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. TÜDÖS, L. VARGHA

REDIGIT

Z. CSŰRÖS

TOMUS 34. 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 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.

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 34

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST
1962

INDEX

Tomus 34.
Fasciculus 1. 28. XI. 1962
Fasciculus 2. 5. XII. 1962
Fasciculus 3. 15. XII. 1962
Fasciculus 4. 22. XII. 1962

AMIN, G. C. s. DAVE, G. R.
AZORI, M. s. TÜDŐS, F.
BABERNICS, L. s. TÉTÉNYI, P.
BÁNFI, D. s. TEPLÁN, I.
BASTIUS, H. s. FISCHER, W.
BENEDEK, P.: Continuous Gas Chromatography, VII. Separation of Gas Mixtures with Solid or Liquid Sorbents 257
BENKŐ, J.: Zusammenhang des Molvolumens und des kritischen Drucks mit der Atomzahl 217
BERNARD, J. C. s. TRIDOT, G.
BITE, P., JÓKAY, L. und PONGRÁCZ-STERK, L.: Neuere Angaben über die Steroid-Substanzen des *Solanum laciniatum* (Vorläufige Mitteilung) 363
BOGNÁR, R., RÁKOSI, M. und LITKEI, GY.: Flavonoide, VII. Darstellung von 3-Brom-flavanon-Isomeren und 3-Bromflavon 353
BOKSAY, Z. s. NYILASI, J.
Book Reviews 475
BOR, GY.: Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Metallcarbonylverbindungen, I. Exakte Bestimmung der C—O-Valenzschwingungsfrequenzen des Nickeltetracarbonyls, Eisenpentacarbonyls, Chrom-, Molybdän- und Wolframhexacarbonyls und des Kobaltnitrosylcarbonyls im Gaszustand 315
BOR, GY.: Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Metallcarbonylverbindungen, II. Einwirkung von Lösungsmitteln auf das Infrarotspektrum der Metallcarbonyle 395
BORSY, J. s. LÉNÁRD, K.
BOTÁR, L. and SAFARIK, I.: Studies on the Radiolysis of Aqueous Potassium Iodide Solutions 377
BRUCKNER, V. und SZEKERKE, M.: Über O.O'-Dimesyl-seryl-serin und die stereo-isomeren Seryl-serine 93
Buchbesprechungen 475
CSÁNYI, L. J. und DOMONKOS, L.: Über die katalytischen Eigenschaften der Cer(IV)- und Cer(III)-Ionen in der Zersetzungsreaktion der Caroschen Säure 383
CSÁNYI, L. J. and HORVÁTH, GY.: On the Reaction between Hydrogen Peroxide and Thiocyanate Ions 1
CSÁSZÁR, J.: Über das bis-(N-Methylsalicylaldimin)-Nickel(II). (Vorläufige Mitteilung) 389
DAIEV, CHR. s. JORDANOV, N.
DAVE, G. R., MEWADA, G. S. and AMIN, G. C.: Action of Some Oxidizing Agents on 2-Mercapto-3-aryl Quinazol-4-ones 101
DÉVAY, J. s. ERDEY-GRÚZ, T.
DOMONKOS, L. s. CSÁNYI, L. J.
ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., SZEGEDI, R. und VAJASDY, I.: Über die Wirkung eines Sinusstroms auf Elektrodenvorgänge, VI. Die Wirkung eines Wechselstroms auf die Korrosion des Metallpaares Hg—Zn im Falle eines anodengesteuerten Vorganges 301
ERDEY-GRÚZ, T. und GOLOPENCZA, O.: Einwirkung der Konzentration und der Temperatur auf die Sauerstoffüberspannung an der Platinanode in Schwefelsäurelösung 281
FARAGÓ, T. s. VARSÁNYI, GY.
FISCHER, W., BASTIUS, H. und MEHLHORN, R.: Die Sauerstoffbestimmung in Kupfer nach dem Wasserstoffreduktionsverfahren unter Verwendung der Karl-Fischer-Titration 167
FÓTI, A. s. GERECS, Á.

GÉCZY, I.: Synthetische lineare Polymere, XI. Zusammenhang zwischen der spezifischen Refraktion und dem Molekulargewicht polymerhomologer Verbindungen 323
GERECS, Á.: Über die Reaktion von 2-Desoxy-2-brom-3.4-diacetyl-D-xylose mit 4′-Nitrophenylhydrazin 119
GERECS, Á., SOMOGYI, L. und FÓTI, A.: Über die 4-Nitrophenylhydrazone einiger Monosen 113
GOLOPENCZA, O. s. ERDEY-GRÚZ, T.
HORÁNYI, GY. s. NAGY, F.
HORVÁTH, GY. s. CSÁNYI, L. J.
HORVÁTH, J. and NOVÁK, M.: Electrochemical Studies on the Corrosion of Copper in Aqueous Hydrogen Sulphide Environments, I. Interpretation of Electrode Potential and Polarization Data on the Basis of the Potential—pH Equilibrium Diagram of the Ternary System Cu—S—H_2O 455
IMRE, L. s. NEUGEBAUER, J.
JÁSZ, Á. s. LENGYEL, T.
JÓKAY, L. s BITE, P.
JÓNÁS, K. s. NÁDASY, M.
JORDANOV, N. und DAIEV, CHR.: Trennung geringer Mengen Seltener Erden von Mineralien und Gesteinen durch Chlorierung mit Tetrachlorkohlenstoff und deren weitere Bestimmung durch Arsenazo 151
KÁLMÁN, A. s. NÁRAY-SZABÓ, I.
KAPOVITS, I. und KUCSMAN, Á.: Über die Synthese des 1.4-Dibrom-butan- und des 1.5-Dibrom-pentan-2-carbonsäureäthylesters 79
KAPOVITS, I. s. KUCSMAN, Á.
KONOPIK, N.: Die polarographische Bestimmung von Germanium 157
KREMMER, T. s. KUCSMAN, Á.
KRIX, N. s. SOLYMOSI, F.
KUCSMAN, Á. und KAPOVITS, I.: Über die Herstellung von symmetrischen Thiodibenzoesäuren 71
KUCSMAN, Á., KAPOVITS, I., TANÁCS, B. und NEMES, A.: Herstellung der Tetrahydrothiopyran-2- und -3-carbonsäure. Beitrag zur Synthese von Thioäthercarbonsäuren 87
KUCSMAN, Á. und KREMMER, T.: Kettenverlängerung der Thioäthercarbonsäuren mit Hilfe der Arndt—Eistert-Reaktion 75
KUCSMAN, Á. s. KAPOVITS, I.
LADIK, J. and MESSMER, A.: Synthesis and Reactivity of Azido Compounds, V. Calculation of the Hyperconjugation Energy of the Azido-methyl Group 7
LÉNÁRD, K. and BORSY, J.: Preparation of C_2-Substituted Derivatives of 3-(β-Diethylamino-ethyl) Indoles 439
LENGYEL, T.: Investigations on Ion-exchange Equilibria with Radioactive Tracer Method, VI. Investigations Concerning the Ion-exchange Equilibrium of the System Cs—Na—H in Alcoholic Media 29
LENGYEL, T. and JÁSZ, Á.: Investigations on Ion-exchange Equilibria with Radioactive Tracer Method, V. Investigations on Ion-exchange Equilibria in the Quaternary System Cs-Rb-Na-H 19
LITKEI, GY. s. BOGNÁR, R.
MEDZIHRADSZKY-SCHWEIGER, H.: Eine einfache Mikromethode zur Bestimmung der Hydrazide N-acylierter Aminosäuren und Peptide 213
MEHLHORN, R. s. FISCHER, W.
MESSMER, A. s. LADIK, J.
MEWADA, G. S. s. DAVE, G. R.
MILLNER, T. s. NEUGEBAUER, J.
MINCZEWSKI, J.: Einige Bemerkungen über die Spektralspurenbestimmungsmethoden 123
MITAL, M. L. s. SAXENA, R. S.
NÁDASY, M. und JÓNÁS, K.: Über die spektrophotometrische, potentiometrische und polarographische Untersuchung des Germanium—Brenzcatechinkomplexes 339
NAGY, F., HORÁNYI, GY. and VÉRTES, GY.: Determination of the Number of Active Sites on Platinized Platinum Electrodes from the Hydrogen Diffusion Current 35
NÁRAY-SZABÓ, I. und KÁLMÁN, A.: Über die Hydrate des Berylliumsulfats 203
NEMES, A. s. KUCSMAN, Á.
NEUGEBAUER, J., IMRE, L. und MILLNER, T.: Untersuchungen über die Reichweite des auf verschiedenen Wegen hergestellten aktiven Wasserstoffes bei Atmosphärendruck 469
NOVÁK, M. s. HORVÁTH, J.

NYILASI, J.: Über die Metallkomplexe von Aminosäuren, IV. Über die Rolle der Bildung von Glyoxylsäure bei der oxydativen Desamination des Glykokoll—Kupferkomplexes 229
NYILASI, J. und BOKSAY, Z.: Polyamin-Metallkomplexe, IV. Kinetische Untersuchung der Oxydation des Äthylendiamin-Kupferkomplexes 51
ÖTVÖS, L. s. TEPLÁN, I.
PONGRÁCZ-STERK, L. s. BITE, P.
PRYSZCZEWSKA, M.: Amperometrische Bestimmung der Metalle unter Anwendung von Thioacetamid, II. Cadmiumbestimmung (Cd^{2+}) in Abwesenheit und Anwesenheit von Zinkionen (Zn^{2+}) 135
PRYSZCZEWSKA, M.: Amperometrische Bestimmung der Metalle unter Anwendung von Thioacetamid, III. Untersuchungen über die CdS-Fällungsgeschwindigkeit mittels Thioacetamids in ammoniakalischen Cd^{2+}-Lösungen 365
RÁKOSI, M. s. BOGNÁR, R.
SAFARIK, I. s. BOTÁR, L.
SAXENA, R. S. and MITAL, M. L.: Electrometric Study of the System Lanthanum—Molybdate and the Formation of Polymolybdates 193
SOLYMOSI, F. and KRIX, N.: Catalysis of Solid Phase Reactions. Thermal Decomposition of Potassium Chlorate in the Presence of Various Metal Oxide Catalysts 241
SOMOGYI, L. s. GERECS, Á.
SZABÓ, J. and VINKLER, E.: Mechanism of the Rearrangement of N-(3,4-Dialkoxyphenyl-mercapto-methyl)-benzamide Derivatives to Benzo-(e)-1:3-thiazine Derivatives ... 447
SZEGEDI, R. s. ERDEY-GRÚZ, T.
SZEKERKE, M. s. BRUCKNER, V.
SZŐKE, S. s. VARSÁNYI, GY.
TANÁCS, B. s. KUCSMAN, Á.
TEPLÁN, I., BÁNFI, D. and ÖTVÖS, L.: Preparation of DL-Tyrosine Labelled with Radiocarbon in Position 1 and 2 105
TEPLÁN, I., BÁNFI, D. and ÖTVÖS, L.: On the Preparation of Glycine-2-^{14}C 109
TÉTÉNYI, P., BABERNICS, L. and THOMSON, S. J.: On the Kinetics of the Catalytic Dehydrogenation of Hydroaromatic Compounds, IV. Investigation of the Mechanism of the Dehydrogenation of Cyclohexane with the Aid of Radioactive Carbon 335
THOMSON, S. J. s. TÉTÉNYI, P.
TRIDOT, G. et BERNARD, J. C.: Identification et filiation des ions thiotungstènique et thiomolybdique en solution aqueuse 179
Тюдёш, Ф. и *Азори, М.:* Скорость диссоциации тетрафенилгидразина. — (TÜDŐS, F. und AZORI, M.: Rate of Dissociation of Tetraphenylhydrazine) 61
VAJASDY, I. s. ERDEY-GRÚZ, T.
VARSÁNYI, GY., SZŐKE, S. and FARAGÓ, T.: Normal Vibrations and Normal Frequencies of Vinyl Chloride, I. Infrared Band Contours of Vinyl Chloride 411
VÉRTES, GY. s. NAGY, F.
VINKLER, E. s. SZABÓ, J.
WEST, PH. W.: The Analytical Significance of Coordination Chemistry 143

ON THE REACTION BETWEEN HYDROGEN PEROXIDE AND THIOCYANATE IONS

L. J. CSÁNYI and GY. HORVÁTH

(Institute of Inorganic and Analytical Chemistry of the University, Szeged)

Received December 27, 1961

Recently an interesting induced reaction was found in the H_2O_2—H_2SO_5 (or CH_3COOOH)—SCN^- system [1]: the reaction between peroxysulphuric acid and thiocyanate ions considerably accelerated the reduction of hydrogen peroxide by rhodanide ions. On the basis of previous investigations [2] this phenomenon was qualitatively explained, so that the fast reaction between peroxysulphuric acid and thiocyanate ions results in such strong reducing intermediates, which instantaneously reduce the present hydrogen peroxide. In order to support this explanation by quantitative data, too, we tried to investigate the reactions of thiocyanate with hydrogen peroxide and peroxysulphuric acid, respectively.

We found that the reaction between peroxysulphuric acid and rhodanide ion could not be investigated in the usual manner as it is very fast even at high pH and in very diluted solutions. On the contrary, the reaction between hydrogen peroxide and thiocyanate could be studied conveniently.

The results of our investigation were published first in 1956 [2, 3] and in detail in 1959, as a part of the Thesis submitted for the D. Sc. degree by one of us (L. J. Cs.). Lately two excellent papers were published by WILSON and HARRIS [4] referring to our previous work. The experiments carried out independently furnished well agreeing data, however, it seemed desirable to publish our results more widely, since another analytical procedure was applied and our interpretation of it was different.

Experimental

In this work stabilizator-free Merck "Perhydrol" was applied. Potassium thiocyanate was of analytical grade and twice recrystallized from water. Laboratory distilled water was redistilled from alkaline permanganate as well as from potassium peroxysulphate.

The solutions used were prepared from substances of analytical grade and standardized in the usual manner.

The rate measurement was carried out as follows: the hydrogen peroxide and thiocyanate solutions of suitable concentrations were heated and after having reached the desired temperature, mixed. In each case the pH was adjusted by adding sulphuric acid, sodium bisulphate and sodium sulphate, respectively, in a quantity to keep the ionic strength in all sets constantly at 1.0 *M*.

The hydrogen peroxide content was determined by permanganometry after precipi-

tating the thiocyanate ions with 0.1 *N* silver nitrate in excess. After the permanganometric titration, a little more potassium iodide than equivalent to the previously applied silver nitrate was added to the solution containing precipitate. Silver iodide being less soluble than silver thiocyanate, rhodanide ions were liberated. After the quantitative ion-exchange, requiring 10—15 minutes, thiocyanate was oxidized by bromine in excess, and this excess was determined by iodometry. The error of this method is not too high (about 0.15—0.20%), however, it makes possible to determine thiocyanate in small quantities.

Experimental results and discussion

The evaluation of kinetical data clearly showed that the reaction can be characterized merely to about 30% conversion with the stoichiometric equation

$$3\ H_2O_2 + SCN^- + H_3O^+ \longrightarrow H_2SO_4 + HCN + 3\ H_2O \qquad (1)$$

but at a later stage side-reactions occur. It is worth while to mention that in the very early stage of the reaction the ratio of the reacted quantity of hydrogen peroxide to that of thiocyanate fluctuates between 1.5 and 2.5, while later this amounts to 2.9—2.96.

Kinetical data can fairly be evaluated with van't Hoff's differential method: the plot of the logarithms of rates versus $\log c_{H_2O_2} \cdot c_{SCN^-}$ gives quite a good straight line. The determination of the line by the least square method shows that the reaction is of first order for hydrogen peroxide and thiocyanate ions at constant hydrogen ion activity. The rate constants were determined in case of solutions having non-stoichiometric composition by integral formula. Some data obtained by both methods are summarized in Table I. As can be seen, the k values are satisfactorily constant.

Table I

$c_{H_2O_2}$	c_{SCN^-}	$k \cdot 10^4$	$\log k$
mmol/l		$(l \cdot mmol^{-1} \cdot min^{-1})$	
26.0	8.406	18.54	—2.732
30.0	8.406	19.15	—2.718
32.8	8.406	19.41	—2.712
60.0	20.000	18.62	—2.730

$c_{H_2O_2} = 0.80$ m; $t = 25°$ C

The rate increases considerably on increasing the hydrogen ion concentration, as shown by Table II. Plotting the rate constants against logarithms of hydrogen ion concentration gives a curve of saturation character. On the contrary, taking the corresponding values of the Hammett acidity function, H_0, instead of the hydrogen ion concentration to better approximate the

Table II

$c_{H_2SO_4}$ m	H_0	$k \cdot 10^5$ (1 · mmol^{-1} · min^{-1})	$\log k + 5$
0.80	—0.108	258.30	2.412
0.40	+0.235	130.00	2.113
0.10	+0.830	40.70	1.609
0.05	+1.25	16.50	1.217
0.01	(+2.0)	8.15	0.910

$c_{H_2O_2} = 60.0$ mmol/l, $c_{SNS^-} = 20.0$ mmol/l, $t = 30°$ C

hydrogen ion activity, plotting of $\log k$ against H_0 renders a good straight line (Fig. 1) the slope of which is 0.87. This shows that the reaction is of first order for the hydrogen ion.*

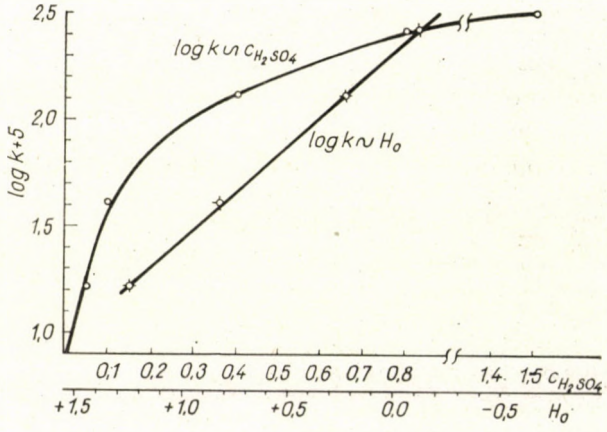


Fig. 1

At various temperatures we obtained the following data (Table III), from which 11.1 kcal activation energy could be calculated. The corresponding Arrhenius equation is $k = 2.56 \cdot 10^8 \exp/-11100/RT/l^2$ mol^{-2} min^{-1}.

Summarizing our results it can be stated that the reaction between hydrogen peroxide and thiocyanate ions is of first order for each partner of the reaction (1) until the first 30% conversion. In the later stage of the reaction some deviation can be observed, but this will not be discussed here.

* It must be noted that the Hammett acidity function cannot furnish a better result since the hydrogen ion activity will be given by this function only when f_B/f_{BH^+} is equal to 1. Considering that the activity coefficient of the electroneutral indicator molecule is 1, even in the case of higher concentrations, and on the contrary, the activity coefficient of the acidic indicator ions, f_{BH^+} is considerably smaller than 1, even at low ionic strengths [5].

Table III

t, °C	$1/T \cdot 10^3$	$k \cdot 10^4$ (l · mmol^{-1} · min^{-1})	$\log k + 4$
10	3.533	7	0.85
15	3.472	9.55	0.980
20	3.413	13.84	1.140
25	3.356	18.62	1.270
30	3.300	25.83	1.412

$c_{H_2O_2} = 60.0$ mmol/l, $c_{SCN^-} = 20.0$ mmol/l, $c_{H_2SO_4} = 0.80$ m

The kinetical results are interpreted as follows: It is known that hydrogen thiocyanate is a strong acid which supposedly completely dissociates into ions at the hydrogen ion concentration applied. On further comparison of the standard heats of formation, it could be stated that normal thiocyanic acid (292 kcal) is more stable than isothiocyanic acid (280.7 kcal). It seems reasonable to assume this for the ions, too. As hydrogen peroxide has a lower basicity than the water molecule, it is probable that the concentration of the $H_3O_2^+$ species is negligibly small under the applied conditions. In our opinion the introducing step of the reaction is the following equilibrium which establishes instantaneously:

$$H_2O_2 + {}^-SCN \rightleftharpoons \begin{matrix} HO \\ | \\ HO \end{matrix}\!\!>\!{}^-S{-}C{\equiv}N \qquad (2)$$

Accordingly the electrophilic hydrogen peroxide molecule is attached to the nucleophilic reagent. The decomposition of the complex so formed is assumed to be the rate-determining step of the reaction resulting in sulphoxylic acid and hydrogen cyanide (or its cyano derivate).

$$\begin{matrix} HO \\ | \\ HO \end{matrix}\!\!>\!{}^-S{-}CN + H_3O^+ + H_2O \longrightarrow \overset{HOH}{} \quad HOH + O{=}\overset{H}{\underset{|}{S}}{-}OH + HCN \qquad (3)$$

Sulphoxylic acid is oxidized through successive steps to sulphurous, and further to sulphuric acid very rapidly.

$$O{=}\overset{H}{\underset{|}{S}}{-}OH + H_2O_2 \longrightarrow H_2SO_3 \qquad (4)$$

$$H_2SO_3 + H_2O_2 \longrightarrow H_2SO_4 + H_2O \qquad (5)$$

As the rate-determining step is reaction (3), it can be noted:

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k[H_2O_2 \cdot SCN^-]\ [H_3O^+]$$

Bearing in mind the preceding equilibrium, equation (2), we obtain:

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k[K\,H_3O^+]\,[H_2O_2]\,[SCN^-]$$

The experimental observations can be explained by this mechanism. The fact that in the very early stage of the reaction the mole ratio of hydrogen peroxide and thiocyanate reacted is 1.5—2.5, this can be interpreted in such a way that hydrogen peroxide complex is formed instantaneously. Namely, in that case this complex can be precipitated together with the non-reacted thiocyanate ions by silver nitrate. Treating the precipitate with potassium iodide the thiocyanate ions will be released together with hydrogen peroxide. The iodide ions present will be oxidized by hydrogen peroxide whose quantity will be added to the bromine remained in excess after the oxidation of thiocyanate ions, thus increasing the quantity of reacted thiocyanate.

Additional remarks to the results published in 1959

The experimental observation [4] that only 2 oxygen atoms are transferred from hydrogen peroxide to the sulphate formed can easily be understood on the basis of given mechanism. The reaction scheme given by WILSON and HARRIS can be regarded as OH^+ ions formed in the heterolytic dissociation of hydrogen peroxide, are attached to thiocyanate and HOSCN species forms. This assumption seems to be supported by the following remark of the authors cited above: "... the species HOSCN is proposed for the product of reaction (1) and (2) because of the known chemical similarity between SCN^- and halide ions and the fact that HOX is the first product in peroxide/halide reaction" [18]. Should thus be the case, at least 3 oxygen atoms would have to come from hydrogen peroxide. Further, it must be noted that in the peroxide/halide reaction, (cited under [18]) peroxy acids were applied (peroxysulphuric and peroxyacetic acids [6]) the acyl groups of which exert much stronger inductive effect than hydrogen ions facilitating the rupture of O—O bond by transfer of OH^+ to a reducing agent [7].

On the basis of the result of ^{18}O exchange reaction it can be assumed that in step (3) one pair of electrons pass from thiocyanate ions to hydrogen peroxide and transitorily S—CN radical is formed, and promptly hydrolyses into sulphoxylic acid.

The authors express their thanks to Prof. Dr. Z. G. SZABÓ for his kind interest in this work.

SUMMARY

The reaction between hydrogen peroxide and thiocyanate ions was investigated in acidic solution. It was found that it takes place to 30% conversion according to the equation:

$$3\,H_2O_2 + SCN^- + H_3O^+ \longrightarrow H_2SO_4 + HCN + 3\,H_2O\,.$$

The reaction was found to be of first order for each partner. The corresponding Arrhenius equation is:

$$k = 2.56 \cdot 10^8 \exp(-11\,100/RT)\ l^2\ mole^{-2}\ min^{-1}.$$

LITERATURE

1. SCHULEK, E., PUNGOR, E., TROMPLER, J.: Acta Chim. Hung. **4**, 445 (1954).
2. CSÁNYI, L. J., SOLYMOSI, F.: Magyar Kém. Folyóirat **62**, 356 (1956).
3. CSÁNYI, L. J., SOLYMOSI, F.: Acta Chim. Hung. **15**, 231 (1958).
4. WILSON, I. R., HARRIS, G. M.: J. Am. Chem. Soc. **82**, 4514 (1960); **83**, 286 (1961).
5. SCHWABE, K.: Abhandl. der Sächs. Akad. Wiss. Leipzig, Math.-naturwiss. Klasse **46**, N. 2. (1959).
6. FORTNUM, D. H., BATTAGLIA, C. J., COHEN, S. R., EDWARDS, J. O.: J. Am. Chem. Soc. **82**, 778 (1960); this refers to the paper cited in the quotation under 18.
7. ANBAR, M., TAUBE, H.: J. Am. Chem. Soc. **76**, 6243 (1954).

Über die zwischen Wasserstoffperoxid und Rhodanidionen stattfindende Reaktion

L. J. CSÁNYI und GY. HORVÁTH

Zusammenfassung. Die zwischen Wasserstoffperoxid und Rhodanidionen in einer sauren Lösung stattfindende Reaktion wurde untersucht. Es wurde festgestellt, daß diese Reaktion bis zu einer 30%iger Umsetzung nach der Gleichung

$$3\ H_2O_2 + SCN^- + H_3O^+ \longrightarrow H_2SO_4 + HCN + 3\ H_2O$$

verläuft.

Die Reaktion erwies sich als ein Vorgang erster Ordnung für beide Partner. Die entsprechende Arrheniussche Gleichung läutet:

$$k = 2.56 \cdot 10^8 \exp(-11\,100/RT)\ l^2\ Mol^{-2}\ min^{-1}.$$

О реакции между ионами перекиси водорода и тиоцианата

Л. Й. ЧАНИ и ДЬ. ХОРВАТ

Резюме. Авторы изучали реакцию, проходящую между ионами перекиси водорода и тиоцианата в кислой среде и установили, что согласно реакции:

$$3\ H_2O_2 + SCN^- + H_3O^+ \rightarrow H_2SO_4 + HCN + 3\ H_2O$$

происходит 30%-ая конверсия.

Нашли, что реакция для обоих партнеров является реакцией первого порядка. Соответствующее уравнение Аррениуса следующее:

$$k = 2.56 \cdot 10^8 \exp(-11100/RT)\ l^2\ моль^{-2}\ мин^{-1}.$$

Dr. László J. CSÁNYI
György HORVÁTH
Szeged, Beloiannisz tér 7

SYNTHESIS AND REACTIVITY OF AZIDO COMPOUNDS, V.*

CALCULATION OF THE HYPERCONJUGATION ENERGY OF THE AZIDO-METHYL GROUP

J. LADIK and A. MESSMER

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

Received May 23, 1961

In a previous paper [1] it was shown that the striking stability of benzylazide against that of hydrolytic reactions, a behaviour entirely different from that of benzyl halides, cannot be brought into connection with the association or the chelate-forming properties of the azido group, but that it is chiefly connected with the presence of the azido-methyl group, *i. e.* with an increase in the bond order of this group. To our results, obtained by organic chemical experiments, a complement was provided by the spectroscopic investigations of VARSÁNYI and his co-workers [2], who have established the shortening of the C—N interatomic distance between the C atom of the methylene group and the N atom of the azido group. Since it is well-known that methyl, resp. methylene groups enter into conjugation with other neighbouring groups containing double or triple bonds [3], it seemed plausible to look for connections between the striking stability of the azido group against that of the decomposition by hydrolisis, and the above mentioned type of conjugation, termed by MULLIKEN [4] hyperconjugation.

According to our experiments [1] the azido-methyl group when bonded to a carbon chain brings about also in other molecules the stability against hydrolysis of the azido group. The examination of the phenomenon of hyperconjugation in these compounds would seem, therefore, to be a matter not only of general but, in the case of the benzylazide molecule, — also of special interest.

MULLIKEN's [4] theoretical investigations performed on the ethylbenzene model compound, namely, have shown a strong hyperconjugative interaction to exist between the methylene group and the aromatic ring. Since in the benzylazide molecule the hyperconjugation of the methylene group could just as well take place towards the aromatic ring, as — according to our assumption — towards the azido group, thus it was of interest to compare the strengths of the two different conjugation effects.

As a further approach to the problem it seemed desirable to carry out comparative investigations on the hyperconjugation between the methyl and

* Part IV: Acta Chim. Hung. (In press).

methylene groups, in an ethyl group, as well as on that between the chlorine atom and the methylene group, in a chloro-methyl group. In Fig. 1, in which the structural formulas for ethylbenzene and benzylazide molecules are shown, the arrows above the methylene group indicate the directions of the hyperconjugative effects in this group. Arrow 1 denotes the hyperconjugative interaction common in both molecules, as calculated by MULLIKEN. Arrows 2 and 3 denote the hyperconjugative interactions calculated by us. These interactions will take place between groups that are connected by bonds resistant to hydrolysis. Therefore, it seemed necessary to investigate the strength of hypercon-

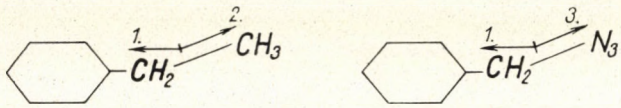


Fig. 1

jugation also in a group (the chloro-methyl group), in which the bond between the chlorine atom and the methylene group may easily be broken off by hydrolysis.

At first a quantum chemical investigation was carried out on the hyperconjugative interaction between the methylene and azido groups. Our purpose was to determine the energy of the hyperconjugation between the CH_2- and N_3-groups within the framework of the approximation used by MULLIKEN. The value of this energy being known, an answer may be found to the following two questions: 1. is there a connection between the stability against hydrolysis of theazido-methyl group and the energy decrease, induced by hyperconjugation? 2. has the methylene group a stronger hyperconjugative interaction with the aromatic ring than with the azido group?

Hyperconjugation can be treated quantum mechanically with the aid of both the valence bond (VB) theory [5] and the molecular orbital (MO) method [6]. Calculations are more simple with the MO method, in which case group orbitals are constructed from the atomic orbitals of the three H atoms of the methyl group and of the two H atoms of the methylene group, respectively, by taking their linear combinations. In the CH_3 group, one group orbital will have a σ-symmetry, the two others are π-orbitals, perpendicular to each other, while in the CH_2 group there will be only one σ- and one π-type group orbital [6]. Assuming that the C atoms of the CH_3- and CH_2-groups, are in the hybrid states sp and sp^2, it is possible to establish, from the group orbitals of the H atoms and from the suitable $2p_z$ atomic orbitals of the C atom, by way of taking their linear combinations, the π-electron MO-s localized on the two atoms. If, however, the CH_3- or CH_2-group is attached to another group containing double or triple bonds, a conjugation will ensue between the π-electrons

of this latter and the π-electrons of the CH_3- or CH_2-groups. The MO-s of the azido-methyl group can thus be sketched as shown in Fig. 2.

In Fig. 2 the straight lines connecting the centres in the middle, mean localized σ MO-s, while the lower and the upper straight lines connecting all π type atomic orbitals, denote a five centre delocalized π electron MO. We have also indicated the π electron MO localized between the N atoms 4 and 5, perpendicular to the five centre π orbital. The numbers under the bonds show the interatomic distances in Å, as determined by PAULING and BROCKWAY [7] on the basis of electron diffraction measurements, carried out on methylazide.

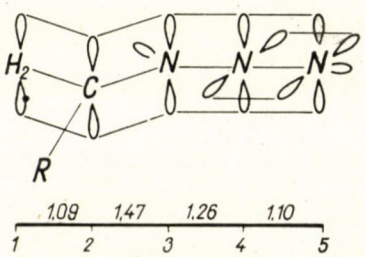


Fig. 2

The hyperconjugation energy of the azido-methyl group is per definitionem;

$$\Delta E_{N_3-CH_2^-} = 2[\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 - \varepsilon_1' - \varepsilon_1'' - \varepsilon_2''], \tag{1}$$

where ε_1, ε_2 and ε_3 are the three lowest energy values of the five centre delocalized MO-s of the azido-methyl group, ε_1' is the energy of the localized bonding orbital of the CH_2-group and ε_1'', ε_2'' are the energies of the filled MO-s of the three centre azido group.

By approximating the MO-s by the simple LCAO MO method (where the interaction of the π-electrons and the overlapping are neglected), the energy values may be obtained as the eigenvalues of the appropriate secular determinants [8].

The energy values ε_1, ε_2 and ε_3 will be given by the three smallest roots of the equation

$$A = \begin{vmatrix} \alpha_H - \varepsilon & \beta_{H,C} & 0 & 0 & 0 \\ \beta_{H,C} & \alpha_C - \varepsilon & \beta_{C,N_3} & 0 & 0 \\ 0 & \beta_{C,N_3} & \alpha_{N_3} - \varepsilon & \beta_{N_3,N_4} & 0 \\ 0 & 0 & \beta_{N_3,N_4} & \alpha_{N_4} - \varepsilon & \beta_{N_4,N_5} \\ 0 & 0 & 0 & \beta_{N_4,N_5} & \alpha_{N_5} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0. \tag{2}$$

Here α_i means the

$$\alpha_i = \int \psi_i^* [V_{i-1} + V_{i-1}' + V_i' + V_{i+1}' + V_{i+1}] \psi_i \, d\tau \tag{3}$$

Coulombic integral, $\beta_{i,j}$ denotes the resonance integral

$$\beta_{i,j} = \int \psi_i^* [V_i + V_i' + V_j'] \psi_j \, d\tau \tag{4}$$

between the neighbouring atoms i and j, V_i is the potential energy of the p electron in the i-th free atom, V_i' is its alteration in the molecule and ε the energy of the MO [8].

The ε_1' energy value is obtainable as the negative root of the equation

$$B = \begin{vmatrix} \alpha_H - \varepsilon & \beta_{H,C} \\ \beta_{H,C} & \alpha_C - \varepsilon \end{vmatrix} = 0, \tag{5}$$

while the ε_1'' and ε_2'' energies are determined as the two smallest roots of the equation

$$C = \begin{vmatrix} \alpha_{N_3} - \varepsilon & \beta_{N_3,N_4} & 0 \\ \beta_{N_3,N_4} & \alpha_{N_4} - \varepsilon & \beta_{N_4,N_5} \\ 0 & \beta_{N_4N_5} & \alpha_{N_5} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0. \tag{6}$$

As the integrals α_i and $\beta_{i,j}$ occurring in the determinants A, B and C cannot be exactly evaluated we have taken for them, as is customary in quantum chemical literature, approximate values, by the substitution of which, the equations (2), (5) and (6) were solved. Taking into account the relation

$$\beta_{i,j} = \beta_{j,i} \tag{7}$$

and putting for the α integrals of the N atoms the same value,*

$$\alpha_{N_3} = \alpha_{N_4} = \alpha_{N_5}, \tag{8}$$

the number of the constants occurring in the determinants will decrease from 13 to 7.

By using the approximation $\alpha_H = \alpha_C$, as proposed by MULLIKEN [6] and by taking $\alpha_C = 0$, *i. e.* by choosing for the zero point of the energy scale the sum of E_C and α_C instead of the energy of a free C atom (E_C), we may write $\alpha_H = 0$.

For the α integral of a C atom which has an adjacent N atom, the value

$$\alpha_{CN} = \alpha_C + 0.07\,\beta \tag{9}$$

was used by DAVIES, in his calculations on heterocyclic compounds containing two N atoms [10]. Here β stands for the resonance integral between two C atoms in benzene. Finally, for the α_N integral DAVIES [10] gives the value

$$\alpha_N = \alpha_C + 0.58\,\beta. \tag{10}$$

For the $\beta_{H,C}$ resonance integral, the value

$$\beta_{C,H} = 3.33\,\beta \tag{11a}$$

was used by MULLIKEN [6] in his calculations on the CH_3- and CH_2-groups.

We have approximated the values of the $\beta_{C,N}$ and $\beta_{N,N}$ integrals similarly to DAVIES, by the values of the $\beta_{C,C}$ integrals, at the appropriate bond distances. Taking into account the bond distances indicated in Fig. 1, one may write

$$\begin{aligned} \beta_{C,N_3} &= \beta_{C,C}\ (R = 1.47\ \text{Å}) \\ \beta_{N_3,N_4} &= \beta_{C,C}\ (R = 1.26\ \text{Å}) \\ \beta_{N_4N_5} &= \beta_{C,C}\ (R = 1.10\ \text{Å}). \end{aligned} \tag{11b}$$

MULLIKEN [4] has also furnished data for the values of the $\beta_{C,C}$ resonance integrals varying with the bond distances. From the interpolation, resp. extrapolation of the data given by the latter author, we have obtained the following values: $\beta_{C,N_3} = 0.84\,\beta$, $\beta_{N_3,N_4} = 1.26\,\beta$ and $\beta_{N_4,N_5} = 1.51\,\beta$.

* By this approximation only a slight error may arise, the major part of the α_i integrals being given, as it is apparent from equation (3), by the third term, which again, in the case of same atom is, in a good approximation the same.

By substituting the above values obtained for the α_i and β_{ij} integrals in the determinants A, B and C, the eigenvalues can be calculated.

As for the solution of equation (2) of the fifth order it proved to be the most suitable to substitute for different trial values in the determinant and to numerically calculate the value of the determinant $D(\varepsilon)$. Seeing that the determinant then contains only numbers, and that elements which have values different from zero, occur only in the main diagonal and in the two side diagonals, the determinant can be transformed in such a way that its value, as it may easily be proved, will be given by the expression

$$D(\varepsilon) = a_{11}\left[\frac{-a_{21}^2}{a_{11}} + a_{22}\right]\left[\frac{-a_{23}^2}{b_{22}} + a_{33}\right]\left(\left[\frac{-a_{34}^2}{b_{33}} + a_{44}\right]a_{55} - a_{45}^2\right). \qquad (12)$$

Here

$$b_{22} = \frac{-a_{21}^2}{a_{11}} + a_{22}\,,$$

$$b_{33} = \frac{-a_{23}^2}{b_{22}} + a_{33}\,,$$

a_{ik} means the element in the i-th row and k-th column of the determinant and for elements a_{ii} in the main diagonal, the values obtainable after the substitution of the ε trial value will have to be substituted. By substituting different ε trial values, we were able, usually after a few steps, to obtain the roots, with the necessary two-decimal accuracy. The equation (6) of the third order could be reduced to an equation of the second order. The roots of this equation and those of equation (5) of the second order were determined in an elementary way.

Table I shows the results of the calculation. As will be apparent from this Table, the azido-methyl group possesses three bonding and two antibonding delocalized π electron MO-s (β being negative, the positive values in the Table stand for the negative energy levels), the methylene group possesses one bonding and one antibonding orbital, whereas the azido group has two bonding MO-s and one antibonding MO. The six delocalized π electrons of the azido-methyl group thus fill all bonding orbitals with antiparallel spins. This is also the case with the two π electrons of the methylene group and with the four π electrons of the azido group delocalized on the three centre MO-s of the latter.

Table I

The LCAO MO energies of the azido-methyl, the methylene and the azido groups in β units

Energy level	Azido-methyl group	Methylene group	Azido group
1	3.53	3.36	2.54
2	2.48	—3.30	0.58
3	0.56		—1.38
4	—1.37		
5	—3.40		

Substituting the appropriate values from Table I into equation (1), we have for the hyperconjugation energy

$$\Delta E_{N_3-CH_2^-} = 2[3.53 + 2.48 + 0.56 - 3.36 - 2.54 - 0.58]\beta = 2 \,.\, 0.09\beta = 0.18\beta \quad (13)$$

This value is by 50 per cent higher than the value 0.12β, obtained by MULLIKEN [6] in the same approximation for the energy of the hyperconjugation between the methylene group and the benzene ring of ethylbenzene. Thus, we can conclude that in the benzylazide molecule the hyperconjugative interaction is considerably stronger with the azido group, than with the phenyl group.

Knowing the LCAO MO energies of the azido-methyl group, the methylene group and the azido group, their LCAO MO-s could easily be determined. By substituting back the roots into the appropriate secular equations, we have obtained the coefficients of the LCAO MO-s belonging to the appropriate energy values. From these coefficients the π electron density values of the atoms (q_i) and the π electron bond orders of the bonds ($p_{i,j}$) were formed in the well-known way. The values thus obtained are given in Table II.

Table II

*The electron density and bond order values of the azido-methyl, the methylene and the azido groups**

	π electron density					π electron bond order			
	q_1	q_2	q_3	q_4	q_5	$P_{1,2}$	$P_{2,3}$	$P_{3,4}$	$P_{4,5}$
Methylene group	0.988	1.012	—	—	—	1.000	—	—	—
Azido group	—	—	1.590	0.995	1.415	—	—	0.624	0.768
Azido-methyl group	1.020	1.010	1.646	1.010	1.314	0.986	0.178	0.613	0.956

* The numbering of the atoms is the same as in Fig. 2.

A comparison of the electron density values of the isolated methylene group and the azido group with the electron densities of the atoms of the azido-methyl group will show that as a result of hyperconjugation, a slight shift of the electrons of the azido group towards the methylene group has occurred. This shift was found to have taken place in a direction directly opposite to that observed in the case of ethylbenzene, where the π electron density of the ring increased by the hyperconjugative interaction of the methylene group will surpass that of unsubstituted benzene. The reason for this phenomenon, to all probability, is that there being four π electrons on the three centre MO-s of the azido group, the surplus electron tends to spread more evenly on the five centre MO-s of the azido-methyl group formed in consequence of the hyperconjugation.

As a result of hyperconjugation a partial π bond is contributed to the σ bond between the methylene and azido groups and consequently also the other π bond orders in the system will undergo a modification, as compared with the bond orders of the isolated groups. The calculated π electron densities and π electron bond orders are indicated in the molecular diagram shown in Fig. 3.

$$\underset{1.020}{H_2} \overset{0.986}{\text{———}} \underset{1.010}{C} \overset{0.178}{\text{———}} \underset{1.646}{N} \overset{0.613}{\text{———}} \underset{1.010}{N} \overset{0.950}{\text{———}} \underset{1.314}{N}$$

Fig. 3

For the sake of comparison the hyperconjugation energies of the chloro-methyl group and of the ethyl group were also determined in the same way. In Fig. 4 the schemes of those MO-s of the chloro-methyl and ethyl groups are shown which served as basis for the calculation. Here again we have obtained the energies of the MO-s as the eigenvalues of the appropriate secular determinants.

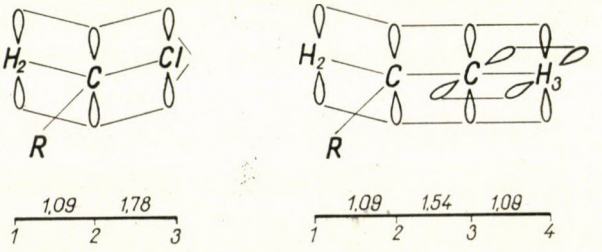


Fig. 4

In the case of the chloro-methyl group the secular determinant can be written

$$\begin{vmatrix} \alpha_H - \varepsilon & \beta_{C,H} & 0 \\ \beta_{C,H} & \alpha_C - \varepsilon & \beta_{C,Cl} \\ 0 & \beta_{C,Cl} & \alpha_{Cl} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0\,, \tag{14}$$

whereas the secular determinant of the ethyl group is the following:

$$\begin{vmatrix} \alpha_H - \varepsilon & \beta_{C,H} & 0 & 0 \\ \beta_{C,H} & \alpha_C - \varepsilon & \beta_{C,C} & 0 \\ 0 & \beta_{C,C} & \alpha_C - \varepsilon & \beta_{C,H} \\ 0 & 0 & \beta_{C,H} & \alpha_H - \varepsilon \end{vmatrix} = 0\,. \tag{15}$$

With the exception of α_{Cl} and $\beta_{C,Cl}$, the integrals in equation (14) have equally occurred in equation (2), the values formerly used for them were applied here too. Since the electronegativity values of the N and Cl atoms are identical (3.0 electronegativity units) as an approximation we can write $\alpha_{Cl} = \alpha_N = \alpha_C + 0.58\,\beta$, and also for the integral of the C atom in the neighbourhood of the Cl atom $\alpha_{CCl} = \alpha_{CN} = \alpha_C + 0.07\,\beta$. The value of the C—Cl bond distance, necessary for the estimation of the resonance integral $\beta_{C,Cl}$, is 1.78 Å [11]. Taking, as further approximation, the equality $\beta_{C,Cl}(R) = \beta_{C,N}(R)$ and applying, after Davies [10] the $\beta_{C,N}(R) = \beta_{C,C}(R)$ approximation, the data obtained by MULLIKEN [6] for the variations with the bond distances of the value of integral $\beta_{C,C}$ can again be used. By the extrapolation of MULLIKEN's data, the value $\beta_{C,Cl} = \beta_{C,C}(R = 1.78\ \text{Å}) = 0.34\,\beta$ was obtained.

For the integral α_C in equation (15), we may now substitute zero, because the C atom does not, in this case, bind to a more electronegative atom, while according to MULLIKEN [6] the value of the integral $\beta_{C,C}$ for the 1.54 Å bond distance of the ethane molecule will be, $0.73\,\beta$. To the other integrals the values used in determinant (2) may be applied.

By substituting the appropriate integral values into the determinants (14) and (15) and by determining their eigenvalues, we have obtained the MO-energy values shown in Table III. This table moreover contains comparative data on the energies of the methylene group in the case when the latter is bonded to an atom more electronegative than the C atom, as well as for the case when it is bonded to a C atom. In the last column of the Table the energy of the π electron localized on a Cl atom is given.

Table III

The LCAO MO energies of the π electrons in the chlorine-methyl, the ethyl and the methylene groups and the energy of the localized π electrons of the Cl atom (all in β units)*

Chlorine-methyl group	Ethyl group	Methylene group		Cl-atom
		$H_2C-(X)$ X : N, Cl	$H_2C-(C)$	
3.38	3.41	3.36	3.33	0.58
0.57	3.33	—3.30	—3.33	
—3.31	—3.33			
	—3.41			

With the aid of the data given in Table III, we obtain for the hyperconjugation energy of the chlorine-methyl group

$$\Delta E_{Cl-CH_2-} = 2(3.38 + 0.57 - 3.36 - 0.58)\,\beta = 2 \cdot 0.01\,\beta = 0.02\,\beta, \qquad (16)$$

while for the ethyl group we obtain

$$\Delta E_{CH_3-CH_2-} + 2(3.41 + 3.33 - 2 \cdot 3.33)\,\beta = 2 \cdot 0.08\,\beta = 0.16\,\beta. \qquad (17)$$

From a comparison of these values with the value 0.18β obtained for the azido-methyl group, it can be seen that the hyperconjugation energy of the chlorine-methyl group is by one order of magnitude smaller than that of the azido-methyl group. This difference can be accounted for, if we consider that the distance of the C—N bond in the azido-methyl group is 1.47 Å, while the interatomic distance of the C—Cl bond is 1.78 Å, so the overlapping of the π electron orbitals would be much smaller. One may further see that there is only a slight difference between the hyperconjugation energy value of 0.16β of the ethyl group and the appropriate value of 0.18β in the case of the azido-methyl group. Considering the smaller deviation of the C—C bond distance of

* It should be noted that in an earlier work [6] the MO energies of the ethane molecule were already determined; the α_i and $\beta_{i,j}$ integral values used in that calculation, however, were different from those used by us. Since a comparison of the hyperconjugation energy value obtained for the azido-methyl group with that obtained for the ethyl group, may be drawn only if both calculations had been performed with identical integral values, it was necessary to repeat the calculation on the ethane molecule, with the integral values used by us.

the ethane molecule (1.54 Å), from the C—N bond distance of the azido-methyl group (1.47 Å), it will be understandable that between the hyperconjugation energy values obtained in these two cases, but a slight deviation should occur.

The MO energies of the chlorine-methyl and the ethyl groups being known, the coefficients of the LCAO MO-s could be determined, again in the usual way, by the substitution of the roots into the appropriate secular equation systems and by the solution of the latter. By forming, from these coefficients, the electron densities and bond orders, we have obtained the values shown in Table IV. In this Table comparative data for the appropriate values of the methylene group for both cases mentioned above are also given. The numbering of the atoms is, in agreement with that in Fig. 4, in the case of the chlorine-methyl group H : 1, C : 2, Cl : 3, and in the case of the ethyl group H : 1, C : 2, C : 3, H : 4.

Table IV

Electron densities and bond orders of the chlorine-methyl, the ethyl and the methylene groups

		π electron density				π electron bond order		
		q_1	q_2	q_3	q_4	$P_{1,2}$	$P_{2,3}$	$P_{3,4}$
Cl-methyl group		0.998	1.009	1.993	—	0.996	0.157	
Ethyl group		1.000	1.000	1.000	1.000	0.973	0.204	0.973
Methylene group	CH_2—(Cl)	0.988	1.012	—	—	1.000	—	—
	CH_2—(C)	1.000	1.000	—	—	1.000	—	—
Cl atom		—	—	2.000	—	—	—	—

From Table IV it can be seen that in agreement with the very small hyperconjugative interaction in the chlorine-methyl group, there is no significant difference between the electron densities of the atoms in this group, on the one hand, and the electron density values of the atoms of the methylene group and a free Cl atom, on the other. The slight shift of the electrons from the Cl atom towards the methylene group may be put down to the fact that the Cl atom contributes 2 π electrons to the delocalized π electron system. The electron distribution in the ethyl group naturally remains unchanged when the hyperconjugation between the methylene and methyl groups is taken into consideration.

As a result of hyperconjugation a partial π bond contributes to the σ bond between the methylene group and the groups bonded to the latter. The values of the π electron densities and π electron bond orders calculated for the

chlorine-methyl and ethyl groups are summarized in the molecular diagrams shown in Fig. 5.

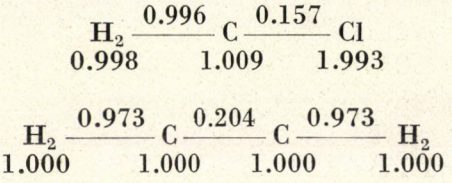
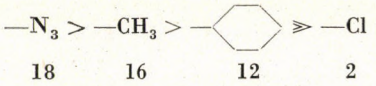


Fig. 5

The strength of the hyperconjugative interaction of the methylene group with other groups bonded to it, changes according to the hyperconjugation energies calculated within the framework of the LCAO MO theory, in the following order:



The numbers written below the formula are the values of the hyperconjugation energy in $10^{-2}\,\beta$ units.

It can be seen from this sequence that the interaction is by one order of magnitude smaller in the case of a chlorine atom attached to a methylene group, than in the case of an azido group bonded to a methylene group. Taking into consideration that in the case of alkaline hydrolysis the chlorine anion easily hydrolyses from the chlorine-methyl group, whereas the azido anion does not hydrolyse from the azido-methyl group, the assumption that there exists a connection between this chemical property of the azido-methyl group and its relatively strong hyperconjugative interaction, would seem to be justified.

The authors wish to express their gratitude to Professor G. SCHAY for his criticisms in respect to the manuscript, to Dr. T. A. HOFFMANN, for his valuable mathematical advice on the solution of the determinant equation of the fifth order and to T. SZONDY for his help in controlling the numerical results.

SUMMARY

The energy of the hyperconjugative interaction between the methylene and azido groups in the azido-methylene group has been calculated as the difference of energies of the π electrons delocalized on the five centre MO-s of this group and the energies of the π electrons localized on the two, respectively, three centre LCAO MO-s of the methylene, respectively, azido group. The LCAO MO energies of these groups were obtained as the eigenvalues of the appropriate secular determinants. For the values of the Coulombic and resonance integrals, which occur in the secular determinants, data from the literature were used. The value 0.18 β obtained for the hyperconjugation energy is by 50 per cent larger than the value 0.12 β determined by MULLIKEN for the hyperconjugation between the methylene and phenyl groups in ethylbenzene. This finding points to the fact that e. g. in the benzylazide molecule the hyperconjugation is stronger between the methylene and azido groups than between the methylene

and phenyl groups. Moreover the strength of the hyperconjugation suggests that a relation exists between the hyperconjugation and the marked stability against alkaline hydrolysis of molecules containing the azido-methyl group bonded to a carbon chain.

The energies of the hyperconjugation between the methylene group and the chlorine atom in the chlorine-methyl group and between the methylene and methyl groups in the ethyl group were for the sake of comparison also calculated with the aid of the LCAO MO method. For the chlorine-methyl group the value 0.02 β was obtained, which was by one order of magnitude smaller than the value obtained for the azido-methyl group, while the value 0.16 β obtained for the ethyl group only very slightly differs from that for the azido-methyl group. The molecular diagrams of the azido-methyl, the chlorine-methyl and the ethyl groups were established, use being made of the values calculated for the π electron densities and π bond orders, taking into account hyperconjugation.

