« 1959. in Berlin.
n) SCHLITTER, E., UEHLINGER, H.: Helv. Chim. Acta **35,** 2034 (1953);
o) KUHN, R., LÖW, I.: Angew. Chem. **69,** 236 (1957).

Investigation of the Steroid Glyco-alkaloid Content in Certain Solanum Species

S. MAKLEIT, GY. GAÁL and R. BOGNÁR

Summary. A review is given of the steroid glycosides known in literature which occur in various *Solanum* types as individual glycosides (Table I).

The authors studied *Solanum* plants which so far have not been investigated, or if they have been, then their alkaloids were not chemically cleared up. The results of extractions and isolating experiments are given in Table II.

The paper chromatographic methods published in literature were summarized and subjected to an investigation in detail. According to these investigations, the Alkemeyer method [6b] proved to be suitable for the separation and identification of triosides and of mixtures of triosides, further, of mixtures of monosides, biosides and triosides with identical aglycones, while the Schreiber method [6g] is suggested for the investigation and identification of tetrosides.

Испытание содержания стероид-глюко-алкалоидов в нескольких видах Solanum

Ш. МАКЛЕЙТ, ДЬ. ГАЛ и Р. БОГНАР

Резюме. Авторы составили перечень известных до сих пор из литературы стероид-глюкозидов, которые встречаются в растениях *Solanum* в качестве индивидуальных глюкозидов (таблица I).

Провели исследования в связи с алкалоид-глюкозидами не испытанных до сих пор, или-же испытанных ранее растений Solanum, содержание действующего начала которых было с точки зрения химического строения до сих пор не определенным.

Составили и детально обсудили опубликованные в литературе методы бумажной хроматографии. Согласно их исследованиям, для разделения и идентификации триозидов, собственно смесей триозидов, а также смесей монозидов, биозидов и триозидов с тождественным аглюконом, целесообразно применять метод М. Алкемейера [6b], а для испытания и идентификации тетрозидов — метод К. Шрайбера [6g].

Sándor MAKLEIT
György D. GAÁL
Prof. Dr. Rezső BOGNÁR
Debrecen 10, Közp. Egyetem, Ungarn

N-GLYCOSIDES, VIII.*

GLYCOSYLATED RHODANINE DERIVATIVES

R. BOGNÁR and W. WIENIAWSKI

(Department of Organic Chemistry, L. Kossuth University, Debrecen)

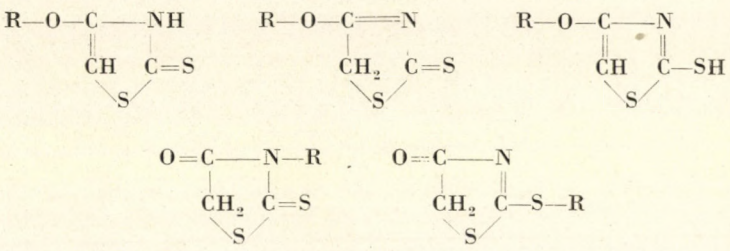
Received March 8, 1961

Several physiologically active derivatives are known to occur among the compounds containing a thiazole, thiazoline and thiazolidine ring, respectively, such as vitamin B_1, penicillin, Sulphathiazol, Ultraseptyl, etc. of the best known types. Also the effect of rhodanine itself (thiazolidine-thione-2-one-4) and of its derivatives on bacteria and fungi has been investigated in recent years by several authors. The data of literature dealing with investigations of this nature are surveyed in the communications of JANOWIEC, VENULET and WIENIAWSKI [1], further of BROWN and co-workers [2*a*, 2*b*]. The Polish authors prepared also some rhodanine derivatives and examined their bacteriostatic effect [1, 3]. BROWN and co-workers, in turn, studied the fungitoxic and bacteriostatic effect of a number of N-substituted 3-phenyl and 3-benzyl [2*a*], further 3-amino and 3-anilino rhodanine derivatives [2*b*], respectively, while quite recently the pharmacological and toxicological effect of 5-benzylidene rhodanine was investigated by TAVAB and MUSTAFA [4] and the fungicidal and insecticidal effect of various rhodanine derivatives by ALLAN and co-workers [5*a*, 5*b*].

Although the physiological activity of the examined compounds has been unquestionably proved, and various rhodanine derivatives of fungicidal [6] and pesticidal [7] effect have been patented, the investigations carried out thus far still did not yield any rhodanine derivatives applied as drugs suitable for pharmacological use. Thus, the preparation and pharmacological investigation of further rhodanine derivatives appears to be necessary and practical.

To the best of our knowledge, no glucosyl derivatives of rhodanine itself and of the substituted rhodanines are known up to the present. The glucosyl derivatives are of interest and significance not only from a physiological but also from a chemical aspect. Namely, rhodanine itself is capable of reacting in several tautomeric forms, and thus, there are possibilities for the formation of the corresponding O-, N-, S-glucosyl derivatives.

* Part VII: Magyar Kém. Foly. **64**, 326 (1958).



The question arises that, if really a glucosyl derivative does form, what is actually its structure.

According to our investigations, as we recently reported in a preliminary communication [8], although the basic compound afforded a crystalline glucosyl derivative with acetobromo-glucose in an acetone medium in the presence of sodium hydroxide, the obtained product was according to its analysis not identical with the expected (tetraacetyl-glucosyl)-rhodanine, and also its ultraviolet spectrum deviated from that of rhodanine. However, we succeeded in elucidating the actual course of the reaction and the structure of the formed glucosyl derivative. It is known that the 5-positioned methylene group of rhodanine enters in an alkaline medium a condensation reaction with aldehydes and ketones [9, 15]. On carrying out this condensation in a medium of alkaline vicetone, rhodanine proved to condense with acetone to an isopropylidene deriaative, and this latter product coupled with acetobromo-glucose to 5-isopropyldene-tetraacetyl-glucosyl rhodanine (**I**). This was verified in a way that the known 5-isopropylidene rhodanine [9] itself was condensed in the above mentioned manner with acetobromo-glucose, affording a product identical with the above mentioned compound, *i. e.* 5-isopropylidene-tetraacetyl-glucosyl rhodanine (**I**), light yellow needles from methanol, of m. p. 193—195°; $[\alpha]_D =$ $= -99°$ ($c = 1$; in pyridine).

We found in our further experiments that, in general, it is possible to condense rhodanine derivatives bearing an exocyclic double bond in position 5 with acetobromo-glucose in a medium of alkaline acetone at room temperature, and that this reaction affords in a fair yield crystalline N-(tetraacetyl-glucosyl)-rhodanine derivatives. In addition to the already mentioned N-(tetraacetyl-D-glucosyl)-5-isopropylidene rhodanine (**I**), the following crystalline compounds were prepared in this way, starting from rhodanine derivatives bearing in position 5 and exocyclic double bond:

N-(Tetraacetyl-D-glucosyl)-5-benzylidene rhodanine (**II**), light yellow needles from methanol; of m. p. 193—194°; $[\alpha]_D^{20} = 171°$ ($c = 1$; in pyridine).

N-(Tetraacetyl-D-glucosyl)-5-anisylidene rhodanine (**III**), lustrous yellow crystals from chloroform-methanol; of m. p. 226—228[6]; $[\alpha]_D^{20} = -181°$ ($c = 1$; in pyridine).

N-(Tetraacetyl-D-glucosyl)-5-benzylidene-2-phenyl-aminothiazoline-4-one (**IV**); yellow needles from aqueous methanol; of m. p. 203—204°; $[\alpha]_D^{20} = -76°$ ($c = 1$; in pyridine).

Our attempts in preparing the glucosyl derivatives of the aglycone monosubstituted in position 5, of 5-methyl and of 5-ethyl rhodanine, further of N-methyl rhodanine failed.

The conversion of the obtained tetraacetyl-glucosyl derivatives into free rhodanine glycosides is rather difficult, due to the alkali sensitivity of the rhodanine ring. *E. g.* the ZEMPLÉN method of saponification with sodium methylate proved to be unsuccessful since, as it will be shown later, also a methanolysis of the rhodanine ring takes place. The water-soluble free glycosides obtained on saponification by methanolic barium hydroxide were not crystalline substances. It was however possible to re-acetylate these products to the acetylated starting materials by a treatment with acetic anhydride in the presence of pyridine. This proved that deacetylation by barium hydroxide left the rhodanine ring intact.

We succeeded in experimentally verifying the structure of the tetraacetyl-glycosyl derivatives of 5-isopropylidene, 5-benzylidene and 5-anisylidene rhodanine. As already mentioned, there are three different possibilities of substituting a glycosyl group into the rhodanine molecule. Accordingly, in the compounds prepared by us, the tetraacetyl-glycosyl group can be linked to either an 0 or to an S or to an N atom.

Our experiments to be described later, and the identified decomposition products of verified structure proved that the mentioned compounds are really N-glycosyl derivatives proper.

In order to prove that the glycosyl group is not bound to the rhodanine molecule of thiol structure and of tautomeric form through the sulphur atom, the unchanged thion group was detected in these compounds. Namely, on heating tetraacetyl-glycosyl rhodanine derivatives with aniline, they react under liberation of hydrogen sulphide.

The O-glycosidic structure is excluded by the experimental evidence that, on a vigorous treatment of N-(tetraacetyl-D-glucosyl)-5-benzylidene rhodanine with alkali (several hours heating with 10% potassium hydroxide), β-phenyl-α-thiol-acrylic acid (**V**) forms.

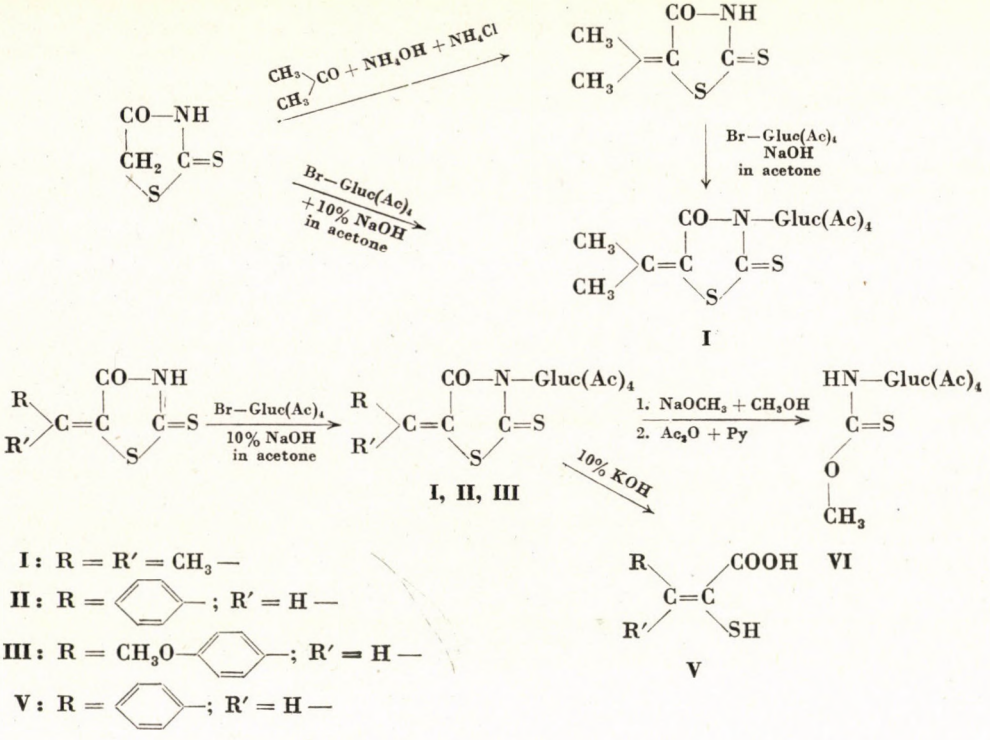
According to our experiments, as already mentioned, N-methyl rhodanine does not react with acetobromo-glucose in a medium of alkaline acetone. This means that no O-, or S-glycosides are formed when the nitrogen is substituted. (It must be mentioned that in this reaction, the 5-isopropylidene derivative of N-methyl rhodanine forms.)

The final and unequivocal proof of the N-glycosidic structure was supplied by the decomposition experiment affording N-(tetraacetyl-D-glucosyl)-methyl carbamate (**VI**) from 5-benzylidene (**II**) and from 5-anisylidene rhoda-

nine glycoside tetraacetate (**III**). The derivatives of (tetraacetyl-glucosyl)-rhodanine react in anhydrous methanol with sodium methylate, suffering methanolysis under deacylation, and the rhodanine ring splits. On acetylating the amorphous product obtained in this way, the acetylated solid product was extracted with carbon tetrachloride, and the residue was then crystallized from methanol. A substance consisting of white needle crystals was obtained. It proved to be identical with the known N-(tetraacetyl-D-glucosyl)-methyl carbamate (**VI**) prepared by MÜLLER and WILHELMS [10].

The structure and the decomposition reactions of these compounds are shown in Table I.

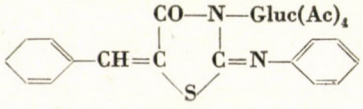
Table I



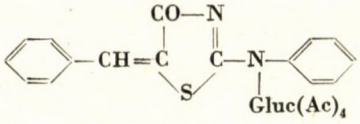
The crystalline tetraacetyl-glucosyl derivative of 2-phenylimino-5-benzylidene-thiazolidine-4-one may have three alternative structures, as presented in Table II.

In compound **IVc** which has an O-glycosidic structure (2-phenylimino-4-tetraacetyl-glucosyloxy-5-benzylidene thiazoline), two aromatic rings are linked by three conjugated double bonds. A compound of such structure is expected to be coloured. However, we obtained a light yellow tetraacetyl-glycoside from the red aglycon. Of the other two possible N-glycosidic structure (namely,

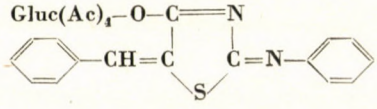
Table II



IVa



IVb



IVc

IVa = 2-phenylimino-3-tetraacetyl-glucosyl-5-benzylidene thiazolidine-4-one and **IVb**, respectively, = 2-(N(tetraacetyl-glucosyl-phenylamino)-5-benzylidene thiazoline-4-one), in our opinion, **IVb** appears to be more probable. Namely, it was found by DAINS *et al.* [11] that on methylating 2-phenylamino-4-thiazolidone with various methylating agents, 2-(N-methyl-phenylamino)-thiazolidine-4-one is obtained as main product, and 2-phenylimino-3-methyl thiazolidine-4-one appears only in traces (up to about 2%), *i. e.* alkylation does not take place at the ring nitrogen. Presumably there are also such great differences in the reactivity of both nitrogen atoms of the 2-phenyl-amino-5-benzylidene derivative, and the glucosyl group is linked to the nitrogen atom of the phenylamino group according to formula **IVb**, affording thus 2-(N-tetraacetyl-D-glucosyl-phenylamino)-5-benzylidene thiazoline-4-one.

The characteristic data of the ultraviolet spectra of the obtained tetraacetyl-glycosides and of the corresponding free aglycons are given in Table III.

Experimental

N-(Tetraacetyl-D-glucosyl)-5-isopropylidene rhodanine (I)

A) From 5-isopropylidene rhodanine

To a solution of 3.1 g of 5-isopropylidene rhodanine (prepared according to BROWN [9]) and 8.2 g of acetobromo-glucose in 120 ml of acetone, 8.2 ml of a 10% solution of sodium hydroxide was gradually added under continuous shaking. The reddish reaction mixture was shaken four days, the small amount of precipitate filtered, and the filtrate evaporated in vacuum at 40° on the water bath. The methanolic solution of the residue was clarified with carbon black and crystallised, affording 2.1 g (25%) of light yellow needle crystals, m. p. 193—194°; $[\alpha]_D^{20} = -96°$ ($c = 1$; in pyridine).

Table III

	Free aglycon		Tetraacetyl-D-glucoside	
	max. mμ	log	max. mμ	log
5-Isopropylidene rhodanine	279	3.88	270	3.92
	340	4.46	345	4.44
5-Benzylidene rhodanine	235	3.88		
	[236] (12)	[3.93] (12)		
	270	3.86	280	4.02
	[272] (12)	[4.00] (12)		
		[3.94] (13)		
	374	4.51	375	4.46
	[374] (12)	[4.65] (12)		
	(13)	[4.52] (13)		
5-Anisylidene rhodanine	240	3.93	245	3.89
	282	3.98	295	4.17
	391	4.59	391	4.65
2-Phenylimino-5-benzylidene-thiazolidine-4-one	230	4.19	230	4.19
	340	4.41	336	4.34

B) From rhodanine

To a solution of 4 g of rhodanine and 13.5 g of acetobromo-glucose in 150 ml of acetone, 13.5 ml of a 10% solution of sodium hydroxide was added under continuous shaking, and the liquid further shaken four days. The reaction mixture was then processed as previously described. On thrice repeated recrystallization from methanol 6.1 g (40%) of light yellow needle crystals were obtained, m. p. 193—195°; $[\alpha]_D^{20} = -99°$ ($c = 1$; in pyridine).

On mixing both substances, no depression of m. p. was observed.

$C_{20}H_{25}NO_{10}S_2$ (503.4). Calcd. C 47.72; H 5.01; N 2.78; S 12.74; Ac 34.21. Found C 47.1; 47.4; H 5.00; 5.06; N 3.01; 3.13; S 12.84; 12.95; Ac 33.5; 36.25%.

N-(Tetraacetyl-D-glucosyl)-5-benzylidene rhodanine (II)

To the solution of 2.0 g of 5-benzylidene rhodanine (m. p. 204—206°, prepared according to GAUDRY and IVOR [14]) and 4 g of acetobromo-glucose in 160 ml of acetone, 4 ml of a 10% solution of sodium hydroxide is gradually added, under continuous stirring. Subsequently, the reaction mixture is shaken three days. A small amount of precipitate is filtered, the filtrate is evaporated in vacuum at 40°, and the residue is recrystallized from methanol, affording 7.8 g (57%) of lustrous yellow needles. On drying in vacuum, m. p. 193—194°; $[\alpha]_D^{20} = -171°$ ($c = 1$; in pyridine).

$C_{25}H_{25}NO_{10}S_2$ (661.6). Calcd.: C 52.25; H 4.57; N 2.53; S 11.62; Ac 31. 1. Found: C 52.19; 51.45; H 4.55; 4.79; N 2.42; 2.45; S 11.12; 12.4; Ac 29.6; 30.1%.

N-(Tetraacetyl-D-glucosyl)-5-anisylidene rhodanine (III)

The suspension of 4.0 g of anisylidene rhodanine (m. p. 248—251°, prepared according to GIRARD [15]) and 7.2 g of acetobromo-glucose in 160 ml of acetone is treated in small portions with 7.2 ml of a 10% solution of sodium hydroxide, and shaken four days. 5-Anisaldehyde is slowly dissolved, then a yellow precipitate appears which is filtered, the filtrate evaporated in vacuum again affording a yellow product. The combined products are recrystallized from a mixture of chloroform and methanol, then again from acetone. Yield: 5.7 g of lustrous yellow needles, m. p. 226—228°; $[\alpha]_D^{20} = -181°$ ($c = 1$; in pyridine).

$C_{26}H_{27}NO_{11}S_2$ (581.6). Calcd.: N 2.41. Found N 2.60; 2.62%.

N-(Tetraacetyl-D-glucosyl)-5-benzylidene-2-phenylamino-4-thiazolidine-4-one (IV)

The solution of 2.2 g of 5-benzylidene-2-phenyl-amino-4-thiazolidine-4-one (prepared according to GRÄNACHER [16], m. p. 264°, softening from 255° on (while according to recent data of literature: m. p. 256°) and 3.5 g of acetobromo-glucose in 150 ml of acetone was treated with 3.5 ml of a 10% solution of sodium hydroxide. The reaction mixture was processed as in the previous experiments, and the raw product recrystallized from a mixture of methanol and water (1 : 1), affording 2 g (42%) of light yellow needle crystals, m. p. 203—204°; $[\alpha]_D^{20}$ + —76 (c = 1; in pyridine).

$C_{30}H_{30}N_2O_{10}S$ (610.6). Calcd.: C 59.02; H 4.95; N 4.59; S 5.25; Ac 28.19. Found C 59.06; 59.11; H 5.11; 5.18; N 4.55; 4.65; S 4.86; 5.42; Ac 27.55; 28.35%.

Saponification and re-acetylation of N-(Tetraacetyl-D-glucosyl)-5-isopropylidene rhodanine

The suspension of 1.0 g of N-(tetraacetyl-D-glucosyl)-5-isopropylidene rhodanine in 30 ml of methanol was treated with 10 ml of 0.05 *N* methanolic barium hydroxide solution, the liquid shaken 4 hours till the substance completely dissolved. On neutralizing with acetic acid, methanol was distilled in vacuum. Attempts at crystallizing the residual water-soluble syrupous product failed.

The saponification product of 1.0 g of N-(tetraacetyl-D-glucosyl)-5-isopropylidene rhodanine was dissolved in 10 ml of pyridine, and 5 ml of acetic anhydride added under ice cooling. The mixture was kept at 0° 12 hours, then at room temperatrue for two days. On pouring the mixture into ice water, a solid product was obtained which was recrystallized from methanol, affording light yellow needles, m. p. 192°. Its admixture to the initial acetylated substance disclosed no depression of m. p.

Saponification and re-acetylation of N-(tetraacetyl-D-glucosyl-)5-benzylidene-2-phenyl-amino thiazoline-4-one

The suspension of 0.8 g of N-(tetraacetyl-D-glucosyl)-5-benzylidene-2-phenylamino thiazolidine-4-one in 10 ml of methanol was treated with 2 ml of 0.05 *N* methanolic barium hydroxide solution, and the mixture shaken 12 hours till the substance completely dissolved. On neutralizing with acetic acid, methanol was distilled in vacuum. Attempts at crystallizing the amorphous residue failed.

On re-acetylation, the above obtained product was dissolved in 5 ml of pyridine, cooled with ice, and reacted with 1.5 ml of acetic anhydride. The reaction mixture was kept 10 hours at 0° and then 48 hours at room temperature. On pouring the mixture into ice, the formed precipitate was recrystallized from aqueous methanol. Yield: 0.5 g of light yellow needles, m. p. 201°; $[\alpha]_D^{20}$ = —75° (c = 1; in pyridine). The mixture of this product with the initial acetylated substance showed no depression of m. p.

N-Methyl-5-isopropylidene rhodanine

a) 2 ml of acetone were added to the solution of 1.0 g of N-methyl rhodanine and 0.7 g of ammonium chloride in 2.2 ml of 10% ammonium hydroxide solution. On heating the mixture 5 minutes on the water bath under reflux condenser, a red oil formed which solidified on cooling. This was dissolved in 10 ml of hot ethanol, and the indissolved portion removed by filtering. The crystals precipitating from the cooled solution were recrystallized from ethanol, clarified with carbon black, and finally recrystallised from petroleum ether, affording 0.2 of light yellow needle crystals, m. p. 93—95°.

$C_7H_9NOS_2$ (187.3). Calcd.: C 44.88; H 4.84; N 7.38. Found: C 44.05; 44.47; H 4.84; N 7.73; 7.78%.

b) The solution of 2.2 g of N-methyl rhodanine and 6.7 g of acetobromo-glucose in 100 ml of acetone was treated with 6.7 ml of 10% sodium hydroxide solution. On shaking the mixture 4 days, acetone was distilled in vacuum, and the residual reddish oil dissolved in ether. The ethereal solution was washed several times with water, dried with ignited sodium sulphate and evaporated. On recrystallizing the residue from aqueous ethanol (and removing the insoluble part by filtering), yield: 0.7 g light yellow needles, m. p. 93—95°. No depression of m. p. was observed on admixture of N-methyl-5-isopropylidene rhodanine obtained under *a)*.

β-Phenyl-α-mercapto-acrylic acid (V) from N-(-tetraacetyl-D-glucosyl)-5-benzylidene rhodanine

The mixture of 1.0 g of N-(tetraacetyl-D-glucosyl)-5-benzylidene rhodanine and 20 ml of 10% potassium hydroxide solution was heated four hours on hot waterbath. Then the solution was filtered and acidified with hydrochloric acid. The brown precipitate was repeatedly recrystallized from benzene. The obtained light yellow crystals (0.13 g) showed a stable m. p.: 132—133°. The mixture of this substance with β-phenyl-α-mercapto-acrylic acid (13) disclosed no depression of m. p.

N-Tetraacetyl-D-glucosyl-methylcarbamate (VI)

A) From N-(tetraacetyl-D-glucosyl)-5-benzylidene rhodanine

The suspension of 1.0 g of N-(tetraacetyl-D-glucosyl)-5-benzylidene rhodanine in 10 ml of methanol was treated with 2 ml of 0.1 *N* sodium methylate solution, and the reaction mixture shaken three hours till the substance completely dissolved. On neutralizing the solution with acetic acid, it was evaporated to dryness, the residue dissolved in 8 ml of pyridine, the small amount of precipitate removed by filtering, and the clear filtrate reacted with 1.5 ml of acetic anhydride under ice cooling. The mixture was kept 10 hours at 0°, then 48 hours at room temperature. On pouring the mass onto ice, the formed yellow precipitate was allowed to dry, washed with hot carbon tetrachloride several times, and the insoluble residue recrystallized from methanol, affording colourless needle crystals, m. p. 183—184°.

$C_{16}H_{23}NO_{10}S$ (421.3). Calcd.: C 45.61; H 5.48; N 3.32. Found: C 45. 23; 45.67; H 5.39; 5.49; N 3.45; 3.48%.

B) From N-(Tetraacetyl-D-glucosyl)-5-anisylidene rhodanine

On suspending 1 g of N-(tetraacetyl-D-glucosyl)-5-anisylidene rhodanine in 20 ml of methanol, 6 ml of chloroform and 2 ml of 0.1 *N* sodium methylate were added, and the mixture shaken 12 hours. Processing the reaction mixture in a way similar to that in the previous experiment, 0.4 g of colourless needle crystals were obtained, m. p. 182—183°; $[\alpha]_D^{20} = +10.6°$ ($c = 2$; in chloroform).