LITERATURE

1. MESSMER, A., PINTÉR, I.: MTA KKKI Közleményei **4**, 89 (1960).
2. VARSÁNYI, GY., HOLLY, S., SZATHMÁRY, J.: Periodica Polytechnica **2**, 211 (1958).
3. COULSON, C. A.: Valence. (Oxford, Clarendon Press) 1953. p. 307; HARTMANN, H.: Theorie der chemischen Bindung auf quantentheoretischen Grundlage. (Springer, Berlin—Göttingen—Heidelberg) 1954. p. 275.
4. MULLIKEN, R. S.: J. Chem. Phys. **7**, 339 (1939).
5. PAULING, L., SPRINGALL, H. D., PALMER, J. K.: J. Am. Chem. Soc. **61**, 927 (1953).
6. MULLIKEN, R. S., RIEKE, C. A., BROWN, W. R.: J. Am. Chem. Soc. **63**, 41 (1941).
7. BROCKWAY, L. O., PAULING, L.: Nat. Acad. Sci. USA **13**, 860 (1953).
8. See e. g.: HARTMANN, H.: loc. cit. p. 250.
9. See e. g.: COULSON, C. A., DE HEER, J.: Trans. Faraday Soc. **74**, 681 (1951).
10. DAVIES, D. W.: Trans. Faraday Soc. **51**, 449 (1955).
11. STUART, H. A.: Die Struktur des freien Moleküls. (Springer, Berlin—Göttingen—Heidelberg) 1952. p. 162.

Über die Synthese und Reaktivität von Azidoverbindungen, V.

Berechnung der Hyperkonjugationsenergie der Azidomethylgruppe

J. LADIK und A. MESSMER

Zusammenfassung. Die Energie der hyperkonjugativen Wechselwirkung zwischen den Methylen- und Azidogruppen der Azidomethylengruppe wurde als die Differenz zwischen der Energie der an den fünf Zentren MO dieser Gruppe delokalisierten π-Elektronen und der Energie der an den zwei bzw. drei Zentren LCAO MO der Methylen- bzw. Azidogruppe delokalisierten π-Elektronen berechnet. Die LCAO MO Energien dieser Gruppen wurden als die Eigenwerte der entsprechenden sekulären Determinanten erhalten. Für die Werte der in den sekulären Determinanten vorkommenden coulombischen und Resonanzintegralen wurden der Literatur entnommene Angaben angewandt. Der für die Hyperkonjugationsenergie erhaltene Wert von 0.18 β ist um 50% höher als der Wert 0.12 β, der durch MULLIKEN für die Hyperkonjugation zwischen den Methylen- und Phenylgruppen des Äthylbenzols angegeben wurde. Dieser Unterschied wies auf die Tatsache hin, daß z. B. im Benzylazidmolekül zwischen der Methylen- und der Azidogruppe eine stärkere Hyperkonjugation als zwischen der Methylen- und Phenylgruppe besteht. Die Stärke der Hyperkonjugation deutet ferner, daß ein gewisser Zusammenhang zwischen der Hyperkonjugation und der bemerkenswerten Stabilität gegen alkalische Hydrolyse der Moleküle besteht, die eine zu einer Kohlenstoffkette gebundene Azidomethylgruppe enthalten.

Die Hyperkonjugationsenergien zwischen der Methylengruppe und dem Chloratom in der Chlormethylgruppe und zwischen der Methylengruppe und der Methylgruppe in der Äthylgruppe wurden zum Vergleich auch mit der LCAO MO Methode berechnet. Dabei ergab sich ein Wert von 0.02 β für die Chlormethylgruppe, d. h. ein um einer Ordnungsgröße niedrigerer Wert als der für die Azidomethylgruppe erhaltene, wogegen der für die Äthylgruppe erhaltene Wert von 0.16 β von dem der Azidomethylgruppe nur unbedeutend abweicht. Die Moleküldiagramme der Azidomethyl-, Chlormethyl- und Äthylgruppen wurden gleichfalls ermittelt. Dabei wurden die für die π-Elektronendichten wie auch die für die π-Bindungsordnungen mit Hyperkonjugation berechneten Werte berücksichtigt.

Синтез и реактивность азидо-соединений, V.

Расчет гиперконъюгационной энергии азидо-метиловой группировки

Я. ЛАДИК и А. МЕССМЕР

Резюме. Энергию гиперконъюгационного взаимодействия метиленовых и азидовых групп в азидо-метиловой группировке авторы высчитали как разницу энергий π-электронов, имеющихся на пятицентральных молекулярных орбитах данной группировки и энергий π-электронов, находящихся на локализированных двух-, собственно трехцентральных молекулярных орбитах ЛЦАО. Энергии молекулярных орбит ЛЦАО соответствующих группировок получили как собственные величины соответствующих вековых детерминантов. Значения различных кулоновских и резонансных интегралов, выступающих в вековых детерминантах, авторы сняли на основании литературных данных. Полученная гиперконъюгационная энергия в 0,18 β является на 50%-ов большей, чем полученная Муликеном для гиперконъюгации метиленовых и фенильных группировок в этилбензоле величина в 0,12 β. Этот факт указывает на то, что например в молекуле бензилазида между метиловой и азидовой группировками действует более сильное гиперконъюгационное взаимодействие, чем между метиленовой и фенильной группировками. Сильный гиперконъюгационный эффект одновременно делает вероятным, что с этим взаимодействием связана стабильность в отношении щелочного гидролиза молекул, содержащих азидо-метиловую группировку (присоединенную к углеродной цепи).

Для сравнения — также на основании метода ЛЦАО — авторы высчитали гиперконъюгационные энергии метиленовой и хлористой, а также метиленовой и метиловой групп в хлор-метиловых и этиловых группировках. Для хлор-метиловой группировки получили значение 0,02 β, которое является одним порядком величин меньшим, чем значение, полученное для азидо-метиловой группировки. Полученное для этиловой группировки значение в 0,16 β не отличается существенно от значения, полученного для азидометиловой группировки. Для всех трех испытанных групп веществ высчитали значения плотности π-электронов и порядок π-связей, возникающих вследствие гиперконъюгации, и на основании этого сконструировали молекулярную диаграмму азидо-метиловых, хлор-метиловых и этиловых группировок.

János Ladik
Dr. András Messmer
Budapest II. Pusztaszeri út 57/69.

INVESTIGATIONS ON ION-EXCHANGE EQUILIBRIA WITH RADIOACTIVE TRACER METHOD, V.*

INVESTIGATIONS ON ION-EXCHANGE EQUILIBRIA IN THE QUATERNARY SYSTEM Cs—Rb—Na—H

T. LENGYEL and Á. JÁSZ

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

Received August 3, 1961

Introduction

In our previous paper [1] we have reported on the investigations carried out in order to determine the ion-exchange equilibria of three ternary cationic systems. In the course of these investigations it was shown that, at an ionic strength of $p_c = 3.0$, starting from a H-resin the equilibrium is set in a region rich in H, both in the resin and in the liquid phase. Knowing the ternary equilibrium data concerning the systems Cs—Rb—H, Cs—Na—H and Rb—Na—H our further measurements were accomplished with the aim of determining the quaternary equilibrium formed by the ions mentioned above. On quaternary ion-exchange equilibria, presumably due to the considerable analytical difficulties, no mention is made in literature.

Experimental

The experimental conditions were the same as described in the previous paper; during the equilibrium measurements performed with the static method Dowex 50W—X8 saturated with H was taken as a starting point also in this case. The experiments were carried out at an ionic strength $p_c = 3.0$, because on the basis of our previous investigations the greatest decontaminating effect could be awaited for most of the ions near this concentration, in addition, at this region the differences between the R_F values are small and a little change in ionic strength influences the experimental results only to a slight extent.

In order to determine the composition of the quaternary system each of the measurements was performed three times, alternatively with ^{134}Cs, ^{86}Rb and ^{22}Na, respectively.

Comparing the three measurements the quaternary composition was computable in the usual way, both in the resin and liquid phase.

Experimental results

In the interest of an easy survey the experimental results are presented as pseudoternary equilibrium data on a Gibbs-type triangular diagram. In Fig. 1 the parameters belonging to x°_{Cs} = constant, x°_{Rb} = constant and x°_{Na} = constant, respectively, are shown in a triangular diagram, the tri-

* Part IV: Acta Chim. Hung. **33**, 395 (1962).

angular scheme rendering the determination of the liquid-phase pseudoternary composition formed by the three components present in the initial solution possible. The same relations regarding the resin phase in equilibrium are shown in Fig. 2. From the diagrams it is obvious that the scattering of the measured points is only very small. The intersections of the constant parameters (*i.e.* the quaternary data) are to be connected with straight lines in each case. The end-points at the edges of the triangle are identical with the

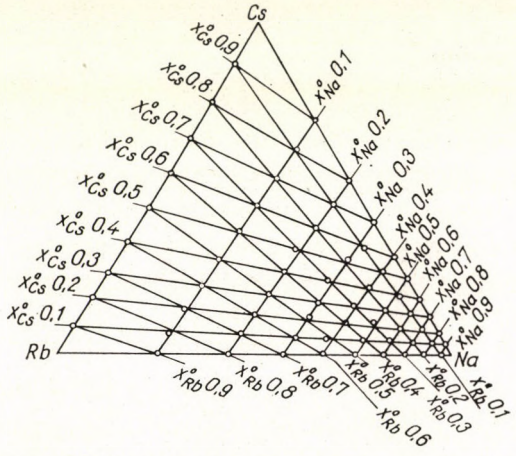


Fig. 1. Relations between concentrations of Cs, Rb and Na ions in the initial solution and in the liquid phase at equilibrium in the system Cs—Rb—Na—H

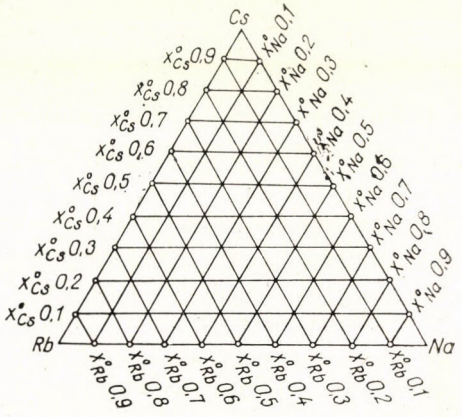


Fig. 2. Relations between concentrations of Cs, Rb and Na ions in the initial solution and in the resin phase at equilibrium in the system Cs—Rb—Na—H

measured values of the corresponding pseudobinary sub-systems described in the previous paper.

To determine the quaternary composition eventually required, the changes in the concentration of the hydrogen ion not to be directly seen from the diagrams hitherto given are presented in Figs. 3 and 4. From the figures it appears that at parametrical representation the molar fraction giving the concentration of the hydrogen ion varies linearly with the concentration. The scattering of the values experimentally obtained is negligible in case of the resin phase and is only of a small extent also in the liquid phase.

The linear relations of Figs. 1 and 2 refer to the fact that the corresponding pseudobinary correlations become valid all the time and do not depend on whether three or four components are simultaneously present in the system.

This perception gave to mind the effort to determine the quaternary equilibrium starting from the data of the corresponding sub-systems by means of computations and graphical construction. Similar endeavour is to be found

in literature [2, 3] but only for ternary systems and in case of problems digressing from those dealt with here; to our knowledge, due to experimental difficulties, no satisfactory solution of the problem has yet been stated.

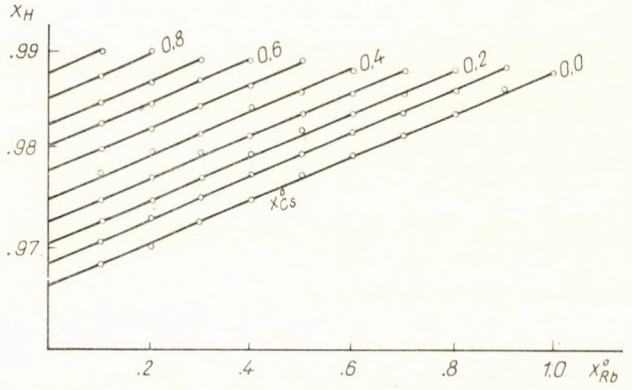


Fig. 3. Change of the molar fraction of hydrogen in the liquid phase at equilibrium in the quaternary system Cs—Rb—Na—H

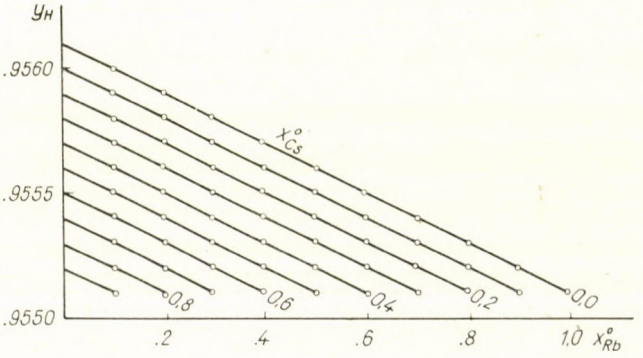


Fig. 4. Change of the molar fraction of hydrogen in the resin phase at equilibrium in the quaternary system Cs—Rb—Na—H

Graphical construction

For the sake of graphical construction a triangular diagram was supplemented with diagrams, which, adjoining the edges of the triangle represent the correlations x^0—x^* and x^0—y^* in the case of the corresponding sub-systems described in the previous paper; x^0 being the molar fraction in the initial solution, x^* and y^* that of the liquid and resin phase in equilibrium. The use of the diagrams is illustrated in the following example.

Let us start out from the initial composition of the solution $x^0_{Cs} = 0.2$, $x^0_{Rb} = 0.6$, $x^0_{Na} = 0.2$, and disintegrate this ternary composition to binary

ones, as follows

$$\overset{\text{Cs}}{\text{Rb}}\overline{x^0_{\text{Cs}}} = \frac{0.2}{0.2 + 0.6} = 0.25$$

$$\overset{\text{Cs}}{\text{Na}}\overline{x^0_{\text{Cs}}} = \frac{0.2}{0.2 + 0.2} = 0.50$$

$$\overset{\text{Rb}}{\text{Na}}\overline{x^0_{\text{Rb}}} = \frac{0.6}{0.6 + 0.2} = 0.75$$

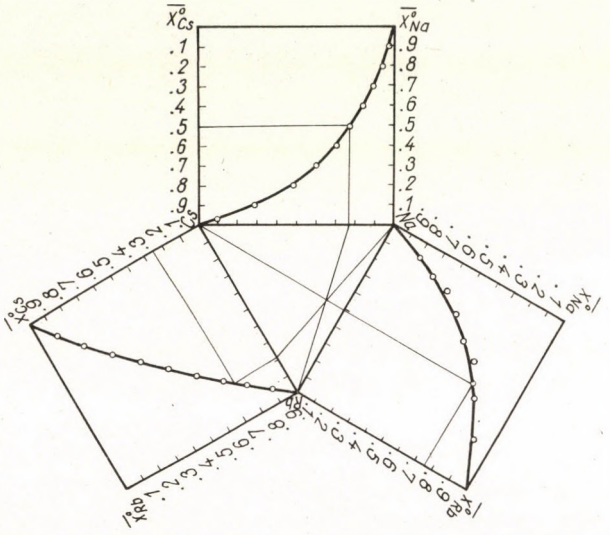


Fig. 5. Determination of the quaternary composition of the liquid phase at equilibrium by graphical construction

From the diagrams in Fig. 5 constructed along the triangle the pseudobinary compositions in the liquid phase at equilibrium belonging to the x^0 compositions mentioned above can be obtained; these are in turn

$$\overset{\text{Cs}}{\text{Rb}}\overline{x^*} = 0.208$$

$$\overset{\text{Cs}}{\text{Na}}\overline{x^*} = 0.225$$

$$\overset{\text{Rb}}{\text{Na}}\overline{x^*} = 0.505$$

Hereupon, the points characterizing the above mentioned pseudobinary compositions taken at the edges of the triangle are connected with the opposite vertices representing the corresponding pure components. The three straight lines intersect each other in one point. The co-ordinates

$$x^*_{\text{Cs}} = 0.125$$

$$x^*_{\text{Rb}} = 0.445$$

$$x^*_{\text{Na}} = 0.430$$

of this point which are to be obtained from the triangular diagram give the equilibrium concentrations in the liquid phase of the pseudoternary system belonging to the concentrations of the solution initially present. From Fig. 6 the corresponding concentrations in the resin phase at equilibrium are to be obtained with a similar construction:

$$y^*_{Cs} = 0.201$$
$$y^*_{Rb} = 0.601$$
$$y^*_{Na} = 0.198$$

As the x° values occurring in the example for construction were chosen as starting conditions also in the experiments, when displaying the ob-

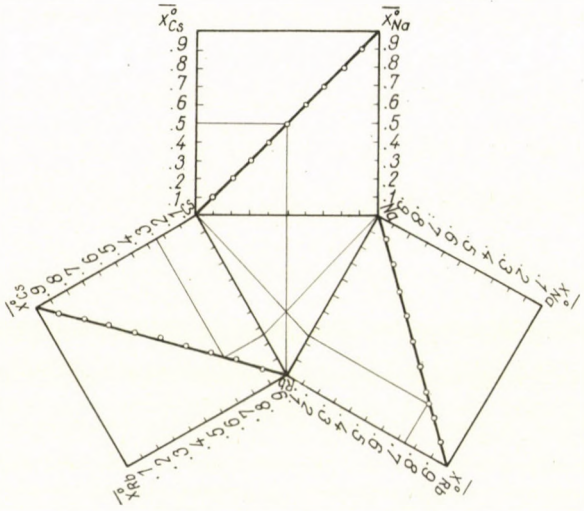


Fig. 6. Determination of the quaternary composition of the resin phase at equilibrium by graphical construction

tained values for x^* and y^* on Figs. 1 and 2, it is natural to obtain the intersection of the lines belonging to the parameters $x^\circ_{Cs} = 0.2$, $x^\circ_{Rb} = 0.6$, $x^\circ_{Na} = 0.2$.

The compositions determined experimentally and obtained with the aid of graphical constructions are compared in Tables I and II.

From the tables it is to be ascertained that the values determined experimentally and in a graphical way are in good agreement; this is considerable proof of the elaborated method.

Evaluating the data of Table II, it is striking that the values for y^* obtained with the graphical method are not integers, though the correlations are linear. The cause of this fact is that, when determining the pseudo-

Table I

	x°			x^*_{Cs}		x^*_{Rb}		x^*_{Na}	
	Cs	Rb	Na	exp.	graph.	exp.	graph.	exp.	graph.
1	0.1	0.1	0.8	.033	.035	.037	.040	.930	.925
2	0.1	0.2	0.7	.033	.038	.084	.080	.883	.882
3	0.1	0.3	0.6	.041	.039	.144	.133	.815	.828
4	0.1	0.4	0.5	.041	.045	.209	.195	.750	.760
5	0.1	0.5	0.4	.054	.046	.301	.276	.645	.678
6	0.1	0.6	0.3	.051	.052	.375	.377	.574	.571
7	0.1	0.7	0.2	.064	.060	.509	.511	.426	.429
8	0.1	0.8	0.1	.059	.070	.705	.694	.236	.246
9	0.2	0.1	0.7	.076	.078	.045	.038	.879	.884
10	0.2	0.2	0.6	.075	.080	.089	.086	.836	.834
11	0.2	0.3	0.5	.103	.087	.155	.150	.742	.763
12	0.2	0.4	0.4	.091	.097	.216	.219	.693	.684
13	0.2	0.5	0.3	.116	.102	.305	.322	.579	.576
14	0.2	0.6	0.2	.123	.125	.449	.445	.428	.430
15	0.2	0.7	0.1	.134	.140	.637	.619	.229	.241
16	0.3	0.1	0.6	.123	.123	.044	.042	.832	.835
17	0.3	0.2	0.5	.126	.133	.087	.100	.786	.767
18	0.3	0.3	0.4	.151	.142	.179	.170	.670	.688
19	0.3	0.4	0.3	.155	.161	.267	.259	.578	.580
20	0.3	0.5	0.2	.178	.179	.400	.379	.421	.442
21	0.3	0.6	0.1	.215	.203	.549	.542	.236	.255
22	0.4	0.1	0.5	.176	.180	.048	.050	.775	.770
23	0.4	0.2	0.4	.198	.193	.113	.120	.689	.687
24	0.4	0.3	0.3	.227	.219	.210	.195	.563	.586
25	0.4	0.4	0.2	.263	.248	.313	.303	.423	.449
26	0.4	0.5	0.1	.293	.284	.459	.456	.248	.260
27	0.5	0.1	0.4	.248	.246	.056	.054	.696	.700
28	0.5	0.2	0.3	.287	.278	.125	.134	.588	.588
29	0.5	0.3	0.2	.324	.312	.246	.249	.431	.439
30	0.5	0.4	0.1	.366	.363	.363	.369	.270	.268
31	0.6	0.1	0.3	.316	.333	.061	.075	.623	.592
32	0.6	0.2	0.2	.399	.379	.129	.154	.472	.467
33	0.6	0.3	0.1	.453	.448	.280	.281	.267	.271
34	0.7	0.1	0.2	.455	.449	.074	.078	.470	.473
35	0.7	0.2	0.1	.539	.531	.179	.189	.281	.280
36	0.8	0.1	0.1	.611	.618	.096	.096	.293	.286

Table II

	x°			y^*_{Cs}		y^*_{Rb}		y^*_{Na}	
	Cs	Rb	Na	exp.	graph.	exp.	graph.	exp.	graph.
1	0.1	0.1	0.8	.102	.102	.102	.100	.796	.798
2	0.1	0.2	0.7	.102	.101	.203	.200	.695	.699
3	0.1	0.3	0.6	.102	.100	.304	.300	.595	.600
4	0.1	0.4	0.5	.101	.100	.405	.401	.494	.499
5	0.1	0.5	0.4	.101	.100	.504	.501	.395	.399
6	0.1	0.6	0.3	.101	.100	.604	.601	.295	.299
7	0.1	0.7	0.2	.101	.100	.703	.700	.196	.200
8	0.1	0.8	0.1	.101	.101	.801	.800	.098	.099
9	0.2	0.1	0.7	.204	.203	.102	.100	.695	.697
10	0.2	0.2	0.6	.203	.202	.203	.200	.594	.598
11	0.2	0.3	0.5	.202	.202	.303	.300	.494	.498
12	0.2	0.4	0.4	.202	.201	.404	.400	.393	.399
13	0.2	0.5	0.3	.202	.200	.504	.500	.294	.300
14	0.2	0.6	0.2	.201	.201	.602	.601	.196	.198
15	0.2	0.7	0.1	.201	.201	.701	.699	.098	.100
16	0.3	0.1	0.6	.304	.305	.101	.100	.594	.595
17	0.3	0.2	0.5	.304	.303	.203	.200	.493	.497
18	0.3	0.3	0.4	.303	.304	.302	.300	.395	.396
19	0.3	0.4	0.3	.303	.304	.403	.398	.294	.298
20	0.3	0.5	0.2	.302	.303	.502	.498	.196	.199
21	0.3	0.6	0.1	.301	.304	.601	.600	.098	.096
22	0.4	0.1	0.5	.405	.404	.101	.099	.494	.497
23	0.4	0.2	0.4	.404	.403	.202	.199	.394	.398
24	0.4	0.3	0.3	.403	.404	.302	.298	.295	.298
25	0.4	0.4	0.2	.402	.405	.401	.396	.196	.199
26	0.4	0.5	0.1	.401	.403	.500	.494	.098	.103
27	0.5	0.1	0.4	.505	.504	.101	.099	.394	.397
28	0.5	0.2	0.3	.504	.504	.201	.199	.295	.297
29	0.5	0.3	0.2	.503	.505	.301	.297	.196	.198
30	0.5	0.4	0.1	.502	.507	.400	.394	.098	.099
31	0.6	0.1	0.3	.605	.604	.101	.098	.294	.298
32	0.6	0.2	0.2	.604	.606	.201	.199	.195	.195
33	0.6	0.3	0.1	.602	.607	.300	.294	.098	.099
34	0.7	0.1	0.2	.704	.705	.100	.098	.196	.197
35	0.7	0.2	0.1	.702	.708	.200	.198	.098	.094
36	0.8	0.1	0.1	.802	.804	.100	.097	.098	.099

Table III

	c°_{Cs}	c°_{Rb}	c°_{Na}	c_{Cs}	c_{Rb}	c_{Na}
1	5.00	5.00	40.00	0.048	0.054	1.362
2	5.00	10.00	35.00	0.047	0.118	1.242
3	5.00	15.00	30.00	0.050	0.176	0.996
4	5.00	20.00	25.00	0.049	0.251	0.900
5	5.00	25.00	20.00	0.056	0.311	0.665
6	5.00	30.00	15.00	0.049	0.355	0.543
7	5.00	35.00	10.00	0.054	0.425	0.356
8	5.00	40.00	5.00	0.047	0.560	0.187
9	10.00	5.00	35.00	0.097	0.057	1.225
10	10.00	10.00	30.00	0.100	0.118	1.111
11	10.00	15.00	25.00	0.119	0.179	0.855
12	10.00	20.00	20.00	0.100	0.238	0.762
13	10.00	25.00	15.00	0.112	0.293	0.560
14	10.00	30.00	10.00	0.099	0.362	0.343
15	10.00	35.00	5.00	0.099	0.469	0.169
16	15.00	5.00	30.00	0.154	0.055	1.038
17	15.00	10.00	25.00	0.150	0.104	0.936
18	15.00	15.00	20.00	0.150	0.178	0.665
19	15.00	20.00	15.00	0.151	0.259	0.561
20	15.00	25.00	10.00	0.146	0.329	0.346
21	15.00	30.00	5.00	0.156	0.398	0.172
22	20.00	5.00	25.00	0.199	0.055	0.874
23	20.00	10.00	20.00	0.206	0.117	0.715
24	20.00	15.00	15.00	0.206	0.191	0.512
25	20.00	20.00	10.00	0.215	0.256	0.346
26	20.00	25.00	5.00	0.201	0.317	0.170
27	25.00	5.00	20.00	0.258	0.058	0.725
28	25.00	10.00	15.00	0.256	0.112	0.527
29	25.00	15.00	10.00	0.257	0.195	0.342
30	25.00	20.00	5.00	0.251	0.249	0.185
31	30.00	5.00	15.00	0.305	0.059	0.600
32	30.00	10.00	10.00	0.343	0.111	0.406
33	30.00	15.00	5.00	0.294	0.182	0.173
34	35.00	5.00	10.00	0.366	0.059	0.378
35	35.00	10.00	5.00	0.355	0.118	0.184
36	40.00	5.00	5.00	0.381	0.060	0.183

ternary compositons in a graphical way, not the linear tendency, but the pseudobinary compositions effectively measured were taken into account and the construction was accomplished by starting from these values.

The efficiency of decontamination is not directly to be seen from Table I because the quantity of ions in the resin phase is by about three orders of magnitude higher than that in the liquid phase, therefore, the molar fractions do not demonstrate the changes. The extent of ion removal is shown in Table III, where the moles initially present and those after attaining equilibrium are compared. From the table it is obvious that the value of R_F is in the order of magnitude 10^2 for the preferred ions (Cs, Rb) and is not much smaller concerning the sodium ions.

SUMMARY

Investigations were carried out on the equilibrium of the quaternary model-system Cs—Rb—Na—H being important from the point of view of decontaminating radioactive wastes. The relations between the compositions of the initial solution and those after equilibrium were experimentally determined.

Dealing the quaternary system as a pseudoternary one, a graphical method was elaborated for the determination of quaternary equilibrium starting out from pseudobinary (ternary) equilibrium data.

SYMBOLS USED

x°_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
$A\overset{x^{\circ}_A}{B}$ pseudobinary molar fraction (belonging to component "A" of the ternary system) in the initial solution
$A\overset{x^{*}_A}{B}$ pseudobinary molar fraction (belonging to component "A" of the ternary system) in the liquid phase at equilibrium
x^{*}_A pseudoternary molar fraction (belonging to component "A" in the quaternary system) in the liquid phase at equilibrium
y^{*}_A pseudoternary molar fraction (belonging to component "A" in the quaternary system) in the resin phase at equilibrium
p_c negative logarithm of concentration expressed in gmole/litre
c°_A concentration of component "A" in the initial solution expressed in 10^{-6} gmoles
c_A concentration of component "A" in the liquid phase at equilibrium expressed in 10^{-6} gmoles
R_F removal factor (decontamination factor)

LITERATURE

1. JÁSZ, Á., LENGYEL, T.: Acta Chim. Hung. **33,** 395 (1962).
2. DRANOFF, J., LAPIDUS, L.: Ind. Eng. Chem. **49,** 1297 (1957).
3. JANGG, G.: Österr. Chemiker-Ztg. **59,** 331 (1958).

Untersuchungen über Ionenaustauschgleichgewichte mittels der Methode der radioaktiven Markierung, V.

Untersuchungen über Ionenaustauschgleichgewichte in dem quaternären System Cs—Rb—Na—H

T. LENGYEL und Á. JÁSZ

Zusammenfassung. Untersuchungen wurden durchgeführt, um das Ionenaustauschgleichgewicht des quaternären Modellsystems Cs—Rb—Na—H (von besonderer Wichtigkeit in bezug auf die Dekontamination von radioaktiven Abwässern) zu ermitteln. Die Zusammenhänge zwischen der Ausgangslösung und der Gleichgewichtskonzentrationen wurden auf experimentellem Weg festgelegt.

Behandelt man das quaternäre System als ein pseudoternäres System, so ist es möglich, eine graphische Konstruktionsmethode zur Bestimmung des quaternären Gleichgewichtes aus den pseudobinären (ternären) Gleichgewichtsangaben zu entwickeln.

Исследование ионообменных равновесий при помощи радиоактивного метода, V.

Исследования по ионообменном равновесии четвертичной системы катионов Cs—Rb—Na—H

Т. ЛЕНДЕЛ и А. ЯС

Резюме. Авторы провели исследования относительно ионообменного равновесия четвертичной системы-модели Cs—Rb—Na—H, существенной с точки зрения деконтаминирования радиоактивных сточных вод. Экспериментальным путем установили зависимости между исходным раствором и равновесными концентрациями.

Считая четвертичную систему псевдотретичной, разработали метод графического изображения для определения четвертичного равновесия из данных равновесия псевдобинарных (третичных) систем.

Dr. Tamás LENGYEL
Árpád JÁSZ
Budapest XII. Konkoly Thege út

INVESTIGATIONS ON ION-EXCHANGE EQUILIBRIA WITH RADIOACTIVE TRACER METHOD, VI.*

INVESTIGATIONS CONCERNING THE ION-EXCHANGE EQUILIBRIUM OF THE SYSTEM Cs—Na—H IN ALCOHOLIC MEDIA

T. LENGYEL

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

Received September 13, 1961

Introduction

In one of our previous papers [1] we gave account of the experiments concerning the equilibrium of the aqueous solution of the system Cs—Na—H at an ionic strength of $p_c = 3.0$. From the experimental results it turned out that at the ionic strength applied the ternary equilibrium sets in according to that of the binary sub-systems, but the changes in the molar fractions are of little extent, because of the relatively high R_F values.

In conformity with literature data [2—4] in nonaqueous solvents the selectivity factor of ion-exchange equilibria increases as compared with the aqueous systems. In this paper the experiments carried out systematically to investigate the changes in ion-exchange equilibrium when applying alcohol-water mixtures and pure alcoholic medium, respectively, are stated.

Experimental technique

The materials applied and the experimental conditions were the same as that which had previously been used [1], only the ionic strength was chosen to be $p_c = 2.0$, in order to obtain relatively higher changes; the composition of the solvent was varied according to the experimental requirements by mixing three times distilled water and alcohols of analytical purity.

The capacity of the resin is not influenced by the alcoholic medium, but the time required for attaining equilibrium increases. In the interest of shortening the experimental period the preliminary swelling of the resin in alcohol, and in mixed solvent, proved to be necessary, though the attaining of equilibrium required about 20 hours, also with the resin prepared in this way.

Experimental results

In the first series of experiments the setting in of ternary equilibria were investigated when applying the H form of Dowex 50 WX 8 resin starting from different Cs : Na ratios in the solvent and changing its methanol concentration. The results obtained are shown in the Gibbs diagram shown in Fig. 1, representing the enlarged corner of the whole ternary diagram.

* Part V: Acta Chim. Hung. **34**, 19 (1962).

From Fig. 1 it turns out that the selectivity concerning the Cs increases with the methanol concentration, especially at higher methanol contents. In order to correlate the results and to enhance the survey the values

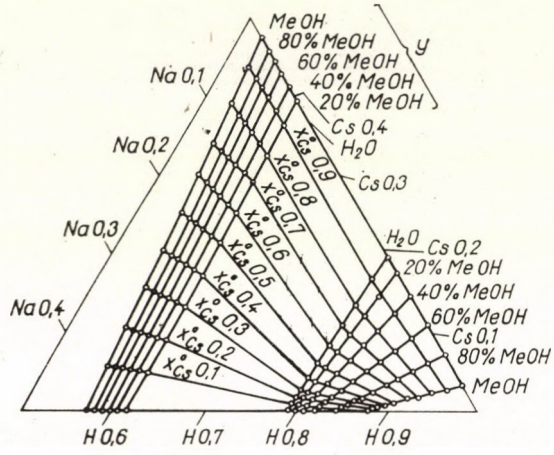


Fig. 1. Relations between the concentrations of Cs and Na in the initial state and after equilibrium in the system Cs—Na—H at different concentrations of methanol

regarding the Cs—Na subsystem of the ternary equilibrium were represented in the plot

$$\log \frac{y_{Cs}}{x_{Cs}} \text{ ——— } \log \frac{y_{Na}}{x_{Na}}$$

suggested by YAMABE and SATO [5], in the course of which, presuming consistent data, a straight line is to be obtained.

The results shown in Fig. 2 fall short of this expectation. It is worth mentioning that the lines formed by the different methanol concentrations intersect each other at one point; the points representing the mixed solvents are located between the straight lines corresponding to pure water and methanol. The point of intersection gives information about the selectivity concerning the system; it is obvious that the higher is this point on the diagram given, the higher will be the increment of selectivity due to the solvent, *i. e.* the higher is the value of the mass action quotient and the equilibrium constant. It is also conspicuous that at methanol concentrations as high as 60% the values lie near one another and a considerable increase in selectivity appears only above this concentration.

The set of lines gives according to equation

$$\log \frac{y_{Cs}}{x_{Cs}} = \alpha \log \frac{y_{Na}}{x_{Na}} + \log \beta \qquad (1)$$

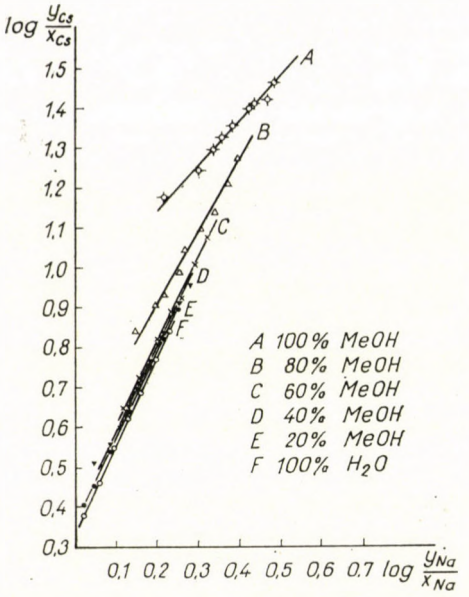


Fig. 2. Relation between the logarithm of the quotients of the molar franctions in equilibrium in the system Cs—Na—H at different concentrations of methanol

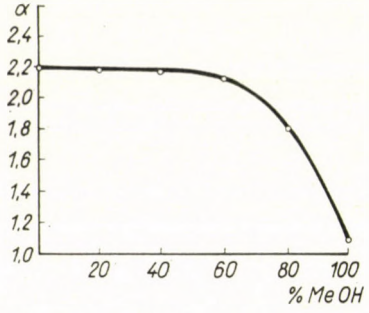


Fig. 3. Change of the constant α of equ. (1) and (2) with methanol concentrations

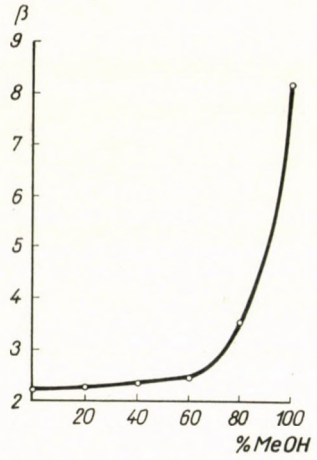


Fig. 4. Change of the constant β of equ. (1) and (2) with methanol concentrations

or, rearranged and expressed for K

$$K = \beta \left(\frac{y_{\mathrm{Na}}}{x_{\mathrm{Na}}} \right)^{\alpha - 1} \qquad (2)$$

the change of the mass action quotient of the pseudobinary equilibrium with composition; the change of the two empirical constants with methanol contents is shown in Figs. 3 and 4. The curves are not to be represented by the usual empirical equations as the exponential and linear sections markedly segregate.

The second series of experiments was performed to determine the equilibria in aqueous mixtures of different alcohols. On account of limited solubilities butanol could already not be applied, and also in case of the other alcohols a concentration of only 40% was to be used. The experimental results are shown in Fig. 5, showing that in case of higher alcohols the selectivity increases to a small extent. Evidently the pure alcohols would be more

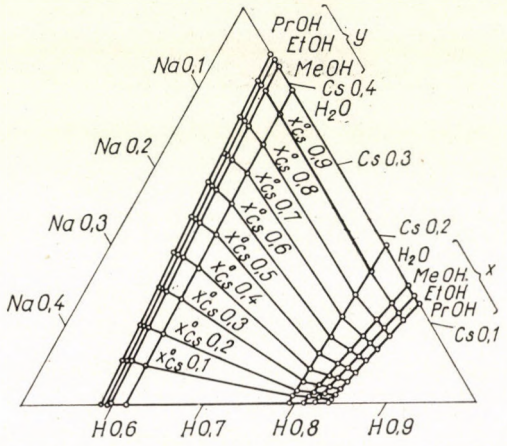


Fig. 5. Relations between the concentrations of Cs and Na in the initial state and after equilibrium in the system Cs—Na—H in 40% aqueous solutions of different alcohols

advantageous also here, but at the ionic strength given their use was limited by the solubilities.

As at an alcohol concentration of 40% the selectivity and the mass action quotient do not increase considerably as compared with the aqueous system, the construction of a diagram analogous to Fig. 2 was not deemed to be advisable because a sharp intersection of the lines nearly parallel was not to be awaited.

SYMBOLS USED

x°_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
K equilibrium mass action quotient
α constant in equ. (1) and (2)
β constant in equ. (1) and (2)

SUMMARY

Investigations were carried out to determine ternary equilibrium data in alcohol-water mixtures and in pure alcoholic medium. It was stated that the mass action quotient relating to the equilibrium increases with the alcohol contents; when plotting the equilibrium values obtained in the diagram suggested by YAMABE and SATO a straight line is to be obtained. In the course of the investigations the constants of the equations for the lines representing the different alcohol-concentrations were determined.

LITERATURE

1. JÁSZ, Á., LENGYEL, T.: Acta Chim. Hung. **33,** 395 (1962).
2. WIEGNER, G., JENNY, H.: Kolloid Ztg. **42,** 268 (1927).
3. KRESSMANN, T. R. E., KITCHENER, J. A.: J. Chem. Soc. **1949,** 1211.
4. GABLE, R. W., STROBEL, H. A.: J. Phys. Chem. **60,** 513 (1956).
5. YAMABE, T., SATO, S.: J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. **54,** 183 (1951).

Untersuchungen über Ionenaustauschgleichgewichte mittels der radioaktiver Markierungsmethode, VI.

Untersuchungen über das Ionenaustauschgleichgewicht des Systems Cs—Na—H in alkoholischen Medien

T. LENGYEL

Zusammenfassung. Untersuchungen wurden durchgeführt, um die Angaben der ternären Gleichgewichte des Systems Cs—Na—H in Alkohol—Wassergemisch und in reinen alkoholischen Medien zu ermitteln. Es wurde festgestellt, daß der Massenwirkungsquotient des Gleichgewichtszustandes mit dem Alkoholgehalt zunimmt. Wenn man die entsprechenden Gleichgewichtswerte in einem durch YAMABE und SATO vorgeschlagenen Diagramm darstellt, so ergibt sich eine Gerade. Bei vorliegenden Untersuchungen wurden die Konstanten jener Gleichungen ermittelt, die die zu den verschiedenen Alkoholkonzentrationen gehörenden Linien darstellen.

Исследование ионообменных равновесий при помощи радиоактивного метода, VI.

Исследование ионообменного равновесия ионообменной системы Cs—Na—H в различных спиртовых средах

Т. ЛЕНДЕЛ

Резюме. Автор провел исследования водно-спиртовых и спиртовых средах для определения ионообменного равновесия. Установил, что дробь действия масс равновесия увеличивается по мере повышения концентрации спирта. Полученные величины равновесий характеризуемы прямой согласно изображению Ямабе и Сато. В процессе исследований установил постоянные уравнения прямых, характеризующих различные концентрации спирта.

Dr. Tamás LENGYEL; Budapest XII. Konkoly Thege út

DETERMINATION OF THE NUMBER OF ACTIVE SITES ON PLATINIZED PLATINUM ELECTRODES FROM THE HYDROGEN DIFFUSION CURRENT

F. NAGY, GY. HORÁNYI and GY. VÉRTES

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

Received December 7, 1961

Contact catalytic reactions, as a rule, proceed only at certain points of the catalyst surface, at the so-called active sites. The determination of the number and nature of these active sites is of considerable importance in catalytic research, for it permits a deeper insight into the mechanism of the process and the mode of action of the catalyst. The determination is complicated by the fact that the concept of active sites is closely linked with the process at issue, and the same places on the surface are not necessarily active sites for different processes. Investigations, therefore, must be carried out on the same reaction, in respect to which we want to determine the active sites. This could be performed by measurements of the rate of the catalytic process only if the rate for a single site were known. This, however, is unknown. Therefore, such a physical process has to be chosen for which the rate and the effect of the number of active sites on the rate is known. The expression for the rate of diffusion is well known, so if we can find a relation between the rate of diffusion and the number of active sites, measurement of diffusion would enable us to determine the active site density of platinized platinum electrodes used in liquid-phase catalytic hydrogenation.

The evolution or dissolution of hydrogen at low current densities is determined by the rate of diffusion of hydrogen. In the stationary state the polarizing current (i) is

$$i = k_d (C_0 - C_d) \tag{1}$$

where k_d denotes the rate constant of the diffusion process; c_0 and c_2 are the hydrogen concentrations in the bulk of the solution and the liquid film in immediate contact with the electrode surface, respectively. The value of k_d can be expressed by

$$k_d = \frac{Q \cdot D}{l} \tag{2}$$

where D is the diffusion constant, Q the area of the electrode surface and l the thickness of the diffusion layer, provided that every point of the electrode surface can be taken as identic with respect to diffusion.

For the case of rotating circular disc electrodes LEVICH [1] derived the following relation for l:

$$l = \frac{1.61 \cdot \nu^{1/6} \cdot D^{1/3}}{\omega^{1/2}} \tag{3}$$

where ν is the kinematic viscosity of the solution and ω the angular velocity of rotation.

Inserting (3), equation (2) takes the form

$$k_a = \frac{Q \cdot D^{2/3}}{1.61 \cdot \nu^{1/6}} \omega^{1/2} \tag{4}$$

i. e. the rate constant of the diffusion process on a rotating circular disc electrode is proportional to the square root of rpm. The correctness of equation (4) has also been proved by FRUMKIN and AYKAZYAN [2], [3]. We, too, have used relation (4) in a previous work [4] for the determination of the diffusion constant of hydrogen. On more exact examination, FRUMKIN and co-workers [5] found that relation (4) does not hold strictly for a wider range of rpm. Empirically the experimental values of k_d gave a linear plot in the representation

$$\frac{1}{k_d} = A + B \frac{1}{\omega^{1/2}} \tag{5}$$

The reason for the insufficiency of equation (4) has to be looked for in relation (2), which assumes that hydrogen concentration on the boundary between the electrode and the diffusion layer is c_a, identical at every point. This assumption is, however, incorrect, as among the individual processes of hydrogen ionization

$$(H_2)_l \overset{1}{\rightleftarrows} (H_2)_d \overset{2}{\rightleftarrows} (H_2)_a \overset{3}{\rightleftarrows} 2(H)_a \overset{4}{\rightleftarrows} 2H^+ + 2e^- \tag{6}$$

(where l, d and a denote the liquid, adherent and adsorbed phase, respectively) there is one, process 1, which takes place through the entire cross-section of the liquid, while the others, processes 2, 3 and 4, take place on active sites only. Thus, diffusion lies immediately in series with the other processes in space, only in the liquid interface above active sites, and in these places hydrogen concentration equals c_a. In other places hydrogen cannot enter the electrode surface. The correct physical model, therefore, represents a stationary diffusion process, *e. g.* in a cylindrical liquidl ayer, on one base of which sinks are arranged, corresponding to the active sites in size, number and distribution. This means that the equation of stationary diffusion must be solved with the corresponding inhomogeneous boundary condition.

The simplest model of stationary diffusion with inhomogeneous boundary conditions is the cylinder of Fig. 1, on one circular face of which concentration is constant, while on the other, a sink of radius r is placed concentrically. The rest of the cylinder wall is impermeable.

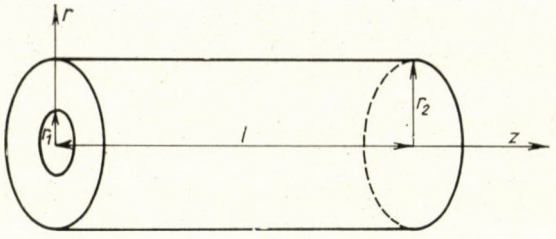


Fig. 1

The mathematical expression for this is:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{\partial}{\partial r}\left(r \frac{\partial c}{\partial r}\right) &= 0 \\ c\,(0, r \leq r_1) &= c_1 \\ c\,(l, r \leq r_2) &= c_2 \\ \left.\frac{\partial c\,(z, r > r_1)}{\partial z}\right|_{z=0} &= 0 \\ \left.\frac{\partial c\,(z, r)}{\partial r}\right|_{r=r_2} &= 0 \end{aligned} \tag{7}$$

The amount of matter passed in unit time (w) is:

$$w = -2\pi D \int_0^{r_2} r \left.\frac{\partial c}{\partial z}\right|_{z=l} dr \tag{8}$$

Equation (8) can equally be written

$$w = D\varphi(r_1, r_2, l)\, \Delta c \tag{9}$$

where $\Delta c = c_2 - c_1$ and $\varphi(r_1, r_2, l)$ is the diffusional permeability of the cell.

The solution of the system of equations (7) and (8) is unknown and presents a very complex task. TODES and SHAPIRO [6] published a two-dimensional solution; a relation of any kind of simplicity, however, can be derived from the solution only for the case where $r_2 \gg r_1$.

Electrical analogue of stationary diffusion with inhomogeneous boundary conditions

Stationary diffusion and electric conduction are analogous processes. In a conductor, corresponding to the diffusion cell of Fig. 1, potential distribution in the stationary state can, according to electrodynamics, be expressed by the following differential equation:

$$\begin{gathered} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} + \frac{\partial}{\partial r}\left(r \frac{\partial V}{\partial r}\right) = 0 \\ V(0, r \leq r_1) = V_1 \\ V(l, r \leq r_2) = V_2 \\ \left.\frac{\partial V(z, r > r_1)}{\partial z}\right|_{z=0} = 0 \\ \left.\frac{\partial V(r_1 r)}{\partial r}\right|_{r=r_2} = 0 \end{gathered} \tag{10}$$

The intensity of the current (I) is:

$$I = -2\pi\varkappa \int_0^{r_2} r \left.\frac{\partial V}{\partial z}\right|_{z=l} dr \tag{11}$$

where V is the potential and $\varkappa$ the specific conductivity. On comparing equations (7) with (10) and (8) with (11), the mathematical analogy is evident. The analogous quantities are

$$\begin{gathered} w \approx I \\ c \approx V \\ D \approx \varkappa \end{gathered} \tag{12}$$

Based on the analogy, relation (11) can be written like equation (9) as

$$I = \varkappa\varphi(r_1, r_2, l)\, \triangle V \tag{13}$$

According to Ohm's law, the resistance (R) of the system is

$$R = \frac{\Delta V}{I} \tag{14}$$

On comparing equations (13) and (14) we find

$$\varphi(r_1, r_2, l) = \frac{1}{\varkappa R} \tag{15}$$

Therefore, the task consists in determining the resistance of a conductor, the shape of Fig. 1. Knowing this, function $\varphi(r_1, r_2, l)$ can be determined from equation (15). From φ the expression of the stationary diffusion rate can be determined by equation (9).

For the determination of function $\varphi(r_1, r_2, l)$ the apparatus shown in Fig. 2 was constructed. 1.1′ acrylic cylinder, 2 connection, 3 celluloid membrane, 4.4′ holding cap, 5.5′ platinized nickel disc, 6.6′ electric connection, 7.7′ filling tube.

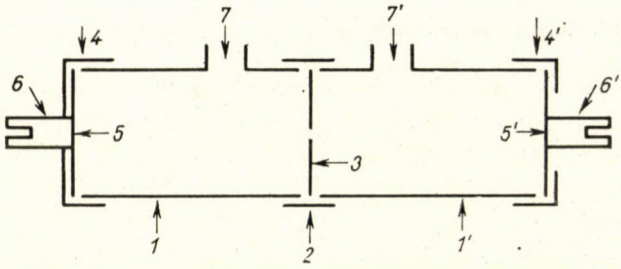


Fig. 2

The measured resistance (R_h) essentially consists of the resistance of the two liquid cylinders (R) — conduction in these cylinders corresponds to equations (10) and (11), respectively, — and the resistance of the liquid column in the membrane opening (R_m). As an electrolyte, an aqueous solution of KCl was used, resistance was measured by an alternating current Wheatstone bridge with an accuracy of about 1%. R_m was calculated from the dimensions of the hole in the membrane and the specific conductivity of the solution:

$$R_m = \frac{1}{\varkappa} \frac{lm}{r_1^2 \pi} \tag{16}$$

where l_m is the thickness of the membrane.

The validity of equation (16) was controlled by carrying out measurements on membranes having different thickness and equal bore.

First the change of resistance (R) of the cylinder with its length was investigated. To this end the apparatus of Fig. 2 was provided with well fitting movable pistons and current leads were connected to these pistons. The results of measurements are disclosed by curve *a* of Fig. 3. Curve *b* of

the same figure shows the resistance of the cylinder without membrane. As may be inferred from the figure, for $l > l_k$ the resistance of the cell changes with length, as if the membrane were not there. This means that from a cer-

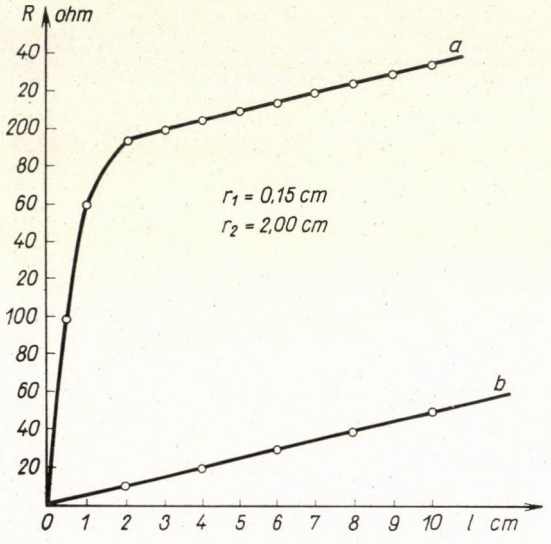


Fig. 3

tain limiting length onward the cell behaves like a cylindrical conductor of constant cross section, thus the resistance of the cell is

$$R = \frac{1}{\varkappa}\left(a + \frac{l}{r_2^2 \pi}\right); \quad l > l_k \tag{17}$$

and according to our experience

$$l_k \approx 8r_1 \tag{18}$$

In the further course we confined ourselves to measurements at $l > l_k$ and sought to determine the value of a. To this end, the resistance of the system was measured at constant l (15 cm) and varying r_1 and r_2. The results are shown in Table I. On the basis of these measurements, within the limits of error, the following relation was found for a:

$$a = 0.240\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) \tag{19}$$

Table I

Dependence of the resistance of the electric analogue apparatus on r_1 and r_2

№	r_2 cm	r_1 cm	R_h ohm	R_m ohm	R ohm	a cm^{-1}	r_2/r_1
1	1.25	0.050	455	56.5	199.3	4.565	25.00
2	1.25	0.100	289	14.2	137.4	2.185	12.50
3	1.25	0.150	238	6.3	115.8	1.370	8.34
4	1.25	0.200	212	3.5	104.2	0.922	6.25
5	1.25	0.500	176	0.6	87.7	0.294	2.50
6	2.00	0.050	364	56.5	153.8	4.675	40.00
7	2.00	0.100	198	14.2	91.9	2.315	20.00
8	2.00	0.150	145	6.3	69.3	1.455	13.30
9	2.00	0.200	120	3.5	58.2	1.033	10.00
10	2.00	0.500	84	0.6	41.7	0.400	4.00

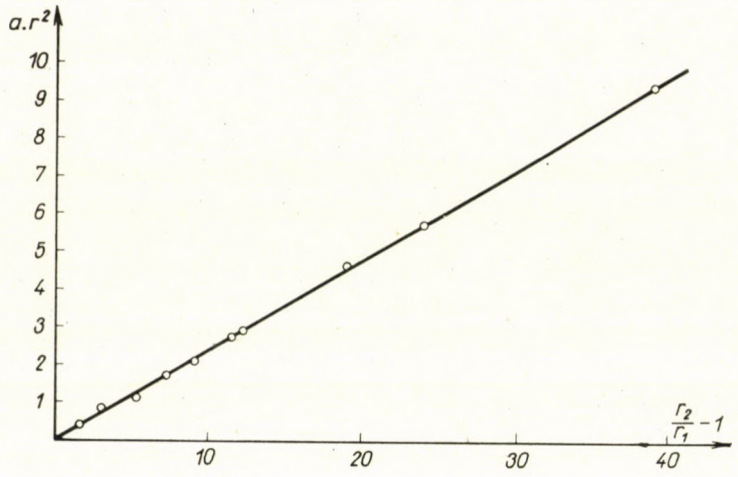


Fig. 4

The validity of equation (19) is shown in Fig. 4, where $a \cdot r_1$ is represented as a function of (r_2/r_1). Expression (17) is modified by the incorporation of (19) to give

$$R = \frac{1}{\varkappa}\left[0.240\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) + \frac{l}{r_2^2\,\pi}\right]; \quad l > 8r_1 \qquad (20)^*$$

* TODES and SHAPIRO (l. c. [6]) found for the two-dimensional case and analogous boundary conditions the following equation (using our notation)

$$R \approx \frac{1}{\varkappa}\left[\frac{1}{\pi}\ln\frac{r_2}{r_1} + \frac{l}{r_1}\right]; \quad \frac{r_2}{r_1} \geqslant 1$$

On the basis of these results it can be stated that the model of stationary diffusion with inhomogeneous boundary conditions can be divided into two parts in respect to resistance. In an arrangement as shown in Fig. 1, the first part extends from 0 to $8r_1$, the second from $8r_1$ to l. The resistance of the individual parts, according to equation (20) is

$$R_1 = \frac{1}{\varkappa}\left[0.240\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) + \frac{8r_1}{r_2^2\pi}\right]$$

$$R_2 = \frac{1}{\varkappa}\,\frac{l - 8r_1}{r_2^2\pi} \qquad l > 8r_1 \tag{21}$$

$$R = R_1 + R_2$$

or on substituting areas for radii

$$f_1 = r_1^2\pi; \qquad f_2 = r_2^2\pi \tag{22}$$

$$R_1 = \frac{1}{\varkappa}\left[0.426\left(\frac{1}{\sqrt{f_1}} - \frac{1}{\sqrt{f_2}}\right) + \frac{4.5\cdot\sqrt{f_1}}{f_2}\right]$$

$$R_2 = \frac{1}{\varkappa}\,\frac{l - 4.5\sqrt{f_1}}{f_2} \qquad l > 4.5\sqrt{f_1} \tag{23}$$

On comparing equations (15) and (20) we find between the limits of error of the given experiment

$$\frac{1}{\varphi(r_1, r_2, l)} = 0.426\left(\frac{1}{\sqrt{f_1}} - \frac{1}{\sqrt{f_2}}\right) + \frac{l}{f_2}; \quad l > 4.5\sqrt{f_1} \tag{24}$$

Determination of active site density

Our foregoing investigations were related to such a cylindrical diffusion cell which showed a sink surface (negative source) of radius r_1 on one of its end faces. Let us consider how the relations found are modified in the case of several sink surfaces. The electrical analogy in this case could be achieved by making several holes in the diaphragm of the apparatus depicted in Fig. 2. As mentioned, in the case of one opening we found that from a length of $l > 8\,r_1$ onward the cell behaved as if it were a homogeneous conductor of uniform cross section. This is evidently true in the case of several openings

as well. This means that for the cylinder of cross section Q, the resistance ($\bar{R}_2$) of this section is, in analogy with equation (23)

$$\bar{R}_2 = \frac{1}{\varkappa} \frac{l - 4.5\sqrt{f_1}}{Q}; \qquad l > 4.5\sqrt{f_1} \tag{25}$$

The other resistance (R_1) of the part of the cell stretching from 0 to 8 r_1 is essentially the resultant of connecting in parallel the liquid columns, the resistance of which can be expressed by the first equation of relation (23).

If we take a number N of openings of equal size and an approximately even distribution on the diaphragm, the cross section of a single cell becomes

$$f_2 = \frac{Q}{N} \tag{26}$$

and thus the resultant resistance ($\bar{R}_1$)

$$\bar{R}_1 = \frac{1}{\varkappa}\left[\frac{0.426}{\sqrt{N}}\left(\frac{1}{\sqrt{Nf_1}} - \frac{1}{\sqrt{Q}}\right) + \frac{4.5 \cdot \sqrt{f_1}}{Q}\right] \tag{27}$$

If we want to use equations (25) and (27) for the calculation of the diffusion current on a rotating platinum disc electrode, the experimental precision of the determination of the diffusion current has to be considered from the viewpoint of simplification of the equations. The resistances of the two sections of the diffusion layer can be observed parallelly only if their fraction is not less than the error of determination. Let us presume a 5% error of determination, so that the condition for observing R_1 besides $\bar{R}_2$ is

$$\bar{R}_2 \geq 5 \cdot 10^{-2} R_2 \tag{28}$$

Introducing the density (p) of active sites

$$p = \frac{N}{Q} \tag{29}$$

the inequality (28) together with relations (25) and (27) gives

$$\frac{1}{\sqrt{p}} \geq \frac{\sqrt{f_1}}{2}\left[1 + \sqrt{\frac{0.40\,l}{\sqrt{f_1}} - 40}\right] \tag{30}$$

This means that given an experimental error of 5%, R_1 can be noted beside $\bar{R}_2$ only in case of inequality (30) being fulfilled. To evaluate inequality (30) the order of magnitude of the area of active sites and of the thickness of the diffusion layer must be known. By equation (3) of Levich giving the

thickness of the diffusion layer, the following relation is found for dilute aqueous solutions of hydrogen:

$$l \approx \frac{7 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{n}} \text{ cm} \tag{31}$$

where n is the number of rpm. of the electrode.

As to the size of active sites we can, on identifying them with lattice dislocations, assume that they are identic with the area of unit cell in the platinum crystal lattice. As the lattice constant of Pt is 3.9 Å,

$$f_1 = 1.52 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \tag{32}$$

At $n = 1000$ rpm it follows from equation (31) that

$$l \approx 2.2 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \tag{33}$$

By applying equations (32) and (33) to relation (30) we find

$$p \leq 10^{11} \tag{34}$$

This means that at this active site density $\bar{R}_2$ can only be detected besides $\bar{R}_1$, if the error is 5%. From relations (32) and (33) it can further be seen, that the condition of validity of equation (25), the relation $l > 4.5 \sqrt{f_1}$, too, is fulfilled, the notation of which will thus be omitted subsequently. Expressions (25) and (27) of $\bar{R}_1$ and $\bar{R}_2$ are, by taking into account relation (34), modified as follows:

$$\bar{R}_1 = \frac{1}{\varkappa Q} \frac{1.1 \cdot 10^7}{p}$$

$$\bar{R}_2 = \frac{1}{\varkappa Q} l \qquad p \leq 10^{11} \tag{35}$$

The resultant resistance ($\bar{R}$) becomes

$$\bar{R} = \bar{R}_1 + \bar{R}_2 = \frac{1}{\varkappa Q} \left[\frac{1.1 \cdot 10^7}{p} + l \right]; \qquad p \leq 10^{11} \tag{36}$$

By comparing equations (9), (15) and (36)

$$i = Q \cdot D \frac{1}{\frac{1.1 \cdot 10^7}{p} + l} \Delta c; \qquad p \leq 10^{11} \tag{37}$$

That is

$$k_d = Q \cdot D \frac{1}{\frac{1.1 \cdot 10^7}{p} + l}; \qquad p \leq 10^{11} \tag{38}$$

By applying Levich's equation (3) to the thickness of the diffusion layer, relation (38) is modified as follows:

$$k_d = \frac{Q \cdot D}{\frac{1.1 \cdot 10^7}{p} + \frac{1.61 \cdot \nu^{1/6} \cdot D^{1/3}}{\omega^{1/2}}}; \quad p \leq 10^{11} \tag{39}$$

or, linearized

$$\frac{1}{k_d} = \frac{1}{QD}\left[\frac{1.1 \cdot 10^7}{p} + 1.61 \cdot \nu^{1/6} \cdot D^{1/3} \frac{1}{\omega^{1/2}}\right] \tag{40}$$

that is, the reciprocal of the rate constant of the diffusion process on a rotating disc electrode changes linearly with the reciprocal square root of the number of rpm. Such a relation was also found by FRUMKIN (equ. 5). The relation obtained on the electric analogue of diffusion with inhomogeneous boundary conditions, therefore, correctly represents the dependence of the rate constant of hydrogen diffusion on the number of rpm in the case of a rotating disc electrode. Thus, relation (40) can, in case of $p \leq 10^{11}$, be used to determine the active site density of the electrode. If we design by A and B the intercept and slope of function $1/k_d$ vs. $1/w^{1/2}$, we get from equation (40)

$$\frac{B}{A} = \frac{1.61 \cdot \nu^{1/6} \cdot D^{1/3}}{1.1 \cdot 10^7} p; \quad p \leq 10^{11} \tag{41}$$

or by putting rpm instead of the angular velocity

$$\frac{B}{A} = 4.52 \cdot 10^{-7} \cdot \nu^{1/6} \cdot D^{1/3} \cdot p; \quad p \leq 10^{11} \tag{42}$$

Knowing the active site density, the surface coverage (σ) by active sites can be computed

$$\sigma = pf_1 \tag{43}$$

On application of relation (32)

$$\sigma = 1.52 \cdot 10^{-15} p \tag{44}$$

By introducing the coverage, inequality (34) is modified as follows

$$\sigma \leq 1.5 \cdot 10^{-4} \tag{45}$$

This means that the coverage can be determined from the dependence of the rate constant of the diffusion process on the number of rpm in case of an experimental error of 5% only, if it is less than $1.5 \cdot 10^{-4}$.

To illustrate the method of determining the active site density (coverage) outlined above, the hydrogen diffusion current was measured on a platinized platinum disc of 0.239 cm^2 apparent surface area in the interval of 150—1000 rpm. The experimental apparatus was practically identic with the one described in our previous paper [4]. The electrolite was 1 N aqueous sulfuric acid solution through which a stream of oxygen-free nitrogen was bubbled during the measurements. As a reference electrode a hydrogen electrode of 1 atm. was

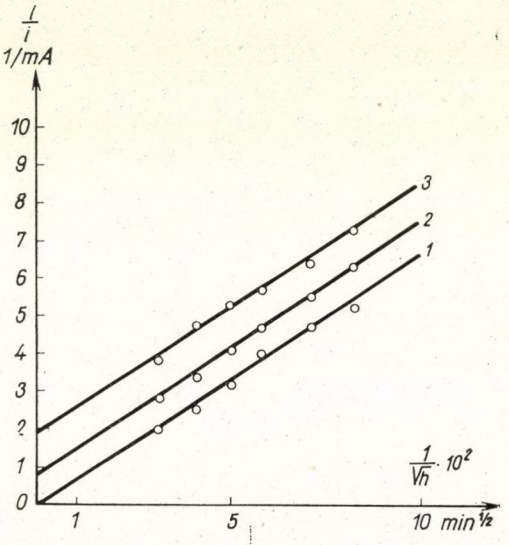


Fig. 5

used, made up with the same solution, the Luggin capillary tip placed close to the measuring electrode. For better reproducibility, the cathodic diffusion current was measured and the current, for which the potential of the measuring electrode equalled that of the reference electrode, determined by interpolation. Under these circumstances

$$\begin{aligned} C_0 &\approx 0 \\ C_a &= H \end{aligned} \tag{46}$$

where H is the absorption coefficient of hydrogen.

The results are shown in table II. The experimental values plotted according to equations (37) and (40) are shown in Fig. 5. The series of measurements 1 was taken immediately after platinizing the electrode, series 2 and 3 six and twelve days later. Using the curve of Fig. 5 and data from our previous publication [4] ($\nu = 1.19 \cdot 10^{-2}\ cm^{-2}\ s^{-1}$ and $D = 2.85 \cdot 10^{-5}\ cm^{-2}\ s^{-1}$) the active site densities calculated from equation (42) are also listed in Table II.

Table II

Dependence of the hydrogen diffusion current on the number of rpm of the electrode at different times after platinizing

№ \ $n\ \frac{1}{\text{min}}$	150	200	300	400	600	1000	$p \cdot 10^{-10}$	$o \cdot 10^{5}$
			i, mA					
1	0.193	0.213	0.250	0.306	0.378	0.501	>10	>15
2	0.160	0.182	0.213	0.244	0.308	0.360	1.3	2.0
3	0.136	0.158	0.179	0.191	0.213	0.260	0.6	0.9

SUMMARY

It was found that the density of the diffusion current can, with regard to the active sites on the surface, be described by the differential equation for diffusion with inhomogeneous boundary condition.

An electric analogue apparatus was constructed, modelling stationary diffusion in a cylindrical tube with inhomogeneous boundary conditions. With the aid of the model it was found, that the resistance (R) of a cylindrical conductor of length l and radius r_2 into which the current enters by a concentric circular area of radius r_1, on one end ($r_1 < r_2$) and on the entire area of radius r_2, on the other is

$$R = \frac{1}{\varkappa}\left[0.240\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) + \frac{l}{r_2^2\,\pi}\right]; \quad l > 8r_1 \qquad \text{(I)}$$

where $\varkappa$ is the specific conductivity.

Applying the relation found on the electrical analogue apparatus for the hydrogen diffusion current (i) to the case of a rotating disc electrode (using Levich's relation derived for the thickness of the diffusion layer) the following relation was derived:

$$\frac{1}{i} = \left[\frac{1.1 \cdot 10^{7}}{p} + \frac{1.61 \cdot \nu^{1/6} \cdot D^{1/3}}{\omega^{1/2}}\right] \frac{1}{Q \cdot D\,(C_0 - C_d)}; \quad p \leq 10^{11} \qquad \text{(II)}$$

where Q is the surface area of the electrode, D the diffusion constant of dissolved hydrogen, ν the kinematic viscosity of the solution, ω the angular velocity, p the active site density, c_0 and c_d the concentration of dissolved hydrogen in the bulk of the solution and in the liquid film immediately in touch with the electrode surface.

With the aid of relation (II) the active site density on an aged platinized platinum electrode was determined and found to amount to $1.3 \cdot 10^{10}$, and $0.6 \cdot 10^{10}$, respectively.

LITERATURE

1. Levich, V. G.: Ж. Физ. Хим. (Zh. Fiz. Khim.) **18,** 335 (1944).
2. Aykazyan, E. A., Fedorova, A. I.: Докл. Акад. Наук СССР (Dokl. Akad. Nauk SSSR) **86,** 1137 (1952).
3. Frumkin, A. N., Aykazyan, E. A.: Докл. Акад. Наук СССР (Dokl. Akad. Nauk SSSR) **100,** 315 (1955).
4. Vértes, Gy., Nagy, F.: Magyar Kém. Foly. **66,** 450 (1960).
5. Frumkin, A. N., Aykazyan, E. A.: Изв. Акад. Наук СССР, отдел. Хим. Наук (Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk) **2,** 202 (1959).
6. Todes, O. M., Shapiro, A. P.: Кинетика и катализ (Kinetika i Kataliz) **2,** 324 (1960).

Bestimmung der Zahl der aktiven Zentren auf einer platinierten Platinelektrode von dem Diffusionsstrom des Wasserstoffes

F. NAGY, GY. HORÁNYI und GY. VÉRTES

Zusammenfassung. In Verbindung mit dem Diffusionsstrom des Wasserstoffes wurde festgestellt, daß man die Stromstärke — infolge der auf der Oberfläche befindlichen aktiven Zentren — mit der für die stationäre Diffusion unter inhomogenen Grenzbedingungen gültigen Differentialgleichung beschrieben kann.

Es wurde eine elektrische Analogeinrichtung bereitet, die die stationäre Diffusion in einem zylindrischen Rohr unter inhomogenen Grenzbedingungen modelliert. Mittels diesens Modells wurde festgestellt, daß der Widerstand (R) eines zylindrischen Leiters von Länge l und Radius r_2, wobei der Strom am einen Deckplan nur an einer konzentrischen Scheibe vom Radius $r_1(r_1 < r_2)$, während an der anderen Scheibe an der ganzen Oberfläche vom Radius r_2 eintritt, durch die Gleichung

$$R = \frac{1}{\varkappa}\left[0.240\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) + \frac{l}{r_2^2\,\pi}\right]; \quad l > 8r_1 \tag{I}$$

bestimmt wird, wo $\varkappa$ die spezifische Leitungsfähigkeit bezeichnet.

Bei Anwendung des mittels der elektrischen Analogeinrichtung erhaltenen Zusammenhanges zur Berechnung des Diffusionsstromes des Wasserstoffes (i), wurde im Falle einer drehenden Elektrodenscheibe die folgende Relation abgeleitet (wobei der von LEWITCH für die Dicke der Diffusionsschicht abgeleitete Zusammenhang verwendet wurde):

$$\frac{1}{i} = \left[\frac{1.1 \cdot 10^7}{p} + \frac{1.61 \cdot \nu^{1/6} \cdot D^{1/3}}{\omega^{1/2}}\right] \frac{1}{Q \cdot D \cdot (C_0 - C_a)}; \quad p \leq 10^{11} \tag{II}$$

wo Q die Elektrodenoberfläche, D die Diffusionskonstante des gelösten Wasserstoffes, ν die kinematische Viskosität der Lösung, ω die Angelgeschwindigkeit, p die Dichte der aktiven Zentren, c_0 und c_a die Konzentration des gelösten Wasserstoffes im Inneren der Lösung bzw. im Flüssigkeitsfilm bedeuten, der sich mit der Elektrodenoberfläche unmittelbahr berührt.

Auf Grund des Zusammenhanges (II) wurde auf einer geälterten platinierten Platinelektrode die Dichte der aktiven Zentren bestimmt, wofür der Wert von $1.3 \cdot 10^{10}$ bzw. $0.6 \cdot 10^{10}$ erhalten wurde.

Определение числа активных центров на платинированном платиновом электроде на основе диффузионного тока водорода

Ф. НАДЬ, ДЬ. ХОРАНИ и ДЬ. ВЕРТЕШ

Резюме. В связи с диффузионным током водорода авторы установили, что вследствие имеющихся на поверхности активных центров силу тока можно описать уравнением стационарной диффузии при неоднородных граничных условиях.

Изготовили электрическое аналогичное оборудование, которое моделирует стационарную диффузию в цилиндрической трубке при неоднородных граничнчх условиях. При помощи модели установили, что сопротивление (r) цилиндрического проводника с радиуса r_2 и длиной l, на одной конце которого ток вступает через концентрический круг с радиуса $r_1(r_1 < r_2)$, а на другом через весь круг радиуса r_2, равно:

$$R = \frac{1}{\varkappa}\left[0.240\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) + \frac{l}{r_2^2\,\pi}\right]; \quad l > 8r_1 \tag{1}$$

где $\varkappa$ — удельная проводимость.

Применяя зависимость, полученную при помощи электрического аналогичного оборудования, для расчета диффузионного тока (i) водорода, в случае вращающегося

дискового электрода, авторы вывели (используя выведенную Левичем зависимость для толщины слоя диффузии):

$$\frac{1}{i} = \left[\frac{1.1 \cdot 10^7}{p} + \frac{1.61\, \nu^{1/6} \cdot D^{1/3}}{\omega^{1/2}}\right] \frac{1}{Q \cdot D\,(C_0 - C_a)}\,; \quad p \leq 10^{11} \qquad \text{(II)}$$

где Q — поверхность электрода, D — коэффициент диффузии растворенного водорода, ν — кинематическая вязкость раствора, ω — угловая скорость, p — плотность активных центров, c_0 и c_a — концентрация растворенного водорода внутри раствора и в пленке жидкости, непосредственно соприкасающейся с поверхностью электрода.

На основании зависимости (II) определили плотность активных центров на платинированном платиновом электроде после старения которая оказалось равной $1.3 \cdot 10^{10}$, и $0.6 \cdot 10^{10}$.

Dr. Ferenc NAGY
György HORÁNYI
György VÉRTES
Budapest II. Pusztaszeri út 57/69.

POLYAMIN-METALLKOMPLEXE, IV.*

KINETISCHE UNTERSUCHUNG DER OXYDATION DES ÄTHYLENDIAMIN-KUPFERKOMPLEXES

J. NYILASI und Z. BOKSAY

(Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest, und Forschungsgruppe für Anorganische Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 13. Juni 1961

Die auf oxydative Desamination des Äthylendiamin-Kupferkomplexes bezüglichen bisherigen Untersuchungen [1] wurden in n NaOH-Lösung bei 100° C mit solchen Gemengen ausgeführt, in welchen das Verhältnis von Metall : Stickstoff 1:2, 1:4 bzw. 1:8 betrug und durch welche ammoniak- und kohlensauerfreie Luft mit einer Geschwindigkeit von 20 L/St durchgeleitet wurde. Das Maß der unter solchen Umständen verlaufenden Ammoniakfreisetzung konnte mit der Zerfallgeschwindigkeit der Kupferkomplexe von anderen Diaminen bzw. Diaminderivaten verglichen werden, außerdem war es auch möglich, die Rolle der verschiedenen Stoffe mit promotorischer Wirkung zu untersuchen [2]. Vor der eingehenderen Prüfung der Desamination des Äthylendiamin-Kupferkomplexes war es aber unbedingt notwendig, vorerst festzustellen, ob die Oxydation des Komplexes durch den gelösten Sauerstoff hervorgerufen wird oder ob die Reaktion an der Oberfläche der Gasblase vor sich geht.

Zu den Untersuchungen wurden Äthylendiamin (BDH-Fabrikat) und krist. Kupfersulfat »zur Analyse« (Firma Merck) verwendet. Die 30 ml Gemenge waren auf NaOH bezogen 1 n, auf Äthylendiamin aber 0,04 molar, das Verhältnis von Kupfer : Stickstoff wurde 1 : 8 gewählt. Durch die in den mit Kühler versehenen 100 ml Jenaer Kjeldahlkolben befindlichen Gemenge wurde ein Luftstrom einerseits mittels Glasrohres von 5 mm innerem Durchmesser, anderseits durch Jenaer Sinterglasfilterschicht Nr 33 G 3 mit 20 L/St Geschwindigkeit geleitet und die Menge des bei 100° C freigesetzten Ammoniakstickstoffes gemessen. — Bezüglich der Messungseinzelheiten sei auf die schon zitierten Mitteilungen hingewiesen. Es konnte festgestellt werden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Gesamtoberfläche der Blasen in keiner Weise beeinflußt wird, woraus die Folgerung gezogen werden kann, daß die Oxydation durch den gelösten Sauerstoff verursacht wird.

Aus den Ergebnissen der früheren und der oben beschriebenen Messungen ist ersichtlich, daß der Stickstoffgehalt des Äthylendiamin-Kupferkomplexes in Form von Ammoniak nicht einmal innerhalb 16 Stunden vollkommen freigesetzt wird. Weiterhin waren wir bestrebt, mit langwierigen Versuchsreihen festzustellen, wieviel Zeit zum vollkommenen Ablauf der Reaktion nötig sei, bzw. wieviel Ammoniak unter den gegebenen Umständen gewonnen werden kann. Die Messungen wurden mit Gemengen von der früher angegebenen Zusammensetzung bei 100° C ausgeführt (Luftzufuhr durch Gasrohr). Die Mengen

* Mitteilung III: Acta Chim. Hung. **25**, 443 (1960).

des freigesetzten Ammoniakstickstoffes wurden in Funktion der Reaktionszeit auf Abb. 1 dargestellt.

Tabelle I

Menge des freigesetzten Ammoniakstickstoffes

Stunden	Bei Luftzuleitung	
	durch Glasrohr	durch Glassinterfilter
1	14,8% N	14,5% N
2	24,0	23,7
3	28,7	28,9
4	36,9	35,8
5	42,5	42,9
6	46,0	45,4
7	48,8	49,1
8	50,6	51,2
9	53,7	52,8
10	56,0	54,7
11	57,5	56,8
12	59,1	60,3
13	60,8	61,4
14	62,6	63,0
15	64,7	64,5
16	65,5	66,2

Wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, nähert sich die Menge des freigesetzten Stickstoffes einem Grenzwert, welcher aber geringer ist als 100%. Um festzustellen, ob der Reststickstoff in Form einer Aminogruppe zugegen ist, wurde mit einem Teil des Rückstandes eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ausgeführt. Es ergab sich aber nur ein sehr geringer Stickstoffgehalt, d. h. der Rückstand enthält praktisch keine Aminogruppe. Mit dem Griess—Ilosvayschen Reagens konnte jedoch Nitrit nachgewiesen werden, was darauf hinweist, daß außer der Ammoniakbildung auch ein anderer Vorgang verläuft.

Auf Grund der Kurve, welche die freigesetzte Ammoniakmenge in der Funktion der Zeit darstellt, ist anzunehmen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit (Mol/St) der Konzentration der Aminogruppen (c) proportional ist, sie vermindert sich aber exponential mit dem Fortschreiten der Reaktionszeit. Wird die Menge des freigesetzten Ammoniaks mit x bezeichnet, dann kann man schreiben:

$$\frac{dx}{dt} = k_x c \qquad (1)$$

wo k_x konstant ist. — Die Bildungsgeschwindigkeit der anderen Nebenprodukte wird mit ähnlicher Gleichung ausgedrückt. — Bezüglich des i-ten Nebenproduktes, dessen Menge mit y_i bezeichnet wird, kann folgende Gleichung

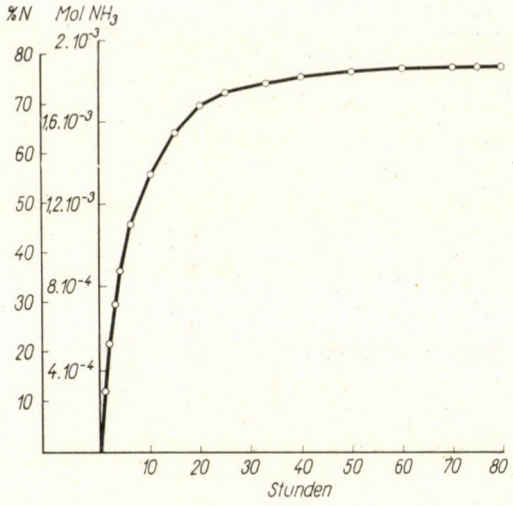


Abb. 1

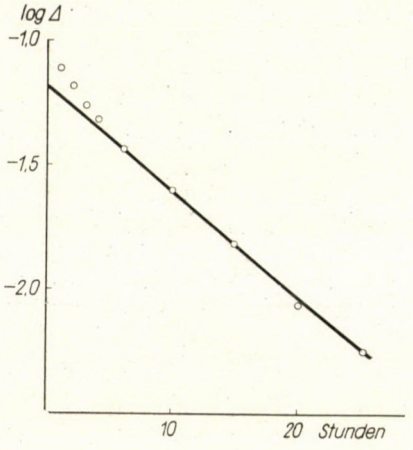


Abb. 2

aufgeschrieben werden:

$$\frac{dy_i}{dt} = k_i c. \tag{2}$$

Es ist augenscheinlich, daß

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{1}{V}\left(\frac{dx}{dt} + \sum \frac{dy_i}{dt}\right) = -\frac{1}{V}\left(k_x + \sum k_i\right) c = -k' c. \tag{3}$$

wo V das Lösungsvolumen bedeutet, welches bei allen Versuchen identisch ist; $k' =$ konstant. Die Lösung der Differentialgleichung (3):

$$C = C_0 e^{-k't} \tag{4}$$

wobei C_0 die dem Zeitpunkt $t = 0$ zugehörende Konzentration angibt. — Wird die Zeitabhängigkeit von c in die Gleichung (1) substituiert und wird nach t — zwischen den Zeitpunkten t (beliebig) und $t = \infty$ — integriert, so ergibt sich folgende Gleichung:

$$x_\infty - x = \frac{k_x C_0}{k'} e^{-k't}. \tag{5}$$

Wird der Logarithmus von $x_\infty - x$ (im weiteren kurz mit Δx bezeichnet) in Funktion der Zeit dargestellt, so sollte man der Gleichung (5) gemäß eine Gerade erhalten. Aus Abb. 2 ist ersichtlich, daß nur die den größeren Stick-

stoffprozenten angehörenden Punkte in der Geraden liegen, die Werte zwischen 0 und ungefähr 50% aber nicht, woraus auf eine größere Reaktionsgeschwindigkeit gefolgert werden kann. — Es kann daher vorausgesetzt werden, daß die beiden Aminogruppen des Äthylendiamins als Ammoniak nicht gleichzeitig abgespaltet werden, sondern zuerst die eine, u.zw. mit größerer Geschwindigkeit als die andere Gruppe. — Da diese erste Stufe der Reaktion infolge der größeren Geschwindigkeit leichter zu untersuchen ist und weiterhin hier die Nebenreaktionen voraussätzlich eine kleinere Rolle spielen, wird im folgenden nur diese

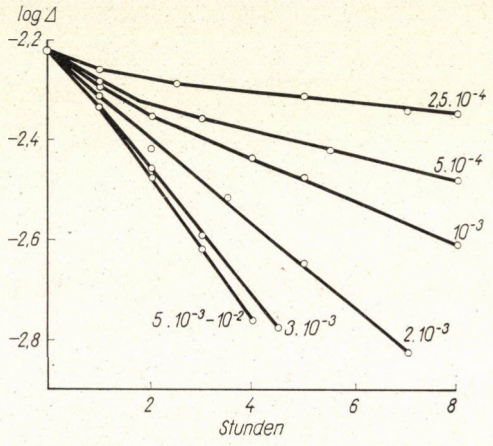


Abb. 3

behandelt. Die Gleichung (5) bleibt formal mit der Modifizierung gültig, daß der Wert x_∞ die den 50% des gesamten Stickstoffes entsprechende Menge, c_0 aber die Konzentration des unzersetzten Äthylendiamins (in Einheiten Mol/L) bedeuten wird. — Außerdem ist es möglich, auch weiter zu vereinfachen, da $k_x = k'$, wonach

$$x = c_0 \, e^{-k't}. \tag{6}$$

Der Wert der in der Gleichung vorkommenden Konstante k' (scheinbare Geschwindigkeitskonstante) hängt von mehreren Faktoren ab, z. B. von der Konzentration des gelösten Sauerstoffes oder des Kupfers. Im Zusammenhang damit wurde erst die Abhängigkeit von der Kupferkonzentration untersucht. Im Laufe dieser Untersuchungen waren die Anfangskonzentration des Äthylendiamins (0,04 Mol/L), die Laugenkonzentration (1 n), die Temperatur (100° C), weiterhin die Sauerstoffkonzentration (Luftdurchleitung mit 20 L/St-Geschwindigkeit) konstant, nur der Metallgehalt wurde variiert. — Die Lösungen enthielten $2{,}5 \cdot 10^{-4}$; $5 \cdot 10^{-4}$; 10^{-3}; $2 \cdot 10^{-3}$; $3 \cdot 10^{-3}$; $5 \cdot 10^{-3}$ und 10^{-2} Grammatomgewicht Kupfer pro Liter. Zur Bestimmung der scheinbaren Geschwindigkeitskonstante k', sowie zur Bestätigung der Gleichung (5) dient Abb. 3 (die

neben den Geraden befindlichen Nummern geben die Kupferkonzentration an). Wie ersichtlich, fallen die Punkte in einem ziemlich großen Intervall auf eine Gerade. Auch läßt sich beobachten, daß die Gleichung in der ersten Stunde nicht gültig ist; durch Extrapolation auf den Zeitpunkt $t = 0$ wird der Wert $\log 6 \cdot 10^{-3} = -2{,}22$ nicht erhalten. Abb. 4 stellt die Abhängigkeit des k' von der Kupferkonzentration dar. Die Horizontale der Abb. zeigt, daß die Geschwindigkeit bei einem größeren Kupfergehalt von der Kupferkonzentration unabhängig ist. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß der während der Erwärmung auf 100° C ausscheidende Niederschlag eine ständige Kupfer-

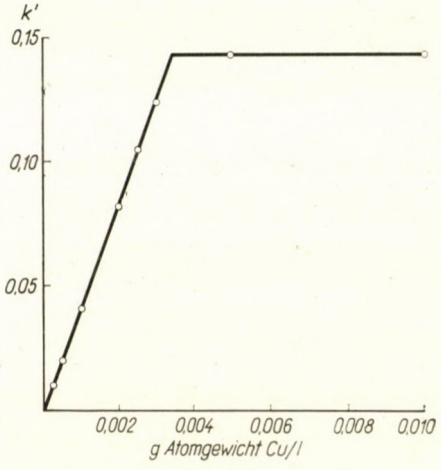


Abb. 4

ionenaktivität sichert. Die Gerade zwischen dem Anfangspunkt des Koordinatensystems und dem Schneidepunkt bestätigt die Proportionalität der Geschwindigkeit mit der Kupferkonzentration. Der Schneidepunkt gibt an, wieviel Kupfer sich maximal bei der angegebenen Konzentration des Äthylendiamins lösen kann, d. h. wie groß die Konzentration des Komplexes ist. Da die Konzentration der Liganden verglichen mit jener des Komplexes ziemlich hoch ist, kann die Folgerung gezogen werden, daß die Löslichkeit bzw. die Stabilität des Komplexes unter den angegebenen Versuchsumständen ziemlich gering ist.

Obwohl die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Äthylendiamins auf Grund der zeitlichen Änderung der Geschwindigkeit vorauszusehen ist, und die Proportionalität dieser beiden beim Anschreiben der Geschwindigkeitsgleichung als Annahme schon in Betracht gezogen wurde, scheint es doch notwendig, diese Annahme durch Variierung der Anfangskonzentrationen unmittelbar zu bestätigen. — Daher wurden zwei Lösungsserien untersucht. In einer war die Menge des eingewogenen Kupfers in solchem Überschuß (0,01 Grammatomgewicht pro Liter) vorhanden, daß ein

Niederschlag in jedem Fall entstand, in der anderen Serie dagegen waren die Lösungen homogen (0,0005 Grammatomgewicht Kupfer/l). Zur Bestätigung der Proportion wurde der zur vierten Stunde gehörende Wert Δx auf Abb. 5 in Funktion der Anfangskonzentrationen graphisch dargestellt, da der exponentiale Faktor der Gleichung (5) in diesem Fall konstant ist. — Wie die Abbildungsangaben zeigen, besteht die Proportion tatsächlich, nur bei den Äthylendiaminkonzentrationen, welche geringer sind als $3 \cdot 10^{-2}$ Mol/l, kommt eine Abweichung vor.

Aus diesen Versuchsergebnissen können bezüglich der Kinetik der Desaminationsgeschwindigkeit gewisse Folgerungen gezogen werden. — Die Reaktionsgeschwindigkeit ist unter gewissen Konzentrationsumständen der Kon-

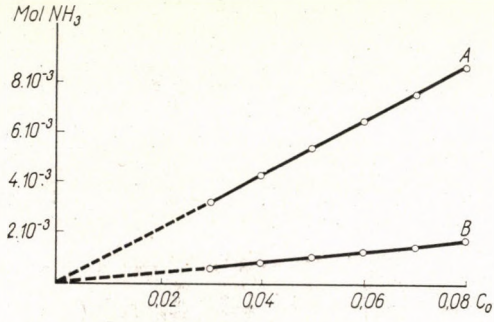


Abb. 5

zentration des Kupfers, im wesentlichen also des Komplexes proportional. — Anderseits aber ist die Menge des freigesetzten Ammoniaks auch der Konzentration des im Komplex nicht gebundenen Äthylendiamins proportional. Es kann festgestellt werden, daß die Reaktion sowohl bezüglich des Äthylendiamins, wie auch des Kupfers (Komplexes) von erster Ordnung ist. — Unter Berücksichtigung dieser Umstände kann gefolgert werden, daß die eine, die Geschwindigkeit bestimmende Phase des untersuchten Vorganges im Falle eines günstigen Zusammenstoßes der Komplex- bzw. Äthylendiaminmoleküle vor sich geht.

Während der weiteren Versuche wurde der Zusammenhang der Desaminationsgeschwindigkeit mit der Konzentration des gelösten Sauerstoffes in solcher Weise untersucht, daß das Verhältnis des Sauerstoffes und Stickstoffes in den durch die Komplexgemische geblasenen Gasgemengen variiert wurde. Zum Mischen und Aufbewahren der Gase wurden meteorologische Gummiballone verwendet, welche auf 250 Liter gefüllt wurden. Die Menge der Gasbestandteile wurde mittels Durchleitens durch eine 5 l Gasuhr gemessen. Die verwendeten Gasgemische enthielten 1,25; 2,5; 5; 10; 20; 40; 60; 80 bzw. 100% Sauerstoff. — Die Wirkung der Sauerstoffkonzentration wurde bei drei verschiedenen

Kupferkonzentrationen (10^{-2}; $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ und $5 \cdot 10^{-4}$ Grammatomgewicht Kupfer pro Liter) untersucht. Die Ergebnisse sind auf Abb. 6 dargestellt. Wie ersichtlich, zeigt sich kein anomales Verhalten bei geringerem Sauerstoffgehalt als 20%. Dieser Teil des Diagramms wurde — vergrößert — auch auf Abb. 7

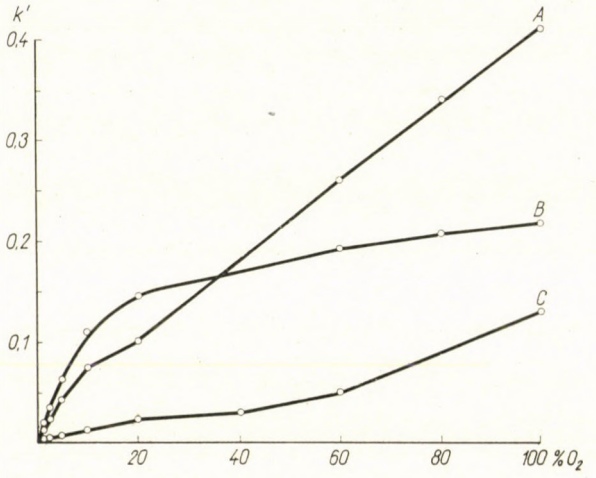


Abb. 6

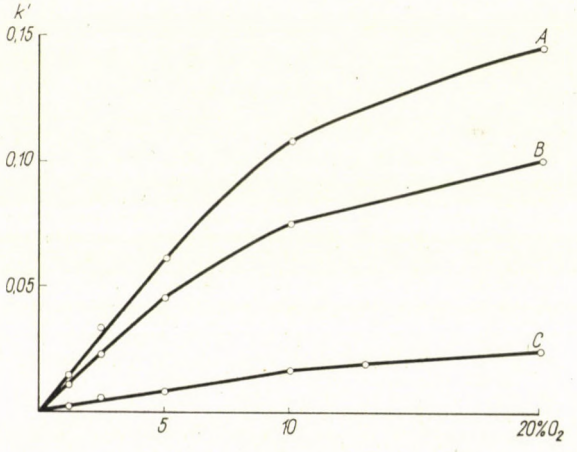


Abb. 7

dargestellt, wobei zu beobachten ist, daß die scheinbare Geschwindigkeitskonstante in der Anfangsperiode der, in Prozenten ausgedrückten Sauerstoffkonzentration des durchströmenden Gases proportional ist. Bei höheren Sauerstoffkonzentrationen (Abb. 6) werden die Umstände sehr kompliziert, die Auswertung des ganzen Graphikons gelang im Besitze der bisherigen Versuchsangaben noch nicht.

Um diese Messungen zu ergänzen, wurde die scheinbare Geschwindigkeitskonstante im Laufe des Durchleitens von Gasgemengen mit bestimmtem Sauerstoffgehalt auch im Falle verschiedener Kupferkonzentrationen bestimmt. Die auf Abb. 8 dargestellten Ergebnisse sind insoweit beruhigend, weil der Knickpunkt sowohl beim 5% wie auch beim 20% Sauerstoffgehalt fast an der gleichen Stelle erscheint. Beim Durchleiten von reinem Sauerstoff zeigt sich

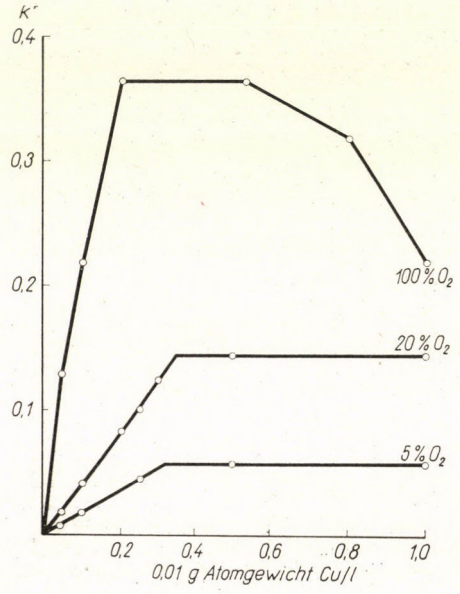


Abb. 8

dagegen eine störende Wirkung auch bei verhältnismäßig geringen Kupferkonzentrationen und es ist sehr gut ersichtlich, daß schon eine Geschwindigkeitsverminderung unter diesen Umständen, über einer gewissen Kupferkonzentration, eintritt. — Es ist möglich, daß diese Erscheinung auf die Bildung des Nitrits zurückzuführen ist.

Zum Schluß wurde die Desaminationsgeschwindigkeit im Zusammenhang mit der Temperaturänderung zwischen 60° C und 100° C, bei den früher erwähnten Metall- bzw. Sauerstoffgehalten untersucht. Aus den erhaltenen Resultaten kann man feststellen, daß die Verhältnisse unter 80° C ziemlich kompliziert sind, zur Erklärung dieser Erscheinung sind die bisherigen Erfahrungen ungenügend. — Es ist aber bemerkenswert, daß die Geschwindigkeit des Verlaufes in jenem Konzentrationsintervall, in dem die scheinbare Geschwindigkeitskonstante sowohl der Konzentration des Kupfers als auch der des Sauerstoffes proportional war, von der Temperatur unabhängig ist.

Für die Desaminierungsgeschwindigkeit, welche in Systemen mit verschiedenem Äthylendiamin- und Kupfergehalt, unter verschiedenen Versuchs-

bedingungen bestimmt wurde, gilt — auf Grund unserer Versuchsergebnisse — folgende verallgemeinerte Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k\, 0{,}966\, V C_{pc_0}\, e^{-kCpt}, \tag{7}$$

wo x = die Menge des bis zur t Stunde freigesetzten Stickstoffes in Molen, c_0 = die Anfangskonzentration des Äthylendiamins in Mol/Liter Einheiten, V = das Lösungsvolumen in Liter, C = die Konzentration des Kupfers, p = der Sauerstoffgehalt des durchströmenden Gases in %, k = die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante: 3,58 bezeichnen.

Die Gültigkeit der Gleichung ist auf $t \geq 1{,}5$ St Zeitpunkte und auf folgende Konzentrationsbereiche beschränkt: $p \leq 5\%$, $C \leq 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l; $c_0 \geq 3 \cdot 10^{-2}$ Mol/l. Da die Geschwindigkeit des Verlaufes unter den angegebenen Konzentrationsumständen von der Temperatur unabhängig ist, ist die obere Gleichung zwischen 80° C und 100° C für jede Temperatur gültig.

Bei den Versuchen wirkte Frau B. Komlós erfolgreich mit, wofür wir auch hier unseren besten Dank aussprechen.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Geschwindigkeit der in alkalischem Medium ausgeführten oxydativen Desamination von verschiedene Mengen Äthylendiamin bzw. Kupfer enthaltenden Systemen untersucht. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist — unter bestimmten Konzentrationsumständen — der Konzentration des Kupfers (Komplexes) sowie des im Komplex nicht gebundenen Äthylendiamins proportional. Die Reaktion ist sowohl bezüglich des Äthylendiamins wie auch des Kupfers von erster Ordnung. Die Oxydation wird durch den aus dem durchströmenden Gas ausgelösten Sauerstoff bewirkt. Bei geringen Sauerstoffgehalten ist die Verlaufsgeschwindigkeit dem Sauerstoffgehalt proportional. Die Desaminationsgeschwindigkeit wird in gewissen Fällen durch die größere Sauerstoffkonzentration zurückgedrängt.

Es wurde eine Gleichung abgeleitet, mit welcher der Zusammenhang der Reaktionsgeschwindigkeit im bestimmten Konzentrationsintervall mit der Temperatur sowie mit der Konzentration der Reagenzien ausgedrückt werden kann. — Die Geschwindigkeitskonstante ist zwischen 80° C und 100° C von der Temperatur unabhängig.

LITERATUR

1. Nyilasi, J.: Magyar Kém. Foly. **65,** 341 (1959); **66,** 313 (1960); Acta Chim. Hung. **22,** 51 (1960); **25,** 49 (1960).
2. Nyilasi, J., Boksay Z.: Magyar Kém. Foly. **67,** 52, (1961); Acta Chim. Hung. **25,** 443 (1961).
3. Nyilasi, J.: Magyar Kém. Foly. **64,** 57 (1958); Acta Chim. Hung. **16,** 131 (1958).

Polyamine-metal Complexes, IV.

Kinetical Investigation of the Oxidation of the Copper Complex of Ethylendiamine

J. NYILASI and Z. BOKSAY

Summary. The rates of oxidative deamination of systems containing various amounts of ethylendiamine and copper, respectively, were studied in an alkaline medium. Under given conditions of concentration, the reaction rates proved to be proportional to the concentration of copper (in the complex), and to that of ethylenediamine not bound as complex. The reaction is of first order in respect to both ethylenediamine and copper. Oxidation is carried out by dissolved oxygen originating from the streaming gas. In the case of low oxygen concentrations, the rate of the process is proportional to the oxygen contents. In certain cases, the rate of deamination is reduced by higher concentrations of oxygen.

An equation was evolved which expresses, in a given range of concentration, the dependence of reaction rate on time and on the concentration of active substances. In the temperature range 80—100° C, the rate constant proved to be independent of temperature.

Полиаминовые металлические комплексы, IV.

Я. НИЛАШИ и З. БОКШАИ

Резюме. Авторы изучали скорость окислительного дезаминирования систем, содержащих различные количества этилендиамина и меди. Скорость реакции — в случае определенных условий концентрации — пропорциональна концентрации меди (комплекса) и этилендиамина, несвязанного в комплексе. Реакция является реакцией первого порядка как для этилендиамина, так и для меди. Окисление проводит кислород, освобождающийся из протекающего газа. В случае небольших концентраций кислорода скорость процесса пропорциональна содержанию кислорода. Более высокая концентрация кислорода, в определенных случаях снижает скорость дезаминирования.

Авторы вывели уравнение, которое в определенном интервалле концентраций выражает зависимость скорости реакции от времени, а также от концентрации действующих веществ. Постоянная скорости в пределах 80 и 100° С независима от температуры.

Dr. János NYILASI
Dr. Zoltán BOKSAY
Budapest VIII. Múzeum körút 6—8.

СКОРОСТЬ ДИССОЦИАЦИИ ТЕТРАФЕНИЛГИДРАЗИНА

Ф. ТЮДЁШ и М. АЗОРИ

(Центральный Научно-исследовательский Институт Химии Академии Наук Венгрии Будапешт)

Поступило 25 августа 1961 г.

Установление процесса диссоциации гексафенилэтана на трифенилметил радикалы *(Гомберг,* 1900 г. [1]) сыграло существенную роль в развитии химии органических свободных радикалов и значительно повлияло на создание и развитие теории химического строения, а также кинетики реакций (в первую очередь, кинетики цепных реакций).

Тетрафенилгидразин (в дальнейшем ТФГ) принято рассматривать, как азотное производное гексафенилэтана. *Виланд* в 1911 г. показал [2], что ТФГ, во многих отношениях, действительно ведет себя как гексафенилэтан; например, его бесцветные растворы при нагревании становятся зелеными, а при охлаждении вновь обесцвечиваются. Так как эти цветные растворы не подчиняются закону Ламберта—Бера, для объяснения этого явления можно принять следующую реакцию диссоциации:

$$Ph_2N\text{-}NPh_2 \rightleftarrows Ph_2N\cdot + \cdot NPh_2 \qquad (1)$$

Разрыв связи N—N подтверждается тем фактом, что эти растворы реагируют с окисью азота с образованием N-нитрозодифениламина.

$$Ph_2N\cdot + NO \rightleftarrows Ph_2N\text{-}NO \qquad (2)$$

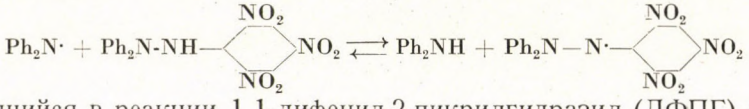
Последнюю реакцию применяли *Кейн* и *Виселоджл* [3] для измерения скорости диссоциации (1). (Метод поглощения окиси азота впервые использовали *Циглер* и его сотрудники [4] для измерения скорости диссоциации гексаарилэтанов.) Измерения проводили при темпетратурах от 75 до 100° в растворе о-дихлорбензола и установили, что энергия активации процесса составляет $30 \pm 1{,}5$ ккал.

Однако, при проведении этих опытов возникло много затруднений. В первых опытах расход окиси азота составлял 75—95% от теоретического (2 моля NO на 1 моль ТФГ). Это расхождение, на основе подробного изучения процесса, объясняется тем, что часть ТФГ разлагается еще до введения окиси азота в систему. При дальнейших кинетических измерениях также не удалось полностью избежать пиролиза твердого ТФГ, таким образом, количество поглощенной окиси азота в этих случаях тоже

составляло 85—95% от теоретического. Поэтому, действительную концентрацию ТФГ невозможно было вычислить непосредственно из навески, а лишь можно было судить о ней по количеству поглощенного NO, после полного протекания реакции. При более низких температурах, однако, вышеуказанный прием не может быть применен, вследствие чрезвычайно медленного протекания реакции; в таких случаях, полное поглощение окиси азота определялось косвенным путем, т. е. подбирались разные значения и считалось подходящим то, которое давало постоянное значение для константы скорости унимолекулярной реакции. Далее, если примем во внимание то, что скорость растворения окиси азота, в некоторой степени, может влиять на результаты измерения, то можно установить, что этот метод не совсем удобен для точных кинетических измерений.

По наблюдениям *В. Франценa* [5], радикалы дифенилазота, образующиеся в процессе диссоциации ТФГ, реагируют с N,N,N′,N′ — тетраэтил-п-фенилендиамином с образованием катиона Вурстера, имеющего голубую окраску. Эту реакцию Францен попытался использовать и для измерения скорости диссоциации ТФГ [6]. Проводя измерения в анизоле, для энергии активации он получил величину равную 29,2 ккал. Этот метод, безусловно, более удобен чем Циглеровский, однако, имеет одну слабую сторону, а именно: стабильность катиона Вурстера умеренная, и при более длительных измерениях разложение его уже становится заметным. При таких обстоятельствах *Францену* [6] удалось следить за процессом лишь до 20%-ной диссоциации. Однако, экспериментальные данные Франценa, ограниченные довольно узким температурным интервалом, даже в таких условиях дают большой разброс.

О другом методе определения, отличающемся от вышеуказанных, мы коротко сообщили в 1958 г. [7]. Этот метод основан на следующей равновесной реакции:



(3)

Образующийся в реакции 1,1-дифенил-2-пикрилгидразил (ДФПГ) является чрезвычайно стабильным, имеющим интенсивную окраску, благодаря чему его можно хорошо определить фотометрически. Таким образом, эта реакция теоретически дает возможность для определения скорости диссоциации. (Заметим, что с производными 1,1-дифенил-2-пикрилгидразина (ДФПГ—Н) имеет место аналогичная реакция).

Изучение ТФГ, а также радикалов дифенилазота, кроме теоретического интереса, имеет и практическое значение. На практике часто применяют дифениламин и его производные в качестве ингибиторов различных цепных реакций (например, окислительных, полимеризационных). Обычно предполагают, что в первой ступени этих реакций могут образовываться ради-

калы дифенилазота по уравнению:

$$R\cdot + H{-}NPh_2 \rightarrow R{-}H + \cdot NPh_2$$

которые, в зависимости от условий реакции, в дальнейшем могут вступать в различные реакции (димеризация, диспропорционирование, рекомбинация с другими радикалами и т. д.). Подробно смотри [8].

В данном сообщении мы излагаем результаты измерений, проведенных после появления предыдущего краткого сообщения, для проверки применимости этого метода.