C) From 2,3,4,6-*tetraacetyl*-1-*thiocyano*-β-D-*glucose* (according to MÜLLER and WILHELMS) [10]

The solution of 1.0 g of 2,3,4,6-tetraacetyl-1-thiocyano-β-D-glucose in 20 ml of methanol was treated with 2.6 ml of 0.1 *N* sodium methylate solution and the mixture allowed to stand 12 hours at room temperature. The small amount of precipitate was removed by filtering, the filtrate neutralized with acetic acid, evaporated to dryness in vacuum, the residue dissolved in 10 ml of pyridine, cooled and treated with 4 ml of acetic anhydride. On allowing the mixture to stand 48 hours, it was poured into ice, the formed precipitate filtered and recrystallized from methanol, affording 0.6 g (55%) of white needle crystals. m. p. 183—185°; $[\alpha]_D^{20} = +12.1°$ ($c = 3$; in chloroform). On admixture with the substances prepared according to *A)* or *B)*, depression of m. p. was not experienced in any case.

According to data of literature [10], N-tetraacetyl-D-glucosyl methyl carbamate has m. p. 182—184°; $[\alpha]_D^{20} = +13.1°$ (in chloroform).

Thanks are due to the Hungarian Academy of Sciences for a grant for this study, further to Mrs. É. RÁKOSI-DÁVID for carrying out the microanalyses.

SUMMARY

Rhodanine derivative containing an exocyclic double bond in position 5 proved to afford crystalline tetraacetyl-glucosyl-derivatives with acetobromo-glucose in aqueous acetone in the presence of sodium hydroxide.

The following compounds were prepared in this way:

N-(tetraactyl-D-glucosyl)-5-isopropylidene-rhodanine **(I)**, N-(tetraacetyl-D-glucosyl)-5-benzylidene-rhodanine **(II)**, N-(tetraacetyl-D-glucosyl)-5-anisylidene-rhodanine **(III)**, N-(tetraacetyl-D-glucosyl)-2-phenylamino-5-benzylidene-thiazolin-4-one **(IV)**.

Experiments and degradation products verifying the structure of **(I)**, **(II)** and **(III)**, are as follows. The presence of the intact thione group was detected in tetraacetyl-glucosyl-derivatives; N-alkyl-rhodanines did not react with acetobromo-glucose and β-phenyl-α-thiol-

acrylic acid formed from **II** on alkaline degradation with 10% potassium hydroxide. The conclusive proof that these compounds are N-glycosyl derivatives, is that N-(tetraacetyl-D-glucosyl)-methylcarbamate was obtained. By methanolysis of **II** and **III** with sodium methylate in anhydrous methanol followed by acetylation of the amorphous product.

The reaction of rhodanine with acetobromo-glucose in aqueous acetone in the presence of sodium hydroxide gave only **I**, and no glucosyl derivative of the unsubstituted rhodanine could be obtained in this way.

The structure of **IV** has not yet been proved. There are two N-glucosyl structure (**IVa** and **IVb**) either of which could be taken into consideration.

LITERATURE

1. JANOWIEC, M., VENULET, J., WIENIAWSKI, W.: Bull. Acad. Pol. Sci. Cl. VI. **5**, 201 (1957).
2. *a)* BROWN, F. C., BRADSHER, CH. K., MORGAN, E. C., TETENBAUM, M., WILDER, P. JR.: J. Am. Chem. Soc. **78**, 384 (1956).
   b) BROWN, F. C., BRADSHER, CH. K., MOSER, B. F., FORRESTER, SH.: J. Org. Chem. **24**, 1056 (1959).
3. WIENIAWSKI, W., SWIDERSKI, J., KUBIKOWSKI, P.: Roczniki Chemii, **32**, 548 (1958).
4. TAVAB, S. A., MUSTAFA, A. ET AL.: Nature **183**, 607 (1959).
5*a)* ALLAN, F. J., ALLAN, G. S., MC NEIL, C. F. M.: Nature **184**, 1637 (1959).
   b) ALLAN, F. J., ALLAN, G. S., CRANK, G., JACK, J.: Rec. trav. chim., **79**, 274 (1960).
6. ALVORD, E., (Grasselli Chem. Co.) S. Patent, 1962 109 (June 5, 1934).
7. CIBA, A—G.: Swiss Patent, 242 300 (Oct. 1, 1946).
8. BOGNÁR, R., WIENIAWSKI, W.: Tetrahedron Letters, *No. 6*, 10 (1960)
9. BROWN, F. C. *et al.* : J. Org. Chem. **15**, 174 (1950).
10. MÜLLER, A., WILHELMS: Ber. **74**, 698 (1941).
11. DAINS, F. B. *et al.* : Univ. Kansas Sci. Bull. **24**, 15 (1936); C. A. **32**, 3396 (1936).
12. DIJKSMAN, D. J., NEWBOLD, G. T.: J. Chem. Soc. **1951**, 1213.
13. CAMPAIGNE, E., CLINE, R. F.: J. Org. Chem. **21**, 32 (19p56).
14. GAUDRY, R., MC IVOR, R. A.: Can. J. Chem. **29**, 427 (1951); C. A. **46**, 3017 (1950).
15. GIRARD, M.: Ann. chim. **16**, 326 (1941); C. A. **37**, 3091 (1941).
16. GRÄNACKER, C.: Helv. Chim. Acta **3**, 152 (1920).
17. CULVENOR, G. C. J. *et. al.* : J. Chem. Soc. **1949**, 2573.

N-Glykoside, VIII.

Glykosylierte Rhodaninderivate

R. BOGNÁR und W. WIENIAWSKI

Zusammenfassung. Jene Rhodaninderivate, die in Stellung 5 eine exocyclische Doppelbindung enthalten, können durch Reaktion mit Acetobromglucose in wässrigem Aceton in Anwesenheit von Natriumhydroxid zu kristallinischen Tetraacetyl-glucosylderivaten umgewandelt werden.

Auf solche Weise wurden die folgenden Verbindungen dargestellt: N-(Tetraacetyl-D-glucosyl)-5-isopropylidenrhodanin (**I**), N-(Tetraacetyl-D-glucosyl)-5-benzylidenrhodanin (**II**), N-(Tetraacetyl-D-glucosyl)-5-anisylidenrhodanin (**III**) und N-(Tetraacetyl-D-glucosyl)-2-phenylamino-5-benzylidenthiazolin-4-on (**IV**).

Die Struktur der Verbindungen **I**, **II** und **III** wurde durch die folgenden Versuche und Abbauprodukte bewiesen: In den Tetraacetylglucosylderivaten wurde die Anwesenheit der unveränderten Thiongruppe nachgewiesen; die N-Alkylrhodanine zeigten keine Reaktion mit Acetobromglucose, und ferner, beim Abbau durch eine 10%ige Kaliumhydroxidlösung führte Verbindung **II** zu β-Phenyl-α-thiolacrylsäure. Ein entscheidender Beweis für den N-Glucosylcharakter dieser Verbindungen wurde jedoch durch die bei der Behandlung der Verbindungen **II** und **III** mit Natriummethylat in absoluten Methanol stattfindende Methanolyse geliefert. Diese Methanolyse, sodann die Acetylierung des amorphen Produktes ergab nämlich N-Tetraacetylglucosyl-methylcarbamat.

Die Reaktion von Rhodanin mit Acetobromglucose in wässrigem Aceton in Anwesenheit von Natriumhydroxid führte nur zu Verbindung **I**, aber nicht zum Glucosylderivat des unsubstituierten Rhodanins.

Die Struktur der Verbindung **IV** wurde bis jetzt nicht geklärt. Die N-Glucosylstrukturen **IVa** und **IVb** sind dabei beide als mögliche Alternativen zu betrachten.

N-глюкозиды, VIII.

Глюкозированные роданиновые производные

Р. БОГНАР и В. ВИЕНЯВСКИ

Резюме. Роданиновые производные, содержащие в положении 5. экзоциклическую двойную связь, с ацетобромглюкозой в водном ацетоне, в присутствии гидрата окиси натрия дают тетраацетилглюкозиловые производные.

Таким образом получили следующие соединения:
N-(тетраацетил-D-глюкозил)-5-изопропилиден-роданин (**I**),
N-(татраацетил-D-глюкозил)-5-бензилиден-роданин (**II**),
N-(тетраацетил-D-глюкозил)-5-анизилиден-роданин (**III**),
N-(тетраацетил-D-глюкозил)-2-фениламино-5-бензилиден-тиазолин-4-он (**IV**).

Строение соединений **I.**, **II.** и **III.** подтверждается следующми опытами и продуктами разложения: присутствие неизменной тионовой группировки установлено в тетраацетилглюкозиловом производном; N-алкил-роданины не реагируют с ацетобромглюкозой; при разложении с 10%-ным гидратом окиси калия из соединения **II.** образуется *β*-фенил-*α*-тиол-акриловая кислота. Решающим доказательством в пользу N-глюкозилового характера этих соединений является метанолиз соединений **II.** и **III.**, вызванный метилатом натрия в абсолютном метаноле, и последующее ацетилирование аморфного продукта, в результате которого образуется N-тетраацетилглюкозилевый метилкарбамат.

В результате реакции роданина с ацетобромглюкозой в водном ацетоне, в присутствии гидрата окиси натрия получается только соединение **I.**, а не глюкозилевое производное незамещенного роданина. Строение соединения **IV.** пока еще не доказано. Здесь можно принять во внимание N-глюкозилевое строение **IV. a.** и **IV. b.**

Prof. Dr. Rezső BOGNÁR; Debrecen 10. Közp. Egyetem
Witold WIENIAWSKI; Warszawa. Institut Leków, ul. Chełmska 30, Polska

ÜBER DIE DURCH SÄUREN KATALYSIERTE CYCLISIERUNG DES PHORONS IN EINEM NICHTWÄSSERIGEN MEDIUM

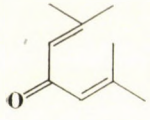
D. SZABÓ

(Chemisches Institut der Medizinischen Universität, Pécs)

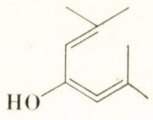
Eingegangen am 2. Mai 1961

Phoron (Diisobutenylketon, **I**) entspricht an sich nicht den von SCHINZ und Mitarbeitern [1] aufgestellten strukturellen Bedingungen der Cyclisierbarkeit mit Mineralsäuren. Nach SCHLENCK und OCHS [2] verhält sich das Phoron allerdings als Enol dem Triphenylmethylnatrium gegenüber. AUWERS und EISENLOHR [3] fand an Hand der Molrefraktion ebenfalls, daß Phoron vornehmlich enolisch ist. Dem Enol schrieben diese Forscher die Struktur **II** mit kumulierten Doppelbindungen zu.

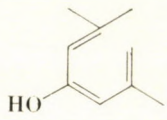
Nach unseren eigenen Befunden weist das Phoron unter gewöhnlichen Umständen tatsächlich eine enolische Natur auf, indem es in alkalischer Methanol-Lösung mit Diazomethan leicht den Enol-Methyläther liefert. Statt der für die Enolstruktur des Phorons durch AUWERS und EISENLOHR angegebenen Formel scheint uns die Formel **III** doch wahrscheinlicher zu sein. In diesem Fall müßte aber die Verbindung nach den Schinzschen Kriterien cyclisierbar sein, denn **III** enthält zwei Doppelbindungen in einer zu Sechsringsbildung günstigen Lage und enthält auch die hierzu erfahrungsgemäß notwendige ω, ω'-Dimethylgruppierung.



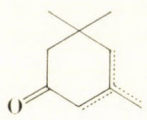
I



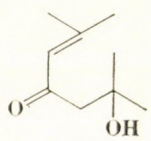
II



III



IV



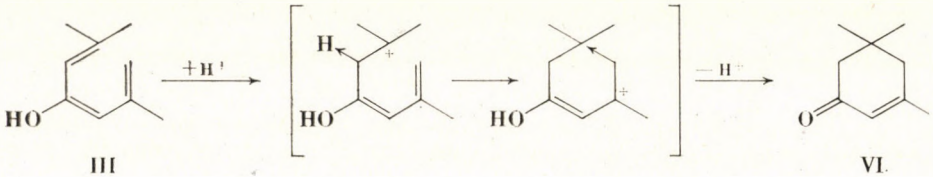
V

Struktur **III** ist daher für Phoron erwiesen, während Formulierung **II** gleichzeitig widerlegt wird, wenn es gelingt bei der Säurebehandlung des Phorons das 1,1,3-Trimethylcyclohexenon-5 (α-Isophoron, **IV**) zu isolieren.

Mit wässerigen Mineralsäuren konnte Phoron allerdings ohne Zerfall nur hydratisiert werden, und zwar zu 2.6-Dimethylhepten-(2)-ol-(6)-on-(4) (**V**) [4]. Nachdem in diesem Fall nur eine der Doppelbindungen hydratisiert wird, kann man vermuten, daß die beiden bezüglichen Doppelbindungen von unterschiedlicher Natur sein müssen.

In nichtwässerigen Lösungen erfolgt jedoch eine beträchtliche Cyclisierung. So liefert Phoron in Acetonlösung mit etwas Schwefelsäure ein wenig α-Isophoron (Ausbeute ungefähr 10%). In Methanollösung dagegen entsteht neben α-Isophoron auch dessen 6-Methylhomolog. Die UV-Absorption des letzteren ist von der des Isophorons kaum zu unterscheiden. Das Äthylanalog ließ sich nicht auf diese Weise herstellen, während das Isopropylanalog aus einer Isopropanol-Säurelösung bei einer Ausbeute von ungefähr 10% isoliert werden konnte. Die UV-Absorption des 2.4-Dinitrophenylhydrazons dieser Verbindung ist mit der des α-Isophorons praktisch gleich.

In nichtwässerigen Lösungen cyclisiert sich also das Phoron zu einem geringen Anteil zu α-Isophoron. Die gleichzeitige Bildung des entsprechenden α-Isophoronhomologs in Äthanol-Säurelösungen formuliert sich zwangslos nach:

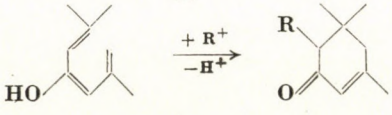


III VI

Phoron liefert in der Tat in einer Acetonlösung, auf Einwirkung von Schwefelsäure eine geringe Menge von 1.1.3-Trimethylcyclohexen(3)-on(5) (α-Isophoron) (VI). Die geringe Ausbeute des Cyclisates kann man zweierlei Ursachen zuschreiben. Bei der im Falle der zur Cyclisierung geneigten Terpenen allgemein angewandten Methode, d. h. beim Rühren des Reaktionsgemisches bei Zimmertemperatur erfolgt keine Cyclisierung, während beim Erwärmen etwa 50% des angewandten Phorons zu Mesityloxid und Aceton hydrolysieren. Ferner wird das Phoron unter solchen Umständen stark verharzt. Das Cyclisat wird mit einer Ausbeute von ungefähr 10% gewonnen.

Phoron wies jedoch ein ganz unterschiedliches Verhalten auf, wenn statt Aceton ein Alkohol als Lösungsmittel verwendet wurde. Neben dem erwähnten Trimethylcyclohexenon entstand nämlich dessen alkyliertes, dem angewandten Alkohol entsprechendes Derivat. Dies ist darauf zurückzuführen, daß ein Teil der von der Säure stammenden Protonen durch die Hydroxylgruppe des Alkohols gebunden wird, sodann dieser Komplex infolge Zerlegung Alkylkationen liefert. Diese Kationen können, den Protonen ähnlich, gleichfalls eine Cyclisierung hervorrufen. Die oben Gesagten können durch folgende Formelreihe dargestellt werden:

$$R-\overline{O}-H \xrightarrow{+H^+} [R-\overset{H}{\overline{O}}-H]^+ \longrightarrow H_2O + R^+$$



Auf Einwirkung von Methanol und Säure konnte dementsprechend neben sehr wenig Trimethylcyclohexenon auch ein Methylderivat des letzteren isoliert werden. Die Struktur dieses Derivats wird durch die Übereinstimmung seines UV-Absorptionsspektrums mit dem des Trimethylcyclohexenons bewiesen. Das Dihydroderivat des Methylderivats zeigte ein ähnliches Verhalten. Mit Kaliumpermanganat oxydiert, lieferte das 2.4-Dinitrophenylhydrazon des Methylcyclisats eine Substanz mit einer der des β,γ-Dimethyl-α-oxovaleriansäure-2.4-dinitrophenylhydrazons entsprechenden Zusammensetzung. Eine auf analoge Weise mittels α-Isophoron-dinitrophenylhydrazon durchgeführte Oxydation ergab das Dinitrophenylhydrazon der α-Oxo-isocapronsäure.

Es ist interessant, daß die bei Anwendung von Methanol beobachtete Cycloalkylierung bei Verwendung von Äthanol und Säure nicht stattfand, sondern eine geringe Menge Trimethylcyclohexenons isoliert wurde.

In einer Isopropanollösung lieferte Phoron unter Einwirkung von Schwefelsäure Isopropylcyclohexenon mit einer Ausbeute von ungefähr 10%. Das UV-Absorptionsspektrum des 2.4-Dinitrophenylhydrazons dieser stark nach Pfeffer riechenden Flüssigkeit stimmte weitgehend mit dem des Dinitrophenylhydrazons des Trimethylcyclohexenons überein. In Gegensatz zur ähnlichen Umsetzung des Methylcyclisats entstand das Dihydroderivat des Isopropylcyclisats nur sehr schwer auf Einwirkung von katalysiertem Wasserstoff. Das UV-Absorptionsspektrum des 2.4-Dinitrophenylhydrazons des hydrierten Produktes zeigte gleichfalls eine vorzügliche Übereinstimmung mit dem des Dinitrophenylhydrazons von 1.1.3-Trimethylcyclohexanon(5).

*Kennwerte der UV-Absorptionskurven**

	λ_{max} mμ	$\varepsilon_{max.}$
1.1.3-Trimethylcyclohexen(3)-on(5)-DNPH	383	26 800
1.1.3,6-Tetramethylcyclohexen(3)-on(5)-DNPH	383	28 600
1.1.3-Trimethyl-6-isopropylcyclohexen(3)-on(5)-DNPH	383	30 900
1.1.3-Trimethylcyclohexanon(5)-DNPH	362	22 900
1.1.3.6-Tetramethylcyclohexanon(5)-DNPH	363	21 800
1.1.3-Trimethyl-6-isopropylcyclohexanon(5)-DNPH	359	21 600

Die Spektralaufnahmen wurden in einer Äthanol-Lösung durchgeführt.
DNPH = Dinitrophenylhydrazon

* Vgl. Braude, E. A., Jones, E. R. H.: Studies in Light Absorption II. 2,4-Dinitrophenylhydrazones. J. Chem. Soc. **1945**, 498; Roberts, J. D., Green, C.: Absorption Spectra of Some 2,4-Dinitrophenylhydrazones. J. Amer. Chem. Soc. **68**, 214 (1946).

Beschreibung der Versuche

Das bei den vorliegenden Versuchen benutzte Phoron besaß folgende Kennwerte: Schmp. 28°; Sdp. 185—190°; d_4^{20}: 0.8846; n_D^{20}: 1.4992.

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Kofflerblock bestimmt.

Phoron-enol-methyläther.

Ein auf 0° C abgekühlte und energisch gerührte Gemisch von 16 g Phoron, 40 g Methanol und 12,8 g 50%iger wässeriger Kaliumhydroxidlösung wurde mit portionsweise zugefügten 11,9 g Nitrosomethylharnstoff versetzt. Diese Behandlung dauerte zwei Stunden lang. Nach Unterbrechen des Rührens ließ man das Gemisch bei Zimmertemperatur 3 Stunden stehen. Das ausgeschiedene Kaliumcyanat wurde abfiltriert, das Filtrat mit Äther versetzt, wieder filtriert, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen, sodann über wasserfreies Natriumsulfat getrocknet. Nach kurzem Stehen wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand bei 13 Torr destilliert: bei 92—94° wurden 6,7 g einer gelben Flüssigkeit erhalten, die beim Stehen nicht erstarrte; n_D^{20}: 1,4889.

$C_{10}H_{16}O$ (15224). Ber.: OCH_3 20,39. Gef.: OCH_3 20,10%. Bei 105° gingen noch 1,5 g einer Flüssigkeit über, die 16,11% OCH_3 enthielt.

Aus 6 g Phoron-enol-methyläther ergaben sich auf Einwirkung von 40 g sirupöser Phosphorsäure (sp. Gew. 1,8) nach Stehenlassen für zwei Tage und Bearbeitung auf die übliche Weise 4,25 g Phoronhydrat (V) [4]. Schmp. des Semicarbazons: 210°.

1.1.3-Trimethylcyclohexan(3)-on(5). α-Isophoron (VI).

Eine Lösung vn 20 g Phoron in 100 ml frisch destilliertem Aceton wurde mit 25 g tropfenweise zugeführter konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Sodann wurden auf heißem Wasserbad von diesem Gemisch 80 ml mesityloxidhaltiges Aceton abdestilliert. In einem 10 ml-Anteil des Destillats wurde das 2,4-Dinitrophenylhydrazon ausgefällt, das leicht zu zwei Komponenten getrennt werden konnte. Der in heißem Äthanol sehr schlecht lösliche rote Pulver wies einen Schmp. von 199° auf.

$C_{12}H_{14}O_4N_4$ (278,27). Ber.: N 20,14. Gef.: N 20,18%.

Die Substanz ist daher das Mesityloxid-24-dinitrophenylhydrazon.

Bei der Neutralisation des Destillationsrückstandes mit einer Lösung von 27 g wasserfreiem Natriumcarbonat in 500 ml Wasser erhellte sich das ursprünglich dunkelbraunes Öl, und erhob sich auf die Oberfläche der wässerigen Phase. Nach Ausziehen mit Äther, Waschen der Ätherlösung mit Wasser, und Trocknen der Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat wurde der Äther abdestilliert. Die Destillation des Rückstandes bei 5—6 Torr lieferte die folgenden Fraktionen:

Fraktion I: zwischen 70 u. 80°, 2 g farblose Flüssigkeit, n_D^{20}: 1,4798;
Fraktion II: zwischen 80 u. 100°, 5 g lichtgelbe Flüssigkeit, n_D^{20}: 1,4856;
Fraktion III: zwischen 100 u. 150°, 8,5 g dunkelbraune Flüssigkeit, n_D^{20}: 1,4948.

Von diesen drei Fraktionen ergab nur die erste ein kristallines 2,4-Dinitrophenylhydrazon. Beim Chromatographieren dieses Hydrazons in einer Benzol-Lösung auf einer Säule von Aluminiumoxid-Talkum (1 : 1) wurde folgendes Chromatogramm erhalten (von oben nach unten, Durchmesser der Säule 7 cm, Höhe 40 cm):

50 mm diffuses lichtrosafarbiges Band
1. 40 mm gelbes Band
2. 40 mm lichtbraunes Band

Nach Eluieren des Bandes 1, und Einengen der Lösung zur Trockne wurde der Rückstand aus Äthanol kristallisiert: die Substanz erwies sich als unverändertes 2,4-Dinitrophenylhydrazon (Schmp. 192°; ber.: N 28,18; gef.: N 27,91%). Bei einer ähnlichen Verarbeitung des Bandes 2 wurden 1,5 g rote Kristalle vom Schmp. 128° erhalten.

$C_{15}H_{18}O_4N_4$ (318,35). Ber.: C 56,59; H 5,70; N 17,60. Gef.: C 56,47; H 5,78; N 17,62; 17,76%.

Das Gemisch der Substanz mit authentischem 1 3-Trimethylcyclohexen(3)-on(5)-2,4-dinitrophenylhydrazon wurde keine Schmelzpunktserniedrigung beobachtet. Daher soll Fraktion I hauptsächlich aus α-Isophoron, d. h. 1,1,3-Trimethylcyclohexen(3)-on(5) bestehen. Die höheren Fraktionen erwiesen sich als komplizierte Gemische, so verzichteten wir auf ihre weitere Prüfung.

1.1.3-Trimethylcyclohexanon(5). Dihydroisophoron

Die Äthanollösung von 1 g Substanz, die mittels des oben beschriebenen Verfahrens aus Fraktion I erhalten wurde, unterwarf man in Gegenwart des Adamsschen Katalysators einer katalytischen Hydrierung. Bei Zimmertemperatur wurden 160 ml Wasserstoffgas durch die Substanz leicht aufgenommen. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde aus der Äthanol-Lösung das Semicarbazon ausgefällt und ebenfalls aus Äthanol umkristallisiert: sternartige farblose Kristallenhäufen vom Schmp. 198—199°.

$C_{10}H_{19}ON_3$ (197,29). Ber.: N 21,30. Gef.: N 21,55; 21,62%. Nach Umsetzung des Semicarbazons zu seinem 2,4-Dinitrophenylhydrazon wies letzteres nach Umkristallisieren aus Äthanol einen Schmp. von 144—145° auf.

$C_{15}H_{20}O_4N_4$ (320,36). Ber.: N 17,49. Gef.: N 17,61, 17,36%. Mit authentischem Dihydroisophoron-2.4-dinitrophenyl-hydrazon vermischt, keine Schmp.-Erniedrigung wahrnehmbar. Daher wurde bei der katalytischen Hydrierung tatsächlich 1,1,3-Trimethylcyclohexanon(5) (Dihydro-isophoron) erhalten.

1.1.3.6-Tetramethylcyclohexen(3)-on(5)

Die Lösung von 20 g Phoron in 100 ml abs. Methanol wurde mit 25 g konz. Schwefeln säure versetzt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Methanols auf dem Wasserbad, ergabed sich 90 ml Flüssigkeit als Destillat. Dieses wurde in 20 ml Anteilen separat aufgefangen, unl jedes Anteil mit einer Lösung von 0,5 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in salzsaurem Methano umgesetzt. Die aus dem ersten 20 ml Anteil ausgeschiedene dunkelgelben Nadelkristallen wiesen nach dreimal wiederholtem Umkristallisieren aus Äthanol einen Schmp. von 126,5° auf.

$C_9H_{10}O_4N_4$ (238,21). Ber.: N 23,52. Gef.: N 23,51%. Mit authentischem Aceton-2,4-dinitrophenylhydrazon vermischt, zeigte die Substanz keine Schmp.-Erniedrigung, ein Beweis dafür, daß sich im ersten Anteil nur Aceton befindet.

Ein Teil des aus dem zweiten 20 ml-Anteil auf Einwirkung von 2.4-Dinitrophenylhydrazin ausgeschiedenen dunkelbraunen Pulvers löste sich nicht in heißem Äthanol. Das nach Kochen mit Äthanol zurückbliebene rote Pulver wies einen Schmp. von 200° auf.

$C_{12}H_{14}O_4N_4$ (278,24). Ber.: N 20,14. Gef.: N 20.36%. Beim Vermischen mit authentischem Mesityloxid-2.4-dinitrophenylhydrazon zeigte die Substanz keine Schmp.-Erniedrigung. So erwies sich das in Äthanol lösliches gelbe Dinitrophenylhydrazon als Aceton-2,4-dinitrophenylhydrazon. Neben Aceton war im zweiten 20 ml Anteil des Destillats etwas Mesityloxi nachweisbar.

Der dritte 20 ml Anteil des Destillats war ähnlicher Zusammensetzung, mit dem Unterschied, daß es mehr Mesityloxid enthielt.

Der vierte 20 ml Anteil des Destillats enthielt beinahe ausschließlich nur Mesityloxid, während im fünften Destillatanteil wiederum nur Aceton nachweisbar war.

Nach Neutralisieren des Destillationsrückstandes mit einer Lösung von 25 g wasserfreiem Natriumcarbonat in 500 ml Wasser erhellte sich das Gemisch. Seine Äther-Lösung wurde auf die übliche Weise verarbeitet, und der Rückstand bei 6 Torr einer fraktionierten Destillation unterworfen:

Fraktion I: zwischen 70 u. 90°, farblose, beim Stehenlassen sich verfärbende Flüssigkeit, n_D^{19}: 1,4882,

Fraktion II: zwischen 110 und 150°, gelbe, beim Stehen sich dunkler verfärbene Flüssigkeit, n_D^{19}: 1,5156.

Nach Umsetzen der Fraktion I in ihr 2.4-Dinitrophenylhydrazon und Umkristallisieren aus Äthanol: Schmp. 146—147,5°. Nach Reinigung auf chromatographischem Wege mittels eines Gemisches Aluminiumoxid-Talkum (1 : 1) und nach Elution und Umkristallisieren aus Äthanol blieb der Schmp. unverändert.

$C_{16}H_{20}O_4N_4$ (332,37). Ber.: C 57,82; H 6,06; N 16,86. Gef.: C 57,59; 57,69; H 5,97; 5,69; N 16,91; 17,05%.

Die oben beschriebene Herstellungsmethode des Tetramethylcyclohexenons kann auf solche Weise modifiziert werden, daß man nach der Cyclisierung bzw. der darauffolgenden Destillation eine Wasserdampfdestillation anwendet. So kann das hochmolekulare Harz vom niedermolekularen Cyclisat abgetrennt werden.

Das im Destillierkolben zurückbleibende Harz (etwa die Hälfte der angewandten Gesamtmenge des Phorons) ist eine orangefarbige weiche Substanz. Aus heißem Methanol durch Abkühlen abgeschieden, beginnt sie von 80° an zu erweichen. Die aus heißem Äthanol durch Abkühlen ausgefällte Substanz zeigt eine Erweichung von 104° an.

Oxydativer Abbau des 1.1.3.6-Tetramethylcyclohexen(3)-on(5)-2.4-dinitrophenylhydrazons

Eine Lösung von 0,2 g Dinitrophenylhydrazon in 20 ml Eisessig wurde mit einer Lösung von 70 mg Kaliumpermanganat in 10 ml Wasser oxydiert. Nach einem halbstündigen Erwärmen unter Rückflußkühler verschwand die Farbe des Kaliumpermanganats vollkommen. Nach Schütteln des Gemisches mit Benzol, und Waschen der Benzollösung wurde letztere chromatographisch, mittels eines 1 : 1 Aluminiumoxid-Talkum Gemisches gereinigt, wobei zwei Bände erschienen. Aus dem oberen orangefarbigen Band konnte keine kristalline Substanz erhalten werden. Das untere bräunliche Band lieferte aber nach Elution und Einengen einen kristallinen Rückstand, der nach Umkristallisieren aus Äthanol einen Schmp. von 134—136° aufwies.

$C_{13}H_{16}O_6N_4$ (324,30). Ber.: C 48,15; H 4,97; N 17,28. Gef.: C 48,27; H 4,80; N 14,37%.

Die Analysenergebnisse der Substanz stimmen mit der Zusammensetzung des β,γ-Dimethyl-α-oxovaleriansäure-2.4-dinitrophenylhydrazons überein. Die Oxydation des Dinitrophenylhydrazons mittels Chromsäure ergab keine kristalline Substanzen.

Oxydativer Abbau des 1.1.3-Trimethylcyclohexen(3)-on(5)-2.4-dinitrophenylhydrazons (α-Isophoron-dinitrophenylhydrazons)

0.2 g Dinitrophenylhydrazon wurden auf die bereits beschriebene Weise mit Kaliumpermanganat oxydiert, das Produkt nach chromatographischer Reinigung aus Äthanol umkristallisiert: Schmp. 154—155°.

$C_{12}H_{14}O_6N_4$ (300,26). Ber.: C 44,66; N 4,70; N 18,66. Gef.: C 44,32; H 4,89; N 17,89%.

Wie aus diesen Daten hervorgeht, entspricht die Zusammensetzung der Substanz der des α-Oxoisocapronsäure-2,4-dinitrophenylhydrazons.

1.1.3.6-Tetramethylcyclohexanon(5)

1 g Tetramethylcyclohexenon wurde in Äthanollösung in Gegenwart des Adamsschen Katalysators hydriert. Die Substanz nahm 300 ml Wasserstoffgas leicht auf. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde die erwärmte Äthanollösung — ohne Isolierung der hydrierten Substanz — mit einer heißen salzsauren Äthanollösung von 1 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin versetzt. Die beim Abkühlen auskristallisierende gelbe Substanz schmolz bei 100—102°. Nach chromatographischer Reinigung mittels eines 1 : 1 Gemisches von Aluminiumoxid-Talkum erhöhte sich der Schmp. auf 105°.

$C_{16}H_{22}O_4N_4$ (384,39). Ber.: N 16,75. Gef.: N 16,41; 16,53%. Vom Chromatogramm war noch ein wenig 1,1,3-Trimethyl-cyclohexanon(5)-2,4-dinitrophenylhydrazon isolierbar: Schmp. 146°. Mischschmp. mit einem authentischen Präparat war derselbe.

Cyclisierung des Phorons mittels schwefelsauren Äthanols

20 g Phoron wurden mit 100 ml abs. Äthanol, der 25 g konz. Schwefelsäure enthielt, auf die schon beschriebene Weise versetzt. Ausbeute: 2 g einer farblosen, zwischen 75 und 90° (bei 7 Torr) destillierenden Flüssigkeit von n_D^{20}: 1,4739. Das chromatographisch mittels eines Gemisches 1 : 1 Aluminiumoxid-Talkum gereinigte 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Produktes wies einen Schmp. von 130° auf.

$C_{15}H_{18}O_4N_4$ (318,35). Ber.: N 17,60. Gef.: N 17,60; 17,55%. Mit authentischem α-Isophoron-2,4-dinitrophenylhydrazon vermischt, ergab die Substanz keine Schmp.-Erniedrigung, ein Beweis dafür, daß das Phoron in einer Äthanollösung auf Einwirkung von Schwefelsäure zu 1,1,3-Trimethylcyclohexen(3)-on(5) cyclisiert wurde.

Cyclisierung des Phorons mit schwefelsaurem Isopropanol

20 g Phoron wurden nach der vorangehend schon beschriebenen Methode mittels 100 g — auch 25 g konz. Schwefelsäure enthaltendem — von metallischem Natrium frisch destillierten Isopropanol cyclisiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels — in Gegensatz zu den bei Anwendung von Methanol und Äthanol gemachten Erfahrungen — war im Destillat neben Aceton kein Mesityloxid wahrnehmbar.

Bei der Vakuumdestillation ging Fraktion I bei 6 mm Torr zwischen 80 und 100° über: 0,7 g eines farblosen nach Pfeffer riechenden Öls von n_D^{18} 1,4740.

Das 2.4-Dinitrophenylhydrazon des Produktes wies nach chromatographischer Reinigung mittels eines 1 : 1 Gemisches von Aluminiumoxyd-Talkum und nach Umkristallisieren aus Äthanol einen Schmp. von 122° auf. Gef.: N 17,24; 17,32%. Die Substanz ist daher ein Gemisch.

1.1.3-Trimethyl-6-isopropylcyclohexanon(5).

Die nach dem vorangehend beschriebenen Verfahren erhaltene, zwischen 80 und 100 destillierende Flüssigkeit wurde in einer Äthanollösung in Gegenwart von Adamssche Katalysator hydriert. Die Substanz (0,5 g) ließ sich schwer hydrieren, und nahm nur nach dreimaliger Verfrischung des Katalysators 90 ml Wasserstoffgas auf. Nach Entfernen des Katalysators aber ohne Isolierung des hydrierten Produktes wurde die Äthanol-Lösung mit der salzsauren Äthanollösung von 0,5 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin versetzt. Das gebildete 2,4-Dinitrophenylhydrazon wurde in eine Benzollösung übertragen, und dann die Substanz auf eine Säule aus 1 : 1 Aluminiumoxid-Talkum chromatographiert. Dabei wiesen die Dinitrophenylhydrazone auf der Adsorbentsäule zwei Bände auf. Die Substanz des oberen Bandes zeigte nach Eluieren und Umkristallisieren aus Äthanol ein verstrecktes Schmelzen von 110 bis 165°, so daß wir auf eine weitere Untersuchung dieser Substanz verzichteten.

Bei der Verarbeitung der Substanz des unteren lichtgelben Bandes wurden hellgelbe Kristalle vom Schmp. 74—79° erhalten.

$C_{18}H_{26}O_4N_4$ (362,44). Ber.: N 15,46. Gef.: N 15,68; 15,60%.

Die Substanz ist gewiß ein Gemisch verschiedener Stereoisomere.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Phoron erwies sich zum Zwecke einer mit Säuren katalysierten Cyclisierung als geeignet. Der Vorgang kann durch die Enol-Form des Phorons erklärt werden. In einer acetonischen Medium entstand unter Einwirkung von Säure — der Theorie entsprechend — das 1.1.3-Trimethylcyclohexen(3)-on(5). In Gegenwart von Methanol bzw. Isopropanol fand neben einer Cyclisierung auch Alkylierung statt, wobei sich 6-Methyl- bzw. 6-Isopropyl-trimethylcyclohexenon bildete.

LITERATUR

1. Helg, R., Zobrist, F., Lauchenauer, A., Brack, K., Calieri, A., Stauffacher, D., Zweifel, E., Schinz, H.: Helv. Chim. Acta **39**, 1269 (1956).
2. Schlenck, W., Ochs, R.: Ber. **49**, 613 (1916).
3. Auwers, K., Eisenlohr, L.: J. prakt. Chem. (2) **84**, 76 (1911).
4. Szabó, D., Alkonyi, I.: Acta Chim. Hung. **7**, 60 (1955).

Acid-catalyzed Cyclization of Phoron in Non-aqueous Medium

D. SZABÓ

Summary. Phoron proved to be suitable for acid-catalyzed cyclization. The process can be interpreted by the enolic form of phoron. In an acetonic medium, quite according to the theory, 1,1,3-trimethylcyclohexene(3)-on(5) formed on the effect of acid. In the presence of methanol and isopropanol, respectively, besides cyclization, also alkylation took place, affording 6-methyl and 6-isopropyl trimethylcyclohexenone, respectively.

Катализованная кислотой циклизация форона в безводной среде

Д. САБО

Резюме. Форон оказался подходящим для целей циклизации, катализованной кислотой. Процесс объясняется энольной формой форона. В ацетонной среде при действии кислоты соответственно теории образуется 1.1.3-триметилциклогексен(3)-он(5). В присутствии метанола или изопропанола, помимо циклизации происходит также и алкилирование с образованием 6-метил- или-же 6-изопропил-триметил-циклогексенон.

Dezső Szabó; Pécs, Rákóczi út 80, Ungarn.

SYNTHESE DES 1.1-DIPHENYL-2-(2.4- BZW. 2.6-DINITROPHENYL)-HYDRAZYLS

F. TÜDŐS, M. AZORI, GY. VARSÁNYI und S. HOLLY

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

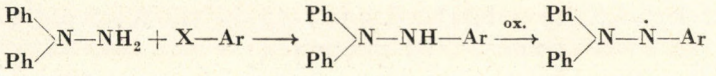
Eingegangen am 1. Juni 1961*

Bei polymerisationskinetischen Untersuchungen werden des öfteren stabile freie Radikale zur Bestimmung der Initiationsgeschwindigkeit angewendet. MAYO [1] wandte bei seinen Untersuchungen z. B. das Triphenylmethyl-Radikal an, BEVINGTON und GHANEM [2] hingegen versuchten das Banfield-Radikal [3] anzuwenden. Auch wir benützten das Banfield-Radikal im Falle von Styrolpolymerisation erfolgreich [4]. Von den zahlreichen bekannten stabilen freien Radikalen fand aber nur das 1.1-Diphenyl-2-pikryl-hydrazyl (DPPH) verbreitete Anwendung [5] wegen einiger seiner vorteilhaften Eigenschaften [6,7]. Die weitläufige Anwendung des DPPH wird durch den Umstand beschränkt, daß bei Monomeren, auf deren Polymerisation die Nitroverbindungen verzögernd wirken, nach der Inhibitionsperiode eine starke Retardierung zu beobachten ist [6, 8]. Die sekundäre Retarderwirkung wird offenbar durch die Pikrylgruppe des Moleküls hervorgerufen.

Zwecks Verminderung der Retarderwirkung versuchten wir Triphenyl-Hydrazylderivate darzustellen, welche weniger Nitrogruppen enthalten, als das DPPH. Im Laufe dieser Arbeit ist es uns gelungen, das 1.1-Diphenyl-2-(2.4-dinitrophenyl)-hydrazyl [9] und das 1.1-Diphenyl-2-(2.6-dinitrophenyl)-hydrazyl [4, 10] herzustellen. Da es uns bisher nicht möglich war, über den Strukturbeweis der neuerlich hergestellten freien Radikale, weiters über die Einzelheiten der synthetischen Versuchstätigkeit zu berichten, befassen wir uns mit diesen Problemen in vorliegender Arbeit.

Wir nahmen die Synthese der in Frage stehenden Triphenylhydrazyle in zwei Stufen folgender Reaktionsgleichung entsprechend vor:

*Nach Erscheinen des ungarischen Textes der vorliegenden Arbeit (in: MTA KKKI Közleményei, N° 5, 43—59 [1961]), wurde das Manuskript Herrn D. BRAUN (Darmstadt) zur Verfügung gestellt, welcher dann mit den hier beschriebenen zwei stabilen Radikalen und ferner mit einem Polymerderivat von DPDH vergleichende Untersuchungen durchführte (BRAUN, D., LÖFLUND, I., FISCHER, H.: J. Polymer Sci., **58**, 667 [1962]). Die Ergebnisse dieser Verfasser stimmen in vielen Punkten (Stabilität, Oxydierbarkeit, reduktometrische Bestimmung des Radikalgehalts, EPR-Untersuchung, Anwendbarkeit in der Inhibitionskinetik), mit den in der vorliegenden, wie auch in den früheren Arbeiten mitgeteilten Angaben überein. Bedauerlicherweise wurde aber diese Tatsache in der zitierten Mitteilung nicht hervorgehoben.



(I, III, V) (II, IV, VI)

I und II: Ar = 2.4.5-Trinitrophenyl
III und IV: Ar = 2.4-Dinitropenyl
V und VI: Ar = 2.6-Dinitrophenyl

Bei der Synthese von GOLDSCHMIDT (I) ist X = Cl, und die Reaktion spielte sich — infolge der großen Reaktionsfähigkeit des Pikrylchlorids — unter sehr milden Umständen (abs. alkoholisches Medium, 80°) praktisch quantitativ ab. Bei der Synthese von (III und V) konnten wir mit den entsprechenden Dinitrochlorbenzolen unter analogen Umständen kein Ergebnis erzielen, was offenbar darauf zurückzuführen ist, daß mit der Verminderung der Anzahl der Nitrogruppen die Beweglichkeit des Chloratoms in großem Maße abnimmt.

Wenn wir aber die Synthese von (III) mit dem entschieden reaktionsfähigerem Fluorderivat (X = F) versuchten, war unser Versuch erfolgreich und die Reaktion spielte sich unter sehr milden Umständen nahezu quantitativ ab.

Es wäre wünschenswert, den selben Reaktionsweg zur Synthese von V zu gebrauchen. Da wir aber über die Darstellung von 2,6-Dinitrofluorbenzol in der zur Verfügung stehenden Literatur keinen Hinweis fanden, versuchten wir die Synthese mit dem entsprechenden Chlorderivat durchzuführen.

Zur Bestimmung der optimalen Umstände der Synthese haben wir zahlreiche Versuche vorgenommen. Im Laufe dieser Untersuchungen stellten wir fest, daß in Gegenwart von Lösungsmittel oder Lösungsmittel-Mischungen (Methanol, Äthanol, Triäthylamin, Pyridin, Dimethylformamid) (V) sich nicht in isolierbarer Menge bildete. Deshalb führten wir unsere weiteren Versuche in Schmelze durch. Zur Bindung der während der Reaktion freiwerdenden Salzsäure versuchten wir verschiedene Substanzen anzuwenden. Im Falle von $CaCO_3$, $KHCO_3$ und CH_3COOK endeten die Experimente mit negativem Erfolg. Annehmbare Ergebnisse erhielten wir mit $NaHCO_3$, bzw. KF, dann bei gemeinsamer Anwendung von KF und Na_2CO_3. Einen Teil unserer Versuche faßten wir in Tab. I zusammen.

Den Versuchen von VOROSCHZOV und JAKOBSON [14] entsprechend verlief bei Anwendung von KF in der Synthese der 2.4-Dinitrophenylderivate von Alkoholen, aromatischen Aminen und Merkaptanen die Reaktion praktisch quantitativ. Deshalb brachten wir bei unseren weiteren Versuchen KF in Anwendung (Experimente 4—7,9 und 13). Im Laufe dieser Versuche stellte sich heraus, daß das KF tatsächlich wirksam ist, daß aber bei höherer Temperatur, oder längerer Reaktionsdauer die Ausbeute abnimmt, das erhaltene Produkt von dunklerer Abschattung ist, was auf einen gewissen Grad von Zersetzung schließen läßt. Bei dem 13. Experiment z. B. zersetzte sich das Produkt schon vollständig. Falls wir zur Bindung der freiwerdenden Salzsäure neben KF auch Na_2CO_3

Tabelle I

№	Temperatur der Reaktion C°	Reaktionsdauer Stunde	KF (g)	Na_2CO_3 (g)	$NaHCO_3$ (g)	Ausbeute (%)
1	100	2	—	—	0,8	33
2	100	4	—	—	0,8	46
3	120	1	—	—	0,8	46
4	80	3	0,6	—	—	48
5	80	4	0,6	—	—	22
6	80	6	0,6	—	—	32
7	100	1	1,2	—	—	15
8	100	1	0,6	—	0,5	20
9	100	3,5	1,2	—	—	40
10	100	3,5	0,6	0,6	—	52
11	100	4	0,6	0,3	—	47
12	100	7	0,6	0,6	—	51
13	120	1	1,2	—	—	—
14	120	2	0,6	0,6	—	43
15	100	3,5	0,6	0,6	—	67
16	100	5	0,6	0,6	—	74

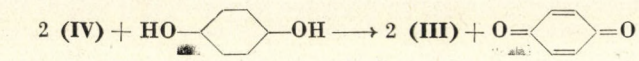
anwandten (10—12. und 14—16. Experiment), war das erhaltene Produkt entschieden heller, und die Reaktion gegen Temperatur und Reaktionsdauer weniger empfindlich. Bei diesen Versuchen (10—12 und 14) erreichten wir eine praktisch ständige (~50%) Ausbeute. Eine höhere Ausbeute konnten wir nicht erzielen, woraus wir folgerten, daß sich die freiwerdende Salzsäure in erster Reihe mit Diphenylhydrazin reagierend verbindet. [Bei Filtrieren der chloroformigen Lösung (s. im experimentellen Teil) blieben außer dem anorganischen Rückstand auch graue nadelförmige Kristalle — wahrscheinlich Diphenylhydrazinhydrochlorid — auf dem Filter zurück.] Deswegen wandten wir bei dem 15. und 16. Experiment die doppelte Menge von Diphenylhydrazin an; die Ausbeute (auf Dinitrochlorbenzol berechnet) wuchs tatsächlich bedeutend.

Auf dieselbe Weise ist uns bei Anwendung von KF, die Synthese von **III** in Schmelze gelungen. Infolge der geringen Reaktionsfähigkeit des 2.4-Dinitrochlorbenzols aber erreichten wir — selbst bei langer Reaktionsdauer — nur eine bescheidene Ausbeute. Die beiden, auf verschiedenartigem Wege erhaltenen Substanzen erwiesen sich als identisch, was die Richtigkeit der Struktur der Hydrazine bezeugt.

Im Verlaufe der Oxydationsreaktion **III** → **IV** ergaben sich Schwierigkeiten. Mit den üblichen Oxydationsmitteln (PbO_2, Ag_2O) konnten wir nämlich nur eine teilweise Umwandlung erreichen. Mit Bleidioxid erhielten wir z. B.

nur eine 20—35%ige Umwandlung bei 1—2-stündiger Reaktionsdauer. Eine praktisch quantitative Umwandlung erhielten wir jedoch mit frisch erzeugtem Silber(II)-oxid (AgO). Unseren Experimenten gemäß ist aber **V** entschieden leichter oxydierbar, als **III**. Zur Oxydation ist statt AgO auch Ag_2O oder PbO_2 mit Erfolg anwendbar, ebenso wie bei DPPH.

Das Fortschreiten der Oxydation kann durch Titrieren mit Hydrochinon leicht verfolgt werden. Die Reaktion spielt sich quantitativ gemäß folgender Gleichung ab:



Wir wiesen den quantitativen Charakter der Reaktion durch das Titrieren von DPPH nach. Die Reduktion mit Hydrochinon spielt sich im Falle von **IV** sehr rasch ab, der Umschlagspunkt kann verhältnismäßig scharf bestimmt werden und bei Anwendung einer Vergleichslösung steigt der Titrierfehler nicht über $\pm 1\%$. Die Reduktion von **VI** mit Hydrochinon ist in der Nähe des Äquivalenzpunktes sehr verzögert. Leicht kann jedoch das Titrieren mit Ascorbinsäure durchgeführt werden; der Ascorbinsäureverbrauch stimmt mit den Berechnungen innerhalb einer $\pm 1\%$igen Abweichung überein. Die Genauigkeit des Titrierens kann — bei jedem Radikal — gesteigert werden, falls der Endpunkt photometrisch bestimmt wird. (Auf die weiteren Einzelheiten dieser Versuche werden wir in einer späteren Mitteilung zurückkommen.)

In organischen Lösungsmitteln löst sich **IV** und **VI** mit einer, dem DPPH ähnlichen, violetten Farbe, ihr Absorptionsmaximum liegt bei ungefähr 500 mμ. Die Hydrazyle sind infolge ihrer intensiven Farbe gut photometrierbar und ihre Benzollösungen entsprechen der Beer—Lambert Regel. Zwecks Klärung der Stabilität von **IV**, führten wir einige kinetische Messungen in Benzollösung durch. Unseren Messungen nach ist die Verbindung in 10^{-4} Mol/l Konzentration bei 60° noch stabil; eine weitere Erhöhung der Konzentration und der Temperatur aber beschleunigt die Dekomposition. Wir bemerken, daß **IV** auch in kristalliner Form isolierbar ist — aus Benzollösung mit Ligroin ausgefällt — in festem Zustand aber zerfällt es in 1—2 Tagen [9].

Bekanntlich ist in den Lösungen von DPPH selbst bei sehr niedriger Temperatur keine Dimerisation [5] wahrnehmbar und das kristallisierte DPPH befindet sich noch bei 83 K° in völlig dissoziiertem Zustand [24]. Bei Triphenylhydrazyl [16], sowie bei einer Reihe in para-Lage substituierter Triphenylhydrazylen, weiters bei Diaryl-acyl-hydrazylen hingegen erfolgt im Falle niedrigerer Temperatur eine partielle oder vollständige Dimerisation [17, 18]. Laut unserer Experimente ändert sich die Farbintensität der Chloroformlösungen von **IV** und **VI** bei Kühlung auf —78° C nicht. Andererseits ist das in Benzol bestimmte Molgewicht von **VI** bei ungefähr +5° C genau dem Molgewicht des »Monomers« gleich. Endlich ist die Farbe beider Radikale auch in festem Zustande äußerst

intensiv, folglich haben wir auch in kristallisiertem Zustande nicht mit einer Dimerisation zu rechnen. Das völlige Ausbleiben der Dimerisation wird offenbar durch die o-Nitrosubstitution verursacht. Die o-NO_2-Gruppe verursacht eine so starke sterische Hinderung, daß die Gestaltung einer stabilen N—N Bindung (von genügend kleiner Bindungslänge) unmöglich wird; zur Auslösung des Effektes — wie **IV** zeigt — genügt eine einzige Nitrogruppe. Wir bemerken,

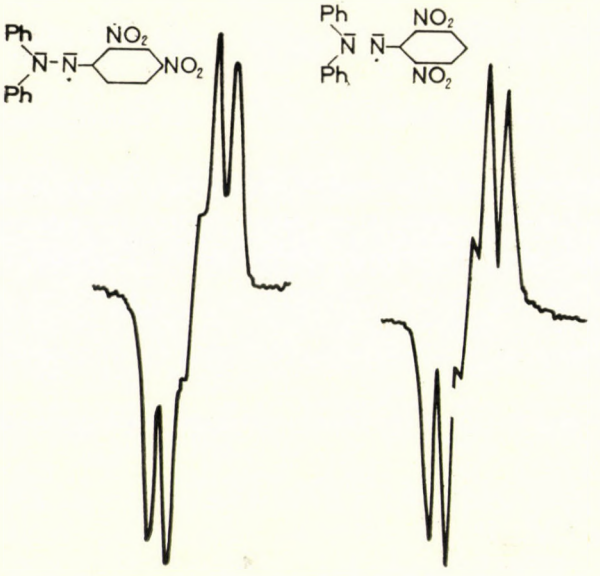


Abb. 1/*a* *Abb.* 1/*b*

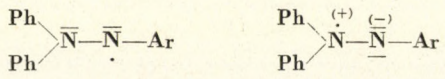
EPR Spektren von **IV** und **VI**

daß die Orthosubstitution auch in der Hexaaryl—Äthan-Linie den Grad der Dissoziation in starkem Maße erhöht, auch im Falle jener Substituenten, welche in p-Lage das Sinken des Dissoziationsgrades verursachen [19].