Экспериментальная часть

ТФГ мы готовили по методу *Гаттермана—Виланда* [9], путем окисления дифениламина перманганатом калия. Сырой продукт, имеющий темную окраску, перекристаллизовывали из смеси бензол-петролейный эфир (в объемн. отношении 1:1); (12 мл./1 гр. вещества). Растворение целесообразно вести как можно быстрее, во избежание диспропорционирования. К горячему раствору добавляли активированный уголь, затем фильтровали и добавляли такой же объем холодного петролейного эфира. После охлаждения выпадали совершенно бесцветные кристаллы. Данные анализа: содержание азота 8,52% (теоретическое 8,32%). Вещество хранилось годами при —5° над хлористым кальцием, и при этом не наблюдалось никаких изменений. Использованный при измерениях 1,1-дифенил-2-пикрилгидразин (в дальнейшем ДФПГ—Н) получали по рецепту *Поарие* [10] и дважды перекристаллизовывали из смеси хлороформа и абсолютного спирта. Точка плавления 172°. О синтезе 1,1-дифенил-2-(2,6-динитрофенил)-гидразина мы недавно сообщили [11].

Применяемый в качестве растворителя бензол тщательно очищали по специальному методу, описанному в [11]. По нашим контрольным фотометрическим измерениям, убывание концентрации ДФПГ, в приготовленном таким образом бензоле, не было заметно даже после 5—10 часового кипячения.

Методика эксперимента. Так как образующиеся в процессе реакции радикалы (дифенилазот, ДФПГ) не взаимодействуют с кислородом, то опыты можно проводить в присутствии воздуха. Опыты проводили в закрытом стеклянном реакционном сосуде, в котором температуру можно поднять выше точки кипения растворителя. Устройство этого реакционного сосуда давало возможность отбирать пробы по ходу реакции.

Таким образом, в отдельных опытах мы пользовались одним и тем же свежеприготовленным основным раствором, из которого периодически отбирали пробы. Систему термостатировали с точностью $\pm 0{,}05°$, а отобранные пробы сразу охлаждали до 10° и производили фотометрические измерения. (Нужно заметить, что оптическая плотность проб не изменялась при стоянии в течение нескольких часов при комнатной температуре.) Оптическую плотность проб измеряли на фотометре Пульфриха, одновременно на трех фильтрах (S 53, S 57 и S 61). Так как, в этой спектральной области ДФПГ—Н, в некоторой степени, тоже абсорбирует, то концентрацию недиссоциированного ТФГ (c), следует рассчитывать по следующей формуле:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{D(t) - D_0}{D_\infty - D_0}$$

где C_0-начальная концентрация ТФГ, D_0, $D(t)$ и D_∞ — оптические плотности раствора в начале реакции, в момент t и в конце реакции, соответственно. Измерения, для большей точности, проводили в начале реакции в более длинных кюветтах затем, по мере увеличения оптической плотности, в более узких. Определение D_∞ проводили следующим образом: в конце реакции, когда в системе оставалось всего лишь 5—10% ТФГ, раствор выдерживали 1,5—2 часа при 90°, после чего количество неразложившегося ТФГ было меньше чем 0,1%.

Результаты опытов и их обсуждение

По данным исследований *Виланда* [2], образующиеся при диссоциации радикалы дифенилазота очень быстро диспропорционируются уже при 70°.

Поэтому, при измерениях нужно создавать такие условия, чтобы радикалы дифенилазота могли бы прореагировать моментально после их образования. Те же условия нужно выполнять для того, чтобы скорость образования ДФПГ была равна скорости диссоциации ТФГ; если образующиеся радикалы не взаимодействуют тотчас же с ДФПГ—Н, то имеется возможность и для рекомбинации, что, казалось бы, замедляет скорость диссоциации. Так как реакции (1) и (3) являются равновесными, легко понять, что для смещения равновесия в правую сторону, нужно брать ДФПГ—Н в избытке.

В процессе реакции, первоначальная двухкомпонентная система переходит в пятикомпонентную. Однако, для определения необходимо, чтобы между компонентами происходила исключительно лишь реакция (3). В связи с этим, в первую очередь, возникает вопрос, что взаимодействует ли радикал дифенилазота с ДФПГ. Вопрос вполне законный, так как известно, что радикал дифенилазота легко реагирует, например, с трифенилметильным радикалом, образуя устойчивый продукт присоединения (12). По данным исследований Гольдшмидта (13), ДФПГ тоже взаимодействует с трифенилметильным радикалом. Гольдшмидт попытался провести реакцию ДФПГ + дифенилазот (13), однако, вместо ожидаемого продукта присоединения, он получил лишь ДФПГ—Н, с почти количественным выходом. Из этого можно заключить, что между ДФПГ и дифенилазотом реакция присоединения не имеет места. Это положение количественно подтверждается нашими экспериментами (см. ниже).

И без подробного кинетического анализа можно видеть, что если в системе имеют место лишь реакции (1) и (3) в прямом направлении (точнее, если скоростями обратных реакций можно пренебречь), то должны совершаться следующие два условия: 1. реакция кинетически унимолекулярная; 2. константа скорости унимолекулярной реакции независима от начальных концентраций ТФГ и ДФПГ—Н.

Выполнение первого условия мы показали в предыдущем нашем сообщении [7]. Для того чтобы доказать выполнимость второго условия, мы в широком интервале изменяли концентрацию ДФПГ—Н, и в одном опыте снизили концентрацию ТФГ больше чем в два раза.

На основе собранных, в таблицах № I и IV, данных можно установить, что константы скорости, вычисленные по уравнению унимолекулярной реакции, согласуются в пределах экспериментальных погрешностей (максимальное отклонение $\pm 5\%$); далее, можно установить, что эти небольшие отклонения не показывают зависимости от концентрации. Следовательно, мы можем заключить, что по ходу реакции выполняются оба вышеуказанные условия (табл. № I).

Величина константы скорости реакции в опыте № 3, даже в случае применения всего лишь двойного избытка ДФПГ—Н, хорошо совпадает со

Таблица № I

опыт № 3.		опыт № 4.		опыт № 5.		опыт № 6.		опыт № 7.	
t мин.	$10^2 \cdot c/c_0$	t мин.	$10^2 \cdot c/c_0$	t мин.	$10^2 \cdot c/c_0$	t мин.	$10^2 \cdot c/c_0$	t мин.	$10^2 \cdot c/c_0$
0	100	0	100	0	100	0	100	0	100
15	81,8	15	82,5	10	77,8	10	79,4	10	84,03
30	64,7	30	66,5	20	65,5	20	68,6	20	73,80
45	50,1	45	52,5	30	55,6	30	57,9	30	62,55
60	40,2	60	44,4	40	46,3	40	48,6	40	52,90
75	30,5	75	33,4	50	39,6	50	39,3	50	47,20
90	24,4	90	26,2	60	33,1	60	34,8	60	41,00
110	16,5	111	19,0	70	28,6	70	30,4	70	33,22
140	11,3	121	16,5	80	22,7	80	26,6	80	28,00
170	6,83	135	12,5	90	19,05	90	21,3	90	24,58
		150	10,5	100	16,7	100	17,5	100	21,00
		165	7,6	110	13,6	110	13,0	110	15,88
		180	6,6	120	10,3	120	8,32	130	12,50
		210	3,1	130	9,0	130	7,99	140	10,20
				140	7,93	140	6,90	150	10,11
				150	6,58	170	4,30		

средним значением. Из значения D_∞—D_0, мы можем установить, что в этой реакции прореагировало 94% ТФГ (оставшиеся 6%, повидимому, разложились диспропорционированием). Отсюда видно, что уже при двойном избытке гидразина реакцию (3) почти полностью можно сместить в правую сторону. Это позволяет сделать вывод о том, что окислительно-восстановительный потенциал системы дифенилазот-дифениламин значительно выше, чем системы ДФПГ—ДФПГ—Н.

Все же, для полного исключения побочной реакции разложения, в дальнейших опытах мы работали с десяти-двадцатикратным избытком ДФПГ—Н. В таких условиях значения $D_\infty - D_0$ (по отношению к одинаковым концентрациям ТФГ) были постоянными в пределах $\pm$ 1,5%, и хорошо совпадали с результатом, полученным с раствором из чистого ДФПГ. Это обстоятельство однозначно показывает, что радикалы дифенилазота и ДФПГ не взаимодействуют в условиях измерений.

В связи с измерениями нужно указать еще на одно обстоятельство, а именно: измеряемая концентрация непрореагировавшего ТФГ должна быть независимой от применяемого светофильтра. Это условие, как и следовало ожидать, выполнялось во всех опытах; для демонстрации последнего в таблице № II представлены подробные данные опыта № 12.

Таблица № II

t мин.	S 53	S 57	S 61
	c/c_0		
0	100	100	100
50	86,5	86,7	87,3
100	74,8	76,5	77,2
150	67,3	67,5	67,7
200	59,2	59,4	59,7
250	49,7	50,5	50,5
300	43,8	46,7	45,0
350	39,2	39,0	38,5
400	34,0	34,7	36,0
450	29,8	30,6	31,0
500	25,8	26,9	26,2
550	22,6	23,1	23,2
600	19,9	19,2	19,9
650	18,5	19,0	19,1
700	16,0	16,0	15,5

Для определения энергии активации диссоциации, опыты проводились в пределах температур 60—85°, через 5°. Результаты этих опытов собраны в таблице № III.

Таблица № III

опыт № 1, 85°		опыт № 2, 85°		опыт № 8, 75°		опыт № 9, 75°	
t мин.	$10^2 \cdot c/c_0$	t мин.	$10^2 \cdot c/c_0$	t мин.	$10^2 \cdot c/c_0$	t мин.	$10^2 \cdot c/c_0$
0	100	0	100	0	100	0	100
10	84,7	8	77,2	20	85,0	20	80,8
20	64,7	16	64,1	40	70,5	40	69,5
30	52,0	25	52,6	60	58,0	60	59,6
40	40,9	31	44,4	80	49,3	80	48,7
50	29,7	40	35,0	100	42,7	100	42,2
60	16,7	48	30,7	120	35,2	120	34,9
70	15,6	56	23,0	140	27,4	140	29,5
80	11,7	65	20,2	160	23,8	160	25,2
90	9,45	72	17,7	180	19,3	190	19,8
100	6,96	80	14,2	200	15,9	200	17,9
		88	10,9	220	13,3	220	14,7
		96	8,92	240	11,2	246	11,4
		104	8,00			260	10,8
						280	10,2

опыт № 10, 70°		опыт № 11, 70°		опыт № 12, 65°		опыт № 13, 60°	
t мин.	$10^2 \cdot c/c_0$	t мин.	$10^2 \cdot c/c_0$	t мин.	$10^2 \cdot c/c_0$	t мин.	$10^2 \cdot c/c_0$
0	100	0	100	0	100	0	100
30	84,1	30	84,4	50	86,8	80	88,5
60	72,8	60	70,4	100	76,1	160	79,1
90	62,3	90	60,4	150	67,5	240	70,8
120	53,8	120	53,2	200	59,4	320	63,2
150	48,6	150	46,1	250	50,2	410	55,6
180	41,2	180	41,9	300	45,2	490	50,6
210	35,0	210	37,2	350	38,9	570	46,5
240	29,2	240	32,2	400	34,9	650	41,9
270	27,1	270	28,3	450	30,4	730	37,3
300	23,3	300	24,4	500	26,2	810	33,9
330	19,7	330	21,5	550	23,0	890	29,8
360	16,7	360	19,7	600	19,4	970	27,5
390	12,9	390	18,6	650	19,1	1050	25,6
420	11,9			700	15,9	1130	20,7

Наконец, в таблице № IV представлены начальные параметры опытов и полученные значения констант скоростей. Как мы видим, параллельные измерения хорошо совпадают при каждой температуре. Зависимость констант скоростей от температуры, при изображении в соответствии с урав-

Таблица № IV

№	t(C°)	10^4 (ТФГ)$_0$ моль/л.	10^4(ДФПГ-Н)$_0$ моль/л.	$\kappa \cdot 10^3$ мин.$^{-1}$	среднее значение
1	85	0,951	15,3	27,2	25,9
2	85	0,946	52,5	24,6	
3	80	1,21	5,11	16,4	16,4
4	80	1,11	25,6	15,7	
5	80	1,001	52,1	17,3	
6	80	0,996	29,2	16,2	
7	80	1,00	20,7	16,2	
8	75	0,982	25,6	9,20	9,00
9	75	0,951	50,2	8,79	
10	70	0,982	25,2	5,00	4,90
11	70	0,934	50,2	4,80	
12	65	0,961	25,2	2,66	
13	60	0,961	25,2	1,39	

нением Аррениуса, показана на рисунке № 1. Из опытных точек, рассчитывая по методу наименьших квадратов, мы получили следующую зависимость для константы скорости:

$$k = 6{,}15 \cdot 10^{13} \exp\{-28040/RT\}\ \text{сек}^{-1}$$

Вероятная ошибка энергии активации равна $\pm$ 510 кал., а величину предэкспоненциального множителя можно принять точной в пределах $\pm$ 35%.

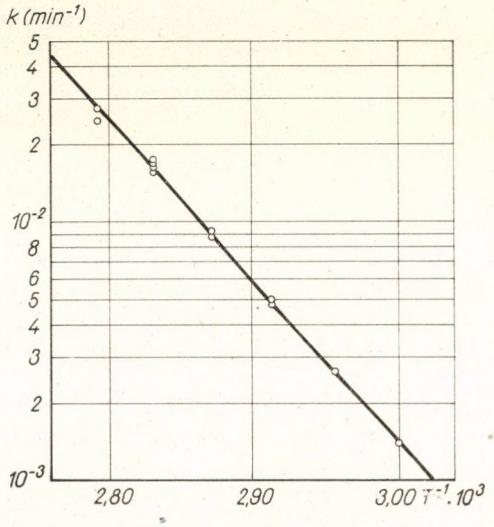


Рис. 1

Отметим, что в опыте № 7, вместо ДФПГ—Н, применяли 1,1-дифенил-2-(2,6-динитрофенил)-гидразин. Как видно из таблицы № 4, с этим веществом получили такую же величину для константы скорости, как и с ДФПГ—Н. Следует отметить, что этот гидразин практически не абсорбирует в данной спектральной области.

По этим данным реакцию (3) можно считать довольно общей и применимой для определения скорости диссоциации многих таких веществ, при распаде которых образуются радикалы, не способные реагировать с ДФПГ (или же с 1,1-дифенил-2-(2,6-динитрофенил)-гидразилом). Весьма вероятно, что этот метод можно применить, например, для изучения диссоциации различных тетразанов.

По данным измерений *Франценa* [5], теплота диссоциации ТФГ равна 23,5 $\pm$ 2 ккал./моль. Рассчитывая из энергии активации и теплоты диссоциации, рекомбинация радикалов дифенилазота требует энергии активации 4,5 $\pm$ 2,5 ккал./моль (для снижения погрешности этой величины требуются более точные данные для теплоты диссоциации).

Энергия активации рекомбинации свободных радикалов в газовой фазе, обычно составляет величину меньше 1 ккал. Однако у стабильных свободных радикалов, в некоторых случаях, обнаружили значительную энергию активации. Например, энергия активации рекомбинации трифенилметильных радикалов составляет 8 ккал./моль. Эта энергия расходуется на преодоление сил отталкивания, действующих между объемистыми трифенилметильными радикалами [14]. Значительную энергию активации наблюдали (5,7—8,3 ккал./моль) также и при рекомбинации замещенных 1,1-дифенил-2-бензоилгидразилов [15], где, однако, не нужно считаться с подобным эффектом отталкивания. Вильмар и Шварц объясняют это явление тем, что энергия активации в этом случае требуется для изменения валентного состояния. В случае радикалов дифенилазота, повидимому, нужно считаться с промежуточным положением между двумя предельными возможностями. Бóльшая часть энергии активации затрачивается на изменение валентного состояния, остальная часть (вероятно меньшая) идет на преодоление отталкивания, возникающего между четырьмя фенильными группами.

Выражаем благодарность *Эдит Фюлёп* за участие в экспериментальной работе.

РЕЗЮМЕ

Нами разработан метод для определения скорости диссоциации тетрафенилгидразина. Этот метод основан на реакции, проходящей с большой скоростью, между радикалами дифенилазота и 1,1-дифенил-2-пикрилгидразином, в результате которой образуются радикалы 1,1-дифенил-2-пикрилгидразила интенсивной окраски. Скорость диссоциации измеряли фотометрически, при температурах от 65 до 85° в бензольном растворе, и определили параметры Аррениуса константы скорости унимолекулярной реакции. Наконец, рассчитали и дискутировали значение энергии активации димеризации радикалов дифенилазота.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gomberg, M.: Chem. Ber. **33,** 3150 (1900).
2. Wieland, H.: Annalen **381,** 200 (1911).
3. Cain, C. K., Wiselogle, F. Y.: J. Am. Chem. Soc. **62,** 1163 (1940).
4. Ziegler, K., Orth, P., Weber, K.: Annalen **504,** 131 (1933).
5. Franzen, V.: Chem. Ber. **88,** 1697 (1955).
6. Franzen, V.: Annalen, **604,** 251 (1957).
7. Tüdős, F., Azori, M.: Magyar Kém. Foly. **64,** 605 (1958).
8. *Ангерт, Л. Г., Кузьминский, А. С.:* Роль и применение антиоксидантов в каучуках и резинах. (Госхимиздат, Москва), 1957.
9. *Гаттерманн, Л., Виланд, Г.:* Практические работы по органической химии. (Госхимиздат, Москва—Ленинград) 1948, стр. 397.
10. Poirier, R. H., Kahler, E. J., Benington, F.: J. Org. Chem. **17,** 1437 (1952).
11. Tüdős, F., Azori, M., Varsányi, Gy., Holly, S.: MTA KKKI Közleményei, **5,** 43 (1961); Acta Chim. Hung. (в печати).
12. *Уотерс, У.:* Химия свободных радикалов, (Изд. И. Л. Москва), 1948.
13. Goldschmidt, S.: Chem. Ber. **55,** 628 (1922).
14. Szwarc, M.: Disc. Faraday Soc. **2,** 39 (1947).
15. Wilmarth W. K., Schwartz, N.: J. Am. Chem. Soc. **77,** 4551 (1955).

Dissoziationsgeschwindigkeit von Tetraphenylhydrazin

F. TÜDŐS und M. AZORI

Zusammenfassung. Ein Verfahren wurde zur Bestimmung der Dissoziationsgeschwindigkeit von Tetraphenylhydrazin entwickelt. Das Verfahren beruht auf der — zwischen den Diphenylstickstoffradikalen und dem 1,1-Diphenyl-2-pikryl-hydrazin sich abspielenden — schnellen Reaktion, die zur Bildung von stabilen, intensiv gefärbten 1,1-Diphenyl-2-pikryl-hydrazyl Radikalen führt. Die Geschwindigkeit der Dissoziation wurde bei Temperaturen von 60 und 85° C, in Benzollösung photometrisch gemessen und es wurden die Arrhenius-Parameter der unimolekularen Geschwindigkeitskonstante bestimmt. Es wurde schließlich die Aktivierungsenergie der Dimerisation der Diphenylstickstoffradikale erörtert.

Rate of Dissociation of Tetraphenylhydrazine

F. TÜDŐS and M. AZORI

Summary. A method was evolved for the determination of the dissociation rate of tetraphenylhydrazine. This method is based on the fact that a rapid reaction takes place between diphenylnitrogen radicals and 1,1-diphenyl-2-picryl hydrazine. In the course of this reaction, stable and intensively coloured 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl radicals form. The rate of dissociation was measured in a benzene solution at 60° and 85° by photometry, and the Arrhenius parameters of the unimolecular rate constant were established. Lastly, the activation energy of the dimerization of the diphenylnitrogen radicals is discussed.

Dr. Ferenc TÜDŐS
Mária AZORI
Budapest II. Pusztaszeri út 57/69.

ÜBER DIE HERSTELLUNG VON SYMMETRISCHEN THIODIBENZOESÄUREN

Á. KUCSMAN und I. KAPOVITS

(Institut für Organische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 12. Juli 1961

Gelegentlich unserer Untersuchungen [1], die das Ziel hatten eine nähere Einsicht in den Verlauf der Reaktion von Thioäthern mit Chloramin-T zu gewinnen, benötigten wir die 2.2′-, 3.3′- und 4.4′-Thiodibenzoesäure. In dieser Mitteilung berichten wir über eine zweckmäßige Herstellung dieser Verbindungen.

Von den oben erwähnten Verbindungen war bisher nur die 2.2′-Thiodibenzoesäure ausführlich beschrieben worden. Sie wurde zuerst von MAYER [2] durch Erhitzen einer wäßrigen, mit Kaliumcarbonat neutralisierten Lösung von Thiosalicylsäure und 2-Chlor-benzoesäure auf 140° in Anwesenheit von Kupferpulver gewonnen. Fast gleichzeitig gelang es HINSBERG [3] 2.2′-Thiodibenzoesäure durch Erhitzen von Dithiosalicylsäure herzustellen. Über Ausbeuten wird in diesen beiden Mitteilungen nicht berichtet. Vor einigen Jahren haben GILMAN und ESMAY [4] über die Unzulänglichkeit des Verfahrens von MAYER und HINSBERG berichtet, und eine Methode zur Herstellung der 2.2′-Thiodibenzoesäure beschrieben. Laut dieser erhitzt man ein Gemisch der Alkalisalze der 2-Chlor-benzoesäure und Thiosalicylsäure mit Kupferpulver auf 200°. Die Ausbeute beträgt 75%.

Über die 4.4′-Thiodibenzoesäure lag bisher nur eine etwas spärliche Angabe vor. Es ist aus Analysendaten zu vermuten, daß ein bei 315° schmelzendes Produkt, das ROSENMUND und HARMS [5] durch Erhitzen (160—200°) einer alkalischen Lösung von 4-Brom-benzoesäure, die als Zusatz Kaliumrhodanid, Kupfer(I)rhodanid und Bariumperoxid enthielt, 4.4′-Thiodibenzoesäure darstellte. Die Ausbeute ist nicht angegeben.

Durch Heranziehung der Arylierungsmethode, die SHARP [6] bei Verbindungen anderen Typs gebrauchte, konnten wir alle drei *sym.*-Thiodibenzoesäuren gut reproduzierbar und in verhältnismäßig guter Ausbeute herstellen. Als Arylierungsmittel diente der entsprechende Jodbenzoesäure-methylester oder -äthylester, der mit Thiosalicylsäure, weiterhin 3-Mercapto-benzoesäuremethylester bzw. 4-Mercapto-benzoesäureäthylester in siedendem Benzylalkohol, in Anwesenheit von Kupferpulver und wasserfreiem Kaliumcarbonat unter Luftausschluß (Stickstoffstrom) umgesetzt wurde (R = CH_3 oder C_2H_5):

$$\begin{matrix} HOOCC_6H_4SH \\ (ROOCC_6H_4SH) \end{matrix} + JC_6H_4COOR \xrightarrow[\text{2. Alkalische Verseifung, dann Säure}]{\text{1. BzOH, } K_2CO_3\text{, Cu, } N_2\text{, Kochen}} S(C_6H_4COOH)_2$$

Statt der freien 3- und 4-Mercapto-benzoesäure wurden deshalb ihre Ester angewandt, weil die freien Säuren äußerst leicht zu den entsprechenden Disulfiden oxydiert werden. — Bei der Herstellung der 4.4′-Thiodibenzoesäure konnte fallweise aus dem Reaktionsgemisch ihr, infolge einer Umesterung entstandener Dibenzylester gewonnen werden. Der Dibenzylester kristallisiert aus Alkohol vorzüglich und liefert bei der Verseifung in quantitativer Ausbeute die Säure. Es ist deshalb angezeigt selbst die unmittelbar gewinnbare, rohe 4.4′-Thiodibenzoesäure, die durch Kristallisation schwer zu reinigen ist, über ihren Benzylester in reinen Zustand zu bringen.

Nach dem oben geschilderten Verfahren kann die 2.2′-, 3.3′-, bzw. 4.4′-Thiodibenzoesäure in einer Ausbeute von 72, 40 bzw. 58% d. Th. hergestellt werden.

Beschreibung der Versuche

2.2′-Thiodibenzoesäure

Ein Gemisch von 100 ml Benzylalkohol, 7,7 g (0,05 Mol) Thiosalicylsäure [7], 13,2 g (0,05 Mol) 2-Jod-benzoesäuremethylester, 21 g (0,15 Mol.) frisch geglühtes K_2CO_3 und 0,5 g Kupferbronze (pulvis pur., Schuchardt) wurde unter ständigem Rühren und Durchstreichen eines Stickstoffstromes 5 Stunden rückfließend gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch mit 350 ml Äther und 200 ml 2%iger Kalilauge versetzt und einmal gründlich durchschüttelt. Man schüttelte die abgetrennte Ätherschicht zweimal mit je 100 ml 2%iger Kalilauge, dann die vereinigte alkalisch-wäßrige Lösung zweimal mit je 75 ml Äther aus. Nachdem der Äther aus der mit Tierkohle versetzten wäßrigen Lösung am Wasserbad vertrieben wurde, fiel nach dem Ansäuern mit 130 ml 20%iger Schwefelsäure die 2,2′-Thiodibenzoesäure in Form eines weißen Niederschlages an. Die abfiltrierte, mit Wasser gewaschene Substanz wog trocken 10 g (72% d. Th.). Durch einmaliges Umkristallisieren aus 70 ml Eisessig ließ sich ein analysenreines Produkt gewinnen. Schwach gelbstichige, weiße Kristalle; Schmp. 230—232°, übereinstimmend mit der Literaturangabe [2, 3, 4].

$C_{12}H_8S(COOH)_2$ (274,28). Äquivalentgew.: ber. 137,1, gef. 136.

3.3′-Thiodibenzoesäure

Ein Gemisch von 25 ml Benzylalkohol, 2,1 g (0,0125 Mol.) 3-Mercapto-benzoesäuremethylester, 3,3 g (0,0125 Mol.) 3-Jod-benzoesäuremethylester, 2,2 g (0,0125 Mol.) frisch geglühtes Kaliumcarbonat und 0,13 g Kupferbronze wurde — wie oben angegeben — 5 Stunden gekocht. Zu Beginn war eine ziemlich heftige Reaktion zu beobachten. Nach dem Abkühlen wurde das mit je 75 ml Wasser und Äther versetzte Gemisch durchgeschüttelt, dann die abgetrennte Ätherschicht zweimal mit je 25 ml 4%iger Kalilauge ausgeschüttelt, und die wäßrigen Anteile vereinigt. Aus der Ätherlösung konnte keine 3,3′-Thiodibenzoesäure abgesondert werden. Die wäßrige Lösung wurde 6 Stunden am Wasserbad erwärmt, nach dem Abkühlen zweimal mit je 30 ml Äther ausgeschüttelt, dann nach Vertreiben des gelösten Äthers mit 5n-Salzsäure angesäuert. Das so ausgefällte Rohprodukt wurde abgeschleudert, in der Zentrifuge mit Wasser gut gewaschen und am Wasserbad getrocknet. Gelbliches Pulver, 2,2 g. Die Beiprodukte ließen sich durch Kochen mit 50 ml Alkohol herauslösen. Der ungelöste Rückstand konnte aus 75 ml Propionsäure umkristallisiert werden (Tierkohle). Das mit Alkohol gewaschene Reinprodukt wog trocken 1,36 g (40% d. Th.). Schmp. 289—290°.

$C_{12}H_8S(COOH)_2$ (274,28). Ber. C 60,9; H 3,7; S 11,7%. Äquivalentgew. 135,1. Gef. C 60,6; H 3,9; S 11,6%. Äquivalentgew. 138.

Die Ausgangssubtanz 3-Mercapto-benzoesäuremethylester wurde aus 3.3′-Dithiodibenzoesäure [9] auf ähnliche Weise gewonnen wie Thiosalicylsäuremethylester aus der entsprechenden Dithioverbindung [7, 8].

4.4′-Thiodibenzoesäure-dibenzylester

Ein Gemisch von 100 ml Benzylalkohol, 9,1 g (0,05 Mol.) 4-Mercapto-benzoesäure-äthylester [7], 13,8 g (0,05 Mol.) 4-Jod-benzoesäureäthylester, 7 g (0,05 Mol.) frisch geglühtes Kaliumcarbonat und 0,5 g Kupferbronze wurde auf übliche Weise 5 Stunden gekocht. Zu Beginn war eine lebhafte Reaktion zu beobachten. Nach dem Abkühlen wurde das mit je 300 ml Wasser und Äther versetzte Gemisch durchgeschüttelt, die abgetrennte Ätherschicht zweimal mit je 100 ml 3%iger Kalilauge gewaschen und die wäßrigen Anteile vereinigt. — Die mit Magnesiumsulfat getrocknete Ätherlösung hinterließ beim Abdestillieren des Äthers und Benzylalkohols (Unterdruck) ein mit Kristallen durchsetztes Öl, aus welchem dann die mit Wasserdampf flüchtigen Anteile vertrieben wurden. Der Rückstand lieferte beim Kristallisieren aus 80 ml Alkohol (Tierkohle) 6,7 g des fast reinen Dibenzylesters (Schmp. 102°). — Die wäßrige, alkalische Lösung wurde 6 Stunden am Wasserbad erwärmt, dann nach dem Abkühlen zweimal mit je 75 ml Äther ausgeschüttelt. Nach dem Ansäuern der ausgeätherten Lösung, aus welcher der Äther vorher am Wasserbad vertrieben wurde, mit 15 ml konz. Salzsäure fiel ein weißer, feinkörniger Niederschlag aus, der abgeschleudert, im Zentrifugenrohr mit Wasser zweimal gewaschen, am Filter abgepresst und zum Schluß im Vakuumexsiccator über Calciumchlorid getrocknet wurde. Die so gewonnene, rohe Dicarbonsäure wog trocken 6,3 g.

Man erwärmte die oben gewonnene, rohe Dicarbonsäure (6,3 g) mit 16 ml Thionylchlorid nach Zusatz von 2 Tropfen wasserfreiem Pyridin 2 Stunden am Wasserbad (Feuchtigkeitsausschluß), destillierte danach das überschüssige Thionylchlorid bei Unterdruck ab und vertrieb die letzten Spuren durch Abdestillieren von zugesetztem, wasserfreiem Benzol. Der Rückstand wurde mit 6 ml Benzylalkohol und 20 ml wasserfreiem Pyridin versetzt, dann das Gemisch nach zweistündigem Stehen bei Raumtemperatur 2 Stunden am Wasserbad erwärmt, hierauf bei Unterdruck eingedampft. Der so gewonnene Rückstand kristallisierte beim Vermengen mit Wasser. Das im Vakuumexsiccator getrocknete Produkt lieferte nach einmaligem Umkristallisieren aus 120 ml Alkohol den analysenreinen Dibenzylester (6,3 g) vom Schmp. 104—105°.

$C_{28}H_{22}O_4S$ (454,51). Ber. C 74,0; H 4,9; S 7,0. Gef. C 73,7; H 4,9; S 7,2%.

Die Gesamtausbeute an Dibenzylester (13 g) beträgt auf den angesetzten Mercapto-benzoesäureester berechnet 57% d. Th.

4.4′-Thiodibenzoesäure

Eine Lösung von 2,3 g (0,005 Mol.) 4,4'-Thiodibenzoesäure-dibenzylester und 1,3 g (0,02 Mol.) Kaliumhydroxid in 40 ml Äthanol wurde 4 Stunden am Wasserbad erwärmt, dann das mit weißen Kristallen des Kalium-4.4'-thiodibenzoats durchsetzte Gemisch abgekühlt. Das abfiltrierte, mit absolutem Alkohol gewaschene Kristallgut wog trocken 1,6 g (91% d. Th.). Das Produkt kann unmittelbar der Reaktion mit Chloramin-T unterworfen werden. Durch Ansäuern einer 10%igen wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes ließ sich die freie Säure in Form eines feinkörnigen Niederschlages ausfällen. Der Niederschlag wurde in der Zentrifuge abgesondert, mit Wasser gewaschen, dann am Filter abgepresst und im Vakuumexsiccator getrocknet (1 g, 73% d. Th.). Durch einmaliges Umkristallisieren aus 35 ml Propionsäure (Tierkohle) und Waschen der Kristalle mit Alkohol konnte ein reines Produkt gewonnen werden, das trocken 0,5 g wog. Schmp. 307—310°.

$C_{12}H_8S(COOH)_2$ (274,88). Ber. S 11,7%. Äquivalentgew. 137,1. Gef. S 11,4%. Äquivalentgew. 131.

Wir danken Herrn Prof. V. Bruckner für die Anregung dieser Arbeit.

Die Mikroanalysen wurden in unserem Institut von Frau H. Schweiger, Frau J. Kajtár und Frau S. Kutassy durchgeführt, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken.

ZUSAMMENFASSUNG

Die 2.2′-, 3.3′- und 4.4′-Thiodibenzoesäure läßt sich am zweckmäßigstem so herstellen, daß man die entsprechende Mercaptobenzoesäure bzw. deren Ester mit dem entsprechenden Jodbenzoesäureester in Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kupferpulver in siedendem Benzylalkohol umsetzt, dann den erhaltenen Ester verseift.

LITERATUR

1. KUCSMAN, Á., KAPOVITS, I., TANÁCS, B.: Tetrahedron **18,** 79 (1962).
2. MAYER, F.: Ber. **43,** 584 (1910).
3. HINSBERG, O.: Ber. **43,** 1874 (1910).
4. GILMAN, H., ESMAY, D. L.: J. Am. Chem. Soc. **75,** 278 (1953).
5. ROSENMUND, K. W., HARMS, H.: Ber. **53,** 2226 (1920).
6. SHARP, T. M.: J. Chem. Soc. **1951,** 2961.
7. ALLEN, C. F. H., MCKAY, D. M.: Org. Synth. Coll. Vol. II. 580.
8. KATZ, L., KARGER, L. S., SCHROEDER, W., COHEN, M. S.: J. Org. Chem. **18,** 1380 (1953).
9. SAMUEL, S., STEWART, J.: J. Chem. Soc. **119,** 1792 (1921).

Synthesis of Symmetrical Thiodibenzoic Acids

Á. KUCSMAN and I. KAPOVITS

Summary. The thiodibenzoic acids with a sulphur bridge in 2.2′-, 3.3′- or 4.4′-positions resp., could very satisfactorily be prepared from the corresponding mercaptobenzoic acid or its ester, and the corresponding iodobenzoic ester, by refluxing the benzylalcoholic solution of the ingredients in the presence of potassium carbonate and copper bronze. The esters so obtained were then hydrolized.

Получение симметрических тиодибензойных кислот

А. КУЧМАН и И. КАПОВИЧ

Резюме. 2.2'-, 3.3'- и 4.4'-тиобензойные кислоты целесообразнее всего получить таким образом, что соответствующую меркаптобензойную кислоту, собственно ее сложный эфир превращают при помощи сложного эфира иодбензойной кислоты в присутствии углекислого калия и медной пыли, в кипящем бензиловом спирте, а образующийся сложный эфир затем омыляют.

Dr. Árpád KUCSMAN
István KAPOVITS
Budapest VIII. Múzeum körút 4*b*

KETTENVERLÄNGERUNG DER THIOÄTHERCARBONSÄUREN MIT HILFE DER ARNDT—EISTERT-REAKTION

Á. KUCSMAN und T. KREMMER

(Institut für Organische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 12. Juli 1961

Im Laufe unserer Untersuchungen [1] über die Bildungsweise der Sulfilimine benötigten wir einige Thioäthercarbonsäuren, die am zweckmäßigsten durch Kettenverlängerung des niedrigeren Homologen nach der Methode von ARNDT und EISTERT [2] hergestellt werden konnten. Diese Methode wurde bisher bei Thioäthercarbonsäuren noch nicht erprobt. COCKBURN und MCKAY [3] haben zwar aus Tetrahydrothiopyran-4-carbonsäurechlorid mit Diazomethan das entsprechende Diazoketon hergestellt, jedoch nicht zur Kettenverlängerung verwendet.

Wir haben gefunden, daß sich die Arndt—Eistertsche Methode zur Kettenverlängerung der Thioäthercarbonsäuren und Thioätherdicarbonsäuren aliphatischen und aromatischen Charakters gleichartig eignet. Die aus den entsprechenden Säurechloriden auf übliche Weise gewonnenen, rohen Diazoketone lieferten beim Umsatz mit einem Gemisch von wäßrigem Dioxan, Natriumthiosulfat, Natriumcarbonat und Silberoxyd glatt die homologen Säuren. Auf diese Weise haben wir aus 3.3′-Thiodipropionsäure (**I**) 4.4′-Thiodibuttersäure (**II**), aus 2-Methylthio-benzoesäure (**III**) 2-Methylthio-phenylessigsäure (**IV**) und aus 2.2′-Thiodibenzoesäure (**V**) 2.2'-Thiodiphenylessigsäure (**VI**) hergestellt

$S(CH_2CH_2COOH)_2$	$S(CH_2CH_2CH_2COOH)_2$	$CH_3SC_6H_4COOH$-*o*
I	**II**	**III**
$CH_3SC_6H_4CH_2COOH$-*o*	$S(C_6H_4COOH$-*o*$)_2$	$S(C_6H_4CH_2COOH$-*o*$)_2$
IV	**V**	**VI**

Beschreibung der Versuche

3.3′-Thiodipropionsäure (I)

Die 3.3′-Thiodipropionsäure ließ sich mit Hilfe einer Cyanäthylierung gewinnen [4]. Man ließ zu einer gerührten Lösung von 48 g (0,4 Mol.) kristallinen Natriumsulfids in 90 ml Wasser innerhalb 15 Minuten 21,2 g (0,4 Mol.) frisch destilliertes Acrylnitril zutropfen. Die Temperatur des Gemisches wurde bei 15—17° gehalten. Es sonderte sich ein Öl ab, das fallweise kristallin erstarrte. Nach dreistündigem Rühren wurde das Gemisch zweimal mit je 25 ml Benzol ausgeschüttelt, der Auszug mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das zurückgebliebene 3.3′-Thiodipropionsäurenitril

(20—22 g; 71—78% d. Th.) stellte ein gelbliches, in der Kälte kristallin erstarrendes Öl (Sdp./3 Torr 183°) dar, das ohne Reinigung zu weiterer Verarbeitung geeignet war.

Durch vierstündiges Kochen des oben gewonnenen Produktes (20 g) mit 200 ml konz. Salzsäure ließ sich seine Verseifung zur Dicarbonsäure glatt durchführen. Das nach dem Abkühlen der Lösung ausgeschiedene und abfiltrierte Kristallgut, das dreimal mit je 15 ml eiskaltem Wasser gewaschen wurde, wog trocken 20 g (78% d. Th.). Durch Umkristallisieren aus 50 ml Wasser (Tierkohle) ließ sich ein analysenreines Produkt vom Schmp. 132—133° gewinnen; Literaturangabe [4] Schmp. 133,5°. Der Kristallisationsverlust beträgt rund 20%. Das Verfahren ist auch im Falle größerer Ansätze gut verwendbar.

4.4′-Thiodibuttersäure (II)

Ein homogenes Gemisch von 3,56 g (0,02 Mol.) 3.3'-Thiodipropionsäure, 21 ml (0,15 Mol.) Thionylchlorid und 2 Tropfen Pyridin wurde am Wasserbad unter Feuchtigkeitsausschluß 2 Stunden erwärmt, dann das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert und seine letzten Reste durch dreimaliges Hinzufügen und Abdestillieren von je 25 ml Benzol vertrieben. Das rückständige, goldgelbe Öl lieferte bei der Vakuumdestillation in Form einer farblosen Flüssigkeit 3,4 g (79% d. Th.) 3,3'-Thiodipropionsäure-dichlorid. Sdp./1 Torr 120—121°. Das an der Luft zersetzliche Produkt wurde sofort weiter verarbeitet.

Zu 200 ml einer Ätherlösung von Diazomethan, die aus 18 g (0,18 Mol.) Nitrosomethylharnstoff auf übliche Weise frisch bereitet und mit Kaliumhydroxid getrocknet worden war, ließ man innerhalb einer Stunde eine Lösung von 3,4 g (0,016 Mol.) 3,3′-Thiodipropionsäure-dichlorid zutropfen. Nach 24-stündigem Stehen wurde die Lösung bei Unterdruck eingedampft, wobei das Diazoketon als orangengelbes Kristallprodukt zurückblieb.

Eine auf 50—60° erwärmte, mit 6 g frisch gefälltem Silberoxyd versetzte Lösung von 8 g Natriumthiosulfat und 2 g wasserfreiem Natriumcarbonat in 160 ml Wasser wurde unter ständigem Rühren mit einer Lösung des oben bereiteten Diazoketons in 60 ml Dioxan versetzt. Man rührte noch eine Stunde weiter, wobei die Temperatur des Gemisches allmählich bis auf 90—100° erhöht wurde. Der beim Eindampfen des Filtrats gewonnene Rückstand wurde in 10 ml Wasser gelöst, dann die Lösung mit 20%iger Salpetersäure angesäuert und abgekühlt. Die auskristallisierte 4.4′-Thiodibuttersäure wog trocken 0,7 g (17% d. Th.) und schmolz bei 96—97°. Durch einmaliges Umkristallisieren aus 3 ml Wasser ließ sich ein Reinprodukt (0,35 g) gewinnen, das übereinstimmend mit der Literaturangabe [5] bei 100° schmolz.

2-Methylthio-benzoesäure (III)

Die Verbindung wurde durch Methylierung der Thiosalicylsäure mit Dimethylsulfat hergestellt. Das bereits von FRIEDLÄNDER [6] angewandte Verfahren wurde einigermaßen abgeändert, um die Oxydierung der Mercaptogruppe möglichst zu verhüten. Eine Lösung von 7,7 g (0,05 Mol.) Thiosalicylsäure und 4,15 g Natriumhydroxid (0,104 Mol.) in 100 ml Wasser wurde nach Zusatz von 12,6 g (0,1 Mol.) Dimethylsulfat auf der Maschine eine Stunde geschüttelt. Jetzt wurde das Gemisch, dessen pH 6 betrug, in entsprechenden Zeitabständen portionsweise mit einer Lösung von 8,2 g (0,206 Mol.) Natriumhydroxyd in 40 ml Wasser versetzt und darauf geachtet, daß das Gemisch alkalisch bleibe. Die Schüttelung wurde solange fortgesetzt, bis eine vollkommen klare Lösung entstand (ungefähr 10 Stunden). Nach dreimaligem Ausschütteln der Lösung mit je 25 ml Äther, und vertreiben des Äthers aus dem wäßrigen Anteil wurde der letztere mit 35 ml konz. Salzsäure angesäuert. Die so ausgefällte, mit wenig Wasser gewaschene 3-Methylthio-benzoesäure wog trocken 4,2 g (50% d. Th.) und schmolz bei 165—169°. Durch einmaliges Umkristallisieren aus 40 ml 40%igem Alkohol wurden 3,8 g eines analysenreinen Produktes gewonnen, das scharf bei 170—171° schmolz; Literaturangabe [6]: 164°.

2-Methylthio-phenylessigsäure (IV)

Ein Gemisch von 1,68 g (0,01 Mol.) 2-Methylthio-benzoesäure, 7 ml Thionylchlorid und 2 Tropfen Pyridin wurde unter Feuchtigkeitsausschluß 2 Stunden am Wasserbad erwärmt, dann das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert, sein letzter Rest auf übliche Weise mit Benzol vertrieben und der gelbliche Rückstand (2-Methylthio-benzoesäurechlorid) im Vakuumexsiccator über Kaliumhydroxid und Paraffin einige Stunden aufbewahrt.

Zu 50 ml einer Ätherlösung von Diazomethan, die aus 4,5 g Nitrosomethylharnstoff auf übliche Weise bereitet und mit Kaliumhydroxid getrocknet worden war, ließ man portions-

weise die Lösung des oben gewonnenen 2-Methylthio-benzoesäurechlorids in 50 ml absolutem Äther zufließen. Nach 24 stündigem Stehen wurde die Lösung eingedampft, wobei das Diazoketon als fester Schaum zurückblieb.

Man ließ zu einer auf 60° erwärmten, mit 1,5 g frisch gefälltem Silberoxid versetzten, gerührten Lösung von 2 g Natriumthiosulfat und 0,5 g Natriumcarbonat in 40 ml Wasser die Lösung des oben gewonnenen, rohen Diazoketons in 20 ml Dioxan zutropfen. Man rührte noch eine Stunde weiter, wobei die Temperatur des Gemisches allmählich bis auf 90° erhöht wurde. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch mit 50 ml 20%iger Salpetersäure angesäuert, der entstandene braune Niederschlag abfiltriert (2,2 g), mit 30 ml 4%iger Natriumhydrogencarbonatlösung verrührt und filtriert. Das gelbe Filtrat lieferte beim Ansäuern mit 4 ml konz. Salzsäure ein schwach rosa gefärbtes Kristallprodukt, das trocken 0,9 g wog und bei 125 – 126° schmolz. Durch einmaliges Umkristallisieren aus einem Gemisch von 40 ml Wasser und 5 ml Alkohol (Tierkohle) wurden 0,6 g (33% d. Th.) eines Reinproduktes vom Schmp. 126 – 127° gewonnen. Schmelzpunktangabe [7] für die auf anderem Weg gewonnenen Verbindung: 128°.

$C_9H_{10}O_2S$ (182,2). Ber. C 59,3; H 5,5; S 17,6%. Äquivalentgew. 182,2. Gef. C 59,6; H 5,4; S 17,3%. Äquivalentgew. 185.

2.2′-Thiodiphenylessigsäure (VI)

Die Verbindung wurde aus 1,37 g (0,005 Mol.) 2.2′-Thiodibenzoesäure (V) [8] auf analoge Weise hergestellt, wie dies oben für die Herstellung der 2-Methylthio-phenylessigsäure aus 2-Methylthiobenzoesäure angegeben ist, nur wurde die Menge der Reagenzien auf zwei Carboxylgruppen berechnet. Ausbeute 0,17 g (12% d. Th.). Gelbstichige, weiße Kristalle vom Schmp. 165—170°.

$C_{14}H_{12}S(COOH)_2$ (302,3). Ber. C 63,6; H 4,7; S 10,6%. Äquivalentgew. 151,2. Gef. C 64,1; H 4,6; S 10,8%. Äquivalentgew. 159.

Wir danken Herrn Prof. V. BRUCKNER für die Anregung dieser Arbeit.

Die Mikroanalysen wurden in unserem Institut von Frau H. SCHWEIGER, Frau J. KAJTÁR und Frau S. KUTASSY durchgeführt, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Kettenverlängerung nach ARNDT und EISTERT ließ sich auch auf Thioäthercarbonsäuren übertragen. Es wurde mit Hilfe dieses Verfahrens aus 3.3′-Thiodipropionsäure 4.4′ Thiodibuttersäure, aus 2-Methylthio-benzoesäure 2-Methylthio-phenylessigsäure und aus 2.2′-Thiodibenzoesäure 2.2′-Thiodiphenylessigsäure hergestellt.

LITERATUR

1. KUCSMAN, Á., KAPOVITS, I., TANÁCS, B.: Tetrahedron **18,** 79 (1962)
2. BACHMANN, W. E., STRUVE, W. S.: Org. Reactions **I,** 38—62 (1942).
3. COCKBURN, W. F., MCKAY, A. F.: J. Amer. Chem. Soc. **76,** 5703 (1954).
4. KOST, A. N., LEBEDEV, J. A., YASHUNSKIĬ, V. G.: C. A. **49,** 3862g (1955).
5. REPPE, W., FRIEDRICH, H., LAIB, H.: C. A. **49,** 11 689i (1955).
6. FRIEDLÄNDER, P.: Liebigs Ann. **351,** 401 (1907).
7. KOMPPA, G., WECKMAN, S.: J. prakt. Chem. **138,** 109 (1933).
8. KUCSMAN, Á., KAPOVITS, I.: Acta Chim. Hung. **34,** 449 (1962).

Arndt—Eistert Chain-lengthening of Thioether Carboxylic Acids

Á. KUCSMAN and T. KREMMER

Summary. The Arndt-Eistert reaction was applied to some thioether carboxylic acids. 3.3′-Thiodipropionic, 2-methylthiobenzoic and 2.2′-thiodibenzoic acid were converted by this method to 4.4′-thiodibutyric, 2-methylthiophenylacetic and to 2.2′-thiodiphenylacetic acid, respectively.

Удлинение цепи тиоэфиркарбоновых кислот при помощи реакции Арндта—Эйстерта

А. КУЧМАН и Т. КРЕММЕР

Резюме. Удлинение цепи по Арндту и Эйстерту оказалось применяемым и для тиоэфиркарбоновых кислот. При помощи данного приема из 3.3′-тиодипропионовой кислоты авторы получили 4.4′-тиодимасляную кислоту, из 2-метилтиобензойной кислоты 2-метилтиофенилуксусную кислоту, а из 2.2′-тиодибензойной кислоты 2.2′-тиодифенилуксусную кислоту.

Dr. Árpád KUCSMAN
Tibor KREMMER
Budapest VIII. Múzeum körút 4*b*

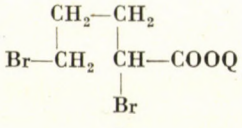
ÜBER DIE SYNTHESE DES 1.4-DIBROM-BUTAN- UND DES 1.5-DIBROM-PENTAN-2-CARBONSÄUREÄTHYLESTERS

I. KAPOVITS und Á. KUCSMAN

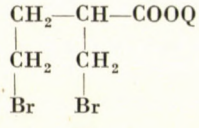
(Institut für Organische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 12. Juli 1961

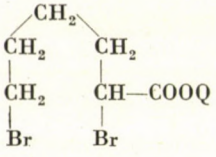
Eine Möglichkeit zum Aufbau der strukturisomeren Tetrahydrothiophen- und Tetrahydrothiopyran-monocarbonsäuren bzw. ihrer Ester ist in der Zyklisierung der entsprechenden Dibromfettsäureester mit Hilfe von Natriumsulfid gegeben. Als Ausgangssubstanzen kommen somit die Ester folgender Dibromfettsäuren in Betracht: 1.4-Dibrom-butan-1-carbonsäure (**I**), 1.4-Dibrom-butan-2-carbonsäure (**II**), 1.5-Dibrom-pentan-1-carbonsäure (**III**), 1.5-Dibrom-pentan-2-carbonsäure (**IV**) und 1.5-Dibrom-pentan-3-carbonsäure (**V**).



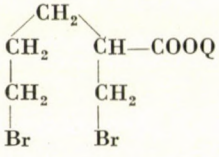
I



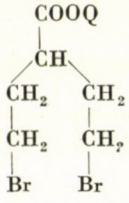
II



III



IV



V

Die Synthese des Verbindungstyps **I** und **III** gestaltet sich sehr einfach, da sowohl die 5-Brom-valeriansäure als auch die 6-Brom-capronsäure leicht zugänglich sind [1, 2] und beide in α-Stellung ohne Schwierigkeit bromiert werden können [3]. — Eine Synthese des Typs **V** haben bereits MILLS und BAINS [4] beschrieben. Es wurde folgender Weg eingeschlagen: aus Malonester bereiteter *bis*-β-Phenoxyäthyl-malonester (**VI**) wurde zuerst durch Hydrolyse und Decarboxylierung zur *bis*-β-Phenoxyäthyl-essigsäure (**VII**), dann diese mit Bromwasserstoffsäure durch Spaltung der Äthergruppen zur 1.5-Dibrom--pentan-3-carbonsäure (**V**; Q = H) umgesetzt und auf übliche Weise verestert (**V**):

$$(EtOOC)_2CH_2 \xrightarrow{PhOCH_2CH_2Br} (EtOOC)_2C(CH_2CH_2OPh)_2 \xrightarrow[2.\ Decarboxylierung]{1.\ Hydrolyse}$$

VI

$$HOOCCH(CH_2CH_2OPh)_2 \xrightarrow[2.\ QOH]{1.\ HBr} QOOCCH(CH_2CH_2Br)_2$$

VII **V**

Es ist uns gelungen auf einem ähnlichen Weg, vom Malonester ausgehend auch die Synthese der Ester **II** und **IV** ($Q = C_2H_5$) zu verwirklichen.

Zwecks Synthese des 1.4-Dibrom-butan-2-carbonsäureäthylesters (**II**; $Q = C_2H_5$) wurde aus Malonester zuerst (2-Phenoxyäthyl)-malonester (**VIII**), dann aus diesem Methoxymethyl-(2-phenoxy-äthyl)-malonester (**IX**) bereitet. Die aus dem Ester **IX** durch Hydrolyse gewonnene Dicarbonsäure **X** ließ sich glatt zur Methoxymethyl-(2-phenoxy-äthyl)-essigsäure (**XI**) decarboxylieren und letztere mit Bromwasserstoffsäure zur 1.4-Dibrom-butan-2-carbonsäure (**II**; $Q = H$) umsetzen, die gleich in rohem Zustand verestert (**II**; $Q = C_2H_5$) werden konnte.

$$CH_2(COOEt)_2 \xrightarrow{PhOCH_2CH_2Br} CH(COOEt)_2CH_2CH_2OPh \xrightarrow{ClCH_2OMe} MeOCH_2C(COOEt)_2CH_2CH_2OPh \xrightarrow{Hydrolyse}$$

VIII **IX**

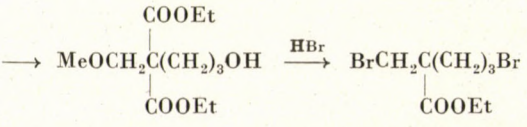
$$\longrightarrow MeOCH_2C(COOH)_2CH_2CH_2OPh \xrightarrow{Decarboxylierung} MeOCH_2CH(COOH)CH_2CH_2OPh \xrightarrow[2.EtOH]{1.\ HBr} BrCH_2CH(COOEt)CH_2CH_2Br$$

X **XI** **II** ($Q = Et$)

Auf ähnliche Art ließ sich auch die Synthese des 1.5-Dibrom-pentan-2-carbonsäureäthylesters (**IV**; $Q = C_2H_5$) verwirklichen. Malonester wurde zuerst mit (3-Chlor-propyl)-benzyläther zu (3-Benzyloxy-propyl)-malonester (**XII**) umgesetzt, dann dieser mit Chlordimethyläther zu Methoxymethyl-(3-benzyloxy-propyl)-malonester (**XIII**). Nach Abspaltung der Benzylgruppe durch Hydrogenolyse wurde der gewonnene Methoxymethyl-(3-hydroxy-propyl)--malonester (**XIV**) mit Bromwasserstoffsäure zur 1.5-Dibrom-pentan-2-carbonsäure bzw. gleich im selben Arbeitsgang zum Äthylester umgesetzt.

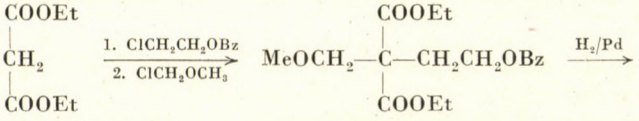
$$CH_2(COOEt)_2 \xrightarrow{Cl(CH_2)_3OBz} CH(COOEt)_2(CH_2)_3OBz \xrightarrow{ClCH_2OMe} MeOCH_2C(COOEt)_2(CH_2)_3OBz \xrightarrow{H_2/Kat.}$$

XII **XIII**

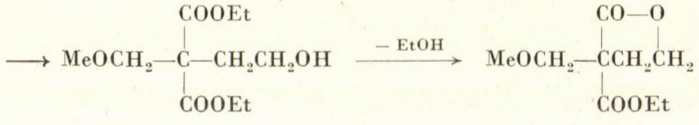


XIV **IV** (Q = Et)

Da im Laufe der Synthese der 1.4-Dibrom-butan-2-carbonsäure das bei der Spaltung der Phenoxygruppe entstandene Phenol die Verarbeitung des Reaktionsgemisches ziemlich erschwerte, haben wir auch hier versucht die Hydroxylgruppe des angewandten Halohydrins in Form einer Benzyloxygruppe zu blockieren. Demgemäß wurde Malonester zuerst mit (2-Chlor-äthyl)-benzyläther und darauf folgend mit Chlordimethyläther zu Methoxymethyl-(2-benzyloxy-äthyl)-malonester (**XV**) umgesetzt und dieses Produkt der Hydrogenolyse unterworfen. Beim Aufarbeiten des Reaktionsgemisches erhielten wir jedoch statt des erwarteten Methoxymethyl-(2-hydroxy-äthyl)-malonsäurediäthylesters das Lacton **XVI**, dessen durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure versuchter Umsatz zur 1,4-Dibrom-butan-2-carbonsäure scheiterte:

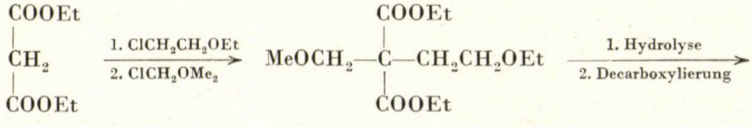


XV

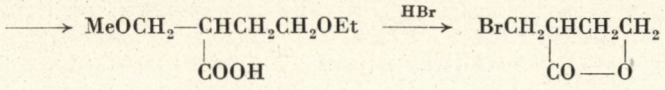


XVI

Ähnliches wurde auch dann gefunden, wenn statt (2-Chlor-äthyl)-benzyläther 2-Chlor-diäthyläther angewandt wurde. In diesem Falle ließ sich zwar der aus Malonester bereitete Methoxymethyl-(2-äthoxy-äthyl)-malonester (**XVII**) glatt zur Methoxymethyl-(2-äthoxy-äthyl)-essigsäure (**XVIII**) umwandeln, jedoch lieferte der Umsatz der letzteren mit Bromwasserstoffsäure ein uneinheitliches, öliges Reaktionsprodukt, dessen Hauptbestandteil wahrscheinlich α-Brommethyl-γ-butyrolacton (**XIX**) bildete; (Näheres s. im Versuchsteil):



XVII



XVIII XIX

Es ist bereits bekannt, daß der fünfgliedrige Ring des α-Halomethyl-γ--butyrolactons sehr stabil ist. CLAESON [4] fand, daß der Ring auch mit Thionylchlorid unspaltbar ist, wogegen mittels dieser Einwirkung γ-Butyrolacton glatt zu γ-Chlor-butyrylchlorid umgesetzt werden kann. Die Untersuchungen von CLAESON haben auch ergeben, daß das aus γ-Butyrolacton zugängliche α-Hydroxymethyl-γ-butyrolacton mit Phosphortribromid und hierauf folgend mit Methanol umgesetzt 1.4-Dibrom-butan-2-carbonsäuremethylester lieferte, der jedoch wegen seiner Zersetzlichkeit nicht analysenrein gewonnen werden konnte. Es sei hier darauf hingewiesen, daß der Äthylester, den wir auf einem anderen Weg aufgebaut haben (s. oben und im Versuchsteil) bei Unterdruck ohne Zersetzung destillierbar ist und auf diese Art in analysenreinem Zustand erhalten werden konnte.

Beschreibung der Versuche

Methoxymethyl-(2-phenoxy-äthyl)-malonsäurediäthylester (IX)

Eine gerührte Lösung von 476,5 g (1,7 Mol.) (2-Phenoxy-äthyl)-malonsäurediäthylester [6] in 1300 ml wasserfreiem Äther wurde in kleinen Anteilen mit 39,1 g (1,7 Mol.) Natrium versetzt. Sobald letzteres aufgelöst war, ließ man zur schwach siedenden Lösung 144,3 g (1,8 Mol.) Chlordimethyläther zutropfen. Nach zweistündigem Rühren und rückfließendem Kochen des Gemisches wurde dieses nach dem Abkühlen mit 500 ml Wasser versetzt, dann gründlich durchgeschüttelt, der wässrige Anteil abgetrennt, mit 200 ml Äther ausgeschüttelt und die zwei Ätherlösungen vereinigt. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat wurde der Äther abgetrieben, dann der Rückstand bei Unterdruck destilliert. Die Hauptfraktion zeigte den Sdp./0,7 Torr 170—177° bzw. 171—173°. Es wurden so 416,7 g (75,5% d. Th.) eines farblosen, dickflüssigen Öles erhalten, das ohne weitere Reinigung zu **X** umgesetzt werden konnte (s. unten).

Methoxymethyl-(2-phenoxy-äthyl)-malonsäure (X)

Eine Lösung von 200 g (3,5 Mol.) Kaliumhydroxid in 1500 ml 80%igem Alkohol wurde mit dem oben gewonnenen Ester **IX** (416,7 g; 1,3 Mol.) vermengt, dann 8 Stunden rückfließend gekocht. Nach Abdestillieren des Alkohols wurde der mit 1000 ml Wasser versetzte Rückstand zwecks Entfernung des etwa unverseift gebliebenen Esters mit 350 ml Äther ausgeschüttelt, dann die abgetrennte wäßrige Lösung mit 300 ml konz. Salzsäure angesäuert. Man schüttelte das ausgeschiedene ölige Produkt in drei Ansätzen mit insgesamt 1700 ml Äther aus. Nach Eindampfen der mit Magnesiumsulfat getrockneten Ätherlösung blieben 330 g (95,6% d. Th.) der rohen Dicarbonsäure **X** als allmählich kristallin erstarrendes Öl zurück. Durch einmaliges Umkristallisieren des Rohproduktes aus 400 ml 90%-iger Ameisensäure wurden 199 g (Kristallisationsverlust rund 40%) eines Reinproduktes vom Schmp. 128—130° gewonnen. Eine zur Analyse noch einmal umkristallisierte Probe schmolz bei 129—130°.

$C_{13}H_{16}O_6$ (268,27). Ber. C 58,2; H 6,0%. Äquivalentgew. 134,1. Gef. C 58,7; H 5,9%. Äquivalentgew. 134.

Methoxymethyl-(2-phenoxy-äthyl)-essigsäure (XI)

Die Schmelze von 194 g des oben gewonnenen Malonsäurederivats **X** wurde im Heizbad solange auf 150° erhitzt, bis die Gasentwicklung aufhörte, dann der Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen. Sdp./0,5 Torr 156—157° (Hauptanteil 157—159°). Es wurden 151 g (93% d. Th.) eines farblosen, dickflüssigen Öles gewonnen, das nach längerem Stehen zu kristallisieren begann. Dies unbeachtet, wurde das Produkt ohne weitere Reinigung verarbeitet.

1.4-Dibrom-butan-2-carbonsäureäthylester (II; Q = C_2H_5)

Ein Gemisch von 1000 ml 48%iger und 350 ml rauchender (bei 0° gesättigter) Bromwasserstoffsäure wurde mit 150 g des oben gewonnenen Essigsäurederivats **XI** vermengt, hierauf 8 Stunden rückfließend gekocht, dann — nach dem Abkühlen — mit 1500 ml Wasser und 1000 g Ammoniumsulfat versetzt. Man schüttelte die trübe, rötlichbraune Lösung in vier Ansätzen mit insgesamt 2700 ml Äther aus, und dampfte die mit Magnesiumsulfat getrocknete Ätherlösung ein. Man ließ durch die Lösung des gewonnenen Rückstandes (154 g) in 1100 ml wasserfreiem Alkohol 3 Tage hindurch nebst Eiskühlung Bromwasserstoff streichen. Das weitere, 7 Tage sich selbst überlassene Gemisch wurde mit 1500 ml Wasser verdünnt, dann mit insgesamt 1100 ml Äther in mehreren Ansätzen ausgeschüttelt, die eiskalte Ätherlösung der Reihe nach mit Wasser, 5%iger Natronlauge und abermals mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Man unterwarf den öligen Rückstand einer fraktionierten Vakuumdestillation unter Anwendung eines mit Glaswolle gefüllten Aufsatzes (Länge 180 mm, Durchmesser 6 mm). Hauptfraktion: Sdp./1 Torr 104—105°. Ausbeute 91,5 g (47% d. Th.).

$C_7H_{12}Br_2O$ (288,0). Ber. C 29,3; H 4,2. Gef. C 29,7; H 4,3%.

Methoxymethyl-(3-benzyloxy-propyl)-malonsäurediäthylester (XIII)

Eine gerührte Lösung von 167,5 g (0,54 Mol.) (3-Benzyloxy-propyl)-malonsäurediäthylester [7] in 400 ml wasserfreiem Äther wurde allmählich mit 12,5 g (0,54 Mol.) Natrium versetzt. Sobald alles Natrium aufgelöst war, ließ man zur Lösung 44,3 g (0,55 Mol.) Chlordimethyläther hinzutropfen und kochte nachher nebst Rühren noch 30 Minuten weiter. Jetzt wurde das abgekühlte Gemisch mit 200 ml Äther, der abgetrennte wäßrige Anteil noch einmal mit 50 ml Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösungen vereinigt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbliebene Öl wurde der fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen. Es wurden als Hauptfraktion (Sdp./0,8 mm 198—202°) 145,2 g (76% d. Th.) eines dickflüssigen, farblosen Öles gewonnen, das die für den Ester **XIII** berechneten Analysenwerte ergab.

$C_{19}H_{28}O_6$ (352,4). Ber. C 64,8; H 8,0. Gef. C 65,3; H 8,3%.

Methoxymethyl-(3-hydroxy-propyl)-malonsäurediäthylester (XIV)

Eine Lösung von 145 g des oben gewonnenen Esters **XIII** in 300 ml Alkohol wurde nach Zusatz von 2,3 g 20%iger Palladium-Tierkohle hydrogenolysiert. Nachdem die berechnete Wasserstoffmenge verbraucht war, wurde die filtrierte Lösung eingedampft, wobei 106 g (99% d. Th.) eines farblosen Öles zurückblieben. Das so gewonnene Rohprodukt konnte ohne weitere Reinigung zum Ester **IV** umgesetzt werden (s. unten). Übrigens läßt sich das Produkt durch Vakuumdestillation reinigen. Sdp./1 mm 161—163°.

$C_{12}H_{22}O_6$ (262,3). Ber. C 54,9; H 8,4. Gef. C 55,5; H 8,5%.

1.5-Dibrom-pentan-2-carbonsäureäthylester (IV; Q = C_2H_5)

Ein Gemisch von 1700 ml 48%iger und 100 ml rauchender (bei 0° gesättigter) Bromwasserstoffsäure wurde mit 107 g des Esters **XIV** vermengt, dann 13 Stunden gekocht, nebst kontinuierlichem Abdestillieren des entstandenen Äthylbromids. Man verdünnte die abgekühlte Lösung mit 2000 ml Wasser, sättigte sie nachher mit Ammoniumsulfat und schüttelte sie in 5 Ansätzen mit insgesamt 2000 ml Äther aus. Die mit Magnesiumsulfat getrocknete Ätherlösung lieferte beim Eindampfen 45 g eines öligen Rückstands, der eine Stunde auf 180° erhitzt wurde. Die Lösung des so gewonnenen Produktes in 210 ml wasserfreiem Alkohol wurde unter Eiskühlung mit trockenem Bromwasserstoff gesättigt, dann eine Woche im Eisschrank aufbewahrt. Jetzt wurde das mit 250 ml Wasser verdünnte Gemisch in 4 Ansätzen mit insgesamt 500 ml Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösung der Reihe nach mit Wasser, 10%iger

Sodalösung und abermals mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Den Rückstand unterwarf man einer fraktionierten Vakuumdestillation nebst Anwendung eines mit Glaswolle gefüllten Ansatzes (Länge 180 mm, Durchmesser 6 mm). Es wurden folgende drei Fraktionen abgesondert und ihr Bromgehalt ermittelt: *(a)* Sdp./1 mm 57—95°, 11 g, 9,1% Br; *(b)* Sdp./1 mm 95—113°, 4 g, 49,7% Br; *(c)* Sdp./1 Torr 113—118°, 23 g, 52,3% Br. Der aus Formel **IV** (Q = C_2H_5) berechnete Br-Gehalt beträgt 52,9%, es ist somit die in ziemlich engem Temperaturbereich übergegangene Fraktion *(c)*, die auch die Hauptmenge des Destillats darstellt, als der 1,5-Dibrompentan-2-carbonsäureäthylester (**IV**; Q = C_2H_5) zu betrachten. Dies ließ sich weiterhin auch dadurch beweisen, daß das Produkt mit Natriumsulfid zum Tetrahydrothiopyran-3-carbonsäureäthylester umgesetzt werden konnte [8].

Methoxymethyl-(2-benzyloxy-äthyl)-malonsäurediäthylester (XV)

In einer gerührten Lösung von 45,6 g (0,154 Mol.) (2-Benzyloxy-äthyl)-malonsäurediäthylester [9] in 130 ml wasserfreiem Äther wurden durch portionsweisen Zusatz 3,54 g (0,154 Mol.) Natrium gelöst, dann die Lösung tropfenweise mit 12,9 g (0,16 Mol.) Chlordimethyläther versetzt und noch 30 Minuten rückfließend gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch mit 200 ml Wasser durchgeschüttelt, der abgetrennte wäßrige Anteil mit 100 ml Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösungen vereinigt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das nach dem Abdampfen des Äthers zurückgebliebene Öl destillierte bei Unterdruck ohne Zersetzung. Die Hauptfraktion wog 272 g (52% d. Th.); Sdp./0,8 Torr 184—186°.

$C_{18}H_{26}O_6$ (338,4). Ber. C 63,9; H 7,7. Gef. C 63,4; H 7,6%.

α-Methoxymethyl-γ-butyrolacton-α-carbonsäureäthylester (XVI)

Eine Lösung von 27 g des Esters **XV** in 150 ml Alkohol wurde nach Zusatz von 0,5 g. 10%iger Palladium-Tierkohle hydrogenolysiert. Nach Verbrauch der berechneten Menge Wasserstoffs wurde die filtrierte Lösung eingedampft und der Rückstand bei Unterdruck abdestilliert. Nach einem Vorlauf, der 3 g wog, destillierten 11,6 g (72% d. Th.) des reinen Lactons **XVI** über. Sdp./0,8 Torr 117—118°.

$C_9H_{14}O_5$ (202,2). Ber. C 53,5; H 6,8. Gef. C 53,4; H 7,0%.

Methoxymethyl-(2-äthoxy-äthyl)-malonsäurediäthylester (XVII)

In einer gerührten Lösung von 69,6 g (0,3 Mol.) (2-Äthoxy-äthyl)-malonsäurediäthylester [10] in 200 ml wasserfreiem Äther wurden durch portionsweisen Zusatz 6,9 g (0,3 Mol.) Natrium gelöst, hierauf die Lösung tropfenweise mit 25 g (0,31 Mol.) Chlordimethyläther versetzt und dann 3 Stunden rückfließend gekocht. Nach dem Abkühlen schüttelte man das Gemisch mit 100 ml Wasser durch, trennte die wäßrige Lösung ab, schüttelte sie mit 100 ml Äther aus und vereinigte die Ätherlösungen. Nach dem Eindampfen der mit Magnesiumsulfat getrockneten Ätherlösung wurde das rückständige Öl bei Unterdruck destilliert. Die Hauptfraktion wog 65 g (78% d. Th.); Sdp./0,8 mm 126—130°.-

$C_{13}H_{24}O_6$ (276,3). Ber. C 56,5; H 8,8. Gef. C 56,6; H 8,7%.

Methoxymethyl-(2-äthoxy-äthyl)-essigsäure (XVIII)

Eine Lösung von 28 g (0,5 Mol.) mit Wasser benetztem Kaliumhydroxids in 200 ml Alkohol wurde nach Zusatz des Esters XVII 4 Stunden am Wasserbad erwärmt, dann die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert der Rückstand mit 150 ml Wasser vermengt und das trübe Gemisch zweimal mit je 50 ml Äther ausgeschüttelt. Nach dem Ansäuern der wäßrigen Lösung mit 100 ml 20%iger Salzsäure schüttelte man in zwei Ansätzen mit insgesamt 300 ml Äther aus. Die mit Magnesiumsulfat getrocknete Ätherlösung hinterließ beim Eindampfen 28.8 g eines dicken Öles, das allmählich kristallin erstarrte. Nach dem Erhitzen des Produktes auf 180° bis zum Aufhören der CO_2-Entwicklung blieb ein Öl (23.1 g) zurück, das bei der Vakuumdestillation 17,7 g des reinen Essigsäurederivats **XVIII** lieferte. Ausbeute 42,7% d. Th., Sdp./1—3 Torr 115—130°.

$C_8H_{16}O_4$ (176,2). Ber. C 54,5; H 9,1. Gef. C 54,7; H 8,7%.

Umsetzung der Methoxymethyl-(2-äthoxy-äthyl)-essigsäure (XVIII) mit Bromwasserstoffsäure

Ein Gemisch von 17,6 g des oben gewonnenen Essigsäurederivats XVIII, 150 ml 48%-iger und 50 ml rauchender (bei 0° gesättigter) Bromwasserstoffsäure wurde vorsichtig bis zum Sieden erhitzt. Zu Beginn war ein starkes Schäumen zu beobachten, das nach 30 Minuten aufhörte. Jetzt wurde das entstandene Äthylbromid abdestilliert, nachher das Gemisch 8 Stunden rückfließend gekocht. Nachdem das abgekühlte Gemisch mit 150 ml Wasser und 50 g Ammoniumsulfat versetzt worden war, wurde es im Apparat mit Äther ausgezogen. Die mit Magnesiumsulfat getrocknete Ätherlösung hinterließ beim Eindampfen ein Öl (15 g), das bei Unterdruck destilliert einen kontinuierlich steigenden Siedepunkt (Sdp./1,5 mm 75—125°) zeigte. Deshalb wurde das Destillat mit 50 ml 48%iger Bromwasserstoffsäure im Druckrohr noch 10 Stunden bei 100° erwärmt, dann die Lösung auf oben angegebene Weise ausgeäthert, und das nach dem Abdampfen des Äthers gewonnene Öl (11 g) der Vakuumdestillation unterworfen. Es war wiederum ein kontinuierliches Ansteigen des Siedepunktes zu beobachten. Versuchsweise wurden die folgenden drei Fraktionen abgesondert und der Br-Bestimmung unterworfen: *(a)* Sdp./1,5 Torr 75—84°, 1,5 g, 50,0% Br; *(b)* Sdp./1,5 Torr 84—110°, 5 g, 43,8% Br; *(c)* Sdp./1,5 Torr 110—120°, 3,3 g, 50,8% Br. Der Bromgehalt der Fraktion *(b)* entspricht gut annähernd dem des α-Brommethyl-γ-butyrolactons (**XIX**; $C_5H_7O_2Br$; 44,6% Br). Der ber. Bromgehalt der 1,4-Dibrom-butan-2-carbonsäure (**II**; Q = H; $C_5H_8O_2Br_2$) beträgt 61,5%.

Wir danken Herrn Prof. V. BRUCKNER für die Anregung dieser Arbeit.

Die Mikroanalysen wurden in diesem Institut von Frau H. SCHWEIGER, Frau J. KAJTÁR und Frau S. KUTASSY durchgeführt, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde aus Malonester Methoxymethyl-(2-phenoxyäthyl)-essigsäure, weiterhin über Methoxymethyl-(3-benzyloxy-propyl)-essigsäure Methoxymethyl-(3-hydroxypropyl)-essigsäure aufgebaut, dann diese durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure und darauffolgende Veresterung zu 1.4-Dibrom-butan-2-carbonsäureäthylester bzw. 1.5-Dibrom-pentan-2-carbonsäureäthylester umgesetzt. Methoxymethyl-(2-hydroxy-äthyl)-malonsäurediäthylester geht durch spontane Abspaltung von Alkohol sehr leicht in den α-Methoxymethyl-γ-butyrolacton-α-carbonsäureäthylester über, dessen Ring mit Bromwasserstoffsäure nicht spaltbar ist. Methoxymethyl-(2-äthoxyäthyl)-essigsäure, liefert auf Einwirkung von Bromwasserstoffsäure vorwiegend α-Brommethyl-γ-butyrolacton.

LITERATUR

1. ALLEN, C. F. H., WILSON, C. V.: Org. Synth. **26,** 52 (1947).
2. BROWN, G. B., PARTRIDGE, V. H.: J. Am. Chem. Soc. **66,** 839 (1944).
3. MERCHANT, R., WICKERT, J. N., MARVEL, C. S.: J. Am. Chem. Soc. **49,** 1830 (1927).
4. MILLS, W. H., BAINS, L.: J. Chem. Soc. **127,** 2505 (1925).
5. CLAESON, G.: Arkiv för Kemi **12,** 63 (1958).
6. BENTLEY, W. H., HAWORTH, E., PERKIN, W. H.: J. Chem. Soc. **69,** 169 (1896).
7. CHENEY, L. C., PIENING, J. R.: J. Am. Chem. Soc. **67,** 2215 (1945).
8. KUCSMAN, Á., KAPOVITS, I., TANÁCS, B., NEMES, A.: Acta Chim. Hung. **34,** 465 (1962).
9. BENNETT, G. M., HOCK, A. L.: J. Chem. Soc. **127,** 472.
10. D. R. P. 285.636, Ch. Z. **1915,** II. 639.

Synthesis of the Ethyl 2-Carboxylates of 1,4-Dibromobutane and 1,5-Dibromopentane

I. KAPOVITS and Á. KUCSMAN

Summary. The malonate synthesis of the ethyl 2-carboxylate of 1.4-dibromobutane and of 1.5-dibromopentane is described, proceeding through methoxymethyl-(2-phenoxyethyl) or methoxymethyl-(3-hydroxypropyl) acetic acid, resp., these having been treated with hydrobromic acid and then esterified. Ethyl methoxymethyl-(2-hydroxyethyl)-malonate readily undergoes cyclization to ethyl α-methoxymethyl-γ-butyrolactone α-carboxylate which withstands ring-opening by hydrobromic acid. For the same reason methoxymethyl-2-ethoxy-ethyl-acetic acid with hydrobromic acid gives α-bromomethyl-γ-butyrolactone.

Синтез этилового эфира 1,4-дибром-бутан- и 1.5-дибром-пентан-2-карбоновых кислот

И. КАПОВИЧ и А. КУЧМАН

Резюме. Из малонового эфира авторы получили метокси-метил-(2-феноксиэтил)-уксусную кислоту, затем посредством метоксиметил-(3-бензилоксипропил)-уксусной кислоты-метоксиметил-(3-гидроксипропил)-уксусную кислоту. Обрабатывая указанные кислоты бромистоводородной кислотой и последующей переэтерификацией превратили их в этиловый эфир 1.4-дибромбутан-2-карбоновой кислоты, собственно этиловый эфир 1.5-дибромпентан-2-карбоновой кислоты.

Диэтиловый эфир метоксиметил-(2-гидроксиэтил)-малоновой кислоты при спонтанном отщеплении спирта легко превращается в этиловый эфир α-метоксиметил-γ-бутиролактон-α-карбоновой кислоты; кольцо последнего не расщепляется при действии бромистоводородной кислоты. Метокси-метил-(2-этокси-этил)-уксусная кислота при действии бромистоводородной кислоты дает в основном α-бромметил-γ-бутиролактон.

István Kapovits
Dr. Árpád Kucsman } Budapest VIII. Múzeum körút 4*b*

HERSTELLUNG DER TETRAHYDROTHIOPYRAN-2- UND -3-CARBONSÄURE

BEITRAG ZUR SYNTHESE VON THIOÄTHERCARBONSÄUREN

Á. KUCSMAN, I. KAPOVITS, B. TANÁCS und A. NEMES

(Institut für Organische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 12. Juli 1961

Die seit langem bekannte Herstellungsart von Dialkylsulfiden symmetrischer Struktur, d. h. die Umsetzung von Alkylhalogeniden mit Natriumsulfid, wurde schon seit langer Zeit auch zum Aufbau symmetrisch disubstituierter Dialkylsulfide herangezogen. So hat z. B. durch Anwendung dieser Methode LOVÉN [1] 2.2′-Dithioessigsäure, 3.3′-Thiodipropionsäure, 2.2′-Thiodiisobuttersäure und 2.2′-Thiodiisovaleriansäure, weiterhin GABRIEL [2] 4.4′-Thiodibuttersäure hergestellt. Als Ausgangssubstanzen dienten diesen Synthesen halogenierte Carbonsäuren bzw. Carbonsäureester oder Carbonsäurenitrile. — Auf analoge Weise ließen sich auch alicyclische Thioäther und Thioäthercarbonsäuren herstellen. So haben v. BRAUN und TRÜMPLER [3] aus 1.4-Dibrom-butan Tetrahydrothiophen, aus 1.5-Dibrompentan Tetrahydrothiopyran, FREDGA [4] aus 2.5-Dibromadipinsäure Tetrahydrothiophen-2.5-dicarbonsäure, PRELOG und CERKOVNIKOV [5] aus 1.5-Dibrom-pentan-3-carbonsäureäthylester Tetrahydrothiopyran-4-carbonsäure, und schließlich CLAESON [6] aus 1.4-Dibrom-butan-2-carbonsäuremethylester Tetrahydrothiophen-3-carbonsäure hergestellt.

Gelegentlich unserer Untersuchungen über den Mechanismus der Sulfiliminbildung [7] benötigten wir zahlreiche Thioäthercarbonsäuren. Einige von diesen waren bisher unbekannt, die Darstellungsart mancher wiederum in der älteren Literatur nur spärlich und ohne Angabe der Ausbeute beschrieben. Wir haben die Versuchsbedingungen so festgelegt, daß das Verfahren zur Herstellung von *sym.*-Thioätherdicarbonsäuren und alicyclischen Thioäthercarbonsäuren gleicherweise geeignet ist, und diese Produkte in verhältnismäßig guter Ausbeute rein gewonnen werden können. Als Ausgangssubstanzen dienen halogenierte Carbonsäureester; sie werden in Alkohol mit Natriumsulfid umgesetzt, dann die abgesonderten Thioäthercarbonsäureester alkalisch oder sauer verseift. Mit Hilfe des Verfahrens haben wir 2.2′-Thiodiisobuttersäure, 5.5′-Thiodivaleriansäure, 6.6′-Thiodicapronsäure, 9.9′-Thiodipelargonsäure, $\alpha.\alpha'$-Thio-di-*o*-toluylsäure, $\alpha.\alpha'$-Thiodi-*p*-toluylsäure, weiterhin sämtliche (strukturisomeren) Tetrahydrothiophen- und Tetrahydrothiopyran-carbonsäuren hergestellt. Von letzteren war die Tetrahydrothiopyran-2-carbonsäure und Tetrahydrothiopyran-3-carbonsäure bisher unbekannt.

Beschreibung der Versuche

Allgemeines Verfahren zur Herstellung von Thioäthercarbonsäureestern

Man ließ durch eine Lösung von 1,3 g (0,056 Mol.) Natrium in 20 ml wasserfreiem Alkohol eine Stunde trockenen Schwefelwasserstoff streichen (3 Blasen pro Sekunde) und vertrieb danach den überschüssigen Schwefelwasserstoff mit einem trockenen Stickstoffstrom. Jetzt wurde die Lösung mit einer Lösung von 1,3 g Natrium in 20 ml wasserfreiem Alkohol vermengt, hierauf mit 10 ml wasserfreiem Alkohol verdünnt und zum Schluß eine Stunde unter Rühren rückfließend gekocht, um die Bildung des Natriumsulfids (0,056 Mol.) zu vervollständigen. Man ließ zur gerührten und bis zum gelinden Sieden erhitzten, opalisierenden Lösung 0,1 Mol. des monohalogenierten (oder 0,05 Mol. des dihalogenierten) Carbonsäureesters innerhalb 30 Minuten hinzutropfen. Der Regel nach war eine ziemlich heftige Reaktion zu beobachten, die man nötigenfalls durch Abkühlen des Gemisches mäßigte. Man rührte und kochte das schwach vergilbte, ausgeschiedenes Natriumhalogenid enthaltende Gemisch noch weitere 8 Stunden und destillierte danach die Hauptmenge des Alkohols bei Unterdruck ab. Nun wurde der mit Wasser versetzte Rückstand dreimal mit je 40 ml Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösung mit Magnesiumsulfat getrocknet, dann eingedampft und das rückständige Öl einer Vakuumdestillation unterworfen. Als Vorlauf ließ sich wenig unveränderter Halogencarbonsäureester, weiterhin Mercaptocarbonsäureester absondern, die darauf folgende Hauptfraktion stellte den Thioäthercarbonsäureester dar.

Allgemeines Verfahren zur Verseifung der Thioäthercarbonsäureester

(a) Eine Lösung von 3,3 g (0,06 Mol.) Kaliumhydroxid, das mit 1.5 ml Wasser verflüssigt worden war, in 30 ml Alkohol wurde mit 0,015 Mol. des Thioätherdicarbonsäure-diäthylesters versetzt, dann 4 Stunden rückfließend gekocht und hierauf bei Unterdruck trockengedampft. (Statt des Eindampfens kann man auch so verfahren, daß man das ausgeschiedene Kaliumsalz der Thioätherdicarbonsäure nach dem Abkühlen des Gemisches abfiltriert und mit Alkohol wäscht). Die Lösung des trockenen Rückstandes in 40 ml Wasser wurde zwecks Entfernung etwa unverseiften Esters mit 15 ml Äther ausgeschüttelt und die abgetrennte wäßrige Lösung nach Vertreiben des gelösten Äthers mit 7 ml konz. Salzsäure angesäuert. Die ausgeschiedene Carbonsäure wurde abfiltriert; aus der Mutterlauge ließen sich durch Ausschütteln mit 40 ml Essigester fallweise noch weitere Mengen der Carbonsäure gewinnen. Nötigenfalls wurden die Produkte durch Umkristallisieren (Tierkohle) gereinigt.

(b) Die cyclischen Thioäthercarbonsäureester wurden einer sauren Verseifung unterworfen: 8stündiges Kochen von 0,015 Mol. des Esters mit 25 ml konz. Salzsäure. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch ausgeäthert, nötigenfalls (Tetrahydrothiophencarbonsäuren) im Apparat. Zwecks Entfernung etwa unverseiften Esters löste man die freie Säure aus der Ätherlösung, mit einer Kaliumhydrogencarbonatlösung heraus, fällte die freie Säure durch Ansäuern mit konz. Salzsäure und nahm sie in Äther wieder auf. Nach dem Eindampfen der mit Magnesiumsulfat getrockneten Ätherlösung blieb die rohe Carbonsäure zurück, die sich durch Kristallisation oder Vakuumdestillation reinigen ließ.

In den Tabellen I und II (S. 89—90) sind die Daten der mit Hilfe der oben beschriebenen Verfahren hergestellten Thioäthercarbonsäureester und Thioäthercarbonsäuren verzeichnet.

Wir danken Herrn Prof. V. BRUCKNER für die Anregung dieser Arbeit.
Die Mikroanalysen wurden in diesem Institut von Frau H. SCHWEIGER, Frau J. KAJTÁR und Frau S. KUTASSY durchgeführt, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird ein allgemein anwendbares Verfahren zur Herstellung von Thioäthercarbonsäuren bzw. deren Ester aus halogenierten Carbonsäuren bzw. deren Ester und Natriumsulfid beschrieben. Mit Hilfe des Verfahrens wurde eine Reihe von ω,ω'-Thioätherdicarbonsäuren der Fettreihe, weiterhin auch alicyclische und aromatische Thioäthercarbonsäuren u. a. Tetrahydrothiopyran-2-carbonsäure, Tetrahydrothiopyran-3-carbonsäure und α,α'-Thiodi-*o*-toluylsäure hergestellt.

Tabelle I

Verbindung	Formel	Ausgangssubstanz	Ausbeute %	Sdp. °C
2.2′-Thiodiisobuttersäurediäthylester ...	$S[C(CH_3)_2COOC_2H_5]_2$	α-Brom-isobuttersäureäthylester	50	106/2 Torr
5.5′-Thiodivaleriansäurediäthylester	$S[(CH_2)_4COOC_2H_5]_2$	5-Brom-valeriansäureäthylester [8]	47	167/1 Torr
6.6′-Thiodicapronsäurediäthylester.....	$S[(CH_2)_5COOC_2H_5]_2$	6-Brom-capronsäureäthylester [9]	28	195/1 Torr
9.9′-Thiodipelargonsäurediäthylester ...	$S[(CH_2)_8COOC_2H_5]_2$	9-Brom-pelargonsäureäthylester [10]	71	*
α.α′-Thiodi-*o*-toluylsäurediäthylester ...	$S[CH_2C_6H_4COOC_2H_5$-$o]_2$	α-Chlor-*o*-toluylsäureäthylester [11]	66	*
α.α′-Thiodi-*p*-toluylsäurediäthylester ...	$S[CH_2C_6H_4COOC_2H_5$-$p]_2$	α-Chlor-*p*-toluylsäureäthylester [12]	78	Schmp. 78 [12]
Tetrahydrothiophen-2-carbonsäureäthylester	$S(CH_2)_3CHCOOC_2H_5$	1.4-Dibrom-butan-1-carbonsäuremethylester†	77	98—99/14 Torr **
Tetrahydrothiophen-3-carbonsäureäthylester	$S(CH_2)_3CHCOOC_2H_5$	1.4-Dibrom-butan-2-carbonsäureäthylester [13]	34	100—103/14 Torr**
Tetrahydrothiopyran-2-carbonsäureäthylester	$S(CH_2)_4CHCOOC_2H_5$	1.5-Dibrom-pentan-1-carbonsäuremethylester††	33	88/0.8 Torr***
Tetrahydrothiopyran-3-carbonsäureäthylester	$S(CH_2)_4CHCOOC_2H_5$	1.5-Dibrom-pentan-2-carbonsäureäthylester [13]	28	115—118/15 Torr
Tetrahydrothiopyran-4-carbonsäureäthylester	$S(CH_2)_4CHCOOC_2H_5$	1.5-Dibrom-pentan-3-carbonsäureäthylester [14]	63 [15]	118—120/15 Torr

* Nach Abtreiben des Vorlaufes wurde der Rückstand, d. h. der rohe Ester ohne weitere Reinigung zur freien Säure verarbeitet.

** $C_7H_{12}O_2S$ (160,23), Ber. S 20,0; gef. S 19,8%

*** $C_8H_{14}O_2S$ (174,25), Ber. C 55,1, H 8,1 C_2H_5O 25,9; gef. C 54,3, H 8,2 C_2H_5O 25,8%

† Ist in einer Ausbeute von 86% durch Methylierung mit Diazomethan der entsprechenden Carbonsäure [15] herstellbar. Sdp./0,8 Torr 103—105°.

†† Ist in einer Ausbeute von 75% durch Methylierung mit Diazomethan der entsprechenden Carbonsäure herstellbar. Siedepunkt 114—117°/Torr.

Tabelle II

Verbindung	Formel	Umkrist. aus	Ausbeute %	Schmp. °C	Schmp. °C Literaturangabe	Analyse			
						Ber.		Gef.	
						C%	H%	C%	H%
2.2′-Thiodiisobuttersäure	$S[C(CH_3)_2COOH]_2$	Benzol	90	147	138 [17]	46,6	6,8	46,5	6,6
5.5-Thiodivaleriansäure	$S[(CH_2)_4COOH]_2$	Wasser	80	96	96 [18]				
6.6′-Thiodicapronsäure	$S[(CH_2)_5COOH]_2$	Wasser	80	112	106 [19]				
9.9′-Thiodipelargonsäure	$S[(CH_2)_8COOH]_2$	Alkohol	70	94	98 [20]	62,4	9,9	62,8	10,2
a.a′-Thiodi-*o*-toluylsäure	$S[CH_2C_6H_4COOH\text{-}o]_2$	Eisessig	70	233		63,5	4,7	62,9	4,7
a.a′-Thiodi-*p*-toluylsäure	$S[CH_2C_6H_4COOH\text{-}p]_2$		85	*	[21]	63,5	4,7	63,8	4,9
Tetrahydrothiophen-2-carbonsäure	$S(CH_2)_3CHCOOH$	Sdp./0,5 Torr: 113—115°	66	53	53 [22]				
Tetrahydrothiophen-3-carbonsäure	$S(CH_2)_3CHCOOH$	Ligroin	50	60	59—61 [6]				
Tetrahydrothiopyran-2-carbonsäure ...	$S(CH_2)_4CHCOOH$	Sdp./0,8 Torr: 126°	60	36—37		49,3	6,9	49,5	6,9
Tetrahydrothiopyran-3-carbonsäure ...	$S(CH_2)_4CHCOOH$	Wasser	73	84		49,3	6,9	49,6	6,7
Tetrahydrothiopyran-4-carbonsäure ...	$S(CH_2)_4CHCOOH$	Wasser	40	112	112 [16]	49,3	6,9	49,4	6,8

* Das Rohprodukt vergilbt bei 270—280°, sintert bei 300°.

LITERATUR

1. LOVÉN, H.: J. prakt. Chem. [2], **29,** 367 (1884); [2] **32,** 102 (1885); [2] **33,** 106, 113 (1886); Ber. **27,** 3059 (1894); **29,** 1133 (1896).
2. GABRIEL, S.: Ber. **23,** 2493 (1890).
3. VON BRAUN, J., TRÜMPLER, A.: Ber. **43,** 545 (1910).
4. FREDGA, A.: J. prakt. Chem. **150,** 124 (1938).
5. PRELOG, V., CERKOVNIKOV, E.: Liebigs Ann. **537,** 216 (1939).
6. CLAESON, G.: Arkiv för Kemi **12,** 63 (1958).
7. KUCSMAN, Á., KAPOVITS, I., TANÁCS, B.: Tetrahedron, **18,** 79 (1962).
8. ALLEN, C. F. H., WOLSON, C. V.: Org. Synth. **26,** 52 (1946).
9. BROWN, G. B., PARTRIDGE, C. W. H.: J. Am. Chem. Soc. **66,** 839 (1944).
10. HUNSDIECKER, H., HUNSDIECKER, CL.: Ber. **75,** 291 (1942).
11. MORGAN, G. T., PORTER, C. R.: J. Chem. Soc. **1926,** 1259.
12. BARKENBUS, C., FRIEDMAN, E. B., FLEGE, R. K.: J. Am. Chem. Soc. **49,** 2552 (1927).
13. KAPOVITS, I., KUCSMAN, Á.: Acta Chim. Hung. **33,** 000 (1962).
14. MILLS, W. H., BAINS, L.: J. Chem. Soc. **127,** 2505 (1925).
15. MERCHANT, R., WICKERT, J. N., MARVEL, C. S.: J. Am. Chem. Soc. **49,** 1830 (1927).
16. PRELOG, V., CERKOVNIKOV, E.: Liebigs Ann. **537,** 214 (1939).
17. HILDITCH, T. P.: Ber. **44,** 3583 (1911).
18. LARSSON, E.: C. A. **48,** 1264f (1954).
19. REPPE, W., FRIEDRICH, H., ALBERS, H.: C. A. **51,** 464c (1957).
20. NESMEYANOV, A. N. und 11 Mitarb.: C. A. **51,** 15409c (1957).
21. EMERSON, W. S., HEIMISCH, R. A.: J. Amer. Chem. Soc. **73,** 1299 (1951).
22. PUTOKHIN, N. J., EGOROVA, V. S.: Zhur. Obshchei Khim. **18,** 1866 (1948); C. A. **43,** 3817 (1949).

Preparation of the 2- and 3-Carboxylate of Tetrahydrothiopyrane

Contribution to the Synthesis of Thioether Carboxylic Acids

Á. KUCSMAN, I. KAPOVITS, B. TANÁCS und A. NEMES

Summary. A generally applicable method for the preparation of thioether carboxylic acids or esters thereof from halogeno carboxylic acids or their esters and sodium sulphide is described. The method was used for the preparation of a number of aliphatic, alicyclic and aromatic thioether carboxylic acids resp., so in particular of tetrahydrothiopyrane-2-carboxylate, of tetrahydrothiopyrane-3-carboxylate and of *α.α'*-thiodi-*o*-toluic acid.

Получение тетрагидротиопиран-2- и -3-карбоновых кислот

Данные к синтезу тиоэфирных карбоновых кислот

А. КУЧМАН, И. КАПОВИЧ, Б. ТАНАЧ и А. НЕМЕШ

Резюме. Авторы приводят общеприменяемый метод для получения тиоэфирных карбоновых кислот, собственно их эфиров, исходя из галогенированных карбоновых кислот, собственно их эфиров и сульфида натрия. При помощи данного метода авторы получили ряд *ω, ω'*-тиоэфирных дикарбоновых кислот жирного ряда, затем алициклические и ароматические тиоэфирные карбоновые кислоты, в том числе тетрагидротиопиран-2-карбоновую кислоту, тетрагидротиопиран-3-карбоновую кислоту и *α, α'*-тиоди-*o*-толуиловую кислоту.

Dr. Árpád KUCSMAN
István KAPOVITS
Béla TANÁCS
András NEMES

Budapest VIII. Múzeum körút 4/b

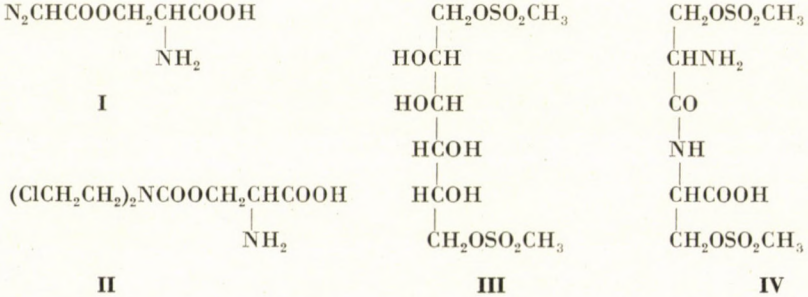
ÜBER O.O′-DIMESYL-SERYL-SERIN UND DIE STEREOISOMEREN SERYL-SERINE

V. BRUCKNER und M. SZEKERKE

(Institut für Organische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 8. August 1961

Die pharmakologische Prüfung einer Reihe von cytoaktiven Verbindungen hat ergeben, daß ihre Toxicität geringer, d. h. ihr therapeutischer Index günstiger ist, wenn die Träger der aktiven Gruppen (z. B. β-Chloräthylamino, *bis*-β-Chloräthyl-amino, Mesyl, Diazoacetyl) nicht zellfremde Verbindungen, sondern z. B. Zuckeralkohole, α-Aminocarbonsäuren oder Peptide [1—9] sind. Unter cytoaktiven Derivaten der natürlichen Aminosäuren hat man auch Derivate des Serins gefunden, von denen das Azaserin, d. h. O-Diazoacetyl-L-serin (**I**) [10], weiterhin O-(N, N-*bis*-Chloräthyl-carbamoyl)-DL- und L-serin (**II**) [11] hervorzuheben sind. Unlängst hat — infolge seiner hohen Cytoaktivität und geringen Toxicität — 1.6-Dimesyl-D-mannit (**III**) [2] in die Therapie Eingang gefunden. Es war nun naheliegend O,O'-Dimesyl-seryl--serin (**IV**) aufzubauen und auf seine Cytoaktivität zu prüfen. In diesem Dipeptidderivat sind nämlich die mesylierten primären Hydroxyle in 1.6-Stellung, ebenso wie dies beim cytoaktiven D-Mannitderivat **III** der Fall ist. Selbstredend ist diese Analogie wegen der Verschiedenheit der die beiden $CH_3O_2SOCH_2$-Gruppen verbindenden Atomkette und ihrer Substituenten nur formal, umsomehr, da die Mesomerie der -CO-NH-Bindung im Derivat **IV** auf die Konstellation des Moleküls ziemlich entscheidend auswirkt. Letzten Endes war es aber eben auch dieser strukturelle Unterschied, der zur Untersuchung des O,O'-Dimesyl-seryl-serins (**IV**) angeregt hat.



$$R-HN\overset{\displaystyle CH_2OH}{\overset{|}{C}}HCOR'$$

V $R = H;\ R' = OCH_3$

VI $R = C_6H_5CH_2CO_2;\ R' = OCH_3$

VII $R = C_6H_5CH_2CO_2;\ R' = N_2H_3$

VIII $R = C_6H_5CH_2CO_2;\ R' = N_3$

IX $R = H;\ R' = C_6H_5CH_2O$

a: D-Form; b: L-Form
c: DL-Form

$$R-HN\overset{\displaystyle CH_2OR''}{\overset{|}{C}}HCO-HN\overset{\displaystyle CH_2OR''}{\overset{|}{C}}HCOR'$$

X $R = C_6H_5CH_2CO_2;\ R' = C_6H_5CH_2O;\ R'' = H$

XI $R = C_6H_5CH_2CO_2;\ R' = C_6H_5CH_2O;$
$R'' = SO_2CH_3$

XII $R = H;\ R' = OH;\ R'' = H$

a: D,D-Form b: L,L-Form
c: D,L-Form d: L,D-Form

Es wurde vorerst die Herstellung eines *racemen* O.O′-Dimesyl-seryl-serins (**IV**) angestrebt. Die Synthese ließ sich durch Anwendung der Azidmethode, die sich beim Aufbau von Serylpeptiden, so auch des Seryl-serins, gut bewährt hat [12—14], auf folgendem Weg durchführen. N-Carbobenzoxy-DL-serinmethylester (**VIc**) wurde über das Hydrazid (**VIIc**) in das Azid (**VIIIc**) und dieses mit DL-Serinbenzylester (**IXc**) zu (±)-N-Carbobenzoxy-seryl-serinbenzylester (**X**) umgesetzt. Das in einer Ausbeute von 71% d. Th. anfallende, kristalline Rohprodukt lieferte nach einmaligem Umkristallisieren aus Essigester-Petroläther eine bei 116—117° scharf schmelzende Substanz, deren Schmelzpunkt sich nach wiederholtem Umlösen bis auf 123—125° erhöhte, dann aber trotz erneutem Umkristallisieren konstant blieb. Es ließ sich zeigen (s. unten), daß diese Substanz nicht eines der beiden möglichen Racemate, sondern ein nahezu gleichteiliges Gemisch der beiden darstellt. Dies unbeachtet wurde das Produkt vom Schmp. 116—117° mit Mesylchlorid zum (±)-O.O′-Dimesyl-N-carbobenzoxy-seryl-serinbenzylester (**XI**) umgesetzt, dessen Hydrogenolyse schließlich (±)-O.O'-Dimesyl-seryl-serin (**IV**) vom Schmp. 122—123° lieferte.

Eine Untersuchung, die im Pathologisch-Anatomischen Institut der Medizinischen Universität Budapest durchgeführt wurde,* ergab, daß das (±)-O.O′-Dimesyl-seryl-serin (**IV**) fast gar nicht toxisch ist, aber auch keine cytoaktive Eigenschaft aufweist. — Da dieses Produkt, das ein Gemisch sämtlicher stereoisomerer O.O′-Dimesyl-seryl-serine darstellt, biologisch inaktiv war, wurde auf die gesonderte Herstellung der einzelnen Steroisomeren und auf ihre biologische Testung verzichtet.

Um zu entscheiden, ob der oben beschriebene (±)-N-Carbobenzoxy-seryl-serinbenzylester (**X**) ein einheitliches Racemat, oder aber ein Gemisch der beiden möglichen Racemate darstellt, wurden folgende Untersuchungen

* Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. J. BALÓ, weiterhin seinen Mitarbeitern, den Herren Dr. J. JUHÁSZ und Dr. G. KENDREY sei auch an dieser Stelle für die Durchführung der Untersuchungen aufrichtigst gedankt.

durchgeführt. Bei der Hydrogenolyse dieses Produktes entstand ein (±)-Seryl-serin (**XII**) vom Schmp. 224—225°. Derselbe Schmelzpunkt wurde auch von GRASSMANN und Mitarbeitern [15] für ein (±)-Seryl-serin verzeichnet, das auf einem anderen, aber immerhin sehr ähnlichen Weg und ebenfalls aus DL-Serin ausgehend hergestellt worden war. Es wurde jedoch nicht untersucht in welchen Mengenverhältnis dieses als »Seryl-serin (Diastereomeren-Gemisch)« bezeichnete Produkt die zwei Racemate enthält. Wir haben aus den entsprechenden, stereoisomeren Serinderivaten auf dem oben beschriebenen Weg, den wir zur Synthese des (±)-N-Carbobenzoxy-seryl-serinbenzylesters (**X**) einschlugen, alle vier stereoisomeren N-Carbobenzoxy-seryl-serinbenzylester, dann aus diesen durch Hydrogenolyse die entsprechenden vier Serylserine (D-D, L-L, D-L und L-D Form von **XII**) aufgebaut. Von den letzteren war das L-Seryl-L-serin (**XIIb**) bereits von FRUTON [14] auf eine andere Art schon hergestellt worden, die übrigen drei waren bisher unbekannt. Die Schmelzpunkte und Drehwerte all dieser Verbindungen, sowie auch die Schmelzpunkte der aus den Antipodenpaaren hergestellten Racemate sind in der Tabelle verzeichnet.

Tabelle

Einige Konstanten der stereoisomeren N-Carbobenzoxy-seryl-serinbenzylester (**X**) *und Seryl-serine* (**XII**)

	Konfiguration	N-Carbobenzoxy-seryl-serinbenzylester (X)		Seryl-serin (XII)	
		Schmp. C°	$[\alpha]_D^{20}$	Schmp. C°	$[\alpha]_D^{20}$
1	L–L	162	—7,45°	226	+14,20°
2	D–D	161	+7,38°	228	—14,50°
3	Racemat aus 1 + 2	138—140	—	225	—
4	L–D	125—126	—4,60°	223	+2,30°
5	D–L	125—126	+4,51°	222	— 2,10°
6	Racemat aus 4 + 5	134—136	—	222	—
7	Gleichteiliges Gemisch von 3 + 6	123—125	—	223—225	—

Ein Vergleich der Schmelzpunkte der aus den Antipodenpaaren **Xa** und **Xb**, bzw. **Xc** und **Xd** hergestellten (±)-N-Carbobenzoxy-seryl-serinbenzylester (s. Nr. 3 und 6 in der Tabelle) mit dem Schmelzpunkt des aus N-Carbobenzoxy-DL-serinazid (VIIIc) und DL-Serinbenzylester (**IXc**) gewonnenen und bis zum konstanten Schmp. von 123—125° wiederholt umkristallisierten Dipeptidderivats läßt erkennen, daß letzteres ein Gemisch der beiden Racemate darstellt (vgl. auch Nr. 7 in der Tabelle). Wir schlagen vor ein Gemisch der zwei Racemate ohne Angabe der Konfigurationsindices nur als (±)-N-Carbobenzoxy-seryl-serinbenzylester zu bezeichnen; hingegen

führen wir zur unterschiedlichen Benennung der beiden einheitlichen Racemate nach dem Namen in Klammern die Konfigurationsbezeichnung des Antipodenpaares an. Dem Racemat vom Schmp. 138—140° (**Xa** + **Xb**), bzw. 134—136° (**Xc** + **Xd**) kommt somit der Name (±)-N-Carbobenzoxy-seryl-serinbenzylester-(D, D—L, L) bzw. (±)-N-Carbobenzoxy-seryl-serinbenzylester (D, L —L, D) zu. Gleicherweise wurden auch die *racemen* Seryl-serine und alle ihre Derivate bezeichnet.