Den Beweis über den Charakter der freien Radikale **IV** und **VI** bestätigten wir auch mit der Aufnahme des elektronparamagnetischen Resonanzspektrums (EPR). Abb. 1 zeigt die Spektren der beiden Radikale.

Die zwei Spektren sind praktisch einander gleich, was darauf hinweist, daß die 4-, bzw. 6-NO_2-Gruppen hinsichtlich ihres Elektronenakzeptoreffektes als gleichwertig betrachtet werden können. Im Falle von Triphenylhydrazyl-Radikalen ist im allgemeinen ein aus 9 Linien bestehendes Spektrum zu erwarten, da die Gestaltung der Feinstruktur durch die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den beiden N Atomen ($I_N = 1$) bewirkt wird. Im Falle von DPPH aber sind nur 5 Linien wahrzunehmen im Intensitätsverhältnis 1 : 2 : 3 : 2 : 1 [20, 21]. Diese Tatsache ist darauf zurückzuführen, daß das ungepaarte Elektron mit beiden N Atomen in gleicher Wechselwirkung steht

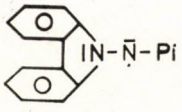
(d. h. das Verhältnis der Bindungsparameter $a_1/a_2 = 1$ [20, 21].) Chemisch ist dies so zu formulieren [22], daß die statistischen Gewichte der mesomeren Grenzstrukturen (*a*) und (*b*) einander gleich sind:



(*a*) (*b*)

Diese Erscheinung wird durch die Pikrylgruppe, genauer genommen durch ihre über starke Elektronenakzeptoreigenschaften verfügende NO_2-Gruppen hervorgerufen. Die Auswertung der beiden auf Abb. 1 angeführten Spektren, bezüglich des Verhältnisses der Bindungsparameter, liefert im Falle von **IV** und **VI** den Wert von $a_1/a_2 \sim 1{,}5$. (Wir bemerken hier, daß diese beiden Spektren sehr große Ähnlichkeit mit dem Spektrum von 1.1-Diphenyl-2-(2.4-dinitro-6-sulphophenyl)-hydrazyl zeigen, wo $a_1/a_2 = 1.4$ [20] ist.) Das Spektrum von **IV** und **VI** besteht wesentlich aus 9 Linien, die Halbbreite der einzelnen Linien aber ist zu groß, um die Linien einzeln und gesondert in Erscheinung treten zu lassen. Bei den von uns untersuchten Verbindungen hat man nur mit der Elektronenakzeptorwirkung zweier NO_2-Gruppen zu rechnen; folglich kann hier keine so starke Elektronenverschiebung in Richtung des 2-N Atoms entstehen, wie im Falle von DPPH. Bei **IV** und **VI** ist also die apolare Struktur (*a*) im Gegensatz zur polaren Struktur (*b*) im Übergewicht.

Mit ähnlicher Überlegung kann auch jene experimentelle Tatsache ausgelegt werden [22], daß bei dem N-Pikryl-9-aminocarbazyl-Radikal:



die Proportion der Bindungsparameter $a_1/a_2 = 2$. Das nicht gebundene Elektronenpaar von 1-N nimmt nämlich an der Gestaltung des aromatischen π-Elektronensystems des Pyrrolringes teil; dieser Umstand aber wirkt gegen die der polaren Struktur entsprechenden Elektronenverschiebung.

Die EPR Untersuchungen zeigen also, daß die 4- und die 6-NO_2-Gruppen hinsichtlich der Elektronenakzeptorwirkung als gleichwertig betrachtet werden können. Bei den chemischen Reaktionen hingegen verhalten sich **IV** und **VI** entschieden different; die Stabilität von **IV** ist gering, seine Reaktionsfähigkeit gegenüber dem Hydrochinon jedoch groß. Bei **VI** ist die Lage umgekehrt; seine große Stabilität ist begreiflicherweise mit kleiner Reaktionsfähigkeit gepaart. Dieses abweichende Verhalten ist also nicht mit elektronstrukturalen, sondern ausschließlich mit sterischen Gründen zu erklären. In **VI** bilden die zwei NO_2-Gruppen in Ortho-Position tatsächlich eine solche sterische Hinderung, daß die Annäherung des 2-N-Atoms fast unmöglich wird. Zweifelsohne ist dies der

Grund, weshalb im Verlaufe der Reaktion des DPPH mit Atomen und Radikalen (Br, Triphenylmethyl-Radikal), die Reaktion nicht bei dem 2-N-Atom, sondern bei Para-Position der einen Phenylgruppe einsetzt [5, 23]. Diese Kenntnis ist wahrscheinlich bei der Synthese weiterer stabiler Hydrazylradikale zu verwerten.

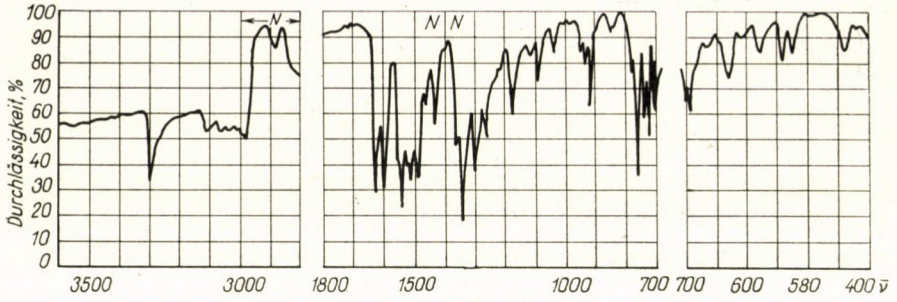


Abb. 2. Infrarotes Spektrum von **I** in Nujol. Schichtdicke: 0,02 mm

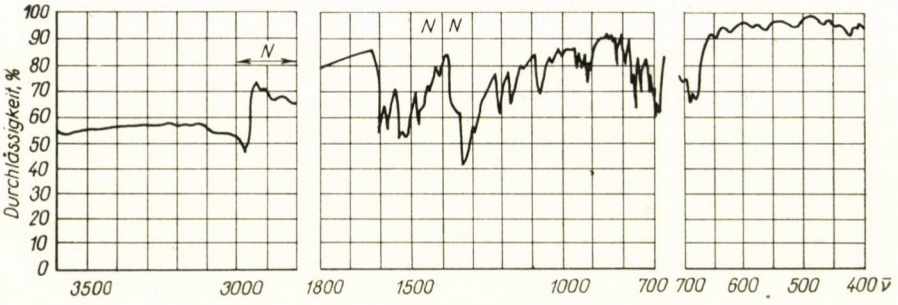


Abb. 3. Infrarotes Spektrum von **II** in Nujol. Schichtdicke: 0,02 mm

Zwecks Strukturbeweises der erwähnten Verbindungen haben wir auch infrarote spektroskopische Untersuchungen vorgenommen. POIRIER, KAHLER und BENINGTON [23] nahmen das Spektrum von **I** und **II** im Bereich von 3200—3600 cm^{-1} auf und stellten das Verschwinden des NH Bandes bei der Bildung des freien Radikals fest. Wir breiteten unsere Unersuchungen auf andere, die charakteristischen Schwingungsbänder der in Frage stehenden Verbindungen enthaltenden Gebiete des infraroten Spektralbereiches aus, um aus deren Änderung Folgerungen auf die Veränderung der Elektronenstruktur der Verbindungen ziehen zu können. Die charakteristischen Gruppenfrequenzen von **I** und **II** faßten wir in Tab. II zusammen, ihre infraroten Spektren veranschaulichen die Abb. 2 und 3.

Der auffallendste Unterschied zwischen den beiden Spektren ist, daß in **II** das Band der NH Valenzschwingung fehlt. Die Konjugationswechselwirkung der Nitrogruppe in *p*-Stellung mit dem aromatischen Ring ist größer, als jener

in o-, o'-Position befindlichen, und dies ist der Grund, warum das Band der asymmetrischen Valenzschwingung hier bei niedrigeren Wellenzahlwerten erscheint, als das der Nitrogruppen in o-, o'-Stellung.

Die Bandverschiebungen lassen darauf schließen, daß sich infolge der Abspaltung von H die Konjugationsverhältnisse im Molekül in dem Sinne verändert haben, daß der aromatische Ring (II) der Pikrylgruppe an Elektronen ärmer wurde, als er bei I war. Die Richtung und das Maß der Verschiebungen in Betracht ziehend, kann festgestellt werden, daß in den Nitrogruppen von II der Valenzwinkel O—N—O im Vergleich mit den Nitrogruppen von I gewachsen ist. Die Verschiebung des Bandes in I von 1261 cm^{-1} auf 1208 cm^{-1} zeigt, daß die in I dieses Band hervorrufende Bindung der Doppelbindung näher steht als in II und so bei letzterem eher mit einer Einzelbindung zu rechnen ist.

Tabelle II

Verbindung	$\bar{\nu}$ cm^{-1}	Gruppenfrequenzen
I	3292	NH Valenzschwingung
	1622	Ebene Skelettschwingung der Pikrylgruppe
	1598	Ebene Skelettschwingung der Phenylgruppen
	1539	Asymmetrische Valenzschwingung von o-NO_2
	1511	Asymmetrische Valenzschwingung von p-NO_2
	1339	Symmetrische Valenzschwingung von NO_2
	1261	Valenzschwingung der C—N-Bindung zwischen der 2-N und der Pikrylgruppe
II	1598	Ebene Skelettschwingung der Phenylgruppen
	1576	Ebene Skelettschwingung der Pikrylgruppe
	1515	Asymmetrische Valenzschwingung von p-NO_2
	1328	Symmetrische Valenzschwingung von NO_2
	1208	Valenzschwingung der C—N-Bindung zwischen der 2-N und der Pikrylgruppe

Die charakteristischen Gruppenfrequenzen von III und IV enthält Tab. III. Wegen der Instabilität von IV machten wir die Aufnahme in jener CCl_4-haltigen Lösung, in welcher wir die Oxydation durchführten (Abb. 4). Dementsprechend nahmen wir das Spektrum von III auch in CCl_4 auf (Abb. 5).

Im Spektrum von IV erschien — zwar mit geringerer Intensität — die NH Valenzschwingung und die ebene Skelettschwingung der 2,4-Dinitrophenylgruppe von III bei 1620 cm^{-1}, als Zeichen der noch nicht vollständig vollzogenen Oxydation. (Nach Titrieren mit Hydrochinon oxydierten sich 90% des Hydrazins zu Hydrazyl.)

Die Bänder der NO_2-Gruppe verschoben sich in der selben Richtung infolge der Umwandlung von III → IV. Das weist darauf hin, daß sich der Valenz-

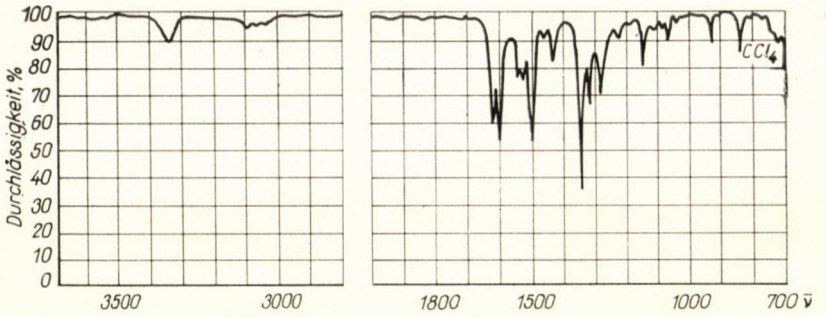


Abb. 4. Infrarotes Spektrum von **III** in CCl_4. Schichtdicke: 0,16 mm. Konzentration: 0,02 Mol/l.

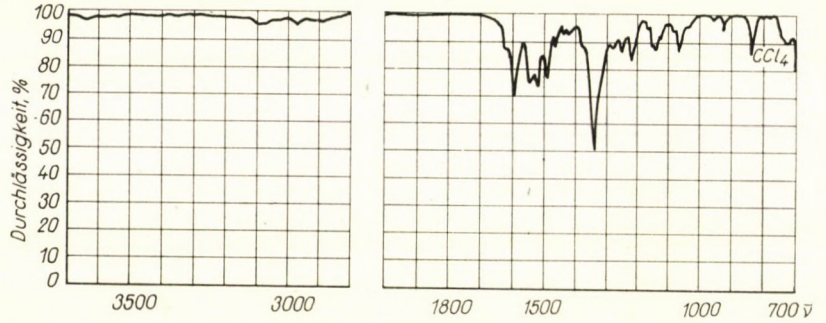


Abb. 5. Infrarotes Spektrum von **IV** in CCl_4. Schichtdicke: 0,16 mm. Konzentration: 0,02 Mol/l.

winkel O—N—O nicht verändert hat. Die Frequenz der das 2-N-Atom und die 2.4-Dinitrophenylgruppe verbindenden C—N-Bindung verschob sich in der Richtung des für Einzelbindungen charakteristischen Gebietes. Das Skelettvalenzschwingungsband des aromatischen Ringes, der die NO_2-Gruppen enthält, schmolz in **IV** wahrscheinlich in das Band 1590 cm^{-1} ein, da sich ersteres nicht zeigte, letzteres sich aber verbreitete.

Die charakteristischen Gruppenfrequenzen von **V** und **VI** sind in Tab. IV zu finden. Das Spektrum von **V** (Abb. 6) enthält zwei NH-Frequenzen. In Betracht ziehend, daß diese Duplizität weder bei **I**, noch bei **III** vorhanden ist, (Abb. 7), müssen wir annehmen, daß diese durch den Mangel der Nitrogruppe in p-Lage hervorgerufen wird.

Infolge der lenkenden Wirkung der Nitrogruppe in *p*-Lage bilden sich Konjugationsverhältnisse aus, wodurch die NH-Bindung, sowie die in o-, p-, bzw. o-, p-, o'-Lage substituierten Ringe in eine Ebene fallen und so der Wasserstoff der NH-Gruppe nur in einer einzigen Lage mit dem Sauerstoff der Nitrogruppe eine H-Brücke bilden kann. Bei **V** hingegen ist anzunehmen, daß sich das N an der Spitze einer Pyramide befindet und so das H in einer gewissen Lage nur mit einer Nitrogruppe des aromatischen Ringes, während es in einer anderen Lage mit beiden Nitrogruppen des aromatischen Ringes eine H-Brücke bildet.

Tabelle III

Verbindung	$\tilde{\nu}$ cm^{-1}	Gruppenfrequenzen
III	3342	NH Valenzschwingung
	1620	Ebene Skelettschwingung der 2.4-Dinitrophenylgruppe
	1598	Ebene Skelettschwingung der Phenylgruppen
	1545	Asymmetrische Valenzschwingung von O—NO_2
	1525	Asymmetrische Valenzschwingung von p-NO_2
	1341	Symmetrische Valenzschwingung von NO_2
	1275	Valenzschwingung der C—N-Bindung zwischen der 2-N und 2.4-Dinitrophenylgruppe
IV	1590	Ebene Skelettschwingung der Phenylgruppen
	1539	Asymmetrische Valenzschwingung von O—NO_2
	1518	Asymmetrische Valenzschwingung von p-NO_2
	1335	Symmetrische Valenzschwingung von NO_2
	1215	Valenzschwingung der C—N-Bindung zwischen der 2-N und der 2.4-Dinitrophenylgruppe

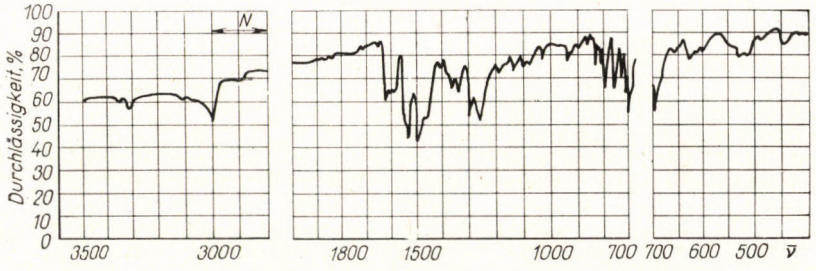


Abb. 6. Infrarotes Spektrum von **V** in Nujol. Schichtdicke: 0,06 mm

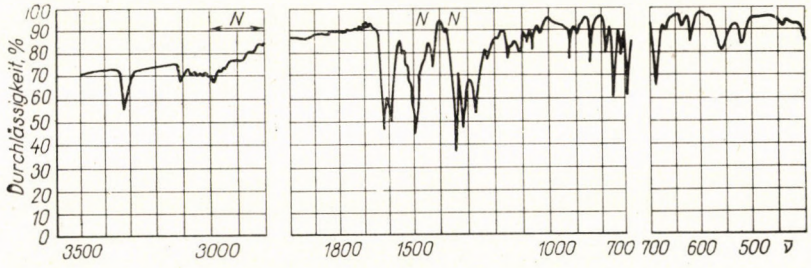


Abb. 7. Infrarotes Spektrum von **III** in Nujol. Schichtdicke: 0,04 mm

Dieser in zweierlei Lagen entstehenden N—H...O-Brücke entsprechen die zweierlei NH-Frequenzen. (Um zu entscheiden, ob die andere NH-Frequenz nicht einer Verunreinigung entstammt, welche in p-Lage z. B. OH-,

oder CH_3-Gruppen enthält, nahmen wir das infrarote Spektrum von **V** in KBr Pastille auf. Auf Grund des Spektrums kann festgestellt werden, daß außer den Nitrogruppen in o-, o'-Lage kein anderer Substituent in dem Nitrogruppen enthaltenden Ring vorhanden ist.) Wird das Spektrum von **V** in CCl_4 aufgenommen (Abb. 8), so verschwinden die beiden herausgehobenen

Tabelle IV

Verbindung	$\tilde{\nu}$ cm^{-1}	Gruppenfrequenzen
V	3333	NH Valenzschwingung
	3302	NH Valenzschwingung
	1616	Ebene Skelettschwingung der 2,6-Dinitrophenylgruppe
	1601	Ebene Skelettschwingung der 2,6-Dinitrophenylgruppe
	1590	Ebene Skelettschwingung von Phenylgruppen
	1531	Asymmetrische Valenzschwingung von NO_2
	1335	Symmetrische Valenzschwingung von NO_2
	1259	Valenzschwingung der C—N-Bindung zwischen der 2-N und 2.6-Dinitrophenylgruppe
VI	1592	Ebene Skelettschwingung der Phenylgruppen
	1560	Ebene Skelettschwingung der 2,6-Dinitrophenylgruppe
	1526	Asymmetrische Valenzschwingung von NO_2
	1345	Symmetrische Valenzschwingung von NO_2
	1206	Valenzschwingung der C—N-Bindung zwischen 2-N und der 2.6-Dinitrophenylgruppe

Lagen — wahrscheinlich als Folge der Wirkung des Lösungsmittels — und es erscheint ein verhältnismäßig breites Band bei 3312 cm^{-1}. Im Spektrum von **VI** (Abb. 9) — ähnlich dem **II** — fehlt das Band der NH-Valenzschwingung. Die Frequenz der Skelettvalenzschwingung von Gruppe 2.6-Dinitrophenyl und der die 2-N-2.6-Dinitrophenylgruppe verbindenden N—C-Bindung verschob sich bei **VI** im Verhältnis zu **V** in ähnlicher Richtung und in ähnlichem Maße, wie dies der Fall bei **II** im Verhältnis zu **I** war. Eine wesentliche Differenz zeigt sich bei der Nitrogruppe, wo bei der Umgestaltung **V** → **VI** der Valenzwinkel O—N—O nicht wuchs — wie bei **I** → **II** — sondern, im Gegenteil, abnahm.

Beschreibung der Versuche

Im Zusammenhang mit der Synthese der Triphenylhydrazinderivate bemerken wir im allgemeinen, daß die Reinheit der Ausgangsmaterialien in entscheidendem Maße die Reinheit der Produkte beeinflußt. Deshalb benutzten wir zu den Synthesen hauptsächlich solche Ausgangsmaterialien, deren Zu-

sammensetzung — natürlich innerhalb der analytischen Fehlergrenzen — mit der theoretischen übereinstimmte. Um dieser strengen Anforderung zu entsprechen, mußten wir die Ausgangsmaterialien in weit höherem Maße reinigen, als es sonst üblich ist.

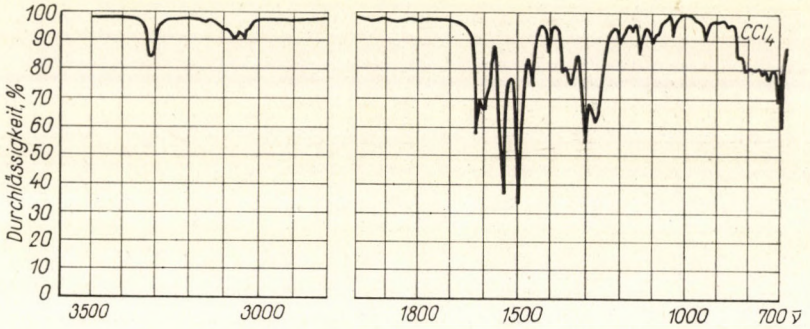


Abb. 8. Infrarotes Spektrum von **V** in CCl_4. Schichtdicke: 0,16 mm. Konzentration: 0,02 Mol/l.

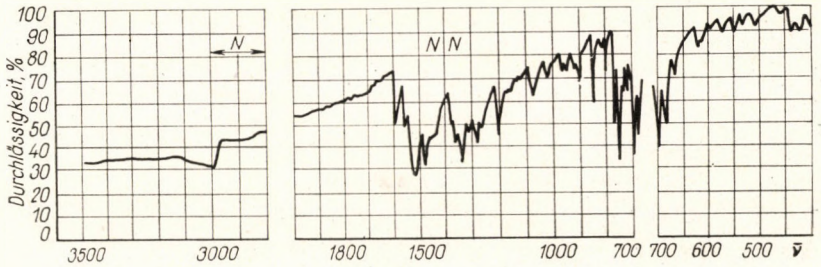


Abb. 9. Infrarotes Spektrum von **VI** in Nujol. Schichtdicke: 0,03 mm

a) Synthese von 1.1-Diphenyl-2-(2-4-Dinitrophenyl)-hydrazin
Herstellung von 2.4-Dinitrofluorbenzol.

Der N-Gehalt des 2.4-Dinitrofluorbenzols (für Chromatographie) war um 0,5—1,0% größer, als der theoretische, die gleiche Abweichung zeigte sich bei dem daraus erzeugten Hydrazin. Da es nicht gelang, mit Umkristallisierung die N-Analyse der Materialien zu verbessern, so wurde das 2.4-Dinitrofluorbenzol durch Dinitrierung von Fluorbenzol hergestellt [11]. Das rohe Produkt wurde im Vakuum fraktioniert und die um $f_{p_8} = 145°$ destillierende Fraktion aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. = 26—27°.

$C_6H_3FN_2O_4$ (186,1). Ber.: N 15,06. Gef.: N 15,32%.

Synthese von 1.1-Diphenyl-2-(2.4-dinitrophenyl)-hydrazin

Zu einer Lösung von 2,20 g (10 mmol) 1.1-Diphenylhydrazinhydrochlorid und 1,86 g (10 mmol) 2.4-Dinitrofluorbenzol in 20 ml abs. Alkohol wurden 2 g $NaHCO_3$ zugefügt. Nach 5—10 Minuten wurde das Reaktionsgemisch im Wasserbad bis zum Kochen erhitzt und 2 Stunden sieden gelassen. Danach wurden 20 ml Chloroform zugegeben, warm filtriert, der anorganische Niederschlag mit wenig warmem Chloroform gewaschen, filtriert, und das Filtrat mit 20 ml abs. Alkohol verdünnt. Eine Nacht hindurch auf 0° gehalten, schieden 2,60 g Substanz aus. Aus der Mutterlauge konnten noch weitere 0,40 g gewonnen werden; Ausbeute: 85% orangefarbene, nadelförmige Kristalle, Schmp.: 116,5—117,5°. Bei vierstündiger Reaktionsdauer, unter denselben Umständen betrug die Ausbeute 89%. Die Umkristallisierung des Roh-

produktes geschah aus einem Gemisch Chloroform-abs. Alkohol, oder aus abs. Alkohol. Schmelzpunkt: des durch mehrfache Umkristallisierung gereinigten Produktes 118—119°. Das Molgewicht bestimmten wir kryoskopisch in Benzol.

$C_{18}H_{14}N_4O_4$ (350,3; gemessen 367). Ber.: C 61,71; H 4,03; N 15,99. Gef.: C 61,23; H 3,87; N 16,17%.

b) Herstellung von 1.1-Diphenyl-2-(2.4-(dinitrophenyl)-hydrazyl

Die Oxydation wurde folgendermaßen durchgeführt. Eine Lösung von 0,3999 g **III** in etwa 50 ml Benzol wurde mit 1,4 g frisch erzeugtem und fein pulverisiertem AgO versetzt, 25—30 Min. geschüttelt und mit Eiswasser gekühlt. Danach filtrierte man das Reaktionsgemisch, wusch den Niederschlag mit Benzol oder Chloroform solange, bis das durchfließende Benzol farblos wurde, schließlich ergänzte man das Filtrat auf 100 ml und titrierte dessen aliquote Anteile mit alkoholischer Hydrochinonlösung. Das Ergebnis der Titration zeigt folgende Tabelle:

№	Eingewogen (III) (mg)	Berechnet (IV) (mg)	Gefunden (IV) (mg)
1	99,98	99,72	96,40
2	99,98	99,72	96,78
3	99,98	99,72	96,52

Die Umwandlung beträgt demnach 96,9%. Es soll bemerkt sein, daß das Kühlen während der Oxydation deshalb nötig ist, weil **IV** bei 10^{-2} mol/l Konzentration schon bei Zimmertemperatur langsam zerfällt. Auf den Zerfall läßt sich daraus schliessen, daß Lösungen, die längere Zeit stehen, mit Hydrochinon titriert, ihre ursprüngliche Hydrazinfarbe nicht zurückgewinnen.

Für unsere Experimente wurde sorgfältig gereinigtes Benzol benützt. Zu diesem Zwecke wurde p. a. Benzol mit Calciumchlorid getrocknet, wonach es fraktioniert wurde. Die mittlere Fraktion wurde mit Silberoxid 6—8 Stunden geschüttelt, dann zu dem filtrierten Benzol ein wenig DPPH zugefügt, 6—8 Stunden gekocht und nochmals destilliert.

Schließlich sei noch bemerkt, daß frisch hergestelltes Silberoxid stark aktiv oxydiert, seine Aktivität jedoch nach mehrmonatlichem Stehen bedeutend abnimmt.

c) Herstellung von 1.1-Diphenyl-2-2(2.6-dinitrophenyl)-hydrazin

Das zur Synthese nötige 2.6-Dinitrochlorbenzol wurde nach der Methode von Gunstone und Tucher [12], aus dem entsprechenden Dinitroanilin hergestellt. Es sei hier bemerkt, daß die Reinheit des 2.6-Dinitroanilins entschieden verbessert werden kann, falls man das den Vorschriften Schulze's entsprechend [13] hergestellte Produkt aus Benzol umkristallisiert.

Die Herstellung von **V** geschah wie folgt (s. Tab. I, 10. Experiment): Zu 1,01 g (5 mmol) 2,6-Dinitrochlorbenzol wurden 0,92 g (5 mmol) 1,1-Diphenylhydrazin 0,6 g KF, 0,6 g wasserfreies Na_2CO_3 zugegeben und die Mischung im Ölthermostat auf 100° erwärmt. Die Schmelze färbte sich sofort rot und eine Entwicklung von CO_2 war wahrnehmbar. Nach Ablauf der Reaktionsdauer wurden 20—30 ml Chloroform zum Reaktionsgemisch zugefügt und nach dem Sieden abfiltriert. Das Filtrat wurde zweimal mit Wasser geschüttelt und zu der Chloroformlösung die doppelte Menge Äthanol zugegeben. Aus der Lösung wurde das Chloroform abdestilliert, bei Kühlung schied **V** in roten nadelförmigen Kristallen aus. Das Umkristallisieren des Materials geschah nach Klärung aus abs. Äthanol (30 ml). Schmp. = 138—9°C. Das in Benzol kryoskopisch bestimmte Molgewicht ist 340.

$C_{18}H_{14}N_4O_4$ (350,3). Ber.: C 61,71; H 4,03; N 15,99. Gef.: C 61,74; H 3,94; N 16,11%.

Im Zusammenhang mit der Durchführung der Reaktion wollen wir auf den Umstand hinweisen, daß die Reaktion gegen Spuren von Wasser sehr empfindlich ist. Eben deshalb wurden die Ausgangsmaterialien im Exsiccator über P_2O_5 gehalten, und frisch erhitztes KF, sowie getrocknetes Na_2CO_3 gebraucht. Bei Versäumung dieser Maßregel war die Ausbeute im allgemeinen sehr schlecht, schwankend und das erhaltene Produkt dunkel gefärbt. (Eine ähnliche Zersetzung erfuhren wir auch bei der Synthese von Diphenylpikrylhydrazin.)

d) Synthese von III mit 2.4-Dinitrochlorbenzol

Der Verlauf der Herstellung stimmte im allgemeinen mit dem in Punkt *c)* Beschriebenen überein: man ging von 5—5 mmol Substanz aus und gab 0,6 g KF zu der Schmelze. Nach achtstündiger Reaktionsdauer bekam man bei 100° C 0,25 g Produkt (Ausbeute 7,1%). Aus Alkohol umkristallisiert: 117° C; Mischschmelzpunkt des, mit dem laut *a)* synthetisierten Produktes: 117 C°

e) Synthese von 1.1-Diphenyl-2-2(2.6-Dinitrophenyl)-hydrazyl (VI)

Zur Oxydierung von **V** gebrauchte man bei Zimmertemperatur im allgemeinen fein pulverisiertes AgO mit einstündiger Reaktionsdauer. Die Oxydierung wurde in Benzollösung vorgenommen, das freie Radikal wurde mittels Ligroins ausgeschieden. Schimmernde schwarze Kristalle. Die Umkristallisierung der Substanz geschah gleichfalls aus einem Benzol-Ligroin-Gemisch. Bei Lagerung von kristallisiertem **VI** zeigte sich innerhalb zweier Jahre nicht das geringste Zeichen der Zersetzung.

Das laut obigem hergestellte **VI** wurde auch chromatographisch gereinigt. Das Chromatographieren wurde auf Brockmann II. Aluminiumoxid durchgeführt. (Die Ausmaße der Chromatographiersäule waren folgende: $d = 20$ mm, Füllungslänge 40 cm). Bei den einzelnen Reinigungen wurde die mit 20—40 ml Benzol verfertigte Lösung von 0,5—1 g **VI** auf die Säule aufgetragen und auch die Elution mit Benzol durchgeführt. In der Säule schied sich das Material in zwei Zonen: die violettfarbene **VI** adsorbierte praktisch nicht, und nach ihrer Elution erschien am oberen Drittel der Säule eine himbeerrote Substanz von unbekannter Zusammensetzung. Die Menge der nach Chromatographierung von ungefähr 5 g **VI** gesammelten unbekannten Verunreinigung, ist äußerst gering: etwa 1%. Sie ist von der Säule mit Chloroform leicht zu entfernen.

Im Zusammenhang mit dem zur Trennung benützten Aluminiumoxid wünschen wir folgendes zu bemerken. Falls der Adsorbent stark aktiv oder basisch ist, zersetzt sich **VI**. Deshalb wurde das kommerzielle Brockmann II. Aluminiumoxid in essigsaurem Äthanol suspendiert, filtriert, getrocknet und ohne Aktivierung zur Trennung benützt. In einzelnen Fällen erwies sich das kommerzielle Produkt auch ohne Vorbehandlung brauchbar.

Es wurde untersucht, ob das kristallisierte **VI**, ähnlich dem DPPH [15], kein Solvatbenzol enthält. Zu diesem Zwecke ließ man fein pulverisiertes **VI** während 30 Stunden bei 78° C unter $5 \cdot 10^{-2}$ Torr lagern. Man beobachtete nur 0,3% Gewichtabnahme, woraus hervorgeht, daß **VI** kein Solvatbenzol enthält.

Beim Schmelzen zersetzt sich das Produkt; bei mikroskopischer Schmelzpunktbestimmung — von der Geschwindigkeit der Erwärmung abhängig — schmilzt es zwischen 150 und 170° C. Der auf dem Kofler-Block bestimmte Schmelzpunkt ist entschieden höher: 182° C.

Das Molgewicht des freien Radikals wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt: $M_{gem.} = 348 \pm 20$.

$C_{18}H_{13}N_4O_4$ (349,3). Ber.: C 61,89; H 3,75; N 16,04. Gef.: C 61,96; H 4,05; N 16,30%.

f) Infrarote spektroskopische Untersuchungen

Die Spektralaufnahmen wurden mit einem infraroten Zeiss-Spektrograph, Typ UR—10 mit Doppelstrahleinrichtung aufgenommen. Das Spaltprogramm war einheitlich 4, die Registrierungsgeschwindigkeit 50 cm^{-1}/min. Die bei den Aufnahmen angewandten Prismen: 400—700 cm^{-1} KBr; 700—2000 cm^{-1} NaCl und über 2000 cm^{-1} LiF.

Die Aufnahmen in Nujol wurden in mit KBr Deckfenstern versehenen Küvetten mit stellbarer Schichtdicke, die Aufnahmen in CCl_4 aber in NaCl Küvette ermittelt.

Dank gebührt den Herren L. RADITSCH und B. MOHOS für die Anfertigung der EPR Aufnahmen und für die Hilfe bei deren Auswertung, Herrn B. TURCSÁNYI für die chromatographischen Untersuchungen und E. FÜLÖP für die Teilnahme an der experimentellen Arbeit. Besonderen Dank sind wir der Abteilung für Organische Reaktionsmechanismen und Analyse für die Durchführung der Mikroanalysen schuldig.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde 1,1-Diphenyl-2-(2,4-Dinitrophenyl-hydrazin (**III**) und 1,1-Diphenyl-2-(2,6-Dinitrophenyl-hydrazin (**V**) vom entsprechenden Dinitrochlor- bzw. Dinitrofluorbenzol ausgehend synthetisiert. Der Einfluß der Reaktionsumstände auf die Ausbeute wurde eingehend untersucht und die optimalen Verhältnisse bestimmt. **III** und **V** kann mit Silber(II)Oxid zu

dem entsprechenden Hydrazyl **IV** bzw. **VI** oxydiert werden. Unsere Untersuchungen zeigten, daß die Stabilität von **IV** gering, jene von **VI** hingegen — ähnlich dem DPPH — sehr bedeutend ist. Beide Radikale befinden sich in gänzlich dissoziiertem Zustand, auch bei —78° C. Den Beweis für den freien Radikalcharakter der beiden Verbindungen wurde auch durch die Aufnahme von einem EPR Spektrum bezeugt; es wurde festgestellt, daß die beiden Spektren einander nahezu gleich sind. Der sich in der Reaktionsfähigkeit und Stabilität zeigende Unterschied wurde mit sterischen Gründen erklärt. Endlich wurden mit der Aufnahme von infraroten Spektren der Verbindungen weitere Beweise für die Richtigkeit der angenommenen Strukturen und weitere Daten über Konjugationsverhältnisse erhalten.

LITERATUR

1. Mayo, F. R., Gregg, R. A.: J. Am. Chem. Soc. **70,** 1284 (1948).
2. Bevington, J. C., Ghanem, N. A.: J. Chem. Soc. **1956,** 3506.
3. Banfield, F. H., Kenyon, J.: J. Chem. Soc. **1926,** 1612.
4. Tüdős, F., Fürst, V., Azori, M.: MTA KKKI Közleményei No 3, 3, (1959): Acta Chim. Hung. **24,** 91 (1960).
5. Goldschmidt, S., Renn, K.: Ber. **55,** 628 (1922).
6. Bartlett, P. D., Kwart, H.: J. Am. Chem. Soc. **72,** 1051 (1950).
7. Matheson, M. S., Auer, E. A., Bevilacqua, E. B., Hart, E. J.: J. Am. Chem. Soc. **73,** 1700 (1951).
8. Bengough, W. I.: Chem. and Ind. **1955,** 599.
9. Tüdős, F., Azori, M.: Magyar Kém. Foly. **64,** 305 (1958).
10. Tüdős, F., Fürst, V., Azori, M.: IUPAC Symposium über Makromoleküle, Kurzmitteilungen III B 4 (Verlag Chemie, GmbH. Weinheim/Bergstr.) 1959.
11. Oláh, Gy., Pavláth, A., Kuhn, I., Varsányi, Gy.: Magyar Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl. **6,** 157 (1955).
12. Gunstone, F. D., Tucher, S. H.: Org. Syntheses **32,** 23 (1952) (John Wiley and Sons, Inc. New York).
13. Синтезы органических препаратов, (Sintezi Org. Präparatow) B. 4. S. 203. (изд. Иностранной Литературы, Москва) 1953.
14. Woroschzow, N. N., Jakobson, G. G.: Ж. Общ. Хим. (Sh. Obsch. Khim.) **27,** 1972, (1959).
15. Lyons, J. A., Watson, W. F.: J. Polymer Sci. **18,** 141 (1955).
16. Goldschmidt, S.: Ber. **73,** 44 (1920).
17. Goldschmidt, S., Euler, K.: Ber. **55,** 616 (1922).
18. Wilmarth, W. K., Schwartz, N.: J. Am. Chem. Soc. **77,** 4543, 4551 (1955).
19. Hückel, V. Теоретические основы органической химии, B. 1. S. 138—43, (изд. Иностранной Литературы, Москва), 1955.
20. Jarrett, H. S.: J. Chem. Phys. **21,** 761 (1953).
21. Kikuchi, C., Cohen, V. W.: Phys. Rev. **93,** 394 (1954).
22. Hausser, K.: Усп. Хим. (Usp. Khim.) **27,** 403 (1958).
23. Poirier, R. H., Kahler, E. J., Benington, F.: J. Org. Chem. **17,** 1437 (1952).
24. Turkevich, I., Selwood, P. W.: J. Am. Chem. Soc. **63,** 1077 (1941).

Synthesis of 1,1-Diphenyl-2-(2,4- and -2,6-dinitrophenyl)-hydrazyl

F. TÜDŐS, M. AZORI, GY. VARSÁNYI and S. HOLLY

Summary. 1,1-Diphenyl-2-(2,4-dinitrophenyl)-hydrazine (**III**) and 1,1-diphenyl-2-(2,6-dinitrophenyl)-hydrazine (**V**) were synthesized, starting from the corresponding dinitrochlorobenzene and dinitrofluorobenzene, respectively. The effect of reaction conditions on yield was investigated in detail, and the optimum conditions were established. Compounds **III** and **V,** on treatment with silver (II) oxide, can be oxidized to the corresponding hydrazyls **IV** and **VI.** The results of investigations proved that the stability of **IV** is rather low, while **VI** possesses, similarly to DPPH, high stability. Both radicals are in a completely dissociated state even at —78° C. The free radical nature of both compounds is also supported by the established e. p. r. spectra. The spectra of the two compounds proved to be nearly completely identical. The observed differences in their reactivity and stability are ascribed to steric causes. Lastly, on establishing the infrared spectra of the compounds, further evidences were obtained for the correctness of the presumed structures, and new data were gathered in respect to the conditions of conjugation.

Синтез 1,1-дифенил-2(2,4- и 2,6-динитрофенил)-гидразила

Ф. ТЮДЁШ, М. АЗОРИ, ДЬ. ВАРШАНИ и Ш. ХОЛЛИ

Резюме. Исходя из соответствующего динитрохлористого, или же динитрофтористого бензола авторы синтезировали 1.1-дифенил-2-(2.4-динитрофенил)-гидразин (**III**) и 1.1-дифенил-2-(2.6-динитрофенил)-гидразин (**V**). Детально изучали влияние условий реакции на выход и установили оптимальные условия. При помощи окиси серебра (**II**) соединения **III** и **V** окисляются в соответствующие гидразилы (**IV**) и (**VI**). Из полученных авторами экспериментальных данных выясняется, что стабильность соединения (**IV**) небольшая, но стабильность соединения **VI** — аналогично ДФПГ — очень большая. Оба радикала даже при —78° С находятся в полностью диссоциированном состоянии. Свободно-радикальный характер обеих соединений доказан также и ЭПР спектром, в результате чего установлено, что два спектра почти полностью одинаковые. Обнаруживающиеся в реактивности и стабильности различия авторы объясняют стерическими причинами. Наконец снятием инфракрасных спектров соединений получены дальнейшие доказательства в пользу предполагаемого строения и данные в отношении конъюгации.

Dr. Ferenc Tüdős
Mária Azori
Budapest II. Pusztaszeri út 57/69.

Prof. Dr. György Varsányi
Sándor Holly
Budapest XI. Budafoki út 6—8.

ÜBER DIE RINGISOMERISIERUNG VON ISOFLAVONEN, VII.*

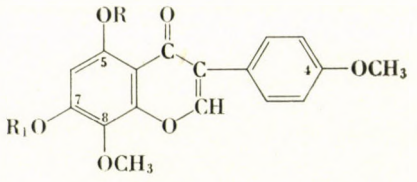
SYNTHESE DES 4′-METHYLTECTORIGENINS

L. FARKAS, J. VÁRADY und Á. GOTTSEGEN

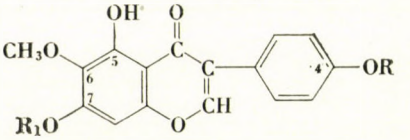
(Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 23. September 1961

Die in den vorangegangenen Mitteilungen dieser Serie [1—6] beschriebene Ringisomerisationsreaktion eröffnet die Möglichkeit zur Synthese des aus dem Tectorigenin [2] (**IIa**) durch direkte Methylierung nicht zugänglichen 4′-Methyltectorigenins (**IIb**). Das Isomer dieser Verbindung, das Pektolinarigenin (5.7-Dihydroxy-6.4′-dimethoxyflavon) [7] wurde in der Natur schon vor längerer Zeit vorgefunden.



Ia: R = CH_3; R_1 = H
Ib: R = R_1 = H
Ic: R = H; R_1 = $C_6H_5CH_2$



IIa: R = R_1 = H
IIb: R = CH_3; R_1 = H
IIc: R = CH_3; R_1 = $C_6H_5CH_2$
IId: R = R_1 = CH_3

Zur Synthese des 4′-Methyltectorigenins (**IIb**) stellten wir aus 1.3-Dihydroxy-2.5-dimethoxybenzol [8] und p-Methoxybenzylcyanid [9] mit Hilfe der Hoesch-Synthese das (2.4-Dihydroxy-3.6-dimethoxy)-phenyl-4′-methoxybenzylketon her. Aus diesem Keton konnte durch Ringschluß mit Orthoameisensäureäthylester [10] in Pyridin, in Gegenwart von Piperidin als Katalysator das 7-Hydroxy-5.8.4′-trimethoxyisoflavon (**Ia**) erhalten werden. Die Demethylierung von **Ia** mit $AlCl_3$ führte zum 5.7-Dihydroxy-8.4′-dimethoxyisoflavon (**Ib**). Durch Kochen des 7-Benzyläthers von **Ib** (**Ic**) kann dieses zu 5-Hydroxy-6.4′-dimethoxy-7-benzyloxyisoflavon (**IIc**) isomerisiert werden [1] und **IIc** liefert nach katalytischer Debenzylierung das gewünschte 4′-Methyl-

* Teil der Diplomarbeit von Frl. Á. GOTTSEGEN, Budapest, Technische Universität, 1961.

Mitteilung VI: Tetrahedron Letters No. 6, 197—198 (1961); Chem. Ber. **94**, 2501 (1961).

tectorigenin (**IIb**). Das aus **IIb** erhaltene 7.4′-Dimethyltectorigenin (**IId**) erwies sich mit dem aus natürlichem Tectorigenin erhaltenen 7.4′-Dimethyl-Derivat in jeder Hinsicht als identisch.

Beschreibung der Versuche*

2.4-Dihydroxy-3.6-dimethoxyphenyl-4′-methoxybenzylketon.

Zu einer mit 300 ml abs. Äther hergestellten Lösung von 30 g 1.3-Dihydroxy-2.5-dimethoxybenzol [8] und 36 g p-Methoxybenzylcyanid [9] wurden 17 g zweimal geschmolzenes, gründlich pulverisiertes $ZnCl_2$ gegeben, das Gemisch bei 0° unter dauerndem Rühren mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt und für eine Nacht in den Kühlschrank gestellt. Am nächsten Tage wurde die ätherische Lösung abgegossen, das zurückgebliebene Öl zweimal mit je 50 ml abs. Äther ausgewaschen und schließlich nach Zugabe von 350 ml Wasser zur Entfernung des Äthers zuerst auf dem Wasserbade erwärmt und dann 45 Minuten gekocht. Nach dem Erkalten wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet (43 g). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol stieg der Schmelzpunkt auf 143—44°. $FeCl_3$-Reaktion in Methanol violett.

$C_{17}H_{18}O_6$ (318,3). Ber.: $(CH_3O)_3$ 29,24. Gef.: $(CH_3O)_3$ 29,20%.

7-Hydroxy-5.8.4′-trimethoxyisoflavon (Ia).

Ein Gemisch aus 5 g 2.4-Dihydroxy-3.6-dimethoxyphenyl-4′-methoxybenzylketon, 16 ml abs. Pyridin, 20 ml frisch destilliertem Orthoameisensäureäthylester und 5 ml trockenem Piperidin wurde 10 Stunden hindurch gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, mit 10%iger Salzsäure auf Kongo angesäuert, in einem Kühlschrank stehen gelassen und schließlich die Mutterlauge vom Öl abgegossen. Das Öl wurde aus 42 ml Methanol umkristallisiert (0,95 g), die Mutterlauge mit 3×200 ml heißem Äthylacetat ausgeschüttelt und die Lösung auf 10 ml eingeengt. Aus dieser schieden 0,3 g einer festen Substanz aus, aus der nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol farblose Säulen mit einem Schmelzpunkt von 252—253° erhalten werden konnten. $FeCl_3$-Reaktion in Methanol negativ.

$C_{18}H_{16}O_6$ (328,3). Ber.: $(CH_3O)_3$ 28,35. Gef.: $(CH_3O)_3$ 28,29%.

7-Acetoxy-5.8.4′-trimethoxyisoflavon

0,02 g 7-Hydroxy-5.8.4′-trimethoxyisoflavon, 1 ml Essigsäureanhydrid und 0,05 g wasserfreies Natriumacetat wurden auf dem Wasserbade $^1/_2$ Stunde hindurch erwärmt und dann 10 Minuten gekocht. Nach Eingießen in Wasser wurde das ausgeschiedene watteartige Produkt am nächsten Tage abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Äthanol zweimal umkristallisiert. Schmp.: 121—22°; $FeCl_3$ Reaktion in Methanol negativ.

$C_{20}H_{18}O_7$ (370,3). Ber.: $(CH_3O)_3$ 25,08. Gef.: $(CH_3O)_3$ 25,17%.

5.7-Dihydroxy-8.4′-dimethoxyisoflavon (Ib)

In 18 ml frisch destilliertem, trockenem Nitrobenzol wurden 0,5 g fein pulverisiertes 7-Hydroxy-5.8.4′-trimethoxyisoflavon unter Erwärmen gelöst und in 3 ml des gleichen Lösungsmittels auch 0,2 g wasserfreies, feinpulverisiertes $AlCl_3$ gelöst. Nach Abkühlen der Lösungen auf 50° wurden diese zusammengegossen und die orange gefärbte Flüssigkeit 90 Minuten hindurch auf 105° erwärmt. Nach Abkühlen, Eingießen in 75 ml Wasser, Ansäuern mit 10 ml 10%iger Salzsäure und Abtreiben des Nitrobenzols mit Wasserdampf erstarrte das zurückbleibende Öl nach Zugabe von wenig Methanol. Das Produkt wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Umkristallisieren aus abs. Äthanol schmolzen die blaßgelben Rhomboeder (0.33 g) bei 168—169°. $FeCl_3$ Reaktion in Methanol dunkelgrün.

$C_{17}H_{14}O_6$ (314,3). Ber.: $(CH_3O)_2$ 19,75. Gef.: $(CH_3O)_2$ 19,70%.

* Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

5.7-Diacetoxy-8.4′-Dimethoxyisoflavon

Ein Gemisch aus 0,035 g 5.7-Dihydroxy-8,4′-dimethoxyisoflavon, 2 ml Essigsäureanhydrid und 0,07 g wasserfreiem Natriumacetat wurde $^1/_2$ Stunde hindurch auf einem Wasserbade erwärmt und dann 10 Minuten hindurch gekocht. Nach Zugabe von 10 ml Wasser wurde die feste Substanz am nächsten Tage abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet (0,042 g). Aus 6 ml abs. Äthanol umkristallisiert schieden farblose glänzende Kristallblöcke aus, deren Schmelzpunkt bei 130—131° lag. $FeCl_3$ Reaktion im Methanol negativ.

$C_{21}H_{18}O_8$ (398,4). Ber.: $(CH_3O)_2$ 15,58. Gef.: $(CH_3O)_2$ 15,66%.

5-Hydroxy-8.4′-dimethoxy-7-benzyloxyisoflavon (Ic)

Ein Gemisch aus 0.61 g 5.7-Dihydroxy-8.4′-dimethoxyisoflavon, 12,2 ml über Kaliumcarbonat getrocknetem Aceton, 0,36 g trockenem NaJ, 0.61 g wasserfreiem, pulverisiertem K_2CO_3 und 0,3 ml Benzylchlorid wurde 1½ Stunden hindurch gekocht, Benzylchlorid und Aceton mit Wasserdampf abgeblasen und die ausgeschiedene kristalline Substanz am nächsten Tage abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet (0,76 g). Nach Umkristallisieren aus Aceton-Methanol schieden farblose, glänzende Rhomboeder aus (0,38 g), die bei 159—60° schmolzen. $FeCl_3$ Reaktion in Methanol dunkelgrün.

$C_{24}H_{20}O_6$ (404,4). Ber.: C 71.27; H 4,98. Gef.: C 71,05; H 4,85%.

5-Acetoxy-8.4′-dimethoxy-7-benzyloxyisoflavon

0,04 g 5-Hydroxy-8.4′-dimethoxy-7-benzyloxyisoflavon wurden mit 0,08 g wasserfreiem Natriumacetat und 1 ml Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, und dann 10 Minuten gekocht. Nach Zugabe von 8 ml Wasser schied eine weiße kristalline Substanz aus, die nach Stehen über Nacht abfiltriert und getrocknet wurde (0,045 g). Nach Umkristallisieren aus 18 ml abs. Äthanol zeigten die erhaltenen farblosen, rechteckigen Kristalle einen Schmelzpunkt von 193—194°. $FeCl_3$ Reaktion in Methanol negativ.

$C_{26}H_{22}O_7$ (446,4). Ber.: C 69,94; H 4,96. Gef.: C 69,91; H 4,81%.

5-Hydroxy-6.4′-dimethoxy-7-benzyloxyisoflavon (IIc)

0,42 g fein pulverisiertes 5-Hydroxy-8.4′-dimethoxy-7-benzyloxyisoflavon wurden mi-42 ml Kaliumäthylat (1 g K in 50 ml abs. Äthanol) 12 Minuten hindurch gekocht. Das im Eis Salz-Gemisch abgekühlte und mit 16 ml 10%iger Salzsäure angesäuerte Reaktionsgemisch wurde zur Auflösung der organischen Salze mit 20 ml Wasser versetzt, die ausgeschiedene Substanz abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet (0,4 g). Nach zweimaligem Umkristallisieren erhöhte sich der Schmelzpunkt der gleichmäßig geformten Säulen auf 158—159°.