Es sei noch vermerkt, daß die Schmelzpunkte der stereoisomeren Serylserine (**XII**), weiterhin der aus ihnen hergestellten beiden Racemate und des Gemisches der letzteren nur geringe und weniger signifikante Unterschiede zeigen. Man wird aber annehmen dürfen, daß das von GRASSMANN und Mitarbeitern [15] als »*racem.* Seryl-serin« beschriebene Produkt vom Schmp. 224—225° ein Gemisch der beiden Racemate darstellte.

Beschreibung der Versuche

L-Serinmethylesterhydrochlorid (Vb — HCl)

Hergestellt nach GUTTMANN und BOISSONNAS [16].

DL-Serinmethylesterhydrochlorid (Vc—HCl)

wurde nach dem für die Herstellung der L-Form beschriebenen Verfahren [16] aus 1,65 g DL-Serin hergestellt. Ausbeute 2,06 g (85% d. Th.) der aus Methanol-Äther umkristallisierten Reinsubstanz. Schmp. 140°.

$C_4H_{10}O_3NCl$ (155,6). Ber.: C 30,9; H 6,5; N 9,0; Cl 22,8. Gef.: C 30,7; H 6,8; N 9,3; Cl 22,4%.

D-Serinmethylesterhydrochlorid (Va—HCl)

Hergestellt nach dem für die L-Form beschriebenen Verfahren [16]. Schmp. 167°. $[\alpha]_{20}^{D} = -5{,}3°$ (c = 1.8; Methanol).

$C_4H_{10}O_3NCl$ (155,6). Ber.: C 30,9; H 6,5; N 9,0; Cl 22,8. Gef.: C 31,05; H 6,7; N 9,3; Cl 22,5%.

N-Carbobenzoxy-L-serinhydrazid (VIIb)

Hergestellt nach FRUTON [14].

N-Carbobenzoxy-D-serinhydrazid (VIIa)

Hergestellt nach dem für die L-Form beschriebenen Verfahren [14]. Schmp. 179°.
$C_{11}H_{15}N_3O_4$ (253,2). Ber.: C 52,3; H 6,0; N 16,6. Gef.: C 52,5; H 6,15; N 16,8%.

N-Carbobenzoxy-DL-serinhydrazid (VIIc)

Hergestellt nach R. F. FISCHER und WHETSTONE [13].

DL-Serin-benzylesterhydrochlorid (IXc—HCl)

Hergestellt nach der Methode von RILEY und Mitarbeiter [17]. Schmp. 159—160°, Literaturangabe 154°.

L-Serin-benzylesterhydrochlorid (IXb—HCl)

Hergestellt nach dem für die DL-Form beschriebenen Verfahren [17]. Aus 3 g L-Serin wurden 2,5 g (37,5% d. Th.) des aus Alkohol-Äther umkristallisierten Reinproduktes gewonnen. Schmp. 178°. $[\alpha]_D^{20} = -4{,}28°$ (c = 5,13; Methanol). Literaturangabe [18]: $[\alpha]_D^{20} = -4{,}19°$ (c = 4,53; Methanol).

$C_{10}H_{14}O_3NCl$ (231,69). Ber.: C 51,8; H 6,1; N 6,05; Cl 15,3. Gef.: C 51,7; H 5,8; N 5,8; Cl 15,1%.

Ein Teil des L-Serin-benzylesterhydrochlorids wurde durch Resolvierung des DL-Serin-benzylesters (**IXc**) nach LOSSE und AUGUSTIN [18] hergestellt.

D-Serin-benzylesterhydrochlorid (IXa—HCl)

Hergestellt nach dem für die DL-Form beschriebenen Verfahren [17], weiterhin durch Resolvierung des Racemats [18]. — Aus 4,8 g D-Serin wurden 4,2 g (39,5% d. Th.) des aus Alkohol-Äther umkristallisierten Reinproduktes gewonnen. Schmp. 177°, $[\alpha]_D^{20} = +4{,}18°$ (c = 5,41; Methanol). Literaturangabe [18]: Schmp. 174—5°, $[\alpha]_D^{20} = +4{,}12°$ (c = 4,6; Methanol).

$C_{10}H_{14}O_3NCl$ (231,69). Ber.: C 51,8; H 6,1; N 6,05; Cl 15,3. Gef.: C 52,1; H 6,3; N 6,15; Cl 15,0%.

(±)-N-Carbobenzoxy-seryl-serin-benzylester (X)

Eine mit Eis gekühlte und gerührte Lösung von 2,53 g (0,01 Mol) N-Carbobenzoxy-DL-serinhydrazid (**VIIc**) in einem Gemisch von 30 ml Wasser, 1,8 ml Eisessig und 1,5 ml konz. Salzsäure wurde mit 10 ml 10%iger Natriumnitritlösung tropfenweise versetzt und das ausgeschiedene Azid dreimal mit 20 ml Essigester herausgelöst. Man wusch die Essigesterlösung der Reihe nach mit 10 ml Wasser, 10 ml 10% iger Natriumhydrogencarbonatlösung und abermals 10 ml Wasser und trocknete sie unter Eiskühlung mit Natriumsulfat. Die Lösung wurde sofort weiter verarbeitet (s. unten).

Eine Suspension von 2,31 g (0,01 Mol) DL-Serin-benzylesterhydrochlorid (**IXc**-HCl) in 30 ml wasser- und alkoholfreiem Essigester wurde nach Zusatz von 1,4 ml (0,01 Mol) Triäthylamin 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem das entstandene Triäthylammoniumchlorid abfiltriert worden war, ließ man zur gerührten und mit Eis gekühlten Lösung innerhalb 20 Minuten die oben frisch bereitete Lösung des Azids hinzutropfen, setzte das Rühren noch 30 Minuten fort und ließ dann das Gemisch bei Raumtemperatur 30 Minuten stehen. Jetzt wurde die Lösung der Reihe nach mit 20 ml n Salzsäure, 20 ml Wasser, 20 ml n Ammoniumhydroxid und abermals mit 20 ml Wasser gewaschen, dann mit Natriumsulfat getrocknet und bei Unterdruck eingedampft. Der fast farblose, kristalline Rückstand wog 2,95 g (71% d. Th.) und schmolz bei 90—98°. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Essigester-Petroläther wurden 2,5 g (60% d. Th.) farbloser Kristalle vom Schmp. 115—117° gewonnen. Durch wiederholtes Umlösen wurde schließlich ein konstanter Schmp. von 123—125° erreicht. Die Substanz stellt ein Gemisch der beiden Racemate dar.

$C_{21}H_{27}O_7N_2$ (416,44). Ber.: C 60,6; H 5,85; N 6,7. Gef.: C 60,75; H 6,1; N 6,4%.

N-Carbobenzoxy-L-seryl-L-serin-benzylester (Xb)

Hergestellt aus 1,26 g N-Carbobenzoxy-L-serinhydrazid (**VIIb**) und 1,16 g L-Serin-benzylesterhydrochlorid (**IXb**-HCl) nach dem oben für das Gemisch der Racemate angegebenen Verfahren. Ausbeute 1,1 g (55% d. Th.) des aus Essigester-Petroläther umkristallisierten Reinproduktes vom Schmp. 162°. $[\alpha]_D^{20} = -7{,}45°$ (c = 2,2; Methanol).

$C_{21}H_{24}O_7N_2$ (416,44). Ber.: C 60,6; H 5,85; N 6,7. Gef.: C 60,4; H 5,6; N 6,8%.

N-Carbobenzoxy-D-seryl-D-serin-benzylester (Xa)

Hergestellt wie oben der L-L Antipode. Aus 0,71 g N-Carbobenzoxy-D-serinhydrazid (**VIIa**) und 0.66 g D-Serin-benzylesterhydrochlorid (**IXa**-HCl) wurden 0,6 g (53% d. Th.) des aus Essigester-Petroläther kristallisierten Reinproduktes gewonnen. Schmp. 161°. $[\alpha]_D^{20} = +7{,}38°$ (c = 2,1; Methanol).

$C_{21}H_{24}O_7N$ (416,44). Ber.: C 60,6; H 5,85; N 6,7. Gef.: C 60,7; H 6,1; N 7,0%.

(±)-N-Carbobenzoxy-seryl-serin-benzylester-(D, D—L, L) (Xa + Xb)

Ein Gemisch von je 0,15 g des analysenreinen L-L und D-D Antipoden wurde aus Essigester kristallisiert. Schmp. 138—140°. Ein gleichteiliges Gemisch mit dem anderen Racemat bestehend aus der L-D- und D-L-Form (s. unten), vom Schmp. 134—136° schmolz bei 123—125°.

N-Carbobenzoxy-L-seryl-D-serin-benzylester (Xd)

Hergestellt wie oben der L-L-Antipode. — Aus 0,92 g N-Carbobenzoxy-L-serinhydrazid **(VIIb)** und 0,84 g D-Serin-benzylesterhydrochlorid **(IXa-HCl)** wurden 0,78 g (55% d. Th.) der aus Essigester-Petroläther kristallisierten Reinsubstanz gewonnen. Schmp. 125—126°. $[\alpha]_D^{20} = -4{,}60°$ (c = 3,35; Methanol).

$C_{21}H_{24}O_7N_2$ (416,44). Ber.: C 60,6; H 5,85; N 6,7. Gef.: C 60,8; H 6,1; N 6,75%.

N-Carbobenzoxy-D-seryl-L-serin-benzylester (Xc)

Hergestellt wie oben der L-L-Antipode. — Aus 1,78 g N-Carbobenzoxy-D-serinhydrazid **(VIIa)** und 1,66 g L-Serin-benzylesterhydrochlorid **(IXb)** wurden 1,61 g (54% d. Th.) der aus Essigester-Petroläther kristallisierten Reinsubstanz vom Schmp. 125—126° erhalten. $[\alpha]_D^{20} = +4{,}51°$ (c = 3,25; Methanol).

$C_{21}H_{24}O_7N_2$ (416,44). Ber.: C 60,6; H 5,85; N 6,7. Gef.: C 60,3; H 5,55; N 6,5%.

(±) -N-Carbobenzoxy-seryl-serin-benzylester-(D,L—L,D) (Xc + Xd)

Ein Gemisch von je 0,15 g des analysenreinen L-D- und D-L-Antipoden wurde aus Essigester kristallisiert. Schmp. 134—136°. Ein gleichteiliges Gemisch mit dem anderen Racemat bestehend aus der L-D- und D-L-Form (s. oben) vom Schmp. 138—140° schmolz bei 123—125°.

(±)-N-Carbobenzoxy-O.O′-dimesyl-seryl-serin-benzylester (XI)

Eine auf —10° gekühlte und gerührte Lösung von 4,16 g (0,01 Mol) (±)-N-Carbobenzoxy-seryl-serin-benzylester **(X)** vom Schmp. 115—117° (s. oben) in 12 ml wasserfreiem Pyridin wurde tropfenweise mit 3,1 ml (0,04 Mol) Mesylchlorid versetzt, eine Stunde noch weiter gerührt, dann das Gemisch 24 Stunden im Eisschrank aufbewahrt. Nach Zusatz von 40 ml eiskaltem Wasser fiel ein Öl an, das nach dem Abgießen der überständigen Lösung einmal mit Wasser gewaschen wurde. Beim Verreiben des öligen Produktes mit Äther zerfiel es zu Kristallen (3,2 g; 55% d. Th.), die sich aus Essigester-Petroläther umlösen ließen. Schmp. 108°.

$C_{23}H_{28}O_{11}N_2S_2$ (572,62). Ber.: C 48,2; H 4,9; N 4,9; S 11,2. Gef.: C 48,6; H 4,8; N 4,7; S 11,0%.

(±)-O.O′-Dimesyl-seryl-serin (IV)

Eine Lösung von 2,86 g (0,005 Mol) des oben gewonnenen (±)-N-Carbobenzoxy-O.O′-dimesyl-seryl-serin-benzylesters **(XI)** in 50 ml wasserfreiem Methanol wurde nach Zusatz von 0,3 g 10%iger Palladium-Tierkohle hydrogenolysiert. Nach Beendigung des Prozesses (rund 5 Stunden) wurde das Filtrat bei Unterdruck eingedampft. Es blieb ein Öl zurück, das erst aus Methanol mit Äther, dann aus Äthanol mit Petroläther ausgefällt ein festes, etwas hygroskopisches Produkt vom Schmp. 121—122° lieferte. Ausbeute 1 g (57% d. Th.). Die Substanz ist in Wasser leicht löslich.

$C_8H_{16}O_9N_2S_2$ (348,36). Ber.: C 27,6; H 4,6; N 8,0; S 18,4; Amino-N 4,03. Gef. C 27,65; H 4,9; N 8,2; S 17,5; Amino-N 3,85%.

Die stereoisomeren Seryl-serine (XII)

wurden durch Hydrogenolyse der stereoisomeren N-Carbobenzoxy-seryl-serin-benzylester **(X)** hergestellt. — Die Lösung von 2,08 g (0,005 Mol) des N-Carb›benzoxy-seryl-serin-benzylesters **(X)** entsprechender Konfiguration in 50 ml wasserfreiem Methanol wurde nach Zusatz von 0,3 g 10%iger Palladium-Tierkohle bis zur Beedingung der CO_2-Abgabe (etwa 5 Stunden) hydrogenolysiert. Man filtrierte den Katalisator ab, wusch ihn am Filter mit 10 ml heißem Wasser aus und dampfte das Filtrat bei Unterdruck ein. Der kristalline Rückstand ließ sich aus verdünntem Alkohol umkristallisieren. Ausbeute im Durchschnitt 0,8 g (83% d. Th.)

$C_6H_{12}O_5N_2$ (192,2). Ber.: C 37,4; H 6,3; N 14,6%.

L-Seryl-L-serin (XIIb)

Schmp. 226°; $[\alpha]_D^{20} = +14{,}2°$ (c = 7,0; n Salzsäure). Literaturangabe [14]: $[\alpha]_D^{20} = +14{,}2°$ (c = 7,0; n Salzsäure).

D-Seryl-D-serin (XIIa)

Schmp. 228°; $[\alpha]_D^{20} = -14{,}5°$ (c = 3,4; n Salzsäure). Gef.: C 37,2; H 6.3; N 14,3%.

(±)-Seryl-serin-(D,D—L,L)

Hergestellt durch Umkristallisieren eines gleichteiligen Gemisches von **XIIa** und **XIIb** aus wäßrigem Alkohol. Schmp. 225°.

D-Seryl-L-serin (XIIc)

Schmp. 222°; $[\alpha]_D^{20} = -2{,}1°$ (c = 2,81; n Salzsäure). Gef.: C 37,3; H 6,1; N 14,3%.

L-Seryl-D-serin (XIId)

Schmp. 223°; $[\alpha]_D^{20} = +2{,}3°$ (c = 2,55; n Salzsäure). Gef.: C 37,65; H 6,5; N 14,7%.

(±)-Seryl-serin-(D,L—L,D)

Hergestellt durch Umkristallisieren eines gleichteiligen Gemisches von **XIIc** und **XIId** aus wäßrigem Alkohol. Schmp. 222°.

Die Mikroanalysen wurden in unserem Institut von Fr. H. SCHWEIGER, Fr. J. KAJTÁR und Fr. S. KUTASSY durchgeführt, wofür wir auch an dieser Stelle danken.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Umsetzung von DL-Serin-benzylester (**IXc**) mit N-Carbobenzoxy-DL-serin-azid (**VIIIc**) entsteht ein durch Kristallisation nicht trennbares Gemisch der beiden Racemate des N-Carbobenzoxy-seryl-serin-benzylesters (**X**). Es wurden die vier Stereoisomeren von **X** und aus diesen die zwei Racemate aufgebaut. Die Hydrogenolyse der stereoisomeren Dipeptidderivate **X** lieferte die vier stereoisomeren Seryl-serine (**XII**). Das (±)-O.O′-Dimesyl-seryl-serin (**IV**), das ein Gemisch der beiden Racemate darstellt, zeigt keine cytoaktive Wirkung.

LITERATUR

1. BERGEL, F.: Ann. N. Y. Acad. Sci. **68,** 1238 (1958);
   VARGHA, L.: Naturwiss. **42,** 582 (1955).
2. VARGHA, L., KUSZMANN, J.: Naturwiss. **46,** 84 (1959);
   HADDOW, A., TIMMIS, G. M., BROWN, S. S.: Nature, **182,** 1164 (1958).
3. LARIONOV, L. F., KOKLOV, A. S., SKODINSKAYA, E. N., VASINA, O. S., TRUSHEIKINA, V. L., NOVIKOVA, M. A.: Bull. exp. Biol. Med. **39,** Nr. 1, 48 (1955);
   KNUNJANTZ, I. L., KILDISEVA, O. V., GOLUBEVA, N. E.: Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R. Otdel. Khim. Nauk **1956,** 1418.
4. BERGEL, F., STOCK, J. A.: J. Chem. Soc. **1954,** 2409;
   BERGEL, F., BURNOP, V. C. E., STOCK, J. A.: J. Chem. Soc. **1955,** 1223;
   BERGEL, F., LEWIS, G. E.: J. Chem. Soc. **1957,** 1816;
   BERGEL, F., STOCK, J. A.: J. Chem. Soc. **1957,** 4563.
5. BERGEL, F., STOCK, J. A.: J. Chem. Soc. **1960,** 2658.
6. GOLUBEVA, N. E., KILDISEVA, O. V., KNUNJANTZ, I. L.: Doklady Akad. Nauk **119,** 83 (1958);
   LARIONOV, L. F., SOFINA, Z. P.: Doklady Akad. Nauk S. S. S. R. **114,** 1070 (1957);
   SKODINSKAJA, E. N., VASILEVA, M. N., VASINA, O. S., BERLIN, A. YA.: Zh. Obsh. Khim. **29,** 3776 (1959).
7. KNUNJANTZ, I. L., GOLUBEVA, N. E. KILDISEVA, O. V.: Doklady Akad. Nauk **132,** 836 (1960).
8. ISHIDATE, M., SAKURAI, Y., IZUMI, M.: J. Am. Pharm. Assoc. **44,** 132 (1955).
9. NYHAN, V. L., BUSCH, H.: Fed. Proc. **17,** 400 (1958).

10. EHRLICH, J., ANDERSON, L. E., COFFEY, G. L., HILLEGAS, A. B., KNUDSEN, M. P., KOEPSELL, H. J., KOHBERGER, D. L., OYAAS, J. E.: Nature **173,** 72 (1954);
MOORE, J. A., DICE, J. R., NICOLAIDES, E. D., WESTLAND, R. D., WITTLE, E. L.: J. Am. Chem. Soc. **76,** 2884 (1954);
NIKOLAIDES, E. D., WESTLAND, R. D., WITTLE, E. L.: J. Am. Chem. Soc. **76,** 2887 (1954).
11. BERGEL, F., WADE, R.: J. Chem. Soc. **1959,** 941.
12. CURTIUS, T.: Ber. **35,** 3226 (1902);
CURTIUS, T., LEVY, L.: J. prakt. Chem. **70,** 89 (1904);
HOFMANN, K., JÖHL, A.: J. Am. Chem. Soc. **77,** 2914 (1955);
BRENNER, M., SAILER, E., RÜFENACHT, K.,: Helv. Chim. Acta **34,** 2096 (1951).
13. FISCHER, R. F., WHETSTONE, R. R.: J. Am. Chem. Soc. **76,** 5076 (1954).
14. FRUTON, J. S.: J. Biol. Chem. **146,** 463 (1942).
15. GRASSMANN, W., WÜNSCH, E., DEUFEL, P., ZWICK, A.: Chem. Ber. **91,** 538 (1958).
16. GUTTMANN, ST., BOISSONNAS, R. A.: Helv. Chim. Acta **41,** 1852 (1958).
17. RILEY, G., TURNBULL, J. H., WILSON, W.: J. Chem. Soc. **1957,** 1373.
18. LOSSE, G., AUGUSTIN, M.: Chem. Ber. **91,** 157 (1958).

On O,O′-Dimesyl-seryl-serine and on the Stereoisomeric Seryl-serines

V. BRUCKNER and M. SZEKERKE

Summary. On reacting DL-serine benzylate (**IXc**) with N-carbobenzoxy-DL-serin-azide (**VIIIc**), a mixture of both racemates of N-carbobenzoxy-seryl-serine-benzylate (**X**) forms which cannot be separated by crystallization. The four stereoisomers of **X** and from these, both racemates were synthesized. The hydrogenolysis of the stereoisomeric dipeptide derivative **X** afforded the four stereoisomeric seryl-serines (**XII**). (±)-O,O′-dimesyl-seryl-serine (**IV**), consisting of a mixture of the two racemates, exhibited no cytoactive effect.

Об O,O′-димезил-серил-серине и стереоизомерных серил-серинах

В. БРУКНЕР и М. СЕКЕРКЕ

Резюме. При ацилировании DL-серинбензилового эфира (**IXc**) с N-карбобензокси-DL-серин-азидом (**VIIIc**) получается неразделимая кристаллизацией смесь двух рацематов N-карбобензокси-серил-серин-бензилового эфира (**X**). Авторы построили все четыре стереоизомеры дипептидных производных **X**, а из последних в отдельности оба рацематы. Путем гидрогенолиза стереоизомеров дипептидных производных **X** можно было получить четыре стереоизомеры серил-серина (**XII**). Состоящий из смеси двух рацематов O,O′-димезил-серил-серин (**IV**) не обладает цитоактивным свойством.

Prof. Dr. Viktor BRUCKNER
Frl. Dr. Mária SZEKERKE
Budapest VIII. Múzeum körút 4/b.

ACTION OF SOME OXIDIZING AGENTS ON 2-MERCAPTO-3-ARYL QUINAZOL-4-ONES

G. R. DAVE, G. S. MEWADA and G. C. AMIN

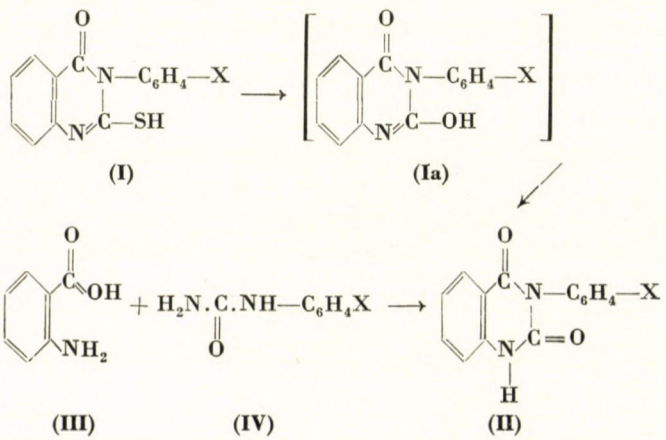
(The Chemistry Department, M. R. Science Institute, Gujarat College, Ahmedabad-6, India)

Received September 22, 1961

In continuation of our work on heterocyclic compounds, we have synthesized a number of 2-mercapto-3-aryl quinazol-4-ones [1]. It was thought interesting to study systematically the action of some oxidising agents on these compounds, although few isolated instances of oxidation of mercapto quinazoline derivatives were already known [2, 3].

In the present communication, for example, when 2-mercapto-3(4′-tolyl)--quinazol-4-one (**I**) was treated with alkaline potassium permanganate, the mercapto group in 2-position was affected but 2-hydroxy-3-(4′-tolyl) quinazol-4-one (**Ia**) was not formed; only the corresponding diketo compound 3-(4′-tolyl)2-: 4-diketo tetrahydroquinazoline (**II**), was isolated. So far, attempts to isolate the enol form (**Ia**) in this as well as other cases studied here were unsuccessful, though its existence could not be definitely excluded in absence of other evidences. The structure of this 2,4-diketo derivative (**II**) was confirmed by preparing it from anthranilic acid (**III**) and p-tolyl urea (**IV**) as many discrepancies were found in literature.

The same 2,4-diketo compound (**II**) formed by the action of hydrogen peroxide and chlorine gas, when each of these were introduced into the alkaline solution of 2-mercapto compound (**I**).



Similar results were obtained in the oxidation of other 2-mercapto-3-aryl quinazol-4-ones by these three agents. For the sake of convenience and to avoid repetitions, the results are tabulated. The authentic samples of 2,4-diketo derivatives were prepared for identification in all cases.

Experimental

All melting points are uncorrected.

2-mercapto-3-aryl quinazol-4-ones were prepared as described earlier [1]. The general methods of oxidation are described below:

A) Oxidation by potassium permanganate: A solution of 2-mercapto-3-aryl quinazol-4-one (**I**, 0.5 g) in sodium hydroxide (50 ml; 10%) was treated with potassium permanganate (5 g excess) and the mixture was stirred at 45—50° for 2—3 hours. The mixture was cooled and treated with sulphur dioxide to destroy the residual colour of permanganate. It was filtered and the filtrate acidified by hydrochloric acid (1 : 1), whereupon colourless solid separated. It was crystallized from ethanol-acetone mixture by adding a little charcoal. The identity of the product was confirmed by direct comparison with authentic sample of diketo quinazoline (**II**) prepared as described below.

Table I

2-Mercapto-3-aryl-quinazol-4-ones (**I**)

S. No.	Substituent —X	M. p. °C	Formula	% Sulphur		M. p. °C (literature)
				calcd.	found	
1	H	304	$C_{14}H_{10}ON_2S$	12.59	12.31	300 [3]; 305 [4]
2	2′-Me	265	$C_{15}H_{12}ON_2S$	11.94	11.74	268 [5]; 271 [3]
3	3′-Me	276	$C_{15}H_{12}ON_2S$	11.94	11.38	—
4	4′-Me	302	$C_{15}H_{12}ON_2S$	11.94	11.81	310 [5]
5	3′-OMe	253	$C_{15}H_{12}O_2N_2S$	Analytical figures		—
6	4′-OMe	284	$C_{15}H_{12}O_2N_2S$	for S. No. 5 to 10		—
7	2′-Cl	268	$C_{14}H_9ON_2ClS$	are given in ref.		—
8	3′-Cl	291	$C_{14}H_9ON_2ClS$	[1a]		—
9	4′-Cl	253	$C_{14}H_9ON_2ClS$			—
10	2′-COOH	288	$C_{15}H_{10}O_3N_2S$			—
11	C_4H_3 (α)	258	$C_{18}H_{12}ON_2S$	10.54	10.18	—
12	C_4H_3 (β)	304	$C_{18}H_{12}ON_2S$	10.54	10.34	—

B) Oxidation by hydrogen peroxide: To the solution of 2-mercapto-3-aryl quinazol-4-one (**I**, 0.5 g) in sodium hydroxide (50 ml; 10%) was added hydrogen peroxide (20 ml; 20 vol.) and the mixture was mechanically stirred for 1—1.5 hours at room temperature (25—30° C). The alkaline solution was filtered from little impurities and the filtrate acidified. The solid was crystallized as before and identity confirmed by direct comparison with authentic sample.

C) Oxidation by chlorine: In the alkaline solution of 2-mercapto compound (**I**, 0.5 g) as prepared before, chlorine gas was bubbled through it for one hour at room temperature (25—30° C). The yellowish, strongly smelling alkaline solution was treated with hydrochloric acid and the solid separated as before, was identified as the diketo derivative (**II**).

D) 3-Aryl-2,4-diketo tetrahydro-quinazoline (**II**): A mixture of 2-amino benzoic acid (**III**, 1 *M*) and mono substituted aryl urea (**IV**, 2 **M**) was heated at 140—150° for about two

hours. The reaction mass was cooled and treated with water, followed by 2.5 *N* sodium hydroxide. The alkaline solution, on acidification by hydrochloric acid (1 : 1), gave diketo derivative (**II**). The dilute alkaline solution of the diketo compound shows bluish violet fluorescence.

Table II

3-Aryl-2,4-diketo tetrahydro quinazolines (**II**)

S. No.	Substituent	M. p. °C	Formula	C%		H%		M. p., °C (literature)
				calcd.	found	calcd.	found	
1	—H	276	$C_{14}H_{10}N_2O_2$	70.59	70.41	4.20	4.04	272 [2]; 275—277 [3b]; 278—280 [6a]; 276 [9]; 271 [11]
2	2′-Me	251	$C_{15}H_{12}N_2O_2$	71.42	71.27	4.76	4.63	254—255 [3a]; 243 [6a]; 241—242 [8]; 246 [9]
3	3′-Me	254	$C_{15}H_{12}N_2O_2$	71.42	71.37	4.76	4.58	238—39 [11]; 252—252.6 [10]
4	4′-Me	262	$C_{15}H_{12}N_2O_2$	71.42	71.25	4.76	4.72	259 [6a]; 259—260 [10]; 273 [11]
5	2′-OMe	272	$C_{15}H_{12}N_2O_3$	67.17	67.28	4.48	4.29	—
6	4′-OMe	300	$C_{15}H_{12}N_2O_3$	67.17	67.03	4.48	4.34	229 [9]; 308.5—309 [7]
7	2′-Cl	231	$C_{14}H_9N_2O_2Cl$	61.63	61.42	3.30	3.06	—
8	3′-Cl	258	$C_{14}H_9N_2O_2Cl$	61.63	61.52	3.30	3.20	260.5—261.5 [10]; 274.5—275 [7]
9	4′-Cl	288	$C_{14}H_9N_2O_2Cl$	61.63	61.39	3.30	3.32	309—310 [7]
10	2′-COOH	310	$C_{15}H_{10}N_2O_4$	63.83	63.77	3.55	3.43	292 [12]
11	C_4H_3	262	$C_{18}H_{12}N_2O_2$	75.00	74.88	4.17	4.03	268 [9]
12	C_4H_3	291	$C_{18}H_{12}N_2O_2$	75.00	75.23	4.17	3.88	—

Authors thank Dr. S. R. PATEL, Chemistry Department, Sardar Vallabhbhai Vidyapeeth, Vallabh-Vidyanagar, (Gujarat State) India and Dr. T. SZÉLL, Institute of Applied Chemistry, University of Szeged, Hungary, for their kind interest in the work and one of the authors (G. C. A.) thanks Gujarat University, Ahmedabad-9, for the research grant for some chemicals.

SUMMARY

2-Mercapto-3-aryl quinazol-4-ones on oxidation with *A)* potassium permanganate, *B)* hydrogen peroxide and *C)* chlorine gas, in alkaline medium, gave 3-aryl-2,4-diketo tetrahydro quinazoline derivatives.

LITERATURE

1. DAVE, G. R., MEWADA, G. S., AMIN, G. C.: J. Ind. Chem. Soc. **37**, 595 (1960); J. Sci. Indus. Res. (India) **20B**, 299 (1961).
2. PAAL, C., WEIL, J.: Ber. **27**, 44, 1868 (1894).
3. PAWLEWSKI, B.: Ber. **38**, 131 (1905); **39**, 1735 (1906).
4. COY, H. MC.: Ber. **30**, 1688 (1897).

5. GHOSH, T. N.: J. Indian Chem. Soc. **7**, 981 (1930).
6. KUNCKELL, F.: Ber. **38**, 1213 (1905); **43**, 1237 (1910).
7. MC CARTY, J. E., VANDERWERF, C. A.: Private communication (1961).
8. BUSCH, M.: J. Pract. Chem. (2) **51**, 275 (1895).
9. JACINI, G.: Gazz. Chim. Ital. **73**, 85 (1943); C. A. **38**, 5825 (1944).
10. KIZBER, A. I., GLAGOLEVA, A. S.: Zhur. Obshch. Khim. **23**, 1028 (1953); C. A., **48**, 8790 (1954).
11. DECK, J. F., DAINS, F. B.: J. Amer. Chem. Soc. **55**, 4986 (1933).
12. HALLER, G.: Ber. **49**, 524 (1916).

Über die Einwirkung einiger Oxydiermittel auf 2-Mercapto-3-arylchinazol-4-onen

G. R. DAVE, G. S. MEWADA und G. C. AMIN

Zusammenfassung. Durch Oxydation von 2-Mercapto-3-aryl-chinazol-4-onen mittels *A)* Kaliumpermanganats, *B)* Wasserstoffperoxids und *C)* Chlorgas wurden in einem alkalischem Medium, verschiedene 3-Aryl-2,4-diketo-tetrahydrochinazolinderivate hergestellt.

Действие отдельных окислителей на 2-меркапто-3-арил-хиназог-4-оны

Г. Р. ДЕВИ, Г. С. МЕВАДА и Г. Ц. АМИН

Резюме. В процессе своих исследований авторы установили, что окисление 2-меркапто-3-арил-хиназол-4-онов в щелочной среде а) перманганатом калия, б) перекисью водорода и в) хлорным газом дает производные 3-арил-2,4-дикето-тетрагидрохиназолина.

G. R. DAVE; Chemistry Department, M. P. Shah College. Surendranagar (Saurastra), India
G. S. MEWADA; Chemistry Department, M. R. Science Institute, Gujarat College, Ahmedabad-6. India
G. C. AMIN; Research Laboratory, Amar Dye Chem. Limited, P. B. No. 28, Kalyan (Maharastra State), India

THE PREPARATION OF DL-TYROSINE LABELLED WITH RADIOCARBON IN POSITION 1 AND 2

I. TEPLÁN, D. BÁNFI and L. ÖTVÖS

(National Atomic Energy Commission, Institute of Isotopes, Budapest; "Reanal" Fine Chemical Factory, Budapest and Central Research Institute for Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest)

Received September 22, 1961

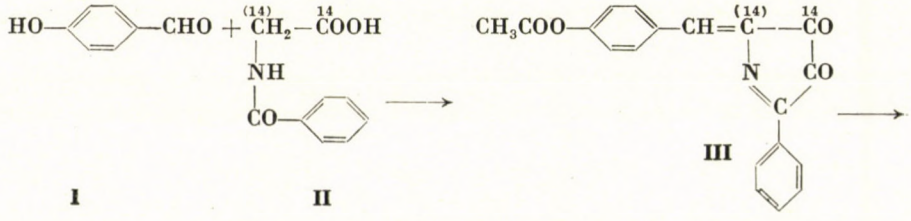
Tyrosine labelled with radiocarbon has achieved widespread application in different biochemical and clinical investigations. Therefore, its preparation by a simple method permitting good radiochemical yield is very important from a preparative point of view. Papers [1—27] reporting the preparation of tyrosine labelled with radiocarbon use rather complicated methods only giving a low radiochemical yield.

A simple method has been evolved by us for the preparation of labelled tyrosine with a high radiochemical yield. This method can be equally well used also for the preparation of different radioisomers of the compound.

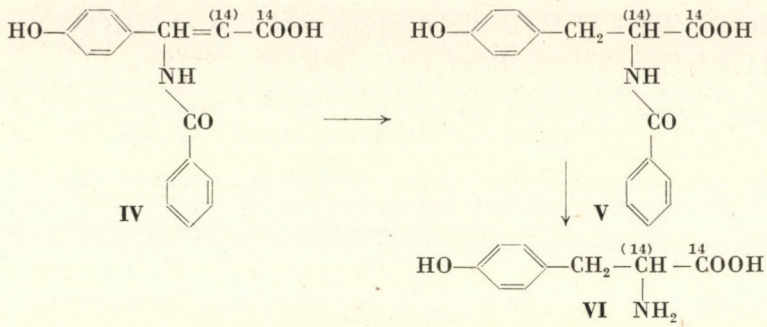
From glycine-1-^{14}C or glycine-2-^{14}C hippuric acid was prepared and this was condensed with p-hydroxy-benzaldehyde yielding an azlactone [28, 29, 30]. The azlactone ring can be hydrolysed in a basic solution to α-benzoylamino cinnamic acid. The catalytic reduction of this compound and the removal of the benzoyl group gives DL-tyrosine. All these steps can be achieved giving an almost quantitative yield.

By using p-hydroxy-benzaldehyde-(carbonyl-^{14}C) and inactive hippuric acid the third radioisomer of the compound can also be prepared in this way.

Moreover, by this procedure leucine, norleucine, isoleucine and phenylalanine labelled in positions 1 and 2 can also be prepared using the suitable aldehyde instead of p-hydroxy-benzaldehyde.



I II III



Experimental

Hippuric acid-1-^{14}C, II

1.5 g (20 mM) (1 mC) glycine-1-^{14}C was acylated according to the Borsook method [31] yielding 2.92 g (835 μC) (84%) hippuric acid 1-^{14}C based on glycine-1-^{14}C. Specific activity: 49.9 μC/mM.

Hippuric acid-2-^{14}C

Was reported in our previous paper with a 44% yield based on K^{14}CN.

2-Phenyl-5-p-acetoxybenzene-oxazolid-4-one(4-^{14}C and -5-^{14}C), III

In a 15 ml round-bottom flask fitted with a mechanical stirrer and a reflux condenser 1.2 g (10 mM) p-oxybenzaldehyde and 1.79 g (10 mM) 500 μC finely powdered hippuric acid-1-^{14}C (or -2-^{14}C) is placed and 8 ml acetic anhydride and 0.9 g anhydrous potassium acetate is added to this mixture. The stirring is started and the mixture is heated to 60°C. A pale yellow solution is formed. After 10 minutes the separation of crystals can be observed, later the whole mass crystallises. The stirring is continued for 30 minutes, then cooled and 20—25 ml ice-water is added. The crystals are filtered and with a small portion of ice-water are washed and dried. Yield: 262 g, (429 μC) (87%) pale yellow compound, m. p. 174°C.

Specific activity: 47 μC/mM.

p-Oxy-benzoylamino cinnamic acid-1-^{14}C (or -2-^{14}C), IV

2.62 g (8.7 mM) (429 μC) 2-phenyl-5-p-acetoxybenzene-oxazolid-4-one is suspended in 43 g potassium hydroxide in 20 ml water. The suspension is boiled for 10 minutes and a highly coloured solution is formed. Then the solution is cooled to room temperature and the pH is adjusted to 2 with small portions of concentrated hydrochloric acid, meanwhile, the flask is cooled intensively. A gummy mass separates which after rubbing for 10—15 minutes recrystallises. The crude crystals are filtered and washed with small portions of ice-water: 2.23 g white dust (390 μC) (91%) m. p. 225—30°C.

Specific activity: 47 μC/mM.

N-Benzoyl-DL-tyrosine-1-^{14}C (or -2-^{14}C), V

2.23 g (7.9 mM) (390 μC) p-hydroxy-benzoylamino cynnamic acid is dissolved in 50 ml of ethanol and hydrogenated with Pd-charcoal at 40—50°C. During 2 hours the theoretical quantity of hydrogen is absorbed. Then the catalyst is filtered and the ethanol distilled in vacuo. The residual colourless oil crystallises on rubbing with small portions of alcohol. Yield: 2.13 g (370 μC) (95%) m. p. 186—88°C.

Specific activity: 46.8 μC/mM.

DL-Tyrosine-1-^{14}C (or -2-^{14}C), VI

2.13 g (370 μC) (7.5 mM) benzoyl tyrosine is suspended in a mixture of 30 ml concentrated hydrochloric acid and 10 ml water. The mixture is refluxed for 3 hours, and cooled

to 0°C. The separated benzoic acid is filtered and the mother liquor is concentrated to 1/5 of its volume. Then the pH is adjusted to 6 with concentrated ammonia. The tyrosine separates as white crystals. The mixture is kept at 0°C for 12 hours, then filtered and dried in vacuo. Yield: 1.12 g (305 μC) (82.3%) referred to N-benzoyl-tyrosine: and 61% referred to hippuric acid. Specific activity: 46.7 μC/mM.

The labeled tyrosine is chromatographically pure. The activity measurements were performed with an internal Geiger counter [32].

SUMMARY

A semi-micro method was evolved for the preparation of different radioisomers of DL-tyrosine by suitable modifications of the azlactone synthesis.

LITERATURE

1. Fields, M., Walz, D. E., Rotschild, S.: J. Am. Chem. Soc. **73,** 1000 (1951).
2. Shulgin, A. T., Gal, E. M.: J. Chem. Soc. **1953,** 1316.
3. Schayer, R. W.: Proc. Soc. Exptl. Biol. Med. **84,** 60 (1953).
4. Leete, E., Marion, L.: Can. J. Chem. **31,** 127 (1953).
5. Fields, M., Rotchild, S., Gibbs, J., Walz, D.: Nucleonics **7** (3), 63 (1950).
6. Weinhouse, S., Millington, R. H.: J. Biol. Chem. **175,** 997 (1948).
7. Wood, J. L., Gutmann, H. R.: J. Biol. Chem. **179,** 535 (1949).
8. Thomas, R. C., Cheldelin, V. H., Christensen, B. E., Wang, C. H.: J. Am. Chem. Soc. **75,** 5554 (1953).
9. Gilvarg, C., Bloch, K.: J. Biol. Chem. **199,** 689 (1952).
10. Reio, L., Ehrensward, G.: Arkiv Kemi **5,** 301 (1953).
11. Swan, G. A., Wright, D.: J. Chem. Soc. **1954,** 381.
12. Brown, S. A., Neish, A. C.: Can. J. Biochem. and Physiol. **33,** 948 (1955).
13. Freudenberg, K., Reichert, M.: Ber. **87,** 1834 (1954).
14. Kratzl, K., Billek, G.: Holzforschung **7,** 66 (1953).
15. Kratzl, K., Kvasnicka, E.: Monatsh. Chem. **83,** 18 (1952).
16. Freudenberg, K., Reichert, M.: Naturwiss. **41,** 229 (1954).
17. Loftfield, R. B.: J. Am. Chem. Soc. **72,** 2499 (1950).
18. Reid, J. C., Jones, H. B.: J. Biol. Chem. **174,** 427 (1948).
19. Reid, J. C.: Science **105,** 208 (1947).
20. Maimind, V. I., Takerev, B. V., Shemakin, M. M.: Doklady Akad. Nauk S. S. S. R., **92** 81 (1953); C. A. **48,** 10588 (1954).
21. Süs, O., Schafer, W.: German patent 831999 (1952).
22. Borrows, E. T., Clayton, J. C., Hems, B. A.: J. Chem. Soc. Suppl. Issue, No. 1. 185 (1949).
23. Billimoria, J. D., Cook, A. H.: J. Chem. Soc. **1949,** 2323.
24. Galat, A.: J. Am. Chem. Soc. **72,** 4436 (1950).
25. Clemo, G. R., Duxbury, F. K., Swan, G. A.: J. Chem. Soc. **1952,** 3464.
26. Gaudry, R., McIvor, R. A.: Can. J. Chem. **29,** 427 (1951).
27. Gränacher, C.: Helv. Chim. Acta **5,** 610 (1922).
28. Erlenmeyer, E.: Ann. **275,** 1 (1893).
29. Erlenmeyer, E., Halsey, J. T.: Ber. **30,** 2981 (1897).
30. Erlenmeyer, E., Halsey, J. T.: Ann. **307,** 138 (1899).
31. Borsook, H., Deasy, C. L., Haagen-Smit, A. J., Keighley, G., Lowy, P. H.: J. Biol. Chem. **196,** 669 (1952).
32. Mlinkó, S., Szarvas, T.: Acta Chim. Hung. **33,** 107 (1962)

Herstellung von DL-Tyrosin-1-^{14}C oder -2-^{14}C

I. TEPLÁN, D. BÁNFI und L. ÖTVÖS

Zusammenfassung. Eine Mikromethode wurde zur Herstellung verschiedener Radioisomere des DL-Tyrosins durch geeignete Modifizierung der Azlaktosynthese entwickelt.

Получение DL-тирозина, меченного в положении 1. и 2. ^{14}C

И. ТЕПЛАН, Д. БАНФИ и Л. ЭТВЁШ

Резюме. Путем соответствующего видоизменения синтеза азлактана, авторы разработали полумикрометод для получения различным способом меченных радиоизомеров DL-тирозина.

István TEPLÁN; Budapest XII. Konkoly Thege út
Dezső BÁNFI; Budapest XIV. Telepes u. 42
László ÖTVÖS; Budapest II. Pusztaszeri út 57/69.

ON THE PREPARATION OF GLYCINE-2-^{14}C

I. TEPLÁN, D. BÁNFI and L. ÖTVÖS

(National Atomic Energy Commission, Institute of Isotopes, Budapest, Reanal Fine Chemical Factory, Budapest and Central Research Institute for Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest)

Received September 22, 1961

Glycine labelled with radiocarbon was widely employed for the study of different biological and biochemical processes since a long time. Many methods for the preparation of the radio isomers of glycine (glycine-1-^{14}C, glycine-2-^{14}C, glycine-1,2-^{14}C) are described [1—14]. While these methods are generally well applicable for the preparation of glycine-1-^{14}C, the reproduction of the comparatively few methods reporting the synthesis of glycine-2-^{14}C gives rise to some preparative difficulties. In most of the methods available from literature [3, 5, 7, 11, 12, 14] bromo- and/or chloro-acetic acid in the methylene group was employed as a starting material. It is generally known, however, that both the preparation of acetic acid-^{14}C and the halogenation of this especially on semi-micro or micro scale gives rise to some difficulties from the preparative point of view and causes relatively large loss of radioactivity. Even with the excellent method of WEISSBACH and ELWIN [6] which belongs to the best ones, and which applies acetic acid-2-^{14}C as starting material for the synthesis of glycine-2-^{14}C, only 20—25% of the original radioactivity can be utilized. Therefore GEHRENSWARD [7] developed a method for the preparation of glycine-2-^{14}C using radioactive potassium cyanide instead of bromoacetic acid-2-^{14}C. From K^{14}CN and diphenyl thio urea 1-cyano-diphenyl-formamidine-(cyano-^{14}C) can be obtained and reduced to 2-amino-N,N′-diphenyl acetamidine-2-^{14}C which can be hydrolyzed to glycine-2-^{14}C. However, the reduction and isolation of the pure product are rather complicated and the radiochemical yield gives only about 25—30% utilization of radioactivity based on K^{14}CN.

To eliminate these difficulties and for the better utilization of the starting radioactivity a simple and well applicable method was elaborated in our Laboratory for the preparation of glycine-2-^{14}C. This procedure is based on the condensation of chloroformic acid ethyl ester with radioactive potassium cyanide [15].

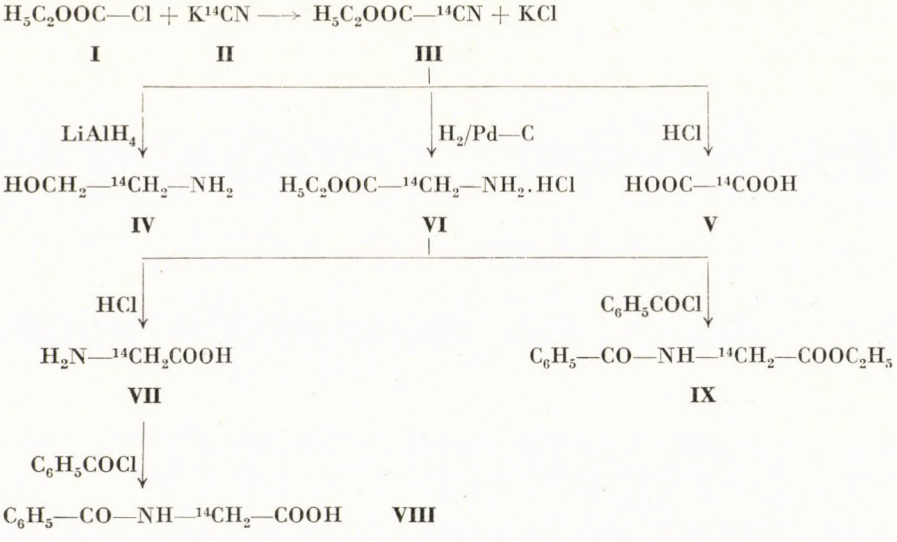
In the first step of this synthesis ethyl cyanoformate (cyano-^{14}C) forms with a 70% yield. This compound proved to be an important intermediate and for its general utilization three different methods are illustrated.

1. The catalytic reduction of this compound yields the hydrochloride of ethyl glycinate-2-^{14}C which is an important peptide component, either in itself or in an acylated form as ethyl hippurate. The hydrolysis of the labelled glycinate hydrochloride with diluted hydrochloric acid yields glycine-2-^{14}C of high purity. Both catalytic reduction and hydrolysis can be achieved almost without any loss of radioactivity. The overall yield of glycine-2-^{14}C is 60—70% based on $K^{14}CN$.

2. By hydrolyzing labelled ethyl cyanoformate with hydrochloric acid, oxalic-acid-1,2-^{14}C can be produced in fair yield.

3. Furthermore, by reducing labelled ethyl cyanoformate with $LiAlH_4$, ethanolamine-2-^{14}C can be prepared with an overall yield of 38%, referred to $K^{14}CN$. These reactions are shown in Table I.

Table I



From glycine-2-^{14}C hippuric acid can be prepared which is an important starting material for the preparation of a series of amino acids in position 2, using azolactone synthesis. Further details of the preparation of some labelled amino acids from hippuric acid-2-^{14}C will be given in one of the following papers.

Experimental

Ethyl cyano-formate (cyano-^{14}C). (III)

3.24 g (30 mMol) freshly distilled ethyl chloroformate and 1.3 g (0.02 Mol) (2 mC) finely powdered potassium cyanide is placed into a 10 ml round-bottomed flask having a standard taper joint. To this mixture 1 drop of water and a small crystal of sodium iodide is added. Then the flask is cooled and sealed off above the standard joint. The sealed flask is immersed into a 60—70° C water bath and stirred (or shaken) for 24 hours. After this the tube is cooled with

liquid nitrogen, opened above the standard joint and fitted to a vacuum manifold. The formed labelled ethyl cyanoformate is distilled off in a vacuum of 0.01 Torr at 80° C.

The crude product contains also some unreacted ethyl chloroformate, but it can be used without further purification for the preparation of amino ethanol (**IV**), oxalic acid (**V**) and glycine ethyl ester hydrochloride (**VI**). Yield: 3.10 g.

Ethanol amine-2-^{14}C HCl (IV)

A mixture (3.10 g) of labelled ethyl cyanoformate (≈12—16 mMol) and ethyl chloroformate is dissolved in 25 ml anhydrous ether. The solution is added dropwise to a stirred and cooled mixture of 0.3 g (0.08 Mol) $LiAlH_4$ in 50 ml anhydrous ether. Then the reaction mixture is refluxed for 1 hour and the excess of $LiAlH_4$ is decomposed with the addition of 15 ml of methanol. Ether and methanol are removed by distillation in vacuum on a 40° C water bath. The residue is extracted with 50 ml chloroform in 5 portions. The crude product is continuously extracted with 1.0 *N* HCl for 24 hours. The solution is evaporated to dryness giving pure amino ethanol — 2^{14}C—HCl. Yield: 0.73 g, 38%, referred to K^{14}CN.

Oxalic acid-(carboxyl-^{14}C) (V)

A mixture (3.10 g) of labelled ethyl cyanoformate (~12—16 mMol) and ethyl chloroformate is refluxed with 15 ml of 20% hydrochloric acid for 4 hours. Then the mixture is evaporated to dryness in vacuo. 10 ml water is added and the evaporation is repeated. Labelled oxalic acid is separated by vacuum sublimation (120—130° C; 0.01 Torr). Yield: 0.704 g, 43%, referred to K^{14}CN. Spec. act.: 78 μC/mMol.

Glycine-2-^{14}C ethyl ester HCl (VI)

A mixture (3.10 g) of labelled ethyl cyanoformate (12—16 mMol) and ethyl chloroformate is placed into a hydrogenation flask and dissolved in 40 ml methanol. To this solution 4 ml of 20% hydrochloric acid solution and palladium-charcoal is added and the mixture hydrogenated at 40° C. When the hydrogenation is completed, the palladium charcoal catalyst is filtered off and the methanol solution is evaporated to dryness in vacuo. The residual crystalline powder is dissolved in 5 ml anhydrous methanol, treated with activated charcoal and the glycinate precipitated with the addition of 15—20 ml anhydrous ether. The pure crystalline product is filtered, washed with a small portion of anhydrous ether and dried. Yield: 1.56 g, 56% referred to K^{14}CN. Spec. act.: 100 μC/mMol.