$C_{24}H_{20}O_6$ (404,4). Ber.: C 71,27; H 4,98. Gef.: C 71,35; H 4,85%.

5-Acetoxy-6.4′-dimethoxy-7-benzyloxyisoflavon

0,04 g 5-Hydroxy-6.4′-dimethoxy-7-benzyloxyisoflavon wurden mit 0,08 g wasserfreiem Natriumacetat und 1 ml Essigsäureanhydrid ½ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann 10 Minuten hindurch im Sieden gehalten. Nach Zugabe von 8 ml Wasser schied ein weißer, flockiger Niederschlag aus, der nach zweistündigem Stehen abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde (0,044 g). Nach Umkristallisieren aus 9 ml abs. Äthanol schieden farblose, lange Säulen aus; Schmp.: 185—86°. $FeCl_3$-Reaktion in Methanol negativ.

$C_{26}H_{22}O_7$ (446,4) Ber.: C 69,94; H 4,96. Gef.: C 69,89; H 4,90%.

5.7-Dihydroxy-6.4′-dimethoxyisoflavon (IIb)

0,2 g 5-Hydroxy-6.4′-dimethoxy-7-benzyloxyisoflavon wurden unter gelinden Erwärmen in 150 ml Äthanol gelöst und in Gegenwart von Palladiumkohle als Katalysator hydriert. Die Substanz nahm 12 ml H_2 auf (1 Mol). Die filtrierte Lösung wurde auf 10 ml eingeengt. Die ausgeschiedenen, farblosen, watteartigen Kristallnadeln (0,12 g) schmolzen bei 191—92°. $FeCl_3$-Reaktion in Methanol dunkelgrün.

$C_{17}H_{14}O_6$ (314,3). Ber.: $(CH_3O)_2$ 19.75. Gef.: $(CH_3O)_2$ 19,72%.

5.7-Diacetoxy-6.4′-dimethoxyisoflavon

Ein Gemisch aus 0,02 g 5.7-Dihydroxy-6.4′-dimethoxyisoflavon, 0,05 g wasserfreiem Natriumacetat und 1 ml Essigsäureanhydrid wurde eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann 10 Minuten gekocht. Nach Zugabe von 5 ml Wasser schied eine feste weiße Substanz aus, die nach Abkühlen des Reaktionsgemisches abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde (0,024 g). Nach Umkristallisieren aus 5 ml abs. Äthanol schieden farblose Rhomboeder mit dem Schmelzpunkt 214—15° aus. $FeCl_3$-Reaktion in Methanol negativ.

$C_{21}H_{18}O_8$ (398,4). Ber.: $(CH_3O)_2$ 15,58. Gef.: $(CH_3O)_2$ 15,60%.

5-Hydroxy-6.7.4′-trimethoxyisoflavon (IId)

0,01 g 5.7-Dihydroxy-6.4′-dimethoxyisoflavon wurde mit 0,01 ml Dimethylsulfat 1 me über Kaliumcarbonat getrocknetem Aceton und 0,3 g wasserfreiem, fein pulverisiertem K_2CO_3 20 Minuten hindurch gekocht. Nach Verdünnung des abgekühlten Reaktionsgemisches mit Wasser wurde die ausgeschiedene feste Substanz abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet (0,01 g). Die nach Umkristallisieren aus Äthanol erhaltenen farblosen, glänzenden Säulen schmolzen bei 191—92° (Literatur-Schmp.: 188°) [11]. $FeCl_3$-Reaktion in Methanol dunkelgrün.

$C_{18}H_{16}O_6$ (328,3). Ber.: $(CH_3O)_3$ 28,35. Gef.: $(CH_3O)_3$ 28,26%.

ZUSAMMENFASSUNG

Es gelang aus 2.4-Dihydroxy-3.6-dimethoxyphenyl-4′-methoxybenzylketon das 7-Hydroxy-5.8.4′-trimethoxyisoflavon herzustellen. Die Demethylierung mit $AlCl_3$ und nachfolgendr Benzylierung führte zum 5-Hydroxy-8.4′-dimethoxy-7-benzyloxyisoflavon. Aus dieser Verbindung konnte durch Isomerisation mit Kaliumäthylat und darauffolgender katalytische. Debenzylierung das bisher noch nicht synthetisierte 4′-Methyltectorigenen hergestellt werden

LITERATUR

1. FARKAS, L., VÁRADY, J.: Acta Chim. Hung. **24,** 225 (1960).
2. FARKAS, L., VÁRADY, J.: Chem. Ber. **93,** 1269 (1960).
3. FARKAS, L., VÁRADY, J.: Acta Chim. Hung. **32,** 109 (1962).
4. FARKAS, L., VÁRADY, J.: Chem. Ber. **93,** 2685 (1960).
5. FARKAS, L., VÁRADY, J.: Acta Chim. Hung. Im Druck.
6. FARKAS, L., VÁRADY, J.: Tetrahedron Letters No 6. 197—98 (1961); Chem. Ber. **94,** 2501 (1961).
7. ZEMPLÉN, G., FARKAS, L.: Ber. **76,** 937 (1943).
8. BAKER, W., NODZU, R., ROBINSON, R.: J. Chem. Soc. (London) **77,** 131 (1929).
9. HAWORTH, R. D., PERKIN, W. H., RANKIN, J.: J. Chem. Soc. (London) **125,** 1693 (1924).
10. SATHE, V. R., VENKATARAMAN, K.: Current Sci. (India) **18,** 373 (1949).
11. SHRINER, R. L., STEPHENSEN, R. W.: J. Amer. Chem. Soc. **64,** 2737 (1942).

Ring Conversions of Isoflavones, VII.

Synthesis of 4′-Methyl-tectorigenine

L. FARKAS, J. VÁRADY and Á. GOTTSEGEN

Summary. On starting from 2,4-dihydroxy-3,6-dimethoxyphenyl-4′-methoxy-benzylketone, it was possible to prepare 7-hydroxy-5,8,4′-trimethoxy isoflavone. Demethylation of this latter compound by aluminium trichloride and subsequent benzylation of the product gave 5-hydroxy-8,4′-dimethoxy-7-benzyloxy-isoflavone. On subjecting this compound to isomerization by potassium ethylate and then to catalytic debenzylation, the thus far not prepared 4′-methyl-tectorigenine was obtained.

О перемещении кольца изофлавонов, VII.

Синтез 4'-метилтекторигенина

Л. ФАРКАШ, Й. ВАРАДИ и А. ГОТТСЕГЕН

Резюме. Из 2,4-дигидрокси-3,6-диметоксифенил-4'-метоксибензилкетона авторам удалось получить 7-гидрокси-5,8,4'-триметокси-изофлавон. Деметилированием, проведенным $AlCl_3$, и последующим частичным бензилированием получили 5-гидрокси-8,4'-диметокси-7-бензилоксиизофлавон. Изомеризация данного соединения метилатом калия и последующее каталитическое дебензилирование привело к неполученному еще до сих пор 4'-метилтекторигенину.

Dr. Lóránd FARKAS
József VÁRADY
Frl. Ágnes GOTTSEGEN
Budapest XI. Gellért tér 4.

PREPARATION OF SOME NEW DERIVATIVES OF 1-BENZOYL-2,3,4,6-TETRAACETYL-β-D-GLUCOSE SUBSTITUTED IN THE BENZENE RING

Z. CSŰRÖS, GY. DEÁK and M. HARASZTHY-PAPP

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

Received September 30, 1961

Several methods are known for the preparation of the mixed esters of sugars. A common feature of these procedures is that intermediately some hydroxyl groups are blocked, the unblocked hydroxyl groups are esterified, and lastly, the blocked hydroxyl groups are liberated. It follows from the essential features of this method that only such groups can be subjected to an intermediate blocking whose removal does not affect the esterified groups of the compound, *i. e.* does not lead to a hydrolysis of the ester groups.

One of the blocking groups known since the longest time is the trityl (triphenylmethyl) group. On reacting sugars in a pyridine medium by trityl chloride, the primary hydroxyl group shows higher reactivity than the secondary one, and thus a monotrityl derivative is obtained. On esterifying the unreacted hydroxyl groups, the trityl group can be removed by treatment with hydrogen bromide in a glacial acetic medium, and another acyl group can be linked to the hydroxyl group liberated in this way. On applying this method, 6-benzoyl-tetraacetyl-β-D-glucose was prepared by BRIGL and GRÜNNER [1].

According to BRIGL [2], also boric acid can be used for the transitionary protection. Namely, on heating glucose with metaboric acid in an acetone solution, glucose-diboric acid was obtained, the benzoylation of which afforded, after removal of boric acid, 2,6-dibenzoyl glucose.

Similarly to boric acid, also acetal formation is capable of simultaneously binding two hydroxyl groups. Thus e. g. on benzoylating 4,6-benzylidene-D-glucose, and subjecting the product to acetylation in the presence of zinc chloride, the acetal bond splits, and the liberated hydroxyl groups are acetylated [2].

Also sugar anhydrides can be considered as initial compounds containing two blocked hydroxyl groups. By treating triacetyl levoglucosan with titanium tetrachloride, ZEMPLÉN and CSŰRÖS [3] obtained 1-chloro-2,3,4-triacetyl-β-D-glucose. On reacting this compound with the silver salts of acids, various mixed esters can be prepared [10]. JOSEPHSON [4] decomposed tribenzoyl levoglucosan by hydrogen bromide in glacial acetic acid, and converted the obtained 1-bromo

-2,3,4-tribenzoyl-6-acetyl glucose into 1,6-diacetyl-tribenzoyl glucose. CSŰRÖS and co-workers, in turn, [5] on starting with triacetyl levoglucosan and acid bromide, obtained 1-bromo-2,3,4-triacetyl-6-acyl glucose in the presence of iron traces.

1-Benzoyl- and 1,2-dibenzoyl-3,4,6-triacetyl-D-glucose, respectively, were prepared by TANAKA [6] from a sugar anhydride of epoxy type, *i. e.* from glucosan(1,5)α(1,2) and from its triacetyl derivative, the so-called Brigl anhydride.

The selective esterification of the semiacetalic hydroxyl group of sugars can be carried out by using acetobromo sugars. According to one of the methods, bromine is split by hydrolysis and the formed hydroxyl group which will have a β or α steric position depending on the conditions of hydrolysis is esterified. FISCHER and BERGMANN [7] prepared by this method 1-benzoyl-, 1-o-acetoxy-benzoyl- and 1-p-acetoxy-benzoyl-tetraacetyl-D-glucose.

According to the Zemplén method [10], acetohaloid sugar is directly reacted with the silver salt of an acid. In contrast to the previously mentioned method, the Zemplén method affords only β-anomers.

In the course of researches into the mechanism of the anomerization of pentaacetyl-β-D-glucose catalyzed by boron trifluoride [8] we observed that on esterifying the semiacetalic hydroxyl group with benzoic acid (instead of acetic acid), the value of the rate constant of the reaction decreased. In order to elucidate the mechanism of the reaction, it was our intention to prepare ring-substituted derivatives of the latter compound, and to examine the effect of substitutions on the rate constant of the reaction. As so far only the o- and p-derivatives were described in literature [9], the preparation of various other derivatives was planned. The obtained results are described here.

Own experiments

In our experiments, mixed esters were prepared by the reaction of the silver salt of the adequate acid with acetobromo-glucose in a benzene solution. Silver salts were prepared by dissolving the acid in excess ammonium hydroxide, reacting the solution with silver nitrate solution, repeatedly washing the formed and filtered precipitate with water and acetone, and drying the product in a vacuum box over phosphorus pentoxide.

In hot benzene, the reaction of the silver salt with acetobromo-glucose was completed in 0.5—1.5 hours. On removing the precipitated silver haloid together with unchanged silver salt, by filtering, the products obtained on evaporating the filtrate were recrystallized from ethanol.

The conditions of preparation, and the characteristic physical properties of the compounds are shown in Table I.

It appears from Table I that silver salts were obtained in general in yields of 70 to 80% while those of the crystalline end product ranged only 40 to 60%.

Table I

Preparation of derivatives of 1-benzoyl-2,3,4,6-β-D-glucose substituted in the aromatic ring, by reacting the silver salt of the acid with acetobromo-glucose

Substituent	Yield of		M. p. °C	$[\alpha]_D^{25}$ in chloroform
	silver salt %	ester %		
o-F	71	44	127	—15.4
m-F	77	48	117	—25.0
p-F	40	47	166	—28.1
o-Cl	71	61	117	—11.8
m-Cl	84	45	109	—27.3
p-Cl	70	34	198	—32.4
o-Br	82	66	101	—10.4
m-Br	77	49	112	—26.5
p-Br	55	49	189	—31.1
o-OH [10]	—	—	184	—43.4
m-OH	61	32	146	—27.7
p-OH [9]	—	—	196	—38.4
o-CH_3	82	51	96	—11.8
m-OCH_3	78	30	87	—23.1
p-OCH_3	85	28.7	181	—33.6
o-CH_3	70	62	114	—24.1
m-CH_3	82	68	98	—25.8
p-CH_3	82	34	153	—32.3
o-NO_2	84	49*	129	+82.0**
m-NO_2	76	43	119	—33.7**
p-NO_2	81	58*	230	—34.4**

* In acetonitrile; ** in ethyl acetate.

The relatively poorer yield is partly due to the fact that an appreciable quantity of product is retained by the precipitate which consists of silver haloid and unchanged silver salt. This is also supported by the observation that it was not possible to isolate the crude product in yields exceeding 80—85%. Marked losses also occur on crystallization. *E. g.* in one of our experiments to prepare the 1-benzoyl derivative, the crude product was obtained in a yield of 82%, while the yield decreased to 52% in the first, and to 49% in the second recrystallization. In the meantime, the specific rotatory power of the crude product changed from —3.2° to —23.3° and —28.1°, respectively. The syrup recovered from the mother liquor showed in turn, a specific rotatory power of +28.7°, pointing to the formation of a product of α-configuration in this reaction as well.

In our attempts at preparing the p-nitro derivative in a benzene solution, the expected product could not be obtained. Thus, the compound was prepared in a roundabout way, reacting 2,3,4,6-tetraacetyl-β-D-glucose with p-nitrobenzoyl chloride. On examining its physical properties, it proved to dissolve in benzene only very poorly. Thus, it can be presumed that in the reaction of acetobromo-glucose, this compound is retained together with the silver haloid precipitate and cannot be isolated from the benzene filtrate for just this reason. As in the reaction of acetobromoglucose and silver fluoride, acetonitrile was already applied with success a solvent [11], the suitability of this solvent in the examined reaction was also investigated. At first, a derivative already prepared in a benzene solution was produced. The products prepared in both solvents proved to be identical. Subsequently, the 1-nitrobenzoyl-tetraacetyl derivatives were prepared, and they proved to be identical with the compounds obtained by the acid chloride method.

It can be seen from the data in Table I that the $[\alpha]_D^{25}$ values of the various substituents show an increase in the negative range, in the order o-, m-, and p-. The hydroxy group disclosed an exceptional behaviour in that its o-isomer showed the highest negative value of specific rotation. Another exception is the nitro-group where the o-derivative showed a positive rotation quite in contrast to all other derivatives. Further experiments are in progress in order to clear up whether this phenomenon is limited only to this compound or is of general validity and also occurs with other aldohexoses and other derivatives, respectively.

Experimental

Reaction of acetobromo-glucose with the silver salt of substituted benzoic acids

The solution of 0.1 mole of acid in 20.4 ml of 4.4 *N* ammonium hydroxide solution (in the case of *m*- and *p*-derivatives diluted to the required degree) was filtered and the filtrate reacted with the solution of 15 g of silver nitrate in 15 ml of water. The formed flocculant precipitate was washed at first with water on decantation, then with acetone under suction, and dried in a vacuum box over phosphorus pentoxide at 40°. The silver salts were prepared in red light, under exclusion of sunlight.

Two moles of the dry silver salt were reacted with one mole of acetobromo-glucose, in a fourfold volume of hot benzene, calculated to the weight of acetobromoglucose. This reaction was completed in 0.5—1.5 hours. The progress of the reaction was followed by determining the haloid content of filtered samples. If the test of haloids with ethanolic silver nitrate was negative, the solution was filtered, the filtrate repeatedly washed with 10 ml portions of hot benzene, and the combined filtrates were evaporated to dryness in vacuum, and the residue recrystallized from ethanol.

The nitro-derivatives were similarly prepared. However, instead of benzene, anhydrous acetonitrile of ten-times as much volume as the weight of aceto-bromo-glucose was applied as solvent.

1-o-Fluoro-benzoyl-tetraacetyl-β-D-glucose

$C_{21}H_{23}O_{11}F$ (470.398). Calcd.: F 4.04. Found: F 4.56%.

1-m-Fluoro-benzoyl-tetraacetyl-β-D-glucose

$C_{21}H_{23}O_{11}F$ (470.398). Calcd.: F 4.04. Found: F 4.26%.

1-p-Fluoro-benzoyl-tetraacetyl-β-D-glucose

$C_{21}H_{23}O_{11}F$ (470.398). Calcd.: F 4.04. Found: F 4.17%.

1-o-Chloro-benzoyl-tetraacetyl-β-D-glucose

$C_{21}H_{23}O_{11}Cl$ (486.855). Calcd.: Cl 7.28. Found: Cl 7.11%.

1-m-Chloro-benzoyl-tetraacetyl-β-D-glucose

$C_{21}H_{23}O_{11}Cl$ (486.855). Calcd.: Cl 7.28. Found: Cl 7.05%.

1-p-Chloro-benzoyl-tetraacetyl-β-D-glucose

$C_{21}H_{23}O_{11}Cl$ (486.855). Calcd.: Cl 7.28. Found: Cl 7.22%.

1-o-Bromo-benzoyl-tetraacetyl-β-D-glucose

$C_{21}H_{23}O_{11}Br$ (531.314). Calcd.: Br 15.04. Found: Br 14.85%.

1-m-Bromo-benzoyl-tetraacetyl-β-D-glucose

$C_{21}H_{23}O_{11}Br$ (531.314). Calcd.: Br 15.04. Found: Br 14.87%.

1-p-Bromo-benzoyl-tetraacetyl-β-D-glucose

$C_{21}H_{23}O_{11}Br$ (531.314). Calcd.: Br 15.04. Found: Br 14.80%.

1-m-Hydroxy-benzoyl-tetraacetyl-β-D-glucose

$C_{21}H_{24}O_{12}$ (468.406). Calcd.: C 53.86; H 5.16. Found: C 53.53; H 5.25%.

1-o-Methoxy-benzoyl-tetraacetyl-β-D-glucose

$C_{22}H_{26}O_{12}$ (482.432). Calcd.: C 54.76; H 5.43. Found: C 53.78; H 5.60%.

1-m-Methoxy-benzoyl-tetraacetyl-β-D-glucose

$C_{22}H_{26}O_{12}$ (482.432). Calcd.: C 54.76; H 5.43. Found: C 54.80; H 5.85%.

1-p-Methoxy-benzoyl-tetraacetyl-β-D-glucose

$C_{22}H_{26}O_{12}$ (482.432). Calcd.: C 54.76; H 5.43. Found: C 54.58; H 5.22%.

1-o-Methyl-benzoyl-tetraacetyl-β-D-glucose

$C_{22}H_{26}O_{11}$ (466.432). Calcd.: C 56.65; H 5.62. Found: C 56.73; H 5.75%.

1-m-Methyl-benzoyl-tetraacetyl-β-D-glucose

$C_{22}H_{26}O_{11}$ (466.432). Calcd.: C 56.65; H 5.62. Found: C 56.67; H 5.93%.

1-p-Methyl-benzoyl-tetraacetyl-β-D-glucose

$C_{22}H_{26}O_{11}$ (466.432). Calcd.: C 56.65; H 5.62. Found: C 56.46; H 5.93%.

1-o-Nitro-benzoyl-tetraacetyl-β-D-glucose

$C_{21}H_{23}NO_{13}$ (497.406). Calcd.: N 2.81. Found N 2.81%.

1-m-Nitro-benzoyl-tetraacetyl-β-D-glucose

$C_{21}H_{23}NO_{13}$ (497.406). Calcd.: N 2.81. Found: N 2.81%.

1-p-Nitro-benzoyl-tetraacetyl-β-D-glucose

$C_{21}H_{23}NO_{13}$ (497.406). Calcd.: N 2.81. Found: N 2.94%.

Reaction of 2,3,4,6-Tetraacetyl-β-D-glucose with o-nitro-benzoyl chloride

3.56 g (20 millimoles) of crude o-nitro-benzoyl chloride and 1.93 g (15 millimoles) of quinoline were mixed with 5 ml of chloroform, then reacted at 0° with 3.5 g (10 millimoles) of tetraacetyl glucose. The dark brown solution was allowed to stand 1 hour at 0°, then 48 hours at room temperature. Subsequently, the liquid was diluted with 50 ml of chloroform, washed with 10% ice-cooled sulphuric acid, with a solution of sodium hydrogen carbonate, and lastly with water, then dried and evaporated in vacuum. The residual brownish syrup (4.7 g; 94%) was recrystallized from aqueous acetic acid: white crystalline product, m. p. 126—127°; $[\alpha]_D^{25}$ +82° (in ethyl acetate). On mixing the product with the compound prepared in acetonitrile, no depression of m. p. was observed.

Reaction of 2,3,4,6-Tetraacetyl-β-D-glucose with m-nitro-benzoyl-chloride

Similarly to the o-derivative, it was prepared from 3.5 g (10 millimoles) of tetraacetyl-glucose with 2.13 g (12 millimoles) of distilled 3-nitro-benzoyl chloride, yielding 4.85 g (97%) of syrup. On recrystallization from aqueous acetic acid, a white crystalline substance was obtained, of m. p. 118—119°; $[\alpha]_D^{25}$: −33.7° (in ethyl acetate).

$C_{21}H_{23}NO_{13}$ (497.406). Calcd.: C 50.69; H 4.65; N 2.81. Found: C 52.17; H 4.54; N 3.13%

Reaction of 2,3,4,6-tetraacetyl-β-D-glucose with p-nitro-benzoyl chloride

3.5 g (10 millimoles) of tetraacetyl-glucose, 1.86 g (10 millimoles) of distilled p-nitro-benzoyl chloride and 1.5 ml (12 millimoles) of quinoline were mixed with 5 ml of chloroform under cooling. On shaking, the solution turned yellow and solidified. On allowing it to stand 24 hours, the mass was diluted with 20 ml of chloroform, washed consecutively with ice-cooled 10% sulphuric acid, with a solution of sodium hydrogen carbonate and with water, dried in vacuum to yield 3.2 g (64%) of a white crystalline substance. On repeated recrystallization from glacial acetic acid, m. p. 229°; $[\alpha]_D^{25}$: −33.6° (in ethyl acetate).

Thanks are expressed to Miss A. RÁLIS for her participation in our experiments.

SUMMARY

By reacting acetobromo-glucose with the silver salt of substituted benzoic acids, nineteen mixed esters so far not described in literature were prepared. In general, benzene served as solvent, while on preparing the nitro-derivatives, acetonitrile was used, due to the poor solubility of the substances in benzene. The applied method proved to be suitable for the preparation of 1-benzoyl-tetraacetyl-β-D-glucose derivatives containing haloid, hydroxy, alkoxy, alkyl and nitro groups.

LITERATURE

1. BRIGL, P., GRÜNER, H.: Ann. **495,** 60 (1932).
2. BRIGL, P., GRÜNER, H.: Ber. **65,** 1428 (1932).
3. ZEMPLÉN, G., CSŰRÖS, Z.: Ber. **62,** 993 (1929).
4. JOSEPHSON, K.: Ber. **62,** 317 (1929).
5. CSŰRÖS, Z., DEÁK, GY., HARASZTHY-PAPP, M.: Acta Chim. Hung. **29,** 227 (1961).
6. TANAKA, CH.: Bull. Japan **5,** 214 (1930); C. **1930,** II. 2765.
7. FISCHER, E., BERGMANN, M.: Ber. **51,** 1803 (1918).
8. CSŰRÖS, Z., DEÁK, GY., VARSÁNYI, GY.: Acta Chim. Hung. **19,** 181 (1959).
9. FISCHER, E., BERGMANN, M.: Ber. **52,** 850 (1919).
10. ZEMPLÉN, G., LÁSZLÓ, E. D.: Ber. **48,** 923 (1915).
11. HELFERICH, B., GOETZ, R.: Ber. **62,** 2505 (1929).

Über die Herstellung einiger neuen, am Benzolring substituierten Derivate der 1-Benzoyl-2, 3, 4, 6-tetraacetyl-β-D-glucose

Z. CSŰRÖS, GY. DEÁK und M. HARASZTHY-PAPP

Zusammenfassung. Mit dem Silbersalz substituierter Benzoesäuren wurden aus Acetobromglucose neunzehn verschiedene, in der Literatur bisher noch nicht beschriebene gemischte Ester hergestellt. Im allgemeinen diente Benzol als Lösungsmittel, während bei der Herstellung von Nitroderivaten — infolge schwerer Löslichkeit — Acetonitril angewandt wurde. Es wurde festgestellt, daß die Methode zur Herstellung von Halogen-, Hydroxy-, Alkoxy-, Alkyl- und Nitrogruppen enthaltenden 1-Benzoyltetraacetyl-β-D-glucosederivaten geeignet ist.

Получение несколько новых, замещенных в бензольном кольце производных 1-бензоил-2,3,4,6-тетраацетил-β-D-глюкозы

З. ЧЮРЁШ, ДЬ. ДЕАК и М. ХАРАСТИ-ПАПП

Резюме. Из ацетобром-глюкозы при помощи серебряной соли замещенной бензойной кислоты, авторы получили до сих пор в литературе еще не описанных 19 смешанных эфиров. В качестве растворителя применяли вообще бензол, но для получения нитропроизводных из-за трудностей в растворимости применяли ацетонитрил. Установили, что данный метод является подходящим для получения производных 1-бензоил-тетраацетил-β-D-глюкозы, содержащих галогенную, гидрокси-, алкокси-, алкиловую и нитрогруппировку.

Prof. Dr. Zoltán CSŰRÖS
Gyula DEÁK
Mrs. Melinda HARASZTHY-PAPP

Budapest XI. Műegyetem

STUDIEN AUF DEM GEBIETE DER NITRIERUNG MIT MISCHSÄURE, IV.

NITROCELLULOSE. DAUER DER NITRIERUNG

A. KUNZ, T. KOMPOLTHY und CS. BALOGH

(Projektinstitut für Maschinenindustrie, Budapest)

Eingegangen am 10. Oktober 1961

Wir untersuchten die Dauer der Nitrierung der Cellulose.

Jene Gesichtspunkte, welche bei der Nitrierung der Stärke [1] als wichtig erkannt wurden, hielten wir auch jetzt bei der Nitrierung der Cellulose vor Augen. Wir nahmen also in Betracht, daß die nebeneinander bzw. nacheinander auftretenden Nebenerscheinungen, welche die Esterifikation stören könnten, zu vermeiden sind.

Im Interesse dieser Absicht, stellten wir pulverförmige Cellulose dar, welche dann in entsprechender Dispersion in der bei der Stärkenitrierung gebrauchten kalorimetrischen Einrichtung nitriert wurde. Im Verfahren der Nitrierung wurde lediglich jene Änderung getroffen, daß die pulverförmige Cellulose, um sie leichter dosieren zu können, nicht in 5 ml, sondern in 10 ml Tetrachlorkohlenstoff suspendiert wurde.

Zu den Versuchen wurde in allen Fällen eine Orion Thermosflasche mit 100 ml Nutzinhalt gebraucht. Wir nehmen hier Abstand von der Beschreibung der kalorimetrischen Einrichtung sowie der Arbeitsmethode und verweisen diesbezüglich auf die erste Mitteilung. Demgegenüber beschreiben wir ausführlich die Bereitung der zu den Versuchen gebrauchten pulverförmigen Cellulose.

Bereitung der Cellulose

Zur Bereitung der pulverförmigen Cellulose wurde ein Spinnereiabfall guter Qualität mit folgenden analytischen Daten verwendet:

Polymerisationsgrad cca 1200, α-Cellulosegehalt 99,2%, Pentosan: 1,3%, Asche: 0,08%, Fette: 0,07%.

Diese Cellulose wurde zwischen den Stahlzylindern (mit Friktion) einer kleinen Mühle 15—20mal solange durchgelassen, bis die Cellulose in einem Porzellanmörser zerreibfähig wurde. Die gemahlene Cellulose wurde im Porzellanmörser solange weiter gerieben, bis sie zu Staub zerfiel.

Der entstandene Cellulosestaub wurde dann durch ein siebziger DIN-Sieb gesiebt.

Der durch das siebziger DIN-Sieb passierte Staub wurde auf folgende Art noch weiter gereinigt: In fünfprozentiger wäßriger Salzsäurelösung wurde der Staub bei 45 °C eine Stunde gebeucht, nachher am Vacuumfilter mit destilliertem Wasser neutral gewaschen, sodann bei 45 °C in einer zweiprozentigen Seifenlösung zehn Minuten gerührt und wiederum auf dem Vacuumfilter mit destilliertem Wasser neutral gewaschen. Endlich wurde die Cellulose mit Methylalkohol und nachher mit Äthyläther gewaschen und eine Stunde bei 60 °C getrocknet.

Die auf diese Art zubereitete Cellulose ist ein schneeweißes, leichtes Pulver, welches äußerlich der Stärke ähnlich ist und unter dem Mikroskop ein Haufen plattgedrückter Röhrchen zeigt. Die Länge der Fasern liegt zwischen 17—165, die Breite zwischen 17—55 Mikron. Der Cellulosestaub hatte folgende analytische Daten: Raumgewicht, wenn leicht gestopft, 0,40 kg/l; Wassergehalt 3,0%, Asche nur in Spuren; Pentosangehalt 0,074%; Polymerisationsgrad cca. 1000.

Die nach obigem Verfahren zubereitete pulverförmige Cellulose kann praktisch schon in kürzester Zeit nitriert werden; d. h. weitere Pulverisierung ändert die Nitrierzeit nicht mehr wesentlich.

Nitrierversuche

Wir haben mit pulverförmiger Cellulose bei 0 °C Anfangstemperatur, ähnlich wie bei der Nitrierung der Stärke, eine große Anzahl Versuche durchgeführt. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle I enthalten.

Bei der Auswertung der Reaktionsdauer wurde die Zeit der Dosierung, der Vermischung und der Verzögerung des Thermometers in Rechnung gezogen. Diese Zeit wurde von der Gesamtdauer der Bestimmung in Abzug gebracht und auf diese Weise die Reaktionsdauer ermittelt. Die Verzögerung der Einrichtung wurde durch die Wärmetönung der Hydratation bestimmt.

Nach der Nitrierung wurde die Nitrocellulose auf ähnliche Art und Weise aufgearbeitet wie dies bei der Nitrostärke geschah. Der Inhalt des Kalorimeters wurde in dünnem Strahle unter fortwährendem Rühren auf ein Gemisch bestehend aus 300 g Eis und 600 ml destilliertem Wasser gegossen. Die Nitrocellulose wurde nun auf einem Glasfilter säurefrei gewaschen, nachher mit halbprozentiger Ammoniaklösung stabilisiert und mit destilliertem Wasser neutral gewaschen. Endlich wurde die erhaltene Nitrocellulose bei 40° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die auf diese Art erhaltene Nitrocellulose war bei Zimmertemperatur stabil.

Der Stickstoffgehalt der trockenen Nitrozellulose wurde mit dem Nitrometer nach Lunge bestimmt. Bei dieser Arbeit war uns Herr K. Fórizs behilflich, wofür wir ihm unseren innigsten Dank aussprechen.

Bei der Nitrierung der pulverförmigen Cellulose zeigen die Kurven der Reaktionszeiten im Mischsäure-Dreieckdiagramm gezeichnet jene leicht erkennbare Gesetzmäßigkeit, welche schon bei der Nitrierung der Stärke festgestellt wurde. Dieser Tatbestand wird durch die Abbildung bewiesen.

Auf Grund der Ergebnisse der Versuche kann festgestellt werden, daß im Falle der Nitrierung der Cellulose dieselbe Gesetzmäßigkeit waltet wie dies bei der Nitrierung der Stärke schon beobachtet wurde.

Im Mischsäure-Dreieckdiagramm ist das Bild der Kurvenschar gleicher Reaktionszeiten ähnlich dem Bilde der Kurvenschar gleicher Salpetersäureaktivitäten.

Tabelle I

Versuchs-nummer	Menge der nitrierten Cellulose g	Mischsäure etwa 172 g Zusammensetzung %			Erhaltene Nitrocellulose		Temperatur-erhöhung t, °C.	Reaktions-dauer in Minuten
		NHO_3	H_2SO_4	H_2O	Menge g	N-Gehalt %		
1	0,93	34,5	65,7	—0,2	1,287	—	0,51	9,90
2	0,95	44,4	55,6	0,0	1,608	12,34	1,17	5,90
3	0,94	54,3	45,5	0,2	—	13,46	1,19	3,90
4	0,95	64,2	35,3	0,5	1,688	13,59	1,17	2,90
5	0,98	45,0	52,5	2,5	1,670	12,96	1,07	3,90
6	0,91	55,0	42,5	2,5	1,694	13,63	1,21	1,90
7	0,90	65,0	32,5	2,5	1,616	13,54	1,05	1,40
8	0,92	97,3	0,0	2,7	1,554	13,55	0,49	0,42
9	0,96	24,8	68,8	6,4	—	—	0,62	12,92
10	0,97	34,5	59,8	5,7	1,584	11,87	0,87	7,92
11	0,91	37,9	56,6	5,5	1,556	13,42	1,17	5,92
12	0,98	53,4	41,5	5,1	1,747	13,45	1,43	1,90
13	0,97	64,0	30,1	5,9	1,703	13,52	1,25	1,42
14	0,97	72,9	20,8	6,3	1,706	13,60	1,15	0,30
15	0,90	93,7	0,0	6,3	1,468	12,95	0,41	0,30
16	0,95	24,2	67,6	8,2	1,504	11,10	0,96	6,77
17	0,97	34,0	58,0	8,0	1,716	13,45	1,29	5,67
18	0,88	45,0	47,5	7,5	1,618	13,39	1,22	3,50
19	0,96	55,0	37,5	7,5	1,692	13,46	1,29	1,65
20	0,90	65,0	27,5	7,5	1,570	13,56	1,05	0,92
21	0,98	75,0	17,5	7,5	1,654	13,67	1,01	0,67
22	0,97	85,0	7,5	7,5	1,553	12,27	0,96	0,40
23	0,97	92,5	0,0	7,5	1,510	12,18	0,53	0,10
24	0,97	22,5	65,8	11,7	1,635	12,41	1,25	6,42
25	0,97	25,0	65,0	10,0	1,589	11,53	1,01	6,90
26	0,99	30,0	60,0	10,0	1,761	13,25	1,27	4,90
27	0,97	40,0	50,0	10,0	1,702	13,24	1,28	2,73
28	0,99	52,0	38,5	9,5	1,732	13,48	1,29	2,67
29	0,97	56,7	33,6	9,7	1,644	13,28	1,19	1,90
30	0,96	61,1	28,9	10,0	1,642	13,62	1,19	2,07
31	1,02	65,4	24,3	10,3	1,753	13,39	1,18	0,57
32	0,98	69,8	19,6	10,6	1,593	12,88	1,00	0,07
33	0,99	75,2	14,0	10,8	1,528	11,47	0,96	0,57
34	0,97	79,7	9,3	11,0	1,343	9,75	0,66	0,63
35	0,99	84,0	4,7	11,3	1,640	13,31	0,77	1,23
36	1,00	88,6	0,0	11,4	1,358	—	0,57	1,90
37	0,99	30,0	55,0	15,0	1,617	12,59	1,20	4,40
38	0,97	35,0	50,0	15,0	1,640	12,63	1,11	3,73
39	0,97	45,0	40,0	15,0	1,570	12,32	1,01	3,10
40	0,97	55,0	30,0	15,0	1,480	11,57	0,97	1,40
41	0,95	65,0	20,0	15,0	1,227	11,58	0,53	1,50
42	0,95	75,0	10,0	15,0	1,193	—	0,70	1,07
43	0,93	85,0	0,0	15,0	1,201	—	0,55	1,90
44	0,94	40,0	40,0	20,0	1,281	9,58	0,64	2,50
45	0,95	99,2	0,0	0,0	1,713	13,76	0,48	0,40

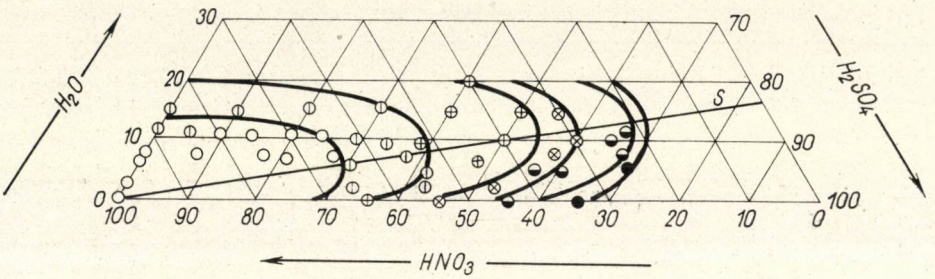


Abb. 1. Kurven gleicher Reaktionszeiten
S: Saposchnikow-Linie; ○ Reaktionsdauer 0—0,9 Min.; ⊗ Reaktionsdauer 3,8—5,8 Min.; ○ Reaktionsdauer 0,9—2,5 Min.; 4 Reaktionsdauer 5,8—8,3 Min.; ⊕ Reaktionsdauer 2,5—3,8 Min.; ● Reaktionsdauer 8,3—13,3 Min.

Bestimmung der Reaktionswärme

In der Literatur finden sich verschiedene, nicht übereinstimmende Angaben über die Reaktionswärme der Nitrocellulose [2]. Dieser Umstand bewog uns nach eigenen Verfahren die Reaktionswärme der Nitrocellulose zu bestimmen.

Die globale Reaktionswärme entsteht durch das Zusammenwirken folgender Reaktionen. Beim Eintauchen der Cellulose entsteht infolge Adsorption zwischen Cellulose und Salpetersäure die Tauchwärme. Dann folgt die Reaktionswärme der Nitrierung; gleichzeitig die Hydratationswärme und die Adsorptionswärme zwischen Nitrocellulose und Salpetersäure. Unsere kalorimetrische Methode gestattet die Bestimmung jener Reaktionswärme, welche aus der eigentlichen Reaktionswärme der Nitrierung und der Tauchwärme besteht.

Wir haben bei der Berechnung der Reaktionswärme im obigen Sinne folgenden Weg eingeschlagen.

Wir nitrierten mit einer reinen, nahezu 100%igen, frisch destillierten Salpetersäure, deren Gewicht 157,4 g war, im bekannten Kalorimeter. Das Gewicht der zu nitrierenden pulverigen Cellulose betrug 1,00 g und sie enthielt 3% Wasser. Diese Cellulose wurde bei 0,0° C Temperatur mit 15,00 g Glaspulver dosiert. Die Nitrierzeit war so kurz, daß die Nitrierung praktisch momentan verlief. Die erhaltene Nitrocellulose hatte einen Stickstoffgehalt von 13,76% entsprechend einem Esterifikationsgrade von 2,85.

Drei Nitrierversuche ergaben folgende Temperaturerhöhungen:

$$\Delta t_r = 1{,}68\ ^\circ\mathrm{C}$$
$$\Delta t_r = 1{,}82\ ^\circ\mathrm{C}$$
$$\Delta t_r = 1{,}73\ ^\circ\mathrm{C}$$

durchschnittlich $\Delta t_r = 1{,}743^\circ$ C.

Diese Temperaturerhöhung wird durch die Reaktionswärme (Q_n), die Hydratationswärme (Q_h) und durch die Adsorbtionswärme der Nitrocellulose (Q_a) verursacht. Die Summe dieser drei Wärmen

$$Q_r = Q_n + Q_h + Q_a \tag{1}$$

$$Q_n = Q_r - (Q_h + Q_a). \tag{2}$$

Die auf der rechten Seite der Gleichung (2) vorkommenden Wärmemengen können mit Hilfe der nachstehenden Gleichungen berechnet werden:

$$Q_r = (C_s M_s + W + C_g M_g) \Delta t_r$$

$$Q_h = (C_s M_s + W + M_w) \Delta t_h$$

$$Q_a = (C_s M_s + W + C_g M_g) \Delta t_a$$

wo C_s: die sp. Wärmekapazität der 100%igen Salpetersäure bei 0°C, M_s: die Menge der 100%-igen Salpetersäure im Kalorimeter d. h. 154,7 g, C_g: die sp. Wärmekapazität des Glaspulvers, M_g: die Menge des Glaspulvers d. h. 15 g, W: den Wasserwert des Kalorimeters. Laut unsere Bestimmung 8,4 gcal, Δt_r: beobachtete Temperaturerhöhung bei der Nitrierung von 1,00 g pulverförmiger Cellulose. Δt_h: beobachtete Temperaturerhöhung bei der Messung der Hydratationswärme, Δt_a: beobachtete Temperaturerhöhung bei der Messung der Adsorptionswärme, M_w: jene Wassermenge, welche bei der Nitrierung von 1,00 g pulverförmiger Cellulose entsteht. Diese Wassermenge beträgt 0.3375 g, bestehend aus dem Wassergehalt der Cellulose und der Wassermenge, welche infolge der Reaktion entsteht, wenn der Esterifikationsgrad 2,85 ist.

C_s: wurde bestimmt und gefunden:

$$C_s = 0.4134 \text{ gcal/g } HNO_3 \text{ bei } 0\ ^\circ C$$

C_g: wurde ebenfalls bestimmt und gefunden:

$$C_g = 0.1875 \text{ gcal/g Glaspulver.}$$

Mit obigen Werten gerechnet fanden wir

$$Q_r = 137.09 \text{ gcal/g pulverförmige Cellulose.}$$

Die Adsorptionswärme der Nitrocellulose, welche während der Nitrierung entsteht (Q_a), wurde auf folgende Art bestimmt. Das nach der Nitrierung erhaltene Produkt mitsamt dem Glaspulver wurde gewaschen und getrocknet und wieder bei 0°C in 157,4 g 100%ige Salpetersäure getaucht. Die beobachtete Temperaturerhöhung war in drei Fällen unverändert

$$\Delta t_a = 0{,}58, \text{ also}$$

$$\text{durchschnittlich } \Delta t_a = 0{,}58.$$

Mit diesem Werte gerechnet ist

$$Q_a = 45{,}6 \text{ gcal/g Zellstoff.}$$

Diese Wärmemenge entspricht nur dann der gesuchten Adsorptionswärme, wenn keine Nachnitrierung verläuft. Wir stellten fest, daß nach wieder-

holtem Eintauchen keine Gewichtszunahme stattfand und dementsprechend konnte auch keine Nachnitrierung vorkommen.

Die Hydratationswärme Q_h in Gleichung (2) ist jene Wärmemenge, welche bei der Verdünnung der 154,7 g 100%igen Salpetersäure mit 0,3375 Wasser frei wird.

Die beobachtete Temperaturerhöhung war laut zwei Bestimmungen

$$\Delta t_h = 0{,}810\ ^\circ\text{C und}$$

$$\Delta t_h = 0{,}817\ ^\circ\text{C.}$$

Mittelwert $\Delta t_h = 0{,}8135\ ^\circ\text{C}$. Mit dem Mittelwert gerechnet ist

$$Q_h = 61{,}63\ \text{gcal/g Cellulose.}$$

Auf Grund der oben bestimmten Werte berechnet sich die Reaktionswärme für 1 g pulverförmige Cellulose mit 13,76% Stickstoffgehalt bei 0 °C Anfangsnitriertemperatur zu

$$Q_n = 137{,}09—(45{,}62 + 61{,}63) = 29{,}84\ \text{gcal/g}$$

Cellulose.

Auf ein Cellulosemolekül bezogen:

4836,46 gcal und die Einführung von einer NO_2-Gruppe in das Cellulosemolekül, bei 2,85 Esterifikationsgrad, entspricht der Reaktionswärme von

1695,9 gcal/Molekülgramm Cellulose bei 0 °C und konstantem Druck.

In Anbetracht der Streuung der Werte der kalorimetrischen Bestimmungen und noch sonstige Messfehler vor Augen haltend ist obiger Wert mit einem relativen Fehler von rund $\pm$ 5% behaftet.

Also ist die Reaktionswärme:

$$1696 \pm 85\ \text{gcal.}$$

Zum Schluß muß nochmals betont werden, daß die auf obiger Art bestimmte Reaktionswärme nicht nur die eigentliche Reaktionswärme der Nitrierung sondern auch die Tauchwärme d. h. die Adsorptionswärme der Cellulose mit der Salpetersäure in sich schließt.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Nitrierung der pulverförmigen Cellulose ist unter günstigen Versuchsverhältnissen, d. h. bei Innehaltung sehr energischer Mischung und weitgehender Dispersion sowie entsprechender Temperatur, eine praktisch sehr rasche Reaktion, ähnlich der Nitrierung der Stärke.

Die Nitrierung der pulverförmigen Cellulose weist ähnliche Gesetzmäßigkeit auf, wie die Nitrierung der Stärke. Die bei gleicher Temperatur auf kalorimetrischem Wege bestimmten Kurven der gleichwertigen Reaktionszeiten im Mischsäure-Dreieckdiagramm sind im Charakter ähnlich den Kurven der gleichwertigen Salpetersäureaktivitäten, ebenfalls im Mischsäure-Dreieckdiagramm dargestellt. Ein Zusammenhang zwischen Salpetersäureaktivität und Reak-

tionszeit besteht im Falle der Nitrierung der pulverförmigen Cellulose ebenso wie im Falle der Stärkenitrierung.

Die Reaktionswärme der mit reiner, nahezu 100%iger Salpetersäure nitrierten pulverförmigen Cellulose, wurde bei 0 °C Anfangstemperatur auf kalorimetrischem Wege bestimmt.

Es wurde gefunden, daß die Einführung einer NO_2-Gruppe in das Cellulosemolekül einer Reaktionswärme von

1696 ± 85 g cal entspricht.

Diese Reaktionswärme besteht aus der eigentlichen Reaktionswärme der Nitrierung und der Tauchwärme, d. h. Adsorptionswärme der Cellulose mit der Salpetersäure.

LITERATUR

1. KUNZ, A., TÓTH, I.: Acta Chim. Hung. **13,** 385 (1958).
2. CALVET: Mém. des Services Chim. de l'État **34,** (79) (1947);
TAYLOR, HALL: J. Phys. Chem. **51,** 580, 593 (1947);
JESSUP, PROSEN: J. Res. Nat. Bureau of Standards **44,** 387 (1950).

Studies in the Field of Nitration with Mixed Acid, IV.

Nitrocellulose. Duration of Nitration

A. KUNZ, T. KOMPOLTHY and CS. BALOGH

Summary. The nitration of pulverized cellulose is a reaction which takes place extremely rapidly, similarly to the nitration of cellulose, when carried out under favourable experimental conditions, *i. e.* under very vigorous stirring and at a high dispersion.

The nitration of pulverized cellulose shows the same regularities as the nitration of starch. In the triangle diagram of the acid mixture, the curves of equivalent reaction times determined by calorimetry at identical temperatures disclosed a character similar to that of the activity curves of equivalent nitric acid plotted similarly in the triangle diagrams of the mixed acid. A correlation exists between the activity of nitric acid and the duration of reaction both in the case of nitrating pulverized cellulose and of nitrating starch.

The heat of reaction of pulverized cellulose nitrated with pure, nearly 100% nitric acid was established by calorimetry at an initial temperature of 0 °C.

It was found that the introduction of an NO_2 group into the cellulose molecule corresponds to a heat of reaction of 1696 ± 85 cal.

This heat of reaction consists of the actual heat of reaction of nitration, and of the heat of immersion, *i. e.* of the heat of adsorption of cellulose against nitric acid.

Исследования в области нитрирования нитрующей кислотной смесью, IV.

Нитроцеллюлоза. Длительность нитрирования

А. КУНЦ, Т. КОМПОЛТИ и Ч. БАЛОГ

Резюме. Нитрирование пылеобразной целлюлозы при благоприятных экспериментальных условиях, т.е. при чрезвычайно энергичном перемешивании, далекоидущем диспергировании и соответствующей температуре, представляет собой очень быстро проходящую реакцию, подобно к нитрированию крахмала.

Нитрирование пылеобразной целлюлозы обнаруживает подобные закономерности, как нитрирование крахмала. В диаграмме-треугольнике нитрирующей кислотной смеси калориметрически определенные при одинаковой температуре кривые равноценных реакционных времен, обладают подобным характером, как и кривые равноценных активностей азотной кислоты, приведенные также в диаграмме-треугольнике нитрирующей кислотной смеси. Между активностью азотной кислоты и длительностью реакции имеется связь как в случае нитрирования пылеобразной целлюлозы, так и в случае нитрирования крахмала.

Теплоту реакции нитрированной чистой, почти 100%-ой азотной кислотой пылеобразной целлюлозы определили калометрическим путем при начальной температуре 0 °C. Установили, что включение одной группировки NO_2 в молекулу целлюлозы соответствует теплоте реакции 1696 ± 85 калорий. Эта теплота реакции состоит из собственно теплоты реакции нитрирования и из адсорпционного тепла целлюлозы в отношении азотной кислоты.

Prof. Dr. Alfons KUNZ; Budapest XII. Határőr u. 60.
Tivadar KOMPOLTHY
Csaba BALOGH } Budapest I. Kuny Domokos u. 2.

SOME REACTION KINETICAL PROBLEMS OF THE DECONTAMINATION OF WATERS BY ION-EXCHANGE

A. ALMÁSY and G. ALMÁSY

(Research Institute for Heavy Chemical Industries, Veszprém, and Hungarian Oil and Gas Research Institute, Veszprém)

Received December 27, 1960

Various methods were evolved so far for the decontamination (removal of radioactive isotopes) of natural waters and sewage. In these methods, filtering, ion-exchange and adsorption were applied in different combinations, depending on the actual contaminants present. In the present communication, based on investigations of decontamination by ion-exchange, mainly some experiences of interest from the aspect of reaction kinetics will be present which were made during our decontamination experiments with ion-exchange resins.

In a previous communication [1], a method for the kinetical investigation of ion-exchange resins and adsorbents used for the decontamination and also for the evaluation of these substances was described. By this method, in addition to the data of capacity of the filling substance, also the dependence of the degree of decontamination on the contact time can be established. Thus, essential data can be obtained for the planning of projects for decontamination. However, the evolved method proved to be suitable not only for furnishing data of planning but also for the investigation of the kinetics of the overall reaction which takes place during actual decontamination. The originally devised apparatus lent itself only to isothermic examinations at room temperature. On complementing the same apparatus with a jacket for keeping the temperature constant, it was possible to investigate the dependence of the occurring reactions on temperature as well.

CERNESCU [2] was the first to study the kinetics of the reactions taking place on ion exchangers. Since then, several authors described kinetical investigations mainly for the determination of reaction rates, however, only under stationary conditions. The ion exchanger was placed in a vessel equipped with a stirring device. The aqueous solution was poured on the ion exchanger, the system stirred for varying periods, and the reaction rate established after separation and analysis of the aqueous phase. One of these methods was suggested by JUDA and CARRON [3] who applied a vessel which had a downwards conically narrowing diameter and a bottom plate converted into a filter. The mentioned authors brought the reaction to a rapid stop by sucking off the liquid. This method of reaction kinetical investigation is known to be suitable for the

examination of reactions occurring in minute orders of magnitude in heterogeneous phases. However, when the order of magnitudes is equal only to a few seconds, experimental errors rise to an appreciable extent. The investigation of cation exchange in minute orders of magnitude is described, in addition to the already mentioned communication by JUDA and CARRON [3], in papers by NACHOD and WOOD [4], further by KRESSMAN and KITCHENER [5]. Examination in a shallow filter layer was first suggested by SAUER and RUPPERT [6] for the investigation of the water softening capability of ion exchange resins. By this method, the rate of water flow is increased to an extent when the column binds only 50% of the Ca + Mg content of the tested water. The specific load pertaining to this values was considered to be characteristic of the substance tested. However, this method did not find general acceptance.