Glycine-2-^{14}C (VII)

1.56 g (11.2 mMol) labelled ethyl glycinate HCl is dissolved in 25 ml 20% HCl and refluxed for two hours. Then the solution is distilled off to dryness. To completely expel HCl, 10 ml water is added and evaporation is repeated. The residual crystals are dissolved in 30 ml water and on a Dowex—50 cation exchange resin the chloride ions are removed. The chloride-free solution is evaporated in vacuo to dryness. The residual glycine-2^{14}C is collected on a (sintered) glass filter and with a small portion of ether is washed and dried. (Chloride ions can also be removed with Ag_2CO_3). Yield: 0.81 g, 54% referred to K^{14}CN. Spec. act.: 97 μC/mM.

Hippuric acid-2-^{14}C (VIII)

Crude labelled glycine (just prior to removal of Cl^- ions) is dissolved in 10 ml 10% sodium hydroxide solution and under mechanical stirring, first 5 ml benzoyl chloride, then 20 ml 10% sodium hydroxide is added. The mixture is vigorously stirred for two hours, then the pH is adjusted to 1 with concentrated HCl. The precipitated white crystals are filtered, then washed with a small portion of ice water and dried. Yield:1.57 g, 44%, referred to K^{14}CN. Spec. act.: 97 μC/mMol.

Ethyl hippurate-2-^{14}C (IX)

1.56 g (11.2 mMol) labelled ethyl glycinate. HCl is suspended in 10 ml benzene and 2.2 g benzoyl chloride is added and refluxed for 10 hours. The reaction mixture is filtered, the filtrate is evaporated to dryness and the residue is fractionated in vacuo. B. p. 206° C (26 Torr), Mp: 60—61° C. Yield: 2.11 g, 51% referred to K^{14}CN. Spec. act.: 100 μC/mMol.

Specific activites in all cases were measured with a proportional Geiger counter [17].

SUMMARY

The preparation of glycine-2-^{14}C and some of its derivatives is described. The compound was converted into important intermediates.

LITERATURE

1. SAKAMI, W., EWANS, W. E., GURIN, S.: J. Am. Chem. Soc. **69,** 1110 (1947).
2. TOLBERT, B. M., HUGHES, D. M.: Nucl. Sci. Abstr. **4,** 5207 (1950).
3. BLOCH, K.: J. Biol. Chem. **179,** 1245 (1949).
4. KÖHL, F., MUNICIO, A. M.: Z. Physiol, Chem. **300,** 6 (1955).
5. WEISSBACH, A., SPRINSON, D. B.: J. Biol. Chem. **203,** 1031 (1953).
6. ELWIN, D., WEISSBACH, A., HENRY, S. S., SPRINSON, D. B.: J. Biol. Chem. **213,** 281 (1955).
7. GEHRENSWARD, STJERNHOLM, R.: Acta Chem. Scand. **3,** 971 (1949).
8. OSTWALD, R.: J. Biol. Chem. **173,** 207 (1948).
9. CHERONIS, N. D., SPITZMUELLER, K. H.: J. Org. Chem. **6,** 349 (1941).
10. ARNSTEIN, H. R. V.: Biochem. J. **48,** 27 (1951).
11. BOND, H. V.: J. Biol. Chem. **175,** 531 (1948).
12. HEYNS, K., BROCKMANN, R.: Z. Naturforsch. **96,** 21 (1954).
13. BLOCH, K., RITTENBERG, D.: J. Biol. Chem. **169,** 467 (1947).
14. SHEMIN, D.: J. Biol. Chem. **162,** 297 (1946).
15. MALACHOWSKI, R., JURKIEVICH, L., WOITOVOICH, J.: Ber. **70B,** 1012 (1937); Ann. **287,** 308.
16. MURRAY, A., WILLIAMS, D. L.: Org. Synt. with Isotopes 1750 (I. P. New York—London) (1958).
17. MLINKÓ, S., SZARVAS, T.: Acta Chim. Hung. (in press)

Über die Herstellung des an der Methylengruppe markierten Glycins

I. TEPLÁN, D. BÁNFI und L. ÖTVÖS

Zusammenfassung. Eine Halbmikromethode wurde zur Synthese von Glycin-2-^{14}C und von einigen Derivaten, ferner zu ihrer Umsetzung zu wichtigen organisch-chemischen Intermediären entwickelt.

Получение маркированного глицина-2-^{14}C

И. ТЕПЛАН, Д. БАНФИ и Л. ЭТВЁШ

Резюме. Авторы описывают метод получения глицин-2-^{14}C и отдельных его производных. Продукт был превратим в различные важные меченные промежуточные продукты.

István TEPLÁN; Budapest XII. Kékgolyó u. 5.
Dezső BÁNFI; Budapest XIV. Telepes u. 42.
László ÖTVÖS; Budapest II. Pusztaszeri út 57/69.

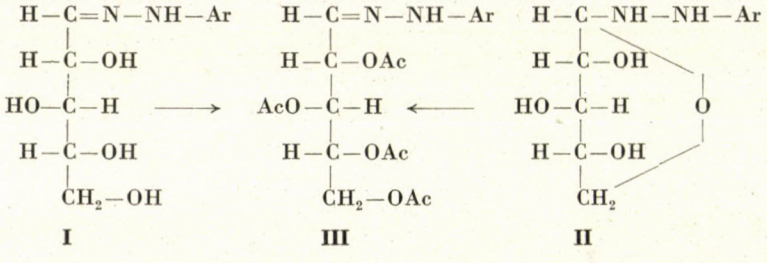
ÜBER DIE 4-NITROPHENYLHYDRAZONE EINIGER MONOSEN

Á. GERECS, L. SOMOGYI und A. FÓTI

(Chemisch-Technologisches Institut der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 17. Oktober 1961

In unseren früheren Mitteilungen haben wir über die mit 2.4-Dinitrophenylhydrazonen einiger Monosen durchgeführten Versuche berichtet [1,2]. Wir haben festgestellt, daß sich bei einer Acetylierung bei etwa 0° aus dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon von D-Xylose ein O-Triacetat, aus jenen der D-Glucose und D-Mannose die entsprechenden O-Tetraacetate bilden. Dagegen haben wir unter denselben Reaktionsbedingungen aus dem 2.4-Dinitrophenylhydrazon der D-Arabinose ein O-Tetraacetat, aus jenem der D-Galactose ein O-Pentaacetat erhalten. Es war naheliegend anzunehmen, daß im Falle von D-Xylose, D-Glucose und D-Mannose die Hydrazone eine Ringstruktur besitzen und sich bei milder Acetylierung in O-Acetylderivate von derselben Struktur umwandeln würden, während die 2.4-Dinitrophenylhydrazone der D-Arabinose und D-Galactose entweder eine offenkettige Struktur besitzen und sich in Acetylverbindungen von derselben Struktur umwandeln (z. B. **I** → **III**), oder aber eine derart unbeständige Ringstruktur besitzen, daß sie sich schon bei der milden Acetylierung in offenkettige Hydrazone umwandeln (z. B. **II** → **III**).

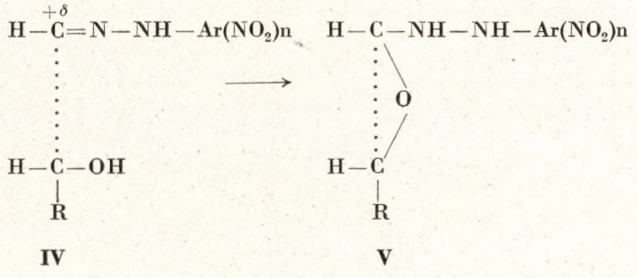


Auch jene Möglichkeit wurde in Betracht gezogen, daß die vollständige Acetylierung eines Hydrazons bei 0° dadurch verhindert werden kann, daß sich Wasserstoffbrücken zwischen einer OH- und den o-NO_2-, NH-Gruppen bilden. Bisher konnten wir keinen experimentellen Beweis für die Struktur dieser Acetylverbindungen anführen.

In vorliegender Mitteilung berichten wir über unsere mit den bekannten 4-Nitrophenylhydrazonen einiger Monosen durchgeführten Versuche. Wir

wollten einerseits jene Frage beantworten, ob die Anwesenheit einer o-NO_2-Gruppe zur Bildung eines O-Triacetates aus einem Aldopentosehydrazon, bzw. eines O-Tetraacetates aus einem Aldohexosehydrazon nötig ist oder nicht. Wir haben das Verhalten der 4-Nitrophenylhydrazone folgender Monosen untersucht: D-Xylose, D-Arabinose, D-Glucose, D-Mannose und D-Galactose. Es zeigte sich, daß die eben erwähnte Umwandlung auch ohne einer o-NO_2-Gruppe stattfindet, da sich aus D-Glucose-4-nitrophenylhydrazon ein O-Tetraacetat bei der Acetylierung bei 0° bildet, während sich die andere Monose-Hydrazone zu Acetylverbindungen von maximaler Anzahl an O-Acetylgruppen umwandeln.

Andererseits weisen diese, und jene, die 2.4-Dinitrophenylhydrazone [1,2] betreffenden Befunde darauf hin, daß die annehmbar Ringstruktur besitzenden O-Acetylhydrazone und auch die entsprechenden Hydrazone selbst infolge des elektronenanziehenden Charakters der Nitrogruppen existenzfähig sind. In der offenkettigen Form des Hydrazons würde nähmlich eine $+\delta$ Ladung am ersten Kohlenstoffatom der Monosen hervorgerufen. Derart wirken die Nitrogruppen in Richtung der Stabilisierung der Ringstruktur, wobei naturgemäß die ursprüngliche Stabilität der Ringstruktur der betreffenden Monosen eine vorwiegende Rolle spielt.



IV V

Die aus den 2.4-Dinitro- und 4-Nitrophenylhydrazonen bei einer Acetylierung bei etwa 0° entstehenden Acetylderivate sind in folgender Tabelle zusammengefaßt.

	2.4-Dinitro [1, 2]	4-Nitro
D-Xylose	*Triacetat*	Tetraacetat
D-Arabinose	Tetraacetat	Tetraacetat
D-Glucose	*Tetraacetat*	*Tetraacetat*
D-Mannose	*Tetraacetat*	Pentaacetat
D-Galactose	Pentaacetat	Pentaacetat

Das O-Tetraacetyl-D-glucose-4-nitrophenylhydrazon konnte durch Acetylierung bei höherer Temperatur in das O-Pentaacetat umgewandelt

werden. Letztere Verbindung und jene acetylierten Hydrazone, welche sich aus D-Xylose-, D-Arabinose-, D-Mannose- und D-Galactose-4-nitrophenylhydrazon bei etwa 0° bildeten, besitzen offenkettige Struktur, welche derart bewiesen wurde, wie WOLFROM dieselbe von D-Galactose-4-nitrophenylhydrazon bewiesen hat, wobei sich die aus 2,3,4,5,6-Pentaacetyl-*al*-D-galactose mit 4-Nitrophenylhydrazin erhaltene Verbindung mit dem aus dem Hydrazon durch milde

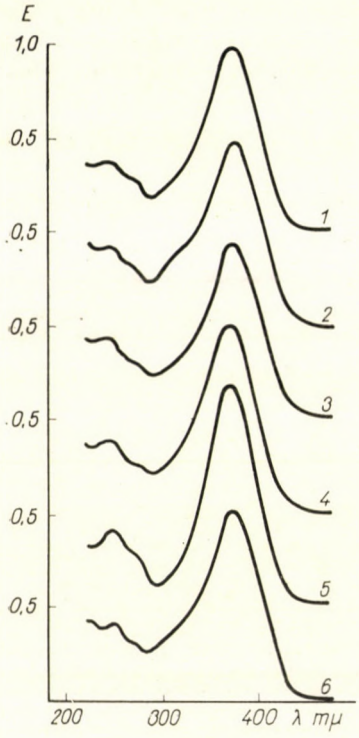


Abb. 1

Kurve 1: O-Tetraac.-D-xylose-H;
Kurve 2: O-Tetraac.-D-arabinose-H;
Kurve 3: O-Pentaac.-D-glucose-H;
Kurve 4; O-Pentaac.-D-glucose-H aus Ar-D-Gl-Pentaac;
Kurve 5: O-Pentaac.-D-mannose-H;
Kurve 6: P-Pentaac.-D-galactose-H.

H = 4-Nitrophenylhydrazon

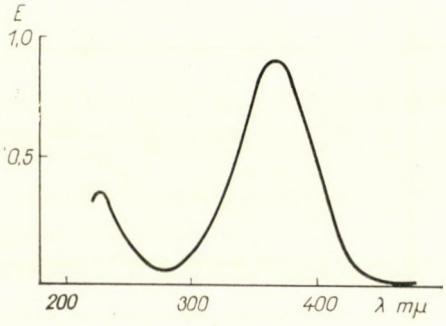


Abb. 2

Acetylierung erhaltenen Acetylderivat als identisch erwies [3]. Bei Wiederholung dieser Versuche gelangten wir zu demselben Resultat.

Die ultraviolette Absorptionskurven der offenkettigen 4-Nitrophenylhydrazon-acetate sind vom selben Charakter (Abb. 1). Jene von D-Glucose-4-nitrophenylhydrazon-tetraacetat weist zwischen 200 und 280 mμ merkbare Abweichung auf (Abb. 2).

Die Absorptionskurven nahm M. VAJDA auf. Es sei M. BALOGH für die Ausführung der Mikroanalysen Dank ausgesprochen.

Beschreibung der Versuche

D-Xylose-4-nitrophenylhydrazon

Aus 3,01 g D-Xylose und 3,06 g 4-Nitrophenylhydrazin in 35 ml Methanol wurden nach 2stündigem Kochen 3,48 g erhalten. Schmp. 158—159°. Durch Eindampfen der Mutterlauge konnten noch weitere Mengen erhalten werden. Die aus Wasser oder Methanol bzw. Äthanol umkristallisierte Substanz enthält kein Kristallwasser, -methanol, bzw. -äthanol.

0-Tetraacetyl-al-D-xylose-4-nitrophenylhydrazon

a) *Aus dem Hydrazon.* 1,115 g Hydrazon wurden mit 11 ml Essigsäureanhydrid und 11 ml Pyridin bei etwa 0° acetyliert (16 Stdn.), die Lösung in Eiswasser gegossen, die ausgeschiedene Substanz zerrieben, zentrifugiert, mit Eiswasser gewaschen und bei Zimmertemperatur im Vakuum getrocknet. 1,657 g amorphe, zitronengelbe Substanz. $[\alpha]_D^{20} = +83°$ (Chloroform, c = 0,999).

$C_{19}H_{23}O_{10}N_3$ (453,398). Ber.: N 9,27. Gef.: N 8,95%, 8,99%.

b) *Aus 2,3,4,5-Tetraacetyl-al-D-xylose.* Ein Gemisch von 1,172 g *al*-D-Xylosetetraacetat, 0,511 g 4-Nitrophenylhydrazin und 14 ml Dioxan wurde mit 0,3 ml Essigsäure versetzt, die entstandene Lösung nach etwa 2 Stunden mit Wasser bis zur Trübung, dann nach einigen Stunden noch mit 300 ml Wasser verdünnt, und das ausgeschiedene Öl nach dem Erstarren ebenso behandelt, wie unter a) beschrieben. Die Rohsubstanz (1,423 g) wurde in Essigsäure (12 ml) gelöst, die Lösung mit aktiver Kohle behandelt, filtriert und in Eiswasser gegossen. 0,836 g amorphe Substanz, welche bei 30—50° sintert. $[\alpha]_D^{20} = +81{,}5°$ (Chloroform, c = 1,09). Gef.: N 9,20%, 9,23%.

D-Arabinose-4-nitrophenylhydrazon

Aus 3,00 g D-Arabinose und 3,06 g 4-Nitrophenylhydrazin in 35 ml Methanol wurden nach 2stündigem Kochen 6,05 g erhalten. Hellgelbe Nadeln, Schmp. 184—185°. Aus Methanol umkristallisiert Schmp. 185°.

$C_{11}H_{15}O_6N_3 \cdot CH_3OH$ (317,927). Ber. N 13,24%. Gef.: N 13,39%, 13,44%. Gewichtsverlust bei 78° und 1 Torr 10,03%, ber. 10,10%.

Die aus 96%igem Äthanol (0,641 g, 27 ml) umkristallisierte Substanz enthält 13,64% Kristalläthanol (100°, 1 Torr).

$C_{11}H_{15}O_6N_3 \cdot C_2H_5OH$ (331,322). Ber.: Äthanol 13,90%, N 12,68%. Gef.: N 12,76%, 12,78%. Dünne, zitronengelbe Prizmen, Schmp. 186°.

Aus Wasser (5,80 g, 260 ml vorher erhitztes Wasser, rasches Abkühlen) kristallisiert das Hydrazon ohne Kristallwasser. Okkergelbe Plättchen, Schmp. 186°.

$C_{11}H_{15}O_6N_3$ (285,254). Ber.: N 14,73%. Gef.: N 14,63%, 14,65%.

O-Tetraacetyl-*al*-D-arabinose-4-nitrophenylhydrazon

a) *Aus dem aus Wasser kristallisierten Hydrazon.* 0,340 g Hydrazon wurde mit 3,5 ml Essigsäureanhydrid und 3,5 ml Pyridin bei etwa 0° acetyliert, die Rohsubstanz (0,536 g) in Methanol (4 ml) gelöst und die Lösung mit Wasser (etwa 1,2 ml) versetzt. 0,486 g schwefelgelbe, mikrokristalline Substanz, Schmp. 133—134°. $[\alpha]_D^{20} = -4{,}92°$ (Chloroform, c = 1,015).

$C_{19}H_{23}O_{10}N_3$ (453,398). Ber.: N 9,27%. Gef.: N 9,37%, 9,38%.

Dieselbe Substanz konnte aus dem aus Methanol oder Äthanol kristallisierten Hydrazonen erhalten werden.

b) *Aus 2,3,4,5-Tetraacetyl-al-D-arabinose.* Ein Gemisch von 0,210 g *al*-D-Arabinosetetraacetat, 0,100 g 4-Nitrophenylhydrazin und 2,5 ml Dioxan wurde mit 0,06 ml Essigsäure versetzt. Die Lösung wurde nach etwa 2 Stunden mit Wasser bis zur Trübung, und nach einigen Stunden bis auf 50 ml Volumen verdünnt. Dann wurde wie bei D-Xylose vorgegangen: 0,228 g Rohsubstanz, welche bei etwa 60° schmolz. Aus 96%igem Äthanol umkristallisiert betrug die Ausbeute 0,125 g. Schmp. 132—134°. $[\alpha]_D^{20} = -4{,}90°$ (Chloroform, c = 0,985). Gef.: N 9,21%, 9,28%.

D-Glucose-4-nitrophenylhydrazon

3,61 g D-Glucose und 3,06 g 4-Nitrophenylhydrazin in 30 ml Methanol ergaben nach 5stündigem Kochen 5,36 g Substanz. Schmp. 188°. Aus Wasser oder Methanol bzw. Äthanol umkristallisiert enthält sie kein Kristallwasser, -methanol bzw. -äthanol.

O-Tetraacetyl-D-glucose-4-nitrophenylhydrazon

Aus 2,00 g Hydrazon mit Essigsäureanhydrid-Pyridin bei etwa 0° wurden 2,90 g Rohsubstanz erhalten. Dreimal aus Äthanol (20, 15, 10 ml) umkristallisiert: 2,28 g. Schmp. 144—145°. $[\alpha]_D^{20} = -66.40°$ (Chloroform, c = 0,995).

$C_{20}H_{25}O_{11}N_3$ (483,424) Ber.: N 8,69%. Gef.: N 8,79%, 8,72%.

O-Pentaacetyl-*al*-D-glucose-4-nitrophenylhydrazon

a) *Aus dem Hydrazontetraacetat.* 0,402 g Tetraacetat wurden mit 4,0 ml Essigsäureanhydrid und 0,40 g wasserfreiem Natriumacetat bei 95—100° eine Stunde acetyliert. Die amorphe Rohsubstanz wurde zentrifugiert und mit Eiswasser gewaschen: 0,368 g, sodann in Eisessig gelöst, mit aktiver Kohle behandelt und die Lösung in Eiswasser gegossen: 0,298 g. $[\alpha]_D^{20} = +79,0°$ (Chloroform, c = 1,045).

$C_{22}H_{27}O_{12}N_3$ (525,460) Ber. N 7,998%. Gef.: N 8,14%, 8,17%.

b) *Aus 2.3.4.5.6-Pentaacetyl-al-D-Glucose.* Ein Gemisch von 1,171 g *al*-D-Glucosepentaacetat, 0,460 g p-Nitrophenylhydrazin und 12 ml Dioxan wurde mit 0,35 ml Eisessig versetzt. Sogleich entstand eine klare Lösung, welche weiters in der bei D-Xylose beschriebenen Weise behandelt wurde: 1,285 g amorphe Substanz. $[\alpha]_D^{21} = +79,0°$ (Chloroform, c = 1,041). Gef.: N 7,90, 7,95%.

D-Mannose-4-nitrophenylhydrazon, *Schmp. 196° (M_1)*

Aus 3,60 g D-Mannose und 3,06 g p-Nitrophenylhydrazin in 35 ml Methanol wurden nach 2stündigem Kochen 6,08 g erhalten. Schmp. 196°. Die aus Wasser oder Methanol bzw. Äthanol umkristallisierte Substanz enthält kein Kristallwasser, -methanol bzw. -äthanol.

D-Mannose-4-nitrophenylhydrazon, *Schmp. 202—203° (M_2)*

Aus 3,01 g D-Mannose und 3,01 g 4-Nitrophenylhydrazin in 2 ml Wasser und 30 ml Eisessig wurden bei Zimmertemperatur (24 Stunden) 4,45 g erhalten. In 800 ml Äthanol gelöst, die Lösung bis 300 ml eingedampft: 2,41 g, Schmp. 202°. Die Substanz enthält kein Kristalläthanol.

O-Pentaacetyl-*al*-D-mannose-4-nitrophenylhydrazon

a) *Aus dem Hydrazon M_1 oder M_2.* 0,322 g Hydrazon wurden mit 6,0 ml Pyridin und 3 ml Essigsäureanhydrid bei etwa 0° acetyliert, die Rohsubstanz (0,452 g) in 6 ml Methanol gelöst und die Lösung bis zur Trübung mit Wasser versetzt: 0,362 g. Schmp. 125—126°. $[\alpha]_D^{20} = +57°$ (Chloroform, c = 1,00).

$C_{22}H_{27}O_{12}N_3$ (525,482) Ber.: N 7,998. Gef.: N 7,93%, 7,98%.

b) *Aus 2.3.4.5.6-Pentaacetyl-al-D-Mannose.* Ein Gemisch von 1,975 g *al*-D-Mannosepentaacetat, 0,733 g 4-Nitrophenylhydrazin und 19 ml Dioxan wurde mit 0,60 ml Eisessig versetzt. Die klare Lösung wurde weiters in bei D-Xylose und D-Glucose beschriebener Weise behandelt: 1,79 g amorphe Substanz. Dieselbe wurde in 40 ml Methanol gelöst, die Lösung mit aktiver Kohle behandelt und mit Wasser bis zur Trübung versetzt: 0,688 g, Schmp. 122°, aus der Mutterlauge noch 0,389 g, Schmp. 118°. Nach zweimaligem Umkristallisieren: 0,470 g, Schmp. 126°. $[\alpha]_D^{20} = +58,8°$ (Chloroform, c = 0,985). Gef.: N 8,03, 7,93%.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde gefunden, daß sich aus D-Glucose-4-nitrophenylhydrazon mit einer bei etwa 0° durchgeführten Acetylierung ein O-Tetraacetat bildet, während aus D-Xylose-, D-Arabinose-, D-Mannose- und D-Galactose-4-nitrophenylhydrazon solche Acetylderivate erhalten werden welche O-Acetylgruppen von maximaler Anzahl enthalten. Letztere besitzen eine offenkettige Struktur, die bewiesen wurde. Die ultravioletten Absorptionskurven dieser Verbindungen sind vom selben Charakter und weisen verglichen mit jener des O-Tetraacetyl-D-glucose-4-nitrophenylhydrazons zwischen 200 und 280 mμ merkbare Abweichung auf. Letztere Verbindung konnte durch Acetylieren bei höherer Temperatur in das offenkettige O-Pentaacetyl-D-glucose-4-nitrophenylhydrazon umgewandelt werden.

LITERATUR

1. GERECS, Á., SOMOGYI, L., KÓNYA, A., BUKOVECZ, M.: Acta Chim. Hung., **30**, 95 (1962).
2. GERECS, Á., SOMOGYI, L., BUKOVECZ, M.: Acta Chim. Hung., **32**, 371 (1962).
3. WOLFROM, C.: J. Am. Chem. Soc. **53**, 3413 (1931).

On the 4-Nitrophenylhydrazones of Some Monoses

Á. GERECS, L. SOMOGYI and A. FÓTI

Summary. It was found that on subjecting D-glucose-4-nitrophenylhydrazone to acetylation at 0°, an O-tetraacetate forms while a similar treatment of D-xylose, D-arabinose, D-mannose or D-galactose-4-nitrophenylhydrazone affords acetyl derivatives containing a maximum number of O-acetyl groups. The latter compounds possess an open-chain structure which could be proved. The ultraviolet absorption curves of these compounds are of an identical character and they disclose identical deviations from the curve shown by O-tetraacetyl-D-glucose-4-nitrophenylhydrazone between 200 and 280 mμ. This latter compound could be converted into the O-pentaacetyl-D-glucose-4-nitrophenylhydrazone of open-chain structure by acetylation at higher temperature.

О 4-нитрофенилгидразонах нескольких моноз

А. ГЕРЕЧ, Л. ШОМОДИ и А. ФОТИ

Резюме. Авторы установили, что ацетилированием при 0° С из D-глюкозо-4-нитрофенилгидразона образуется О-тетраацетат, а напротив этому из D-ксилозо-, D-арабинозо-, D-маннозо- и D-галактозо-4-нитрофенилгидразона образуются ацетиловые производные, содержащие максимальное число О-ацетиловых группировок. Последние обладают строением с открытой цепью, что удалось авторам доказать. Ультрафиолетовые абсорпционные кривые этих соединений имеют одинаковый характер и обнаруживают аналогичные отклонения по сравнению с кривыми О-тетраацетил-D-глюкозо-4-нитрофенилгидразона, снятыми в диапазоне 200 и 280 мμ. Это последнее соединение ацетилированием при более высокой температуре можно было превратить в D-пентаацетил-О-глюкозо-4-гидрофенилидразон с открытой цепью.

Prof. Dr. Árpád GERECS
Lajos SOMOGYI
Anna FÓTI
Budapest VIII. Múzeum körút 6—8.

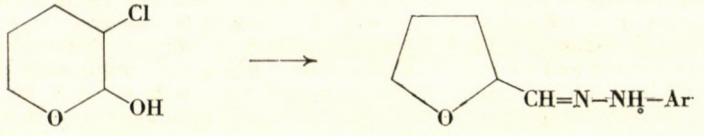
ÜBER DIE REAKTION VON 2-DESOXY-2-BROM-3.4-DI-ACETYL-D-XYLOSE MIT 4-NITROPHENYLHYDRAZIN

Á. GERECS

(Chemisch-Technologisches Institut der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 5. November 1961

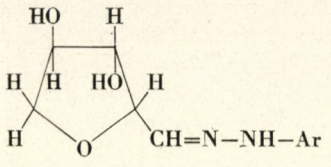
In einer unserer früheren Mitteilungen wurde darüber berichtet, daß das 2-Oxy-3-chlor-tetrahydropyran (**I**) mit Phenylhydrazinen in Tetrahydrofurfurol-phenylhydrazon (**II**) umgewandelt werden kann [1].



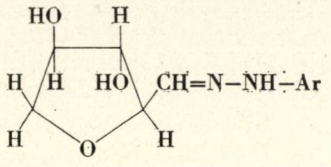
I **II**

Um zu prüfen, ob diese Umwandlung auch mit den entsprechenden Aldosederivaten durchführbar ist, wurde 2-Desoxy-2-brom-3.4-diacetyl-D-xylose der Einwirkung von 4-Nitrophenylhydrazin unterworfen. Auf diese Weise entstanden zwei verschiedene kristalline Verbindungen, welche beide einem, dem 3.4-Diacetoxy-tetrahydrofurfurol-4′-nitrophenylhydrazon entsprechenden Stickstoffgehalt aufweisen. Auf Grund des letzteren und der analogen Umwandlung **I** → **II** ist annehmbar, diese Verbindungen als 3.4-Diacetoxy-tetrahydrofurfurol-4'-nitrophenylhydrazone zu betrachten. Die eine Verbindung, vorläufig mit »A« bezeichnet, bildet hellgelbe nadelförmige Kristalle, Schmp. 168—169° (unkorr.), $[\alpha]_D^{20} = -74{,}5°$ (Äthylacetat), die andere mit »B« bezeichnet, kristallisiert in gelben Plättchen, Schmp. 159—160° (unkorr.). $[\alpha]_D^{20} = +96{,}0°$ (Äthylacetat).

Da die 2-Desoxy-2-brom-3.4-diacetyl-D-xylose durch Bromieren des entsprechenden Xylalderivates und Austausch des leicht abspaltbaren Broms mit einer Hydroxylgruppe dargestellt wurde, und so bezüglich des zweiten Kohlenstoffatoms beide Konfigurationen zu erwarten sind, ist es naheliegend, anzunehmen, daß sich die erhaltenen zweierlei D-*Xylo*-3.4-diacetoxy-tetrahydrofurfurol-4′-nitrophenylhydrazone in der Konfiguration des Furankohlenstoffatoms-2 unterscheiden (**III**, **IV**).



III



IV

Die beiden stereoisomeren Hydrazone konnten meist nur durch vielfache fraktionierte Kristallisation rein dargestellt werden.

Die beiden Hydrazone wurden durch Desacetylierung nach Zemplén in zwei verschiedene Dioxyverbindungen umgewandelt, welche in die entsprechenden Ausgangsverbindungen reacetyliert werden konnten.

Es sei Frau M. BUKOVECZ für die wertvolle Hilfe und Frau M. BALOGH für die Ausführung der Mikroanalysen Dank ausgesprochen.

Beschreibung der Versuche

9,0 g (0,03 Mol) 2-Desoxy-2-brom-3.4-diacetyl-D-xylose wurden in 120 ml Benzol gelöst und die Lösung mit 13,8 g (0,09 Mol) fein gepulvertem 4-Nitrophenylhydrazin bei Zimmertemperatur 12 Stunden geschüttelt. Nach Filtrieren wurde der Niederschlag mit Benzol (4×10 ml) gewaschen und die vereinigte benzolische Lösung bei Zimmertemperatur im Vakuum eingedampft. Das als Rückstand erhaltene rote Öl (4,8 g) wurde mit 4 ml Methanol verrührt: 0,55 g. Aus 4 ml Methanol umkristallisiert: 0,21 g, überwiegend nadelförmige Kristalle, $[\alpha]_D^{20} = -56{,}7°$ (Äthylacetat).

Der Niederschlag wurde mit 5×25 ml Wasser gewaschen und in der wässerigen Lösung das Br^- bestimmt. Es ergab sich eine 85%ige Abspaltung des Broms aus der 2-Desoxy-2-brom-3.4-diacetyl-D-xylose.

Der Niederschlag wurde weiters zwecks Entfernung des unveränderten 4-Nitrophenylhydrazins mit 50 ml N HCl zerrieben, filtriert, mit Wasser säurefrei gewaschen und bei Zimmertemperatur im Vakuum getrocknet: 6.90 g. Die Substanz wurde mit 12 ml eisgekühltem Methanol zerrieben, filtriert und getrocknet: 4,8 g, $[\alpha]_D^{20} = +46{,}1°$ (Äthylacetat). Der Rückstand der methanolischen Mutterlauge wurde mit 3,5 ml n-Butanol vermischt: 0,22 g, nach Umkristallisieren aus 1 ml Methanol 0,116 g in Plättchen kristallisierte Substanz, $[\alpha]_D^{20} = +79{,}0°$ (Äthylacetat).

Die derart erhaltenen Substanzen (0,21 g, 4,8 g und 0,116 g) wurden mit Methanol durch mehrfache fraktionierte Kristallisation in die reine »A«- und »B«-Verbindungen zerlegt. Für die Kristallisation sind einige Beispiele in folgender Tabelle angeführt.

Substanz*	Methanol ml	Endtemp. d. Krist.	Dauer d. Krist	Umkrist. Substanz*
4,8 g, 70,7%	20	35—37°	20′	1,85 g, 88%
3,84 g, 64,3%	18	45°	20′	0,60 g, 42,2%
3,24 g, 68,2%	18	35°	30′	0,48 g, 90,4%
2,76 g, 64,5%	18	20°	2h	0,20 g, 15,8%
0,60 g, 42,2%	10.8	23°	3h	0,28 g, 5,4%
2,80 g, 91,5%	20	23°	5h	2,15 g, 98,4%
1,15 g, 12,7%	30	23°	5h	0,75 g, 1,6%

* Die Prozente bedeuten den aus dem spez. Drehungsvermögen berechneten Gehalt an «B«-Verbindung der Substanzen.

Einige Fraktionen enthielten orange- oder ziegelrote Verunreinigungen, welche z. B. in folgender Weise entfernt werden konnten: 1,45 g »B«-Verbindung wurden in 15 ml Äthylacetat gelöst, die Lösung mit 95 ml Benzol versetzt, mit 0,5 g aktiver Kohle behandelt und im Vakuum eingetrocknet, wobei sämtliche Operationen bei Zimmertemperatur durchgeführt wurden.

Es wurde neben Mischfraktionen 0,75 g an »A«-Verbindung (Reinheit 98,4%) und 2,15 g an »B«-Verbindung (Reinheit 98,4%) erhalten. Die Substanzen konnten durch umkristallisieren weiter gereinigt werden.

»A«-D-*Xylo*-3.4-diacetoxy-tetrahydrofurfurol-4'-nitrophenylhydrazon

Schmp. 168—169°, $[\alpha]_D^{20} = -74{,}5°$ (Äthylacetat).

$C_{15}H_{17}O_7N_3$ (351,330). Ber N 11,96%. Gef. N 12,03%; 11,87%. Es sei bemerkt, daß diese Verbindung nach vielfacher Kristallisation mit einem Schmp. von etwa 160°, aber mit einem spez. Drehungsvermögen von etwa —72° erhalten wurde. Annehmbar sinkt der Schmelzpunkt infolge einer geringen Desacetylierung, da durch Acetylieren derselbe erhöht werden konnte.

»B«-D-*Xylo*-3.4-diacetoxy-tetrahydrofurfurol-4'-nitrophenylhydrazon

Schmp. 159—160°, $[\alpha]_D^{20} = +96{,}0°$ (Äthylacetat). Gef. N 11,99%, 12,02%.

»A«-D-*Xylo*-3.4-dioxy-tetrahydrofurfurol-4'-nitrophenylhydrazon

0,505 g fein gepulvertes »α«-Diacetoxyhydrazon wurden mit 6,6 ml abs. Methanol und etwa 0,5 ml 0,1 N Natriummethylat versetzt. Bald entstand eine klare Lösung, welche am nächsten Tag mit Eisessig neutralisiert, mit aktiver Kohle behandelt und dann im Vakuum eingedampft wurde. Der Rückstand wurde aus 2,5 ml Methanol umkristallisiert: 0,257 g, ziegelrote dünne Prismen, Schmp. 186—187°. $[\alpha]_D^{20} = -26{,}8°$ (Äthylacetat).

$C_{11}H_{13}O_5N_3$ (267,248). Ber. N 15,72%. Gef. N 15,57.

»B«-D-*Xylo*-3.4-dioxy-tetrahydrofurfurol-4'-nitrophenylhydrazon

Die Desacetylierung wurde in der beschriebenen Weise durchgeführt, wobei ein Teil des Reaktionsproduktes (0,228 g) aus dem Reaktionsgemisch ausschied. Der Rückstand der Mutterlauge wurde aus 1,3 ml Methanol umkristallisiert: 0,065 g. Hellgelbe Prismen, Schmp. 196—197°, $[\alpha]_D^{20} = +134{,}3°$ (Äthylacetat). Gef. N 15,52%.

Aus beiden Dioxyverbindungen wurden durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid-Pyridin bei Zimmertemperatur die entsprechenden Diacetoxyverbindungen wiedergewonnen.

ZUSAMMENFASSUNG

2-Desoxy-2-brom-3.4-diacetyl-D-xylose wurde mit 4-Nitrophenylhydrazin in D-*Xylo*-3,4-diacetoxy-tetrahydrofurfurol-4'-nitrophenylhydrazon umgewandelt, wobei dasselbe in Form von zwei Isomeren erhalten wurde, welche sich in der Konfiguration des Furankohlenstoffatoms-2 unterscheiden. Die 3.4-Diacetoxyhydrazone wurden in zwei verschiedene 3.4-Dioxyhydrazone überführt.

LITERATUR

1. GERECS, Á., SOMOGYI, L.: Acta Chim. Hung. **24**, 73 (1960).

On the Reaction of 2-Desoxy-2-bromo-3,4-diacetyl-D-xylose with 4-Nitro-phenylhydrazine

Á. GERECS

Summary. 2-Deoxy-2-bromo-3,4-diacetyl-D-xylose, on treatment with 4-nitrophenyl hydrazine, was converted into D-xylo-3,4-diacetoxy-tetrahydrofurfural-4'-nitrophenyl hydrazone. The product was obtained in form of two isomers which differ from each other by the configuration of the carbon 2 of furane. The 3,4-diacetoxyhydrazones could be converted into two 3,4-dihydroxy hydrazones differing from each other.

Реакция 2-дезокси-2-бром-3,4-диацетил-D-ксилозы с 4-нитрофенилгидразином

А. ГЕРЕЧ

Резюме. 2-дезокси-2-бром-3,4-диацетил-D-ксилозу с 4-нитрофенилгидразином автор превратил в D-ксило-3,4-диацетокси-тетрагидрофурфурол-4-нитрофенил-гидразон. Продукт получен в виде двух изомеров, которые отличаются друг от друга конфигурацией C_2 фурана. Двоякий 3,4-диацетокси-гидразон автор превратил в два различные 3,4-дигидроксигидразоны.

Prof. Dr. Árpád GERECS; Budapest VIII. Múzeum körút 6—8.

Printed in Hungary

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

A kézirat nyomdába érkezett: 1962. VII. 30 — Terjedelem: 10,75 (A/5) ív, 33 ábra

62.55753 — 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.

29,– Ft

INDEX

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

CSÁNYI, L. J. and HORVÁTH, GY.: On the Reaction between Hydrogen Peroxide and Thiocyanate Ions 1

PHYSIKALISCHE CHEMIE – PHYSICAL CHEMISTRY – ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

LADIK, J. and MESSMER, A.: Synthesis and Reactivity of Azido Compounds, V. Calculation of the Hyperconjugation Energy of the Azido-methyl Group 7

LENGYEL, T. and JÁSZ, Á.: Investigations on Ion-exchange Equilibria with Radioactive Tracer Method, V. Investigations on Ion-exchange Equilibria in the Quaternary System Cs—Rb—Na—H 19

LENGYEL, T.: Investigations on Ion-exchange Equilibria with Radioactive Tracer Method, VI. Investigations Concerning the Ion-exchange Equilibrium of the System Cs—Na—H in Alcoholic Media 29

NAGY, F., HORÁNYI, GY. and VÉRTES, GY.: Determination of the Number of Active Sites on Platinized Platinum Electrodes from the Hydrogen Diffusion Current 35

ORGANISCHE CHEMIE – ORGANIC CHEMISTRY – ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

NYILASI, J. und BOKSAY, Z.: Polyamin-Metallkomplexe, IV. Kinetische Untersuchung der Oxydation des Äthylendiamin-Kupferkomplexes 51

Тюдёш, Ф. и *Азори, М.:* Скорость диссоциации тетрафенилгидразина. – (TÜDŐS, F. and AZORI, M.: Rate of Dissociation of Tetraphenylhydrazine) 61

KUCSMAN, Á. und KAPOVITS, I.: Über die Herstellung von symmetrischen Thiodibenzoesäuren 71

KUCSMAN, Á. und KREMMER, T.: Kettenverlängerung der Thioäthercarbonsäuren mit Hilfe der Arndt—Eistert-Reaktion 75

KAPOVITS, I. und KUCSMAN, Á.: Über die Synthese des 1,4-Dibrom-butan- und des 1,5-Dibrom-pentan-2-carbonsäureäthylesters 79

KUCSMAN, Á., KAPOVITS, I., TANÁCS, B. und NEMES, A.: Herstellung der Tetrahydrothiopyran-2- und -3-carbonsäure. Beitrag zur Synthese von Thioäthercarbonsäuren 87

BRUCKNER, V. und SZEKERKE, M.: Über 0,0'-Dimesyl-seryl-serin und die stereoisomeren Seryl-serine 93

DAVE, G. R., MEWADA, G. S. and AMIN, G. C.: Action of Some Oxidizing Agents on 2-Mercapto-3-aryl Quinazol-4-ones 101

TEPLÁN, I., BÁNFI, D. and ÖTVÖS, L.: Preparation of DL-Tyrosine Labelled with Radiocarbon in Position 1 and 2 105

TEPLÁN, I., BÁNFI, D. and ÖTVÖS, L.: On the Preparation of Glycine-2-^{14}C 109

GERECS, Á., SOMOGYI, L. und FÓTI, A.: Über die 4-Nitrophenylhydrazone einiger Monosen 113

GERECS, Á.: Über die Reaktion von 2-Desoxy-2-brom-3.4-diacetyl-D-xylose mit 4-Nitrophenylhydrazin 119

28. XI. 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 34. FASCICULUS 2.

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 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.

EINIGE BEMERKUNGEN ÜBER DIE SPEKTRALSPUREN-BESTIMMUNGSMETHODEN

J. MINCZEWSKI

(Lehrstuhl für Analytische Chemie der Technischen Hochschule und Abteilung für Analytische Chemie des Instituts für Kernforschung, Warszawa)

Eingegangen am 26. Mai 1961*

Das Problem der Bestimmung der Verunreinigungsspuren in reinen Materialien wie auch das Problem der Spurenbestimmung seltener Elemente in Rohstoffen ist eine der wichtigsten Aufgaben, die heute den Analytikern der ganzen Welt gestellt wird.

Der Begriff »Spuren«, erfordert heute eine nähere Definition. Obwohl dieser Begriff noch vor 20 Jahren die Größenordnung des Substanzgehalts mit 10^{-2}—10^{-3}% bestimmte, fordert heute die Technologie der Reaktormaterialien im Betriebsmaßstab Materialien, derer Verunreinigungen in vielen Fällen den Gehalt von 10^{-4}—10^{-5}% nicht übersteigen dürfen und die Technologie der Halbleiter hat diese Anforderungen um weitere 3 Größenordnungen verschärft; der Gehalt von Verunreinigungen in Monokristallen von Silicium und Germanium darf nicht größer sein, als 10^{-7}—10^{-8}%. Es scheint, daß man heute — ähnlich den kürzlich in den Empfehlungen [1] der Mikrotechnischen Kommission der Analytischen Sektion von IUPAC präzis gefaßten Begriffen der Makro-, Halbmikro-, Mikro-, Ultramikro- und Submikroanalyse — auch die Unterscheidung der Begriffe der Spuren, Mikrospuren und Ultramikrospuren, wie auch vielleicht der Submikrospuren der zu bestimmenden Bestandteile vorschlagen darf.

Anscheinend kann man folgende, in Tab. I zusammengefaßte Grenzen für die oben angeführten Begriffe vorschlagen. In dieser Klassifikation würde

Tabelle I

Klassifizierung der Spurenbegriffe

Begriff	Die zu bestimmende Menge der Substanz		
	%	p. p. m. (μg/g)	p. p. b.
Spuren	10^{-1}—10^{-3}	10^{2}—10	
Mikrospuren	10^{-3}—10^{-6}	10—10^{-2}	
Ultramikrospuren	10^{-6}—10^{-9}	10^{-2}—10^{-5}	10—10^{-2}
Submikrospuren	$<10^{-9}$	$<10^{-5}$	$<10^{-2}$

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

sich der Begriff »Spuren« von praktischem Gesichtspunkt noch auf die in gewöhnlichen technologischen Prozessen verwendeten Rohstoffe und Produkte beziehen (z. B. Bestandteile der Erze, Überprüfung der Genauigkeit derAuslaugung eines Rohstoffes usw.). Der Begriff »Mikrospuren« würde die Mehrzahl der gewöhnlich zu den so genannten »zur Analyse« Reagenzien verwendeten Prüfungen und einen Teil der Materialien von besonderer Reinheit die massenweise produziert werden, umfassen, wie z. B. Uran als Reaktorbrennstoff, Reaktorgraphit u. a. Der Begriff »Ultramikrospuren« würde die Verunreinigungen betreffen, die heute hergestellten Halbleitern entsprechen und schließlich der Begriff »Submikrospuren« würde noch kleinere Gehalte von Bestandteilen umfassen.

Indem wir obige Zusammenstellung mit den wichtigsten Methoden, die zur Spurenbestimmung verwendet werden, vergleichen, erhalten wir das in Tab. II dargestellte Ergebnis.

Dieses Bild ist ganz klar. Die für die Bestimmung sämtlicher Spurenbereiche besonders prädestinierte Methode ist natürlich die Aktivationsmethode, welche die Bestimmung in dem Bereich von Ultramikrospuren und Submikrospuren eigentlich erst ermöglicht hat.

Nach den bisher angewandten Begriffen erreichten die klassischen Instrumentalmethoden die Konzentrationen von 10^{-4}—10^{-5}%. Das Interesse für kleine Konzentrationen verursachte ihre weitere Entwicklung in dieser Richtung und so läßt jetzt z. B. die Methode des hängenden Tropfens von Kemula oder die sog. »square wave polarography« den vollen Bereich der Mikrospuren bestimmen, im Gegensatz zur klassischen Polarographie, mit welcher im allgemeinen nur 10^{-4}% einiger Elemente erfaßt werden konnten.

Ein ähnlicher Fortschritt kann auch in der Methode der Emissionsspektrographie beobachtet werden, bei der die Ausarbeitung entsprechender Methodiken (was unten noch besprochen wird) die Konzentrationen bis zu 10^{-6}% bestimmen läßt.

Mit Hilfe der Voranreicherung von Spuren unter Anwendung entsprechend reiner Materialien läßt sich die Bestimmungsbereichgrenze der Spektrographie auf 10^{-8}% verschieben, d. h. daß somit beinahe der ganze Bereich der Ultramikrospuren umgefaßt wird.

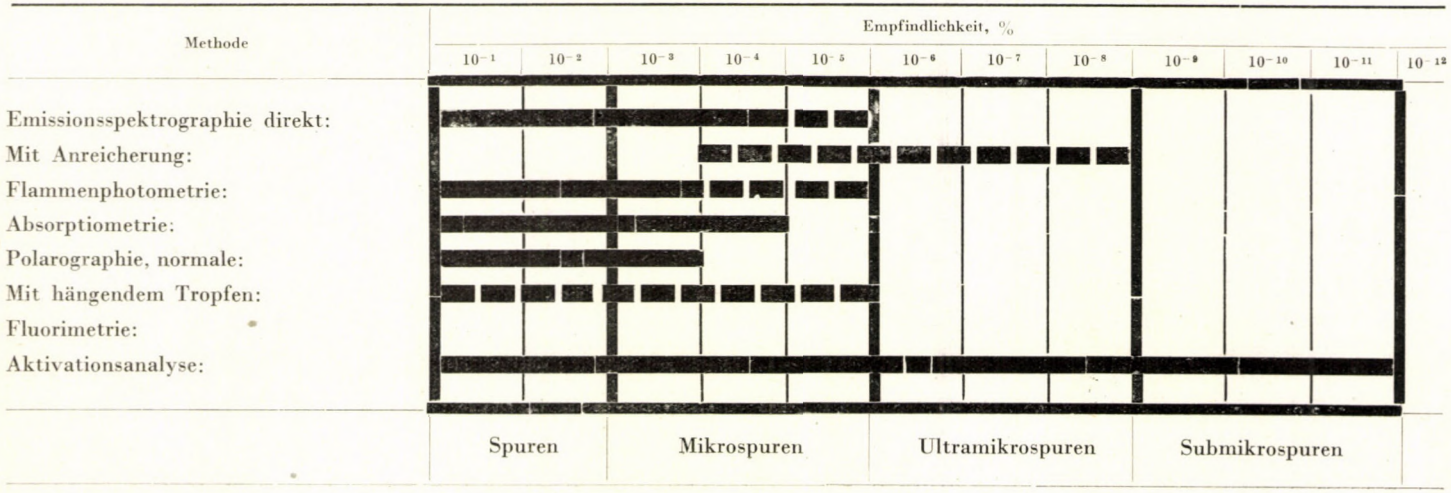
In der Flammenphotometrie hat man die Verschiebung der Bestimmungsfähigkeit um zwei Größenordnungen erzielt, indem man Photomultiplikatoren als Emissionsradiationsregistratoren verwendete.

Von den hier erwähnten Methoden werden wir uns weiterhin hauptsächlich mit der Spektrographie, mit der Flammenphotometrie, wie auch mit der Absorptiometrie befassen, die in besonders großem Umfang zur Bestimmung von Spuren und Mikrospuren verwendet werden.

Vom Gesichtspunkt der Anwendbarkeit für Serienarbeiten haben die spektrographischen Methoden den unbestreitbaren Vorteil einer raschen

Tabelle II

Empfindlichkeit einiger wichtigeren analytischen Spurenbestimmungsmethoden



Durchführbarkeit (es werden hier die Methoden gemeint, die keine chemische Voranreicherung anwenden) und sie sind besonders bequem bei gleichzeitiger Bestimmung einer größeren Anzahl der Bestandteile. Ihr Nachteil liegt in der Schwierigkeit bei der Vorbereitung des Standards und in den Mißerfolgen bei Anwendung der bekannten Extrapolationsmethoden, die in den überall bekannten Varianten zu Fehlern von über 100% führen können, was sogar im Falle der Mikrospurenbestimmung nur selten zulässig ist.

Ein weiteres Merkmal der spektrographischen Methoden ist eine technisch verhältnismäßig leicht durchführbare Hermetisation des Prozesses der Probenvorbereitung und der Anregung, was eine zusätzliche Verunreinigung der Probe während der Arbeit mit den in der Atmosphäre eines gewöhnlichen Laboratoriums (Staub etc.) befindlichen Elementen z. B. Si, Mg, Ca vermeiden läßt.

Eine große technische Schwierigkeit stellt die Beschaffung entsprechend sauberer Elektroden dar und sie begrenzen im allgemeinen die Möglichkeiten der Spektrographie bei der Spurenbestimmung einiger Elemente.

Die Absorptionsmethoden (im sichtbaren Licht), die den spektrographischen Methoden in bezug auf den Arbeitsaufwand und auf die Ausführungszeit durchaus nachstehen, haben jedoch das Übergewicht der absoluten Bestimmung, was die durch eine unregelrechte Absonderung der Spur (oder der Mikrospur) hervorgerufenen Fehler offenbar ausschließt.

Zufolge der immer genaueren Bearbeitung der Extraktions- und Reaktionsprozesse der Komplexbildung mit organischen Reagenzien werden diese Methoden immer mehr verbessert.

Beide Methoden: die spektrographische und die spektrophotometrische Methode umfassen den ganzen Bereich der Spurenbestimmung und im Prinzip beinahe den ganzen Bereich der Mikrospurenbestimmung, dessen untere Grenze übrigens gewöhnlich ihre Erfassungsgrenze ist, die nur im Falle einiger Elemente erlangt wird.

Im Rahmen der Arbeiten unserer beiden Abteilungen tritt das Problem der Methoden der Spuren- und Mikrospurenbestimmung besonders oft auf. Es muß betont werden, daß im Bereich der Spurenbestimmung in der modernen Technologie das Problem der Präzision und Genauigkeit der analytischen Methoden eine durchaus wesentliche Rolle zu spielen beginnt, von denen öfters die Gehaltsbestimmung von 10^{-3}% mit einer Fehlergrenze von nicht weniger als einiger Prozente verlangt wird. Diese Probleme werden sogar im Bereich der Mikrospuren ebenfalls gestellt, wobei die Toleranz natürlich größer, d. h. von 20—50% ist, indem bei Ultramikrospuren das Ergebnis in der Regel mit der genügenden Genauigkeit von nur einer halben Größenordnung notwendig ist.

Indem wir uns auf einige in unseren Laboratorien ausgearbeitete Methoden stützen, möchten wir das Problem der Präzision der Methoden der Emis-

sionsspektrographie und der Absorptiometrie erläutern, die im Bereich der Spuren- und Mikrospurenbestimmung der Substanzen erlangt wird.

Aus den in diesem Wirkungskreis ausgeführten Arbeiten haben wir die Vergleichung einer Reihe von Methoden der Spurenbestimmung von Uran in Mineralien wie auch die Ergebnisse, im Verlauf der Bearbeitung der Methoden der Reinheitsprüfung von nuklearreinem Uran, sehr reinem Wolfram und Chrom gewählt.