In our opinion, the circumspection in respect to the Sauer and Ruppert method was justified at that time, since this method, testing this layers of resins of irregular shape and of varying particle size, gave results with high percentages of error. However, the method lends itself to the investigation of beads of polymer resins of a narrow range of particle size. Namely, in our experiments with solutions of such water-soluble organic dyes, wich were not bound by the resins, it could be clearly observed that the solution passes a layer of beads of polymer resin of more than 2.5 cm thickness in a completely uniform way, without any channel formation phenomena and without any essential longitudinal mixing.

The method with a thin filter layer applied in our present experiments was already used by HALE and REICHENBERG [7] for the investigation of ion exchange on polystyrene sulphonic acid resins. The same method was also applied by PEPPER [8], on examining the rates of reaction with polystyrene sulphonic acid resins cross-linked to various extent.

The reaction kinetical investigations of ion-exchange so far published in literature are characterized further by the fact that reaction rates have been determined up to saturation concentrations, or at least in this order of magnitude. Thus, the reaction of opposite sense leading to an equilibrium appreciably interfered with the investigation of the kinetical conditions. In the case of solutions of higher concentration, obviously the study of the saturation process, *i. e.* of the change of exit concentrations plotted against time, furnishes data of great value from the aspect of the full utilization of the capacity of ion-exchange resins. However, in cases when the concentration of the ion to be bound or exchanged, ranges by full orders of magnitude below that applied conventionally in practical ion-exchange operations, as is actually the case at the decontamination of waters, the process of ion-exchange can be considered as practically constant. Thus, in such cases the exit concentration is determined by the rate of ion-exchange. The decontamination of natural waters and sewage contaminated by radioactive isotopes is a task characterized

mainly by the fact that the ions to be removed are present in minute concentrations, usually below the limits of chemical detectability, particularly when the radioactive isotope is not accompanied by the stable isotopes of the same element. This carrier-free state, even in the case of an isotope of a medium long half-life, is connected with so high specific activity that the lower limits

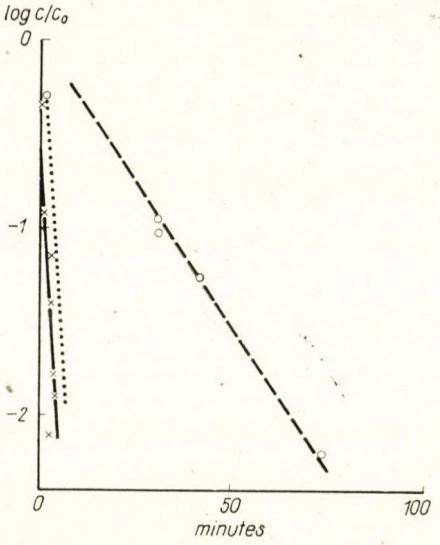


Fig. 1. Correlation of $\frac{c}{c_0}$ and the contact time in the case of anion-exchange
——— Mo(VI), resin Wofatit MD; - - - - - SeO_3^{2-}, resin Mykion G; ..... SeO_3^{2-}, resin Mykion PP

of concentration readily estimable by activity measurements range from 10^{-12} to 10^{-16} moles/litre.

Concentrations higher by many orders of magnitude must be taken into account when, in addition to the radioactive isotope, the solution at the same time also contains the stable isotopes of the same element. When, however, these latter are present in the solution only as contaminants, the total concentration of the solution is generally lower by several orders of magnitude, *e. g.* the salt concentrations in conventional water softening.

In our decontamination experiments, the reaction between ion exchange resins and the ions in solution, labelled with radioactive isotopes, particularly when binding took place slowly, proved to be of first order. This is shown by Fig. 1, plotted conventionally as $\log \frac{c}{c_0} = f(\tau)$. The first order is, however, only an apparent one because at different concentrations c_0 the shape of the curve, and the value of the reaction constant k change, as can be seen in Fig. 2

in respect to selenium solutions. This is also supported by the fact that the obtained "straights" often do not pass the origo as shown in Fig. 3 in the case of cation exchange resins. In order to clear up in detail the mechanism of the effect of decontamination, and to establish the time requirements of the process, the precise examination of the kinetics of the reaction was attempted in model experiments.

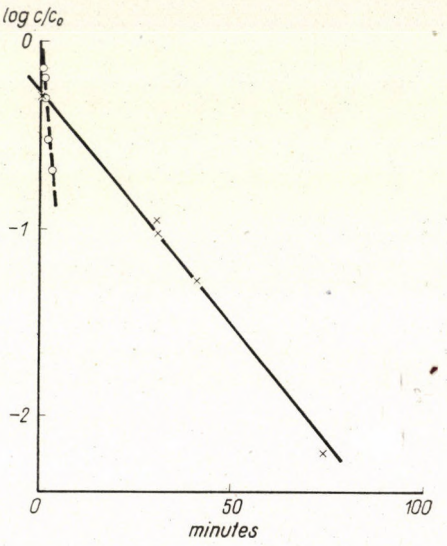


Fig. 2. Correlation of $\frac{c}{c_0}$ and the contact time in the case of varying c_0 values
——— $c_0 = 2 \cdot 0.10^{-5}$ N SeO_3^{2-}; - - - - $c_0 = 6.1 \cdot 10^{-4}$ N SeO_3^{2-}

Since the cation-exchange reaction of polystyrene sulphonic acid resins has already been investigated in detail by HALE and REICHENBERG [7], it appeared advantageous for us to subject the reaction kinetics of cation-exchange taking place on a cation-exchange resin of carboxyl (Mykion-MK) type resin prepared by the Research Institute for Plastics Industry, Budapest and also of the anion exchange taking place on a strongly basic anion exchange resin (Dowex—2) to a thorough investigation.

Y^{3+} ions originating from ^{90}Y isotopes in a charrier-free state were exchanged on the cation exchange resin saturated with calcium. The ^{90}Y preparation was transferred with 0.6 ml/litre of lactic acid into the model solution (tap water of known Ca and Mg content). The concentration of the solution, calculated on the basis of the activity values, ranged 10^{-12} moles/litre.

The anion-exchange resin saturated by OH ions was treated with a model solution containing tap water and PO_4^{3-} ions labelled by ^{32}P of high specific activity. The concentration of this solution referred to phosphate was $3.3 \cdot 10^{-5}$ molar, according to our measurements.

Thus, the concentration of the solution applied in these investigations was in both cases so low that the capacity of the ion exchange resin and the concentration of the ions originally bound by the resin and to be exchanged later could be considered as constant during the experiments. Consequently, in order to follow the progress of the reaction it was satisfactory to measure the concentration of yttrium and phosphate, respectively, present in the

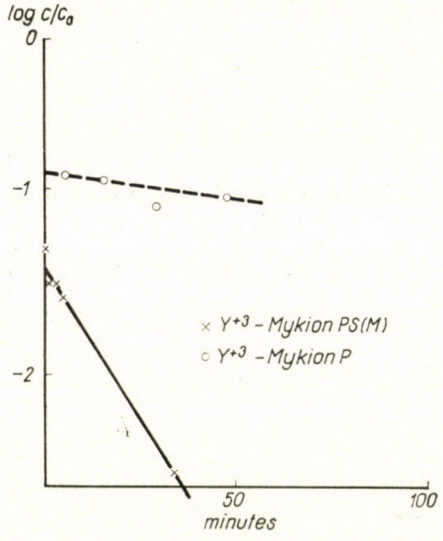


Fig. 3. Binding of Y^{3+} ions by cation-exchange resins Mykion PS(M) and Mykion P, respectively saturated by Ca^{2+} ions
——— Mykion PS(M); - - - - - Mykion P

solution, *i. e.* the activity of the solution which was proportional to these concentrations.

Our reaction kinetical investigations were conducted in the following groups:

On applying various layers of ion exchange resin of varying thickness and varying flow rates, the correlation of the concentration changes of ions present in the water against the time of contact was established. Thus, the isotherms c-τ were plotted against contact times from 10 to 500 seconds (τ), at 8, 20, 35, 50 and 65° C, respectively, in order to elucidate the dependence of the reaction on temperature.

The $\frac{c}{c_0} = f(\tau)$ values of the reaction Mykion MK(Ca) — Y^{3+} are shown in Table I and Fig. 4 while the corresponding values of the reaction Dowex—2 (OH) — PO_4^{3-} in Table II and Fig. 5. Figs. 4 and 5 indicate that the

values $\frac{c}{c_0}$ belonging to identical contact times decrease with the rise of temperature up to 50°. At 65°, in turn, generally $\frac{c}{c_0}$ values below the previous ones used to appear.

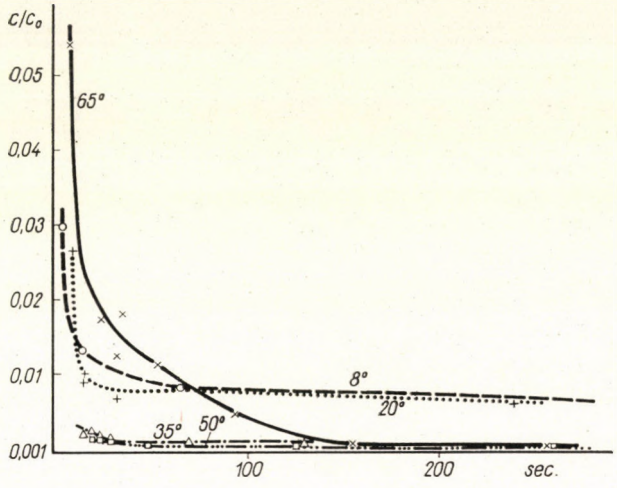


Fig. 4. Correlation of $\frac{c}{c_0}$ and the contact time, in the reaction of cation-exchange resin Mykion MK saturated by calcium with Y^{3+} ions at various temperatures

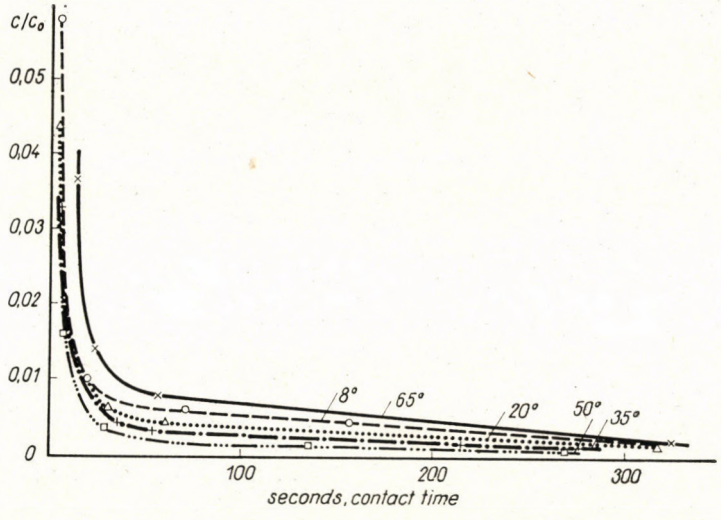


Fig. 5. Correlation of $\frac{c}{c_0}$ and the contact time, in the reaction of anion-exchange resin Dowex—2 saturated by OH^- ions with Y^{3+} ions at various temperatures

Table I

Experimental data of the reaction Mykion MK(Ca) —Y^{3+}

t, °C	sec	$\frac{c}{c_0}$	t, °C	sec	$\frac{c}{c_0}$
8	5.0	$2.98 \cdot 10^{-2}$	50	11	$1.5 \cdot 10^{-3}$
	15.0	$1.70 \cdot 10^{-3}$		49	$1.0 \cdot 10^{-3}$
	341	$6.9 \cdot 10^{-3}$			
20	10.5	$2.67 \cdot 10^{-2}$	65	9	$5.42 \cdot 10^{-2}$
	17	$1.07 \cdot 10^{-2}$		25	$1.78 \cdot 10^{-2}$
	17	$9.2 \cdot 10^{-3}$		33	$1.28 \cdot 10^{-2}$
	33	$7.2 \cdot 10^{-3}$		38	$1.83 \cdot 10^{-2}$
	238	$6.6 \cdot 10^{-3}$		54	$1.17 \cdot 10^{-2}$
				90	$5.0 \cdot 10^{-3}$
35	17	$2.3 \cdot 10^{-3}$		155	$1.3 \cdot 10^{-3}$
	25	$2.4 \cdot 10^{-3}$		256	$1.1 \cdot 10^{-3}$
	29	$2.0 \cdot 10^{-3}$			
	69	$1.5 \cdot 10^{-3}$			
	130	$1.3 \cdot 10^{-3}$			

Table II

Experimental data of the reaction Dowex-2(OH) —PO_4^{3-}

t, °C	sec	$\frac{c}{c_0}$	t, °C	sec	$\frac{c}{c_0}$
8	5	$5.81 \cdot 10^{-2}$	50	9	$1.62 \cdot 10^{-2}$
	21	$1.02 \cdot 10^{-2}$		29	$3.6 \cdot 10^{-3}$
	72	$6.0 \cdot 10^{-3}$		135	$1.6 \cdot 10^{-3}$
	157	$4.5 \cdot 10^{-3}$		270	$0.9 \cdot 10^{-3}$
20	3.5	$4.36 \cdot 10^{-2}$	65	14	$3.67 \cdot 10^{-2}$
	31	$6.1 \cdot 10^{-3}$		25	$1.41 \cdot 10^{-2}$
	62	$4.1 \cdot 10^{-3}$		59	$8.0 \cdot 10^{-3}$
	318	$1.5 \cdot 10^{-3}$		325	$2.2 \cdot 10^{-3}$
35	6	$3.32 \cdot 10^{-2}$			
	38	$4.3 \cdot 10^{-3}$			
	56	$3.0 \cdot 10^{-3}$			
	215	$1.3 \cdot 10^{-3}$			
	277	$1.4 \cdot 10^{-3}$			

In order to establish the order of the overall reactions, the curves $c - \tau$ were graphically differentiated, and, on the basis of the $\frac{dc}{d\tau}$ values obtained in this way, and the constants b, $\frac{E}{R}$ and n of the rate correlation linearized in the form

$$\ln \frac{dc}{d\tau} = \ln b - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + n \cdot \ln c \qquad (1)$$

were calculated by the method of least squares. Thus, we simultaneously determined the activation energy E best fitting the experimental results, together with the action constant b and the exponent n which defines the order of reaction. From the scattering of the experimental values, on considering the Student distribution t, it was also possible to draw conclusions as regards the reliability of the constants.

The constants calculated for the reactions Mykion MK (Ca) — Y^{3+} and Dowex—2(OH) — PO_4^{3-} and the error limits referred to a 75% reliability are given in Table III.

Table III

Calculated constants of the ion exchange reaction

Reaction	Action constant	Activation energy Cal/g mole	Order	
	b	E	n	Δn
Mykion MK(Ca) —Y^{3+}	$5.2 \cdot 10^{55}$	27500	3.6	± 2.6
Dowex-2(OH) —PO_4^{3-}	$4.1 \cdot 10^{18}$	5760	2.7	± 0.8

Thus, the correlation describing the rate of the cation exchange reads

$$\frac{dc}{d\tau} = 5.2 \cdot 10^{55} \cdot \exp\left(-\frac{27\,500}{RT}\right) \cdot c^{3.6} \qquad (2)$$

while the rate equation of anion exchange is

$$\frac{dc}{d\tau} = 4.1 \cdot 10^{18} \cdot \exp\left(-\frac{5760}{RT}\right) \cdot c^{2.7} \qquad (3)$$

The rate values serving as a basis of calculation are compared with correlations (2) and (3) in Figs. 6 and 7. The data referring to 65° markedly deviate in both cases from the correlation evolved on the basis of values measured at lower temperatures. These deviations were not taken into account when calculating the constants, because according to our measurements, probably another mechanism is valid at higher temperatures.

The great errors in the orders of reaction determined by us, particularly in case of cation-exchange, as shown in Table III, may be ascribed to the fact that the change in the mechanism of reaction, which was definitely observed at 65°, affects the orders of reaction already at lower temperature.

In respect to the evaluation of the obtained results as regards the mechanisms of reaction, we point to the following considerations.

The observed third order of the overall reactions can only be an apparent one. This can be explained in the case of cation-exchange simply by presuming that yttrium is present in the slowest reaction, which determines thus the rate of the overall reaction, as a complex cation comprising 3 yttrium atoms per ion. This complex is originally present in dilute aqueous solutions in this form or it instantaneously forms from Y^{3+} ions within a time ranging about the order

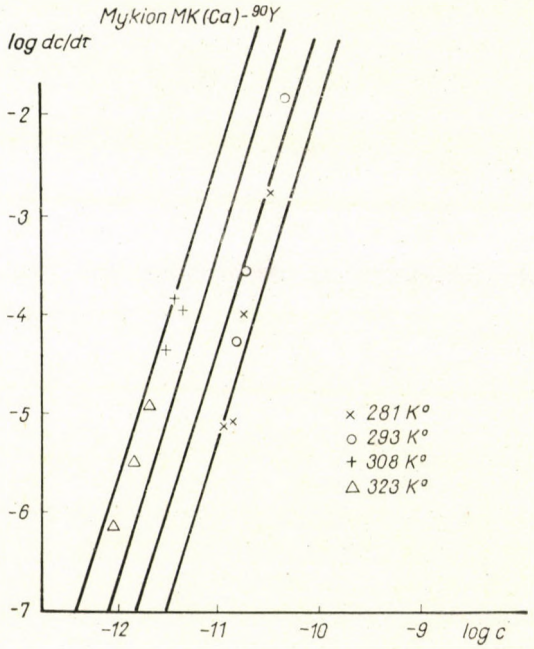


Fig. 6. Dependence of the rate of the reaction Mykion MK(Ca)—Y^{3+} on the contact time and temperature. Continuous lines show values calculated by correlation (2)

of magnitude required for the reaction. In this case the reaction can be of first order, because the equilibrium constant of the reaction

$$x + 3Y^{3+} = Yx_3$$

(where x is the presumed complex forming group) is

$$K = \frac{x\,Y_3}{x \cdot Y^3}$$

$$xY_3 = K \cdot x \cdot Y^3$$

and, respectively,

$$\frac{dxY_3}{d\tau} = k' \cdot xY_3 = k' \cdot K \cdot x \cdot Y^3 = k \cdot Y^3.$$

The fact that the overall reaction of the process Dowex—2 (OH) — PO_4^{3-} is of third order can be interpreted also by similar considerations. These considerations must be taken into account for the following reasons. If the order of reaction is determined by diffusion connected with material transport, the overall reactions are of first order. If however the surface reaction is the

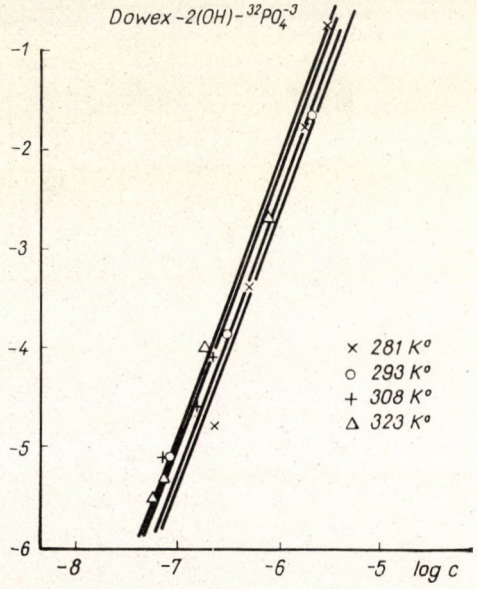


Fig. 7. Dependence of the reaction rate of Dowex—2 (OH)—PO_4^{3-} on the contact time and temperature. Continuous lines show values calculated by correlation (3)

rate determining one, then it is highly improbable that the reaction is really of third order.

Obviously, it is possible to develop other hypotheses as well. They must be however proved by a more detailed elucidation of the mechanism.

The further investigation of the rate determining process appeared elsewhere [9].

SUMMARY

On the basis of the experimental evidences it was proved that the evolved method of investigation is suitable to furnish all data necessary for planning equipments for the decontamination of waters by ion-exchange, and that it is suitable for elucidating the dependence of this reactions on temperature as well. The measurements referring to the kinetics of the examined reactions yielded valuable data of the overall process which at the same time point to the complex nature of the mechanism of reaction. Other investigations elucidating these phenomena also from other aspects are still needed in order to completely clear up the mechanism.

LITERATURE

1. ALMÁSY, A.: Nehézvegyipari Kutató Intézet Közleményei **1**, 317 (1959).
2. CERNESCU, N. C.: Dissertation, Zürich 1937;
GRIESSBACH: Austauschadsorption in Theorie und Praxis. (Akademie Verlag, Berlin) 1957. p. 154.
3. JUDA, W., CARRON, M.: J. Am. Chem. Soc. **70,** 3305 (1948).
4. NACHOD, F. C., WOOD, W.: J. Am. Chem. Soc. **70,** 1382 (1948).
5. KRESSMAN, T. R. E., KITCHENER, J. A.: Discuss. Faraday Soc. **7,** 95 (1949).
6. SAUER, E., RUPPERT, W.: Kolloid-Z. **78,** 71 (1937).
7. HALE, D. K., REICHENBERG, D.: Discuss. Faraday Soc. **7,** 83 (1949).
8. PEPPER, K. W.: J. Appl. Chem. **1,** 131 (1951).
9. ALMÁSY, A.: Mitteilungsbl. d. Chem. Ges. DDR, Sonderheft **1959,** 1—8.

Über einige reaktionskinetische Probleme der mittels Ionenaustauscher durchgeführten Dekontamination der Gewässer

A. ALMÁSY und G. ALMÁSY

Zusammenfassung. Auf Grund von Versuchsergebnissen wurde festgestellt, daß die angewandte Untersuchungsmethode alle zur Planung von Dekontaminationseinrichtungen mittels Ionenaustauscher für radioaktive Gewässer benötigten Angaben liefern kann, weiterhin, daß sie zur Klärung der Temperaturabhängigkeit dieser Reaktionen geeignet ist. Die Messungen über die Kinetik der untersuchten Reaktionen ergaben wertvolle Resultate in bezug auf den Bruttovorgang, die gleichzeitig auf die Kompliziertheit des Reaktionsmechanismus hinwiesen. Zur vollkommenen Klärung dieses Mechanismus sind allerdings noch weitere Untersuchungen nötig, die diese Vorgänge aus verschiedenen Gesichtspunkten klarlegen können.

Несколько реакционно-кинетических вопросов в связи с обезвреживанием воды от лучей при помощи ионообмена

А. АЛЬМАШИ и Г. АЛЬМАШИ

Резюме. На основании проведенных исследований авторы установили, что применяемый ими метод испытания предоставляет все необходимые данные к планированию установок для обезвреживания подвергшейся лучевым поражением воды при помощи ионообменных смол, и является подходящим также для выяснения зависимости реакций от температуры. Измерения по кинетике изучаемых реакций предоставили ценные данные относительно валового процесса, которые одновременно указывают также и на сложность механизма реакции. Для полного выяснения механизма необходимо провести также и иные исследования, освещающие данное явление с нескольких сторон.

Dr. Andor ALMÁSY; Veszprém, Wartha Vince u. 1—3.
Gedeon ALMÁSY; Veszprém, Wartha Vince u. 2—6.

Printed in Hungary

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

A kézirat nyomdába érkezett: 1962. VII. 24. — Terjedelem: 9 (A/5) ív, 29 ábra

62.55736 — 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 u. 32. Account No. 43-790-057-181) or representatives abroad.

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

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

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

Acta Chimica, Budapest 502, Postafiók 24.

Toute correspondance doit être envoyée à cette même adresse.

Le prix de l'abonnement est de 110 forints par volume.

On peut s'abonner à l'Entreprise pour le Commerce Extérieur de Livres et Journaux «Kultúra» (Budapest I. Fő u. 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 выпуска 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.

26,— Ft

INDEX

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

GIMESI, O., RÁDY, GY. und ERDEY, L.: Komplexometrische Bestimmung von elementarem Schwefel und elementarem Selen 381

ERDEY, L., SZABADVÁRY, F. und BÁNYAI, É.: Radiochemische Untersuchung von Fällungsaustauschreaktionen, III. Chloridaustausch mit Quecksilber(I)salzen 387

PHYSIKALISCHE CHEMIE – PHYSICAL CHEMISTRY – ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

JÁSZ, Á. and LENGYEL, T.: Investigations of Ion-exchange with Radioactive Tracer Method, IV. Investigations of Ion-exchange Equilibria of Ternary Monovalent Cationic Systems 395

CSÁSZÁR, J., KISS, L. und BALOG, J.: Untersuchung der Reduktion von Kobalt(III)-Komplexen, II. Die Umwandlung Co(III) ⟶ Co(II) in Gegenwart von metallischem Quecksilber 399

ORGANISCHE CHEMIE – ORGANIC CHEMISTRY – ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

MAKLEIT, S., GAÁL, GY. D. und BOGNÁR, R.: Steroid-alkaloid-glykoside, IV. Über die Untersuchung des Gehaltes an Steroid-glycoalkaloiden einiger Solanumarten ... 407

BOGNÁR, R. und WIENAWSKI, W.: N-Glycosides, VIII. Glycosylated Rhodanine Derivatives 415

SZABÓ, D.: Über die durch Säuren katalysierte Cyclisierung des Phorons in einem nichtwässerigen Medium 425

TÜDŐS, F., AZORI, M., VARSÁNYI, GY. und HOLLY, S.: Synthese des 1.1-Diphenyl-2-(2.4- bzw. -2.6-dinitrophenyl)-hydrazyls 433

FARKAS, L., VÁRADY, J. und GOTTSEGEN, Á.: Über die Ringisomerisierung von Isoflavonen, VII. Synthese des 4'-Methyltectorigenins 449

CSŰRÖS, Z., DEÁK, GY. and HARASZTHY-PAPP, M.: Preparation of Some New Derivatives of 1-Benzoyl-2,3,4,6-tetraacetyl-β-D-glucose Substituted in the Benzene Ring .. 455

KUNZ, A., KOMPOLTHY, T. und BALOGH, CS.: Studien auf dem Gebiete der Nitrierung mit Mischsäure, IV. Nitrocellulose. Dauer der Nitrierung 463

CHEMISCHE TECHNOLOGIE – CHEMICAL ENGINEERING – ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

ALMÁSY, A. and ALMÁSY, G.: Some Reaction Kinetical Problems of the Decontamination of Waters by Ion-exchange 471

25. XI. 62.