Tabelle III

Ergebnisse der Uranspurenbestimmungen in Mineralien mittels verschiedener Methoden

Nr.	Methode	Konzentrationsbereich %	Variations-Koeffizient %
1.	Spektrographische Methode der vollen Verdampfung [2] .	0,01 —0,1	±7,0
2.	Spektrographische Schüttmethode mit Siebelektrode und Transporter [3]	0,001—0,2	±6,1
3.	Spektrographische Schüttmethode mit dreiteiliger Siebelektrode [4]	0,001—0,1	±4,7
4.	Absorptiometrische Methode mit H_2O_2 nach dem Carbonatausscheiden [5, 6]	0,001—1	±3,5
5.	Absorptiometrische Methode mit H_2O_2 nach der Ätherextraktion [6]	0,001—1	±9,1
6.	Absorptiometrische Methode mittels Diäthyldithiokarbamat [6]	0,001—1	±4,9
7.	Absorptiometrische Methode mit H_2O_2 nach der chromatographischen Ausscheidung an der Zellulosekolonne [6]	0,001—0,1	±2,5
8.	Absorptiometrische Methode mit Rhodaniden nach der Äthylacetatextraktion [6]	0,001—0,1	±10,0
9.	Absorptiometrische Methode mit Dibenzoylmethan nach der Tributhylphosphatextraktion [6]	0,001—1	±2,3
10.	Polarographische Methode in den Sulfatlösungen [6] (in Abwesenheit von Vanadin)	0,01 —1	±6,3

In Tab. III wurden die Ergebnisse betreffs des Bestimmungsbereichs von Uran und den Variationskoeffizienten einer Reihe der entweder bei uns bearbeiteten oder zu diesem konkreten Zweck adaptierten Methoden zusammengefaßt dargestellt [6]. Es muß betont werden, daß diese Ergebnisse die Bestimmung von Uran in Silikaterzen oder in den Restbeständen nach dem Auslaugen betreffen, also solche Materialien, in denen, außer Uran, nicht nur große Gehalte von Hauptbestandteilen wie Silicium, Aluminium und Eisen, sondern auch von mehreren anderen Elementen vorhanden sind, die in mit Uran vergleichbaren Mengen hervortreten.

Alle Bestimmungen wurden ohne irgendwelche Anreicherung vorgenommen. Die Silikatproben wurden bei der »nassen« Methode in $HF + HClO_4$-

Mischung gelöst, indem auf diese Weise eine Absonderung von Silicium und eine vollkommene Auflösung des zurückbleibenden Materials erzielt wurde (keine Verluste zufolge einer unvollkommenen Auflösung von Uran).

Wie aus dieser Übersicht hervorgeht, sind die Ergebnisse im Bereiche der Spurenbestimmung von Uran, die mit der spektrographischen Methode und besonders mit der Schüttmethode mit einer dreiteiligen Siebelektrode erzielt wurden, in bezug auf die Präzision mit mehreren Absorptionsmethoden durchaus vergleichbar.

Wie aus der Zusammenstellung dieser letzten Methoden zu sehen ist, weist die Mehrzahl der Methoden eine hohe Präzision auf und der Variationskoeffizient übersteigt $\pm 5\%$ nicht. Die erheblich schlimmeren Ergebnisse bei den Methoden der Ätherextraktion und der Extraktion mit Hilfe von Äthylacetat mit Bestimmung in Form von Rhodanid sind mit der Unvollkommenheit dieser Extraktionen in den Bestimmungsverhältnissen durchaus erklärlich. Diese Methoden (und besonders die Rhodanidmethode) werden gewöhnlich nur als Orientierungsvormethoden angewendet.

Die einzige, in der Zusammenstellung berücksichtigte polarographische Methode weicht in bezug auf ihre Präzision von den anderen Methoden nicht ab; ihr Bereich ist dagegen um einer Größenordnung begrenzt.

In Tab. IV sind die Möglichkeiten der Mikrospurenbestimmung der Verunreinigungen in nuklearreinem, metallischem Uran (dies kann auch Uranylnitrat und Uranoxid betreffen) mit Hilfe der von uns bearbeiteten Methoden zusammengestellt.

Überall wurden die bestimmungsfähigen Konzentrationsbereiche, wie auch die mit einem Variationskoeffizienten oder mit einem relativen Fehler charakterisierten Präzisionen angegeben.

Die erste Kolonne betrifft die spektrographische Methode [7] mit Vorverdampfung der Verunreinigungen in Anwesenheit des Trägers (AgCl) auf eine Hilfselektrode. Die auf diese Elektrode destillierten Verunreinigungen wurden dann im Gleichstrombogen (6 A; Hilger BNP Generator) angeregt. Die Aufnahmen wurden mit Hilfe eines großen Hilger-E-478 Spektrographen auf Agfa Blau Rapid oder Ilford Long Range Platten gemacht. Die quantitative Auswertung der Ergebnisse wurde mit Hilfe der Methode der drei Standarde ausgeführt.

Diese Methode ist also keine typische, direkte spektrographische Methode, denn sie erfordert eine Vordurchführung der Trägerdestillation der Verunreinigungen, die in einem speziellen Elektroofen vorgenommen wird. Es ist jedoch eine verhältnismäßig sehr einfache Tätigkeit, die keinen Charakter einer chemischen Anreicherung besitzt. Wie aus der Zusammenstellung ersichtlich ist, läßt diese Methode während einer analytischen Operation 24 Elemente in dem Bereich von $1 \cdot 10^{-3}$ bis zu $1 \cdot 10^{-5}\%$ bestimmen (wir lassen einige Elemente unberücksichtigt, deren Konzentrationsgrenze $1 \cdot 10^{-3}\%$ übersteigt).

Die Fehlergrenze der Methode, deren Variationskoeffizient durchschnittlich um $\pm 10\%$ schwankt, kann als sehr zufriedenstellend betrachtet werden. Eine schlechtere Präzision im Fall von Aluminium, Kupfer, Magnesium und Silicium bestätigt den nachteiligen Einfluß der Anwesenheit dieser Elemente sowohl in den Elektroden wie auch in der Atmosphäre des Laboratoriums auf die Mikrospurenbestimmungen dieser Größenordnung.

Die oben gezeigten bestimmbaren Konzentrationsgrenzen sind nicht die Grenzen der Möglichkeit der Methode in bezug auf ihre Empfindlichkeit. Zusätzlich wurden besondere Parameter zur separaten Bestimmung von Lithium, Bor und Cadmium, besonders wichtige Elemente in bezug auf die nukleare Reinheit, ausgearbeitet. Die hauptsächlichen Variationen im Vergleich zu den Bedingungen der allgemeinen Methode beruhen auf der Vergrößerung der Probe von 50 auf 100 mg und auf der Anwendung eines Spektrographs von mittlerer Dispersion ISP-28 oder Q-24 für Bor und Cadmium und im Fall von Lithium — auf Berücksichtigung der Untergrundkorrektur.

Wie es die am Ende der Tab. IV befindlichen Angaben zeigen, können sie individuell im Konzentrationsbereich von $5 \cdot 10^{-6}$—$1 \cdot 10^{-3}\%$ bestimmt werden. Auf Grund eigener Erfahrungen, kann man im allgemeinen feststellen, daß die Bestimmungsgrenze der zusammengestellten Elemente bei individueller Bearbeitung durchschnittlich um 2 Größenordnungen nach unten verschoben werden kann.

Die in der zweiten Kolonne zusammengefaßten Angaben aus den Methoden der Flammenphotometrie [8] und die in der dritten Kolonne befindlichen Angaben aus den Absorptionsmethoden [9, 10, 11, 12] weisen darauf hin, daß diese Methoden mit der spektrographischen Methode nur im Fall schwer anregbarer Elemente (in der Zusammenstellung: Phosphor und Silicium) konkurrieren können. In übrigen Fällen ist die Empfindlichkeit und die Präzision dieser Methode ähnlich, die Ausführung dagegen nimmt weit mehr Zeit in Anspruch.

Doch sind die kolorimetrischen Methoden sehr nützlich, wenn man von Zeit zu Zeit die spektrographischen Ergebnisse überprüfen will. Meiner Meinung nach muß man zur Bestimmung von Mikrospuren immer zwei verschiedene Methoden wählen. Erst wenn die Ergebnisse gut übereinstimmen, kann man sie als wirkliche annehmen.

In Tab. V wurden die Angaben über die Bestimmungsmethoden [13] von Mikrospuren in metallischem Wolfram auf Grund der Methode von SCRIBNER und MULLIN der Trägerdestillation von Verunreinigungen direkt zum Bogen zusammengestellt.

Metallisches Wolfram wurde in WO_3 übergeführt, im Verhältnis von 1 : 1 mit Graphit (der 0,3% NaCl als Träger enthält) vermischt, im Krater einer Kohlenelektrode untergebracht und bei 250 V mit 7,5 A Gleichstrombogen angeregt. Die Aufnahmen sehr reiner Proben wurden mit Hilfe eines

Tabelle IV

Möglichkeiten der Mikrospurenbestimmung von Verunreinigungen im nuklearreinen Uran

Methode	Spektrographische mit Spurenvorverdampfung [7]		Flammenphotometrische [8]		Absorptiometrische		
Element	Konzentrationsbereich %	Variationskoeffizient %	Konzentrationsbereich %	Variationskoeffizient %	Untere Konzentrationsgrenze %	Variationskoeffizient %	Reagens
Al	$5 \cdot 10^{-4}$—$5 \cdot 10^{-2}$	15	—	—	$1 \cdot 10^{-4}$	10	Hämatoxylin [9]
As	$5 \cdot 10^{-4}$—$5 \cdot 10^{-2}$	11	—	—	—	—	—
B	$1 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-2}$	11	—	—	$2 \cdot 10^{-5}$	15	Carmin [10]
Ba	$1 \cdot 10^{-3}$—$1 \cdot 10^{-1}$	—	—	—	—	—	—
Be	$1 \cdot 10^{-5}$—$1 \cdot 10^{-3}$	9	—	—	—	—	—
Bi	$5 \cdot 10^{-5}$—$1 \cdot 10^{-2}$	14	—	—	—	—	—
Ca	$3 \cdot 10^{-2}$—$5 \cdot 10^{-1}$	—	$5 \cdot 10^{-4}$—10^{-2}	8	—	—	—
Co	$5 \cdot 10^{-5}$—$1 \cdot 10^{-2}$	7	—	—	—	—	—
Cr	$5 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-2}$	10	—	—	$1 \cdot 10^{-4}$	10	Diphenylcarbazid [9]
Cu	$1 \cdot 10^{-5}$—$1 \cdot 10^{-3}$	15	—	—	—	—	—
Fe	$5 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-1}$	13	—	—	$5 \cdot 10^{-4}$	5	α,α'-Dipyridyl [9]
Ga	$5 \cdot 10^{-5}$—$1 \cdot 10^{-2}$	13	—	—	—	—	—
Ge	$5 \cdot 10^{-5}$—$1 \cdot 10^{-2}$	8	—	—	—	—	—
In	$1 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-2}$	12	—	—	—	—	—
K	— —	—	$3 \cdot 10^{-4}$—10^{-2}	10	—	—	—
Li	— —	—	$3 \cdot 10^{-4}$—10^{-2}	25	—	—	—
Mg	$1 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-2}$	17	$2 \cdot 10^{-3}$—10^{-2}	15	—	—	—
Mn	$5 \cdot 10^{-5}$—$1 \cdot 10^{-2}$	8	—	—	—	—	—
Mo	$1 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-2}$	10	—	—	$1 \cdot 10^{-4}$ $1 \cdot 10^{-4}$	5 5	NH_4SCN [9] Dithiol [9]
Na	— —	—	$3 \cdot 10^{-4}$—10^{-2}	8	—	—	—
Ni	$1 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-2}$	9	—	—	$1 \cdot 10^{-4}$	10	Dimethylglyoxim [9]
P	$5 \cdot 10^{-3}$—$1 \cdot 10^{-1}$	10	—	—	$1 \cdot 10^{-5}$	15	Molybdänblau [11]
Pb	$1 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-2}$	9	—	—	—	—	—
Sb	$1 \cdot 10^{-3}$—$5 \cdot 10^{-2}$	9	—	—	—	—	—
Si	$5 \cdot 10^{-4}$—$5 \cdot 10^{-2}$	17	—	—	$5 \cdot 10^{-4}$	15	Molybdänblau [9]
Sn	$1 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-2}$	7	—	—	—	—	—
Ti	$5 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-2}$	12	—	—	$1 \cdot 10^{-4}$	10	Phenylfluoron [12]
V	$1 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-2}$	11	—	—	—	—	—
Zn	$1 \cdot 10^{-3}$—$1 \cdot 10^{-2}$	12	—	—	—	—	—
B	$5 \cdot 10^{-6}$—$1 \cdot 10^{-3}$	11	—	—	—	—	—
Cd	$5 \cdot 10^{-6}$—$1 \cdot 10^{-3}$	10	—	—	—	—	—
Li	$5 \cdot 10^{-6}$—$1 \cdot 10^{-3}$	8	—	—	—	—	—

Zeiß Q-24 Spektrographs gemacht. Für die Aufnahmen von Proben mit einem größeren Gehalt von Verunreinigungen war es notwendig, einen Spektrograph größerer Dispersion anzuwenden, so daß man sich des E-478 Spektrographs von Hilger bediente.

Die Belichtung betrug 20 Sek. Agfa Blau Rapid Platten wurden benützt. Die Auswertungskurven wurd enim W_L-log c System dargestellt.

Tabelle V

Ergebnisse der Mikrospurenbestimmung der Verunreinigungen im reinen Wolfram [13]

Element	Wellenlänge Å	Konzentrations-bereich %	Es wurde bestimmt in einer Probe %	Variationskoeffizient %
Al	2575,10	$1 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	4,2
As	2349,84	$1 \cdot 10^{-3}$—$1 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-3}$	15,5
Ba	2335,27	$1 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-4}$	15,2
Bi	3067,72	$1 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-1}$	$7 \cdot 10^{-4}$	12,0
Ca	3179,33	$1 \cdot 10^{-3}$—$1 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-3}$	24,2
Cd	3261,06	$1 \cdot 10^{-3}$—$1 \cdot 10^{-1}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	~35
Co	3453,5	$1 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-4}$	15,1
Cr	2835,63	$1 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-4}$	6,0
Cu	2824,37	$1 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-1}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	0,6
Fe	2599,39	$1 \cdot 10^{-3}$—$1 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-3}$	15,5
Mg	2802,69	$1 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-4}$	21,3
Mn	2593,73	$1 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-4}$	28,8
Ni	3002,4	$1 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-4}$	10,3
Pb	2802,0	$1 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-4}$	6,3
Sb	2598,06	$1 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-4}$	10,0
Si	2881,58	$1 \cdot 10^{-3}$—$1 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-2}$	15,6
Sn	2839,99	$1 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-4}$	11,1
Ti	3088,02	$1 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-4}$	15,4
V	3183,98	$1 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-4}$	10,0
Zn	3345,02	$1 \cdot 10^{-2}$—$1 \cdot 10^{-1}$	—	—

Die Angaben der Tabelle V zeigen die Erfassungsdifferenz zwischen dieser direkten Methode der Trägerdestillation von Verunreinigungen und der oben besprochenen Methode der Vorverdampfung auf die Hilfselektrode (Tab. IV). Auch die mit dem Variationskoeffizienten ausgedrückte Bestimmungsgenauigkeit ist in diesem Fall weit geringer (20% gegen 12%), indem sie noch immer in den zur Beurteilung des Produktes durchaus genügenden Grenzen bleibt.

Schließlich enthält die letzte Tab. VI die Ergebnisse der zur Bestimmung einiger Verunreinigungen in sehr reinem Chrom ausgearbeiteten Methoden.

Es waren teilweise flammenphotometrische Methoden und teilweise Absorptionsmethoden.

Tabelle VI

Ergebnisse der Mikrospurenbestimmungen einiger Elemente im reinen Chrom [14, 15]

Element	Methode-Reagens	Konzentrationsbereich %	Variationskoeffizient %
Fe	NH_4SCN	$1 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-2}$	±8,2
Si	Molybdänblau	$1 \cdot 10^{-3}$—$1 \cdot 10^{-1}$	±7,5
Mn	Formaldoxim	$1 \cdot 10^{-3}$—$1 \cdot 10^{-2}$	±12,8
Na	Flammenphotometrie	$1 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-2}$	±12,2
K	„	$1 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-2}$	±11,0
Ca	„	$1 \cdot 10^{-3}$—$1 \cdot 10^{-2}$	±11,5

Die Bestimmungen von Silicium mit Hilfe der Molybdatmethode und der Eisen-Rhodanidmethode könnten direkt in der Lösung einer Chromprobe vorgenommen werden [14].

Die Bestimmungen von Natrium, Kalium und Calcium wurden mit Hilfe der Flammenphotometrie, die Bestimmungen von Mangan hingegen kolorimetrisch mit Formaldoxim im Rückstand nach der Abdestillierung von Chrom in Form von Chromylchlorid vorgenommen [15].

Die Bestimmungen der Verunreinigungsgehalte lagen im Bereich von $1 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-2}$%.

Wie aus den zusammengestellten Variationskoeffizienten ersichtlich ist, hat die Vordestillation von Chrom einen ziemlich großen Einfluß auf die Streuung der Ergebnisse; sie sind dessenungeachtet für die Auswertung der Materialien noch immer brauchbar.

Die oben dargestellten Ergebnisse beweisen eindeutig, daß man mit Hilfe der Emissionsspektrographie und der Spektrophotometrie eine recht hohe Genauigkeit in der Bestimmung des Spuren- und Mikrospurenbereiches erzielen kann.

Die Anwendung der Voranreicherung wird sich voraussichtlich verbreiten, weil dadurch diese Methoden auch im Bereich der Ultramikrospuren anwendbar sind. Dies ist besonders bei der Kontrolle der Halbleiter unentbehrlich. Die Verwendung der Neutronaktivationsmethode in der laufenden Kontrolle ist technisch sogar in solchen Ländern sehr schwer, die über eine größere Anzahl von Reaktoren verfügen.

Es scheint, daß eine solche weitere Verbreitung der Mikrokolorimetrie wie auch der registrierenden Fluorimetrie mit Hilfe von Sekundärelektronenverfielfachern im Zusammenhang mit der Voranreicherung der Spuren die breite Anwendung dieser Methoden im ganzen Mikrospurenbereich ermöglichen wird.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden die Begriffe der Spuren, Mikro-, Ultramikro- und Submikrospuren definiert und vorgeschlagen.

Auf Grund der Resultate der Uranspurenbestimmungen in Mineralien, der Spurenbestimmungen im nuklearreinen Uran und sehr reinen Wolfram und Chrom wird die Präzision und Genauigkeit der spektrographischen, flammenphotometrischen und spektrophotometrischen Methoden besprochen. Es wurde bewiesen, daß für serienanalytische Spurenbestimmungen die Spektrographie, eventuell mit chemischer Voranreicherung, am besten geeignet ist.

LITERATUR

1. Pure Appl. Chem., **1**, 169 (1960).
2. Radwan, Z., Strzyżewska, B.: Chem. Anal. **3**, 737 (1958).
3. Strzyżewska, B.: Chem. Anal. **5**, 277 (1960).
4. Czakow, J., Radwan, Z., Strzyżewska, B.: Geneva Conference Paper. 1958, P/1595; Chem. Anal. **4**, 819 (1959).
5. Wódkiewicz, L.: Chem. Anal. **3**, 789 (1958).
6. Minczewski, J., Malinowski, J., Jankowska, T.: Nukleonika **5**, 115 (1960).
7. Pszonicki, L.: Chem. Anal. (im Druck).
8. Malinowski, J.: Chem. Anal. (im Druck).
9. Nowicka-Jankowska, T., Gołkowska, A., Pietrzak, I., Żmijewska, W.: Chem. Anal. **3**, 977 (1958).
10. Nowicka-Jankowska, T., Szyszko, H.: Chem. Anal. **1**, 285 (1956).
11. Gołkowska, A.: Chem. Anal. (im Druck).
12. Pietrzak, I.: Chem. Anal. **5**, 923 (1960).
13. Kucharzewski, B.: Chem. Anal. **7**, 349 (1962).
14. Minczewski, J., Chwastowska, J.: Chem. Anal. (im Druck).
15. Minczewski, J., Chwastowska, J.: Chem. Anal. (im Druck).

Some Remarks on the Methods of Determination of Traces of Elements by Spectral Analysis

J. MINCZEWSKI

Summary. The terms of traces, micro-, ultramicro- and submicro-traces are defined and suggested, respectively.

On the basis of the results obtained in determinations of uranium traces in minerals, in determinations of the trace contaminations of uranium of nuclear purity, and in determinations of the trace contaminants in high-purity tungsten and chromium, the accuracy and reliability of the various spectrographic, flame photometric and spectrophotometric methods are discussed. It is pointed out that in routine analyses, spectrography combined by chemical enrichment appears to be most suitable for the determination of traces.

Несколько замечаний о спектрально-аналитических методах определения следов элементов

И. МИНЧЕВСКИ

Резюме. Приводится определение понятий следов, микроследов, ультрамикроследов и субмикроследов.

На основании результатов, полученных в процессе определения следов урана в минералах и следов загрязнений в уране ядерной чистоты, а также в очень чистом вольфраме и хроме, автор обсуждает точность и достоверность спектрографических, пламенно-фотометрических и спектрофотометрических методов. Показывает, что в случае серийных анализов самой подходящей является спектрография, связанная с предварительным химическим обогащением.

Prof. Dr. Jerzy Minczewski; Warszawa 9 (Żeran), ul. Dorodna Nr. 16. Polska

AMPEROMETRISCHE BESTIMMUNG DER METALLE UNTER ANWENDUNG VON THIOACETAMID, II.

CADMIUMBESTIMMUNG (Cd^{2+}) IN ABWESENHEIT UND ANWESENHEIT VON ZINKIONEN (Zn^{2+})

M. PRYSZCZEWSKA

(Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Szczecin)

Eingegangen am 3. Juni 1961*

Zu der amperometrischen Titration der Cadmiumionen hat man ziemlich viele Reagenzien angewendet wie z. B. 8-Hydroxychinolin [1, 2], Kalium-Eisen(II)-Cyanid [3], EDTA (Natriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure) [4, 5], Naphthochinolin [6], Anthranylsäure [7], Dimercaptopropanol [8] und Nitroxyphenylarsensäure [9].

Die Bestimmung der Cadmiumionen in Anwesenheit von Zinkionen wird durch die weitgehende Analogie dieser Metalle erschwert.

Alle oben erwähnten Reagenzien geben gute Ergebnisse bei Cadmiumionenbestimmung in Abwesenheit von Zinkionen. In Anwesenheit der Zinkionen dagegen, besonders wenn die Zinkionenkonzentration jene der Cadmiumionen vielmals übertrifft, sind nur manche von ihnen anwendbar.

In dieser Arbeit wurde Thioacetamid zur amperometrischen Bestimmung der Cadmiumionen angewendet.

In der Amperometrie hat man zum ersten Mal Thioacetamid zur Bestimmung der Ag^+-Ionen verwendet [10]. Aus den ammoniakalisch gepufferten Lösungen der Ag^+-Ionen fällt der Niederschlag von Ag_2S bei Zimmertemperatur sofort aus.

Thioacetamid bildet mit Cadmiumionen in ammoniakalischen Lösungen bei Zimmertemperatur gleichfalls den Niederschlag CdS.

Obwohl die Reaktionsgeschwindigkeit etwas geringer ist als im Falle der Ag^+-Ionen, ist diese Reaktion dennoch zur amperometrischen Bestimmung der Cadmiumionen anwendbar.

Im Laufe unserer Untersuchungen über die Fällungsprozesse der Sulfide mittels Thioacetamids im alkalischen pH-Gebiet wurde festgestellt, daß Zinkionen mit Thioacetamid unter denselben Bedingungen, unter welchen Cadmiumionen ziemlich schnell gefällt werden, keine sichtbare Reaktion eingehen.

Eben dieser Unterschied zwischen Cadmium- und Zinkionen wurde zur Ausarbeitung der amperometrischen Methode benützt, um Cadmiumionen in Anwesenheit von Zinkionen mittels Thioacetamids zu bestimmen.

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

Beschreibung der Versuche

Apparatur:

Polarograph »Radiometer« PO 3m (Dänemark)
Elektroden: Quecksilberelektrode als Kathode und gesättigte Kalomelelektrode als Anode
Thermostat nach Wobser (DDR Fabrikat).
Generator zur elektrolytischen Gewinnung des Wasserstoffs
Automatische 1-ml Mikrobürette

Lösungen:

Die $Cd(NO_3)_2$ und $Zn(NO_3)_2$-Lösungen wurden aus »analytisch reinen« Handelspräparaten bereitet und komplexometrisch mit einer 0,01 molaren EDTA-Lösung bestimmt [11].

Die Thioacetamidlösung wurde aus »reinem Handelspräparat« nach dreimaligem Umkristallisieren bereitet und amperometrisch mittels einer $AgNO_3$-Meßlösung bestimmt [12], die $AgNO_3$-Meßlösung wurde aus »analytisch reinem« Handelspräparat nach dreimaligem Umkristallisieren bereitet. Als Grundelektrolyt wurde $NaNO_3$ in kristalliner Form (nach dreimaligem Umkristallisieren) angewendet.

Verfahren:

Die amperometrische Titration wurde bei konstanter Temperatur von 25° C $\pm$ 0,1° und bei konstantem Potential —1,0 V (gegen die gesättigte Kalomelelektrode) durchgeführt.

Unter diesen Bedingungen werden die Cadmiumionen an der Quecksilberelektrode reduziert.

Der pH-Wert der gepufferten Lösungen lag im Intervall 9—10.

Die Luft wurde aus der Lösung mit Wasserstoffstrom entfernt.

Die Thioacetamidanteile führte man nach und nach, immer nach der Stabilisierung des Gleichgewichtes (praktisch je nach einigen Minuten) ein.

Die $Cd(NO_3)_2$-Konzentration lag in folgendem Intervall $6{,}0 \cdot 10^{-4}$ m $\leq (Cd)NO_3)_2) \leq$ $\leq 1{,}8 \cdot 10^{-3}$ m.

Die auf diese Weise erhaltenen Bestimmungsergebnisse sind in Tab. I zusammengestellt.

Tabelle I

Amperometrische Bestimmung von Cadmium mittels Thioacetamids
Konzentration des Thioacetamids C_T $2{,}4 \cdot 10^{-2}$ m, pH: 10, Temperatur: 25° C, Potential: —1,0 V

Nr	$Cd(NO_3)_2$, mg		Δ, mg	Δ, %
	eingeführt	gefunden		
1.	5,1324	5,1069	—0,0255	0,50
2.	4,5621	4,5395	—0,0226	0,50
3.	3,9920	3,9720	—0,0200	0,50
4.	3,4216	3,4047	—0,0169	0,49
5.	2,8513	2,8598	+0,0085	0,30
6.	2,2811	2,2981	+0,0170	0,74

Der Mittelwert der Fehlerprozente der amperometrischen Bestimmungen im Gebiet der angewandten $Cd(NO_3)_2$-Konzentrationen übersteigt im allgemeinen nicht den Wert von 1,0%.

Die amperometrische Bestimmung der Cadmiumionen mittels Thioacetamids in ammoniakalischen Lösungen ist nur im entsprechenden pH-Intervall und in entsprechender NH_3H_3O-Konzentration durchführbar. Dies wurde im Laufe unserer Untersuchungen über die Abhängigkeit der Bestimmungsergebnisse und der Reaktionsgeschwindigkeit der CdS-Fällung von verschiedenen Faktoren beobachtet.

Die beschriebenen Untersuchungen wurden polarographisch durchgeführt. Man registrierte in bestimmten Zeitabständen den Reduktionsstrom

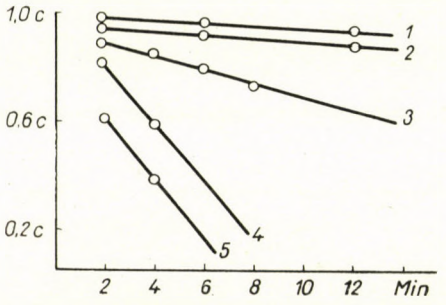


Abb.1. Reaktionsgeschwindigkeit der CdS-Fällung in Funktion der (NH_3H_2O)-Konzentration Temperatur: 25°, Potential: —1,0 V, pH: 9,8, $c_{Cd(NO_3)_2}$: $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ m, $c_{CH_3CSNH_2} = 6{,}0 \cdot 10^{-4}$ m, $c_{NH_3H_2O}$: 1. $5{,}40 \cdot 10^{-1}$ m, 2. $2{,}70 \cdot 10^{-1}$ m, 3. $1{,}35 \cdot 10^{-1}$ m, 4. $6{,}70 \cdot 10^{-2}$ m, 5. $5{,}00 \cdot 10^{-2}$ m

der Cadmiumionen bei konstantem Potential, nachdem man in die $Cd(NO_3)_2$-Lösung eine bestimmte Menge von Thioacetamid eingeführt hatte.

Die in diesen Untersuchungen angewandten $Cd(NO_3)_2$-Lösungen einer bestimmten Serie besaßen dieselbe Ionenkraft.

Zuerst wurde die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der CdS-Fällung von der NH_3H_2O-Konzentration bei konstantem pH-Wert untersucht (Abb. 1).

Die Reaktionsgeschwindigkeit der CdS-Fällung, wie aus Abb. 1 ersichtlich, nimmt ab, wenn die NH_3H_2O-Konzentration ansteigt.

Im Laufe dieser Untersuchung wurde beobachtet, daß die NH_3H_2O-Konzentration nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch die Bestimmungsergebnisse beeinflußt. Bei einem bestimmten pH-Wert erhält man nämlich korrekte Bestimmungsergebnisse nur innerhalb eines entsprechenden NH_3H_2O-Konzentrationsintervalls. Den NH_3H_2O-Konzentrationswerten, die niedriger sind als die untere Grenze dieses Intervalls, entsprechen zu geringe Bestimmungsergebnisse.

Ferner wurde — bei konstanter NH_3H_2O-Konzentration — der Einfluß der pH-Werte auf die Reaktionsgeschwindigkeit der CdS-Fällung untersucht (Abb. 2).

Die Reaktionsgeschwindigkeit — bei konstanter NH_3H_2O-Konzentration — steigt, wenn die pH-Werte steigen.

Die Bestimmungsergebnisse sind auch von den pH-Werten abhängig. Bei bestimmter NH_3H_2O-Konzentration sind die amperometrischen Bestimmungen nur im entsprechenden pH-Intervall durchführbar.

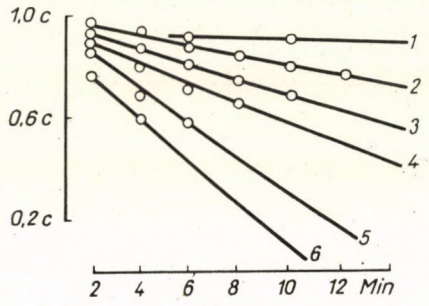


Abb. 2. Reaktionsgeschwindigkeit der CdS-Fällung als Funktion der pH-Werte
Temperatur: 25°, Potential: —1,0 V, $c_{Cd(NO_3)_2} = 1{,}2 \cdot 10^{-3}$ m, $c_{CH_3CSNH_2}$: $6{,}0 \cdot 10^{-4}$ m, $c_{NH_3H_2O}$: $3{,}3 \cdot 10^{-1}$ m, pH: 1. 9,95, 2. 10,25, 3. 10,37, 4. 10,55, 5. 10,67, 6. 10,85

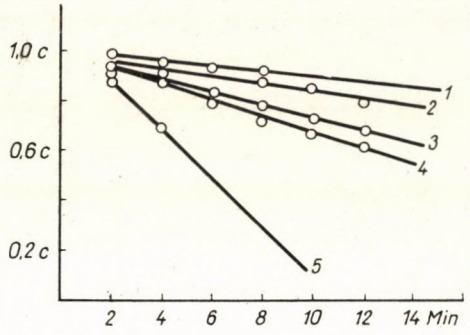


Abb. 3. Reaktionsgeschwindigkeit als pH-Funktion
Temperatur: 25°, Potential: —1,0 V, $c_{NH_3H_2O}$: $3{,}34 \cdot 10^{-1}$ m, $c_{Cd(NO_3)_2}$: $1{,}20 \cdot 10^{-3}$ m, $c_{Zn(NO_3)_2}$: $1{,}20 \cdot 10^{-2}$ m, $c_{CH_3CSNH_2}$: $6{,}00 \cdot 10^{-4}$ m, pH: 1. 9,80, 2. 10,00, 3. 10,15, 4. 10,26, 5. 10,40

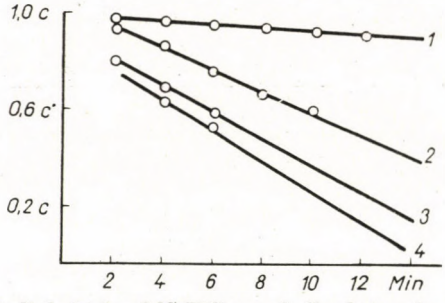


Abb. 4. Reaktionsgeschwindigkeit der CdS-Fällung als Funktion der (NH_3H_2O)-Konzentration, Temperatur: 25°, Potential: —1,0 V, pH: 9,8, $c_{Zn(NO_3)_2}$: $1{,}2 \cdot 10^{-2}$ m, $c_{Cd(NO_3)_2}$: $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ m, $c_{CH_3CSNH_2}$: $6{,}0 \cdot 10^{-4}$ m, $c_{(NH_3H_2O)}$: 1. $4{,}0 \cdot 10^{-1}$ m, 2. $2{,}1 \cdot 10^{-1}$ m, 3. $1{,}7 \cdot 10^{-1}$ m, 4. $1{,}0 \cdot 10^{-1}$ m

Infolge weiterer Untersuchungen erwies es sich, daß die Anwesenheit der Zinkionen in der Cadmiumionenlösung keine wesentlichen Änderungen der beiden — oben angegebenen — Abhängigkeiten verursacht, was aus Abb. 3 und 4 ersichtlich ist.

In Übereinstimmung damit ist der Verlauf der amperometrischen Cadmiumionenbestimmung in Anwesenheit von Zinkionen — unter entsprechenden Bedingungen — jener ohne Zinkionen ähnlich. Der Verlauf der Titrationskurve ist in beiden Fällen linear (Abb. 5, 6).

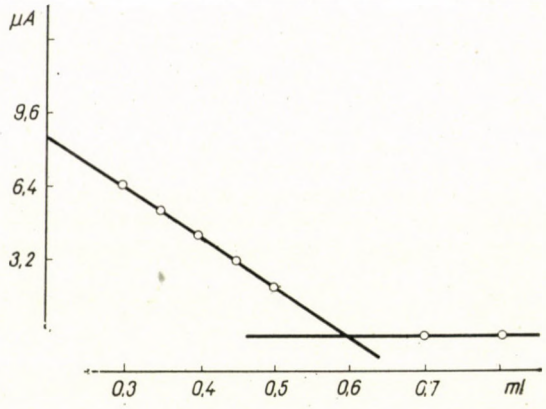


Abb. 5. Amperometrische Titrationskurve
Temperatur: 25°, Potential: —1,0 V, pH: 10.0, $c_{Cd(NO_3)_2}$: $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ m, $c_{HC_3CSNH_2}$: $2{,}4 \cdot 10^{-2}$m

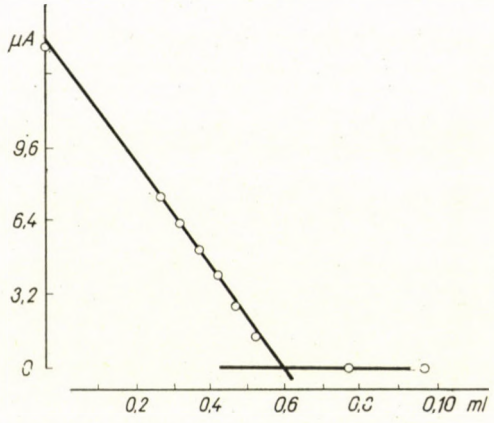


Abb. 6. Amperometrische Titrationskurve
Temperatur: 25°, Potential: —1,0 V, pH: 9,3, $c_{Cd(NO_3)_2}$: $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ m, $c_{Zn(NO_3)_2}$: $6{,}0 \cdot 10^{-2}$ m, $c_{CH_3CSNH_2}$: $2{,}4 \cdot 10^{-2}$ m

Die Bestimmung der Cadmiumionen in Anwesenheit von Zinkionen wurde unter verschiedenen Konzentrationsverhältnissen der beiden Ionen — bis zu einem 100fachen Überschuß von Zinkionen durchgeführt (Tabelle II).

Der Mittelwert der Fehlerprozente bleibt — in Anwesenheit von Zinkionen — sogar bei ihrem großen Überschuß im selben Intervall wie bei ihrer Abwesenheit.

Die Einführung eines Zinksalzes in die ammoniakalische Cadmiumionenlösung ändert zugleich den Wert der Konzentration von NH_3H_2O und von NH_4R, infolge der Reaktion zwischen Ammoniak und Zinksalz. Man muß — bei der Wahl der amperometrischen Bestimmungsbedingungen — obiges berücksichtigen, um keine Reaktionsgeschwindigkeitserniedrigung infolge der Anwesenheit von Zinkionen zu verursachen.

Tabelle II

Amperometrische Bestimmung von Cadmium in Anwesenheit von $Zn(NO_3)_2$
Konzentration des Thioacetamids C_T : $2{,}4 \cdot 10^{-2}$ m, Potential: 1,0 V, Temperatur: 25° C.

Nr.	Verhältnis $[Zn(NO_3)_2]$: $[Cd(NO_3)_2]$	$[Cd(NO_3)_2]$, mg		Δ, mg	Δ, %
		eingeführt	gefunden		
1.	0	3,4216	3,4046	—0,0170	0,50
2.	1	3,4216	3,4010	—0,0206	0,60
3.	5	3,4216	3,4330	+0,0114	0,34
4.	10	3,4216	3,4047	—0,0169	0,50
5.	50	3,4216	3,4330	+0,0114	0,34
6.	100	3,4216	3,4514	+0,0298	0,87

Besprechung der Ergebnisse

Der Einfluß der pH-Werte auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Sulfidbildung mittels Thioacetamids wurde schon früher von SWIFT und Mitarbeitern — in saurem pH-Gebiet — untersucht [13—17]. Auf Grund dieser Untersuchungen und zugleich von Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Hydrolyse des Thioacetamids [18—20] erklären diese Autoren den Reaktionsmechanismus der Sulfidfällung der untersuchten Kationen mittels Thioacetamids in saurem pH-Gebiet.

Das Problem des Mechanismus der Sulfidbildung mittels Thioacetamids im alkalischen pH-Gebiet ist für amperometrische Zwecke von besonderer Wichtigkeit.

Unsere bisherigen Untersuchungen liefern manche Versuchsangaben, die zur Lösung dieses Problems beitragen könnten, sie reichen jedoch nicht hin, um es zu lösen.

Aus unseren bisherigen Untersuchungen folgt dagegen, daß der Mechanismus der CdS-Fällung in ammoniakalischer Lösung in Anwesenheit von Zinkionen wahrscheinlich derselbe ist, wie in ihrer Abwesenheit.

Der — in beiden Fällen — geradlinige Verlauf der Titrationskurven (Abb. 5 und 6), sowie die analoge Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom pH-Wert und von der NH_3H_2O-Konzentration in Ab- und Anwesenheit von Zinkionen sprechen dafür.

Untersuchungen über den Einfluß auch anderer Faktoren auf die amperometrischen Bestimmungsergebnisse und auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Sulfidbildung mittels Thioacetamids im alkalischen pH-Gebiet sind im Gang.

Diese Untersuchungen werden wahrscheinlich die Wahl der optimalen Bedingungen im Falle amperometrischer Bestimmungen mittels Thioacetamids in einem erhöhterem Maße erleichtern wie die bisherigen Untersuchungen.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Möglichkeit der amperometrischen Bestimmung von Cadmiumionen mittels Thioacetamids in ammoniakalisch gepufferten Lösungen, in Abwesenheit und Anwesenheit von Zinkionen wurde gezeigt.

Im angewandten Konzentrationsintervall der Cadmiumionen ($6{,}0 \cdot 10^{-4}$ m — $1{,}8 \cdot 10^{-3}$m) übersteigt der Mittelwert der Fehlerprozente der Bestimmung dieser Ionen nicht den Wert von 1%. Die Anwesenheit von Zinkionen in ziemlich großem (sogar 100fachem) Überschuß beeinflußt diesen Wert nicht merkbar.

Im Laufe der Untersuchungen über den Einfluß des pH-Wertes und der $NH_3 \cdot H_2O$-Konzentration auf die CdS-Fällungsgeschwindigkeit wurde festgestellt, daß diese Faktoren nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch die Bestimmungsergebnisse beeinflussen. Infolgedessen ist die amperometrische Bestimmung der Cadmiumionen mittels Thioacetamids nur im entsprechenden pH-Intervall und NH_3H_2O-Konzentrationsgebiet durchführbar.

LITERATUR

1. Stock, J.: Metallurgia **1949,** 229.
2. Songina, O., Brodskaja, T. I. Зав. Лаб. (Zav. Labor). **18,** 523 (1952).
3. Czownyk, N. G., Kuźmina, N. N., Gałkina, A. N., Staryk, B. J.: Зав. Лаб. (Zav. Labor.) **15,** 517 (1949)
4. Přibil, R.: Chimia **2,** 204 (1952).
5. Přibil, R., Matyska, B.: Coll. Čechoslov. Chem. Commun. **16,** 139 (1951).
6. Sandberg, B.: Svensk. Kem. Tid. **58,** 197 (1946).
7. Kostromin, A. I., Aparszczewa, M. I.: Зав. Лаб. (Zav. Labor.) **22,** 544 (1956).
8. Calzolari, C., Donda, A.: Univ. studi Trieste Fac. Sci. I-st. chim. 3 (1954).
9. Hubicki, W., Cienciała, R.: Ann. Univ. M. Skłodowska-Curie V. VIII. 77 (1955).
10. Pryszczewska, M.: Chemia Analit. **5,** 931 (1960).
11. Flaschka, H.: EDTA Titrations. (Pergamon Press) 1959, S. 75, 83.
12. Pryszczewska, M.: Noch nicht publiziert.
13. Swift, E. H., Butler, E. A.: Analyt. Chem. **28,** 146 (1956).
14. Butler, E. A., Peters, D. G., Swift, E. H.: Analyt. Chem. **29,** 419 (1957).
15. Bowersox, D. F., Swift, E. H.: Analyt. Chem. **30,** 1288 (1958).
16. Bowersox, D. F., Smith, D. M., Swift, E. H.: Talanta **2,** 142 (1959).
17. Bowersox, D. F., Smith, D. M., Swift, E. H.: Talanta **3,** 282 (1960).
18. Rosenthal, D., Taylor, I. J.: J. Am. Chem. Soc. **79,** 2684 (1957).
19. Butler, E. A., Peters, D. G., Swift, E. H.: Analyt. Chem. **30,** 1379 (1958).
20. Peters, D. G. Swift, E. H.: Talanta **1,** 30 (1958).

Amperometric Determination of Metals with the Aid of Thioacetamide, II.

Determination of Cadmium in the Presence and Absence of Zinc

M. PRYSZCZEWSKA

Summary. It was proved by experimental data that in solutions buffered with ammonia, cadmium ions can be determined with thioacetamide by amperometry, both in absence and in presence of zinc ions.

In the applied concentration interval of cadmium ions (from $6.0 \cdot 10^{-4}$ m — $1.8 \cdot 10^{-3}$ m), the mean error of the determination of cadmium ions did not exceed 1%. The analytical results were not perceptibly affected by great excesses (about 100-times over the Cd amount) of zinc ions.

On examining the effect of pH values and of ammonia concentration on the rate of precipitation of cadmium sulphide it was found that not only reaction rates but also the obtained results are influenced by the mentioned two factors. Therefore, the amperometric determination of cadmium ions with thioacetamide can be carried out only in the adequate pH interval and at the adequate ammonia concentration.

Амперометрическое определение металлов при помощи тиоацетамида, II.

Определение кадмия при наличии и отсутствии цинка

М. ПРИЩЕВСКАЯ

Резюме. На основании выполненных исследований автор показала, что ионы кадмия в забуферированных растворах аммиака при помощи тиоацетамида определимы амперометрически, в присутствии или отсутствии ионов цинка.

В применяемом интервалле концентрации ($6{,}0 \cdot 10^{-4}$ м — $1{,}8 \cdot 10^{-3}$ м) ионов кадмия, средняя ошибка определения ионов кадмия не превышает 1%. Присутствие ионов цинка в довольно большом (примерно стократном) избытке не влияет заметно на определение.

Автор изучала также влияние величины pH и концентрации аммиака на скорость осаждения сернистого кадмия, и установила, что указанные два фактора влияют не только на скорость реакции, но и на результаты определения. Поэтому амперометрическое определение ионов кадмия тиоацетамидом проводимо только в соответствующем интервалле pH и при соответствующей концентрации аммиака.

Doz. Dr. Maria PRYSZCZEWSKA; Szczecin, Mickiewicza 66, Polska

THE ANALYTICAL SIGNIFICANCE OF COORDINATION CHEMISTRY

PH. W. WEST

(Coates Chemical Laboratories, Louisiana State University, Baton Rouge, Louisiana)

Received June 7, 1961*

The tremendous interest in complexiметric titrations that has developed since the introduction of ethylenediaminetetraacetic acid has focussed considerable interest on the general significance of coordination chemistry. Although titrations with EDTA and similar complexing agents are undeniably of great value, it seems important at this time to point out that a number of other aspects of coordination chemistry are equally significant to the analytical chemist. For example, masking technics depend largely on complexation. Likewise, many distinctive reaction products important in colorimetry and gravimetry are complex compounds and, in fact, the whole field of organic reagents as used for inorganic analysis is largely concerned with the formation of complex ions and complex molecules. Finally, the use of complexation as a means of shifting equilibria should not be overlooked.

From the introductory remarks, it should not be inferred that the various aspects of coordination chemistry applied to analytical methods has been completely neglected. Technical articles, text books and reference books dealing with organic reagents have pointed out, and in many cases emphasized, the importance of coordination chemistry in the development of reagents used for inorganic analysis. Also various ligands used in masking interferences have found wide use, and the principle of shifting equilibria by complexation is introduced in even elementary courses in chemistry. Because there are so many meaningful aspects of coordination chemistry and because the overall perspective is important, the following comments are presented as a summary of what now seems significant in this area.

One of the most useful, and yet one of the most overlooked, applications of complexation is in the field of sequestering (masking) of interferences. Although the addition of selected ligands to form stable non-reactive complexes has been utilized for decades as a means of obviating physical separation of interfering ions, no comprehensive discussion of the technic appears in the literature where a listing of appropriate addenda can be found. FEIGL has presented a brilliant discussion of masking and de-masking in his monumental treatise

* Plenary lecture delivered at the Congress of Analytical Chemistry, Budapest, April 1961

[1]. In this discussion, he gives an excellent presentation of the principles involved, and discusses examples exemplifying typical uses of this technic. In another book, FEIGL makes wide use of complexation in eliminating interferences [2]. In fact, much of the development of spot tests by FEIGL has depended on the expeditious use of complexation as a means of making selective or general reagents highly selective, or even specific, for individual applications. Much of our present knowledge of masking, and in particular, masking by complexation, can be attributed to the work of FEIGL. Many others, and in fact most analytical chemists at some time or other, introduce effective applications of complexation in exchanging the selectivity of analytical processes. It seems remarkable, therefore, that the state of the art has not been summarized more fully. The numerous isolated individual references still provide the best guide for selecting possible ligands for sequestering offending ions.

In using the term "the state of the art" lies the explanation for any deterrent that exists in the development in this area of coordination chemistry. Chemists generally have an aversion for methods that seem empirical. Unfortunately, complexation is, and seems doomed to remain, essentially an art that is practiced on the basis of experience combined with trial and error experimentation.

It is well known that complexes exist in equilibrium with their respective ions. The equilibria can be summarized mathematically, and effective concentrations of the individual species calculated for ideal cases for which the pertinent equilibrium constants are known. Unfortunately, many constants of interest are either missing or the values are of questionable accuracy. Furthermore, the experimental data pertaining to the complexes apply to ideal systems, while in practice more than one equilibrium may be involved. As an experimental expedient, large excesses of ligand are employed for mass action effects, and therefore, calculated concentrations do not necessarily correspond with actual concentrations. Usually it is far easier and better to simply add probably masking agents and note experimentally whether or not the desired results are obtained.

Examples of the use of masking can be found in almost all areas of analytical chemistry, including titrimetry, gravimetry, colorimetry and other spectrophotometric processes and in electro-analytical methods. Hundreds of examples could be cited to show the elegance of masking through complexation. A typical case illustration is the use of malonic acid to sequester interferences in the dithiooxamide test for copper. The reagent proposed by RAY [3] has had many and varied uses. It not only can be used for the detection and estimation of copper, but also for many other metals, particularly nickel and cobalt. Some years ago the present author demonstrated that the reagent is so sensitive that it will even detect the presence of copper left by a copper coin caught in one's

hand. In an attempt to use the great sensitivity of the reagent in a highly selective or specific spot test application, an investigation disclosed that malonic acid would sequester practically all interfering ions, leaving the copper completely free to react [4]. By the simple expedient of adding a drop of malonic acid to a drop of test solution on filter paper, essentially all interferences can be eliminated within a total elapsed time of no more than 5 to 10 seconds. A drop of reagent added to the conditioned test spot gives a test stain undiminished except for dilution effects.

While it is important to recognize that other reactions besides complexation may be used for masking, it is without question the principal process employed. The formation of stable complexes is so effective in reducing the concentration of the sequestered material that it often proves superior to precipitation or other processes that involve actual separation of phases. Because the only step involved in masking by complexation is the addition of excess reagent, only a few seconds of time are required for the operation. It might be added here that if it should be desired ultimately to separate the sequestered species, this may be done in many cases by the solvent extraction of an association complex or by the collection of the complex on an appropriate ion exchange medium.

It is possible, and sometimes stimulating, to make calculations to predict the probable effectiveness of various complexation reactions for the elimination of a certain interfering ion. However, for the solution of practical problems, it is more satisfactory to resort to the direct approach of trial and error. Table I summarizes various masking agents that have found application in sequestering interferences.

Table I

*Ligands used as masking agents**

Ag	CN^-, NH_3, en, Br^-, $S_2O_3^{2-}$, EDTA
Al	F^-, $C_2O_4^{2-}$, AcO^-, cit^-, $tart^-$, EDTA, $sulphosal^-$, formate
As	S_2^{2-}, BAL
Au	CN^-, Br^-, $S_2O_3^{--}$
B	F^-, polyhydroxy alcohols, hydroxy acids
Ba	EDTA
Be	F^-, cit^-, $tart^-$, sal^-
Bi	EDTA, $tart^-$, cit^-, $S_2O_3^{2-}$, I^-, thiourea
Br	$Sulphosal^-$
Ca	EDTA, polyphosphates
Cd	EDTA, CN^-, I^-, $S_2O_3^{2-}$, cit^-, $tart^-$, NCS^-
Ce	F^-, cit^-, $tart^-$, EDTA
CN^-	HCHO
Co	EDTA, NCS^-, CN^-, NO_2^-, $S_2O_3^{2-}$, cit^-, $tart^-$, BAL, en, tetramine
Cr	AcO^-, $S_2O_3^-$, EDTA, formate, cit^-, $tart^-$
Cu	EDTA, thiourea, $sulphosal^-$, $S_2O_3^{2-}$, CN^-, $tart^-$, cit^-, en, tetramine
F^-	BO_3^{3-}
Fe(III)	EDTA, polyphosphates, PO_4^{3-}, F^-, $C_2O_4^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, CN^-, cit^-, $tart^-$, sal^-, $sulphosal^-$ thiourea
Fe(II)	CN^-; α, α'-dip

Ge	$C_2O_4^{--}$, F^-
Hf	F^-, H_2O_2, EDTA, $P_2O_7^{4-}$, PO_4^{3-}, $C_2O_4^{2-}$, cit^-, $tart^-$
Hg	I^-, SO_3^{2-}, CN^-, BAL
Mg	EDTA, polyphosphates
Mn	F^-, $C_2O_4^{2-}$, PO_4^{3-}, $P_2O_7^{4-}$, $tart^-$, cit^-
Mo	$C_2O_4^{2-}$, H_2O_2, NCS^-, cit^-, $tart^-$, EDTA
Nb	F^-, cit^-, $tart^-$, H_2O_2, $C_2O_4^{--}$
NH_3	HCHO
NO_2^-	Sulphanilic acid, Co^{2+}
Ni	EDTA, CN^-, NCS^-, cit^-, $tart^-$, mal^-, NH_3, tetramine
Pb	EDTA, AcO^-, $S_2O_3^{2-}$

Pt. Metals

Ir	Thiourea, cit^-, CNS^-, NH_3, $tart^-$
Os	CN^-, thiourea, NCS^-
Pd	$S_2O_3^{2-}$, I^-, CN^-, NH_3, NO_2^-, NCS^-, EDTA, tetramine
Pt	I^-, NH_3, en, CN^-, $S_2O_3^{2-}$, NO_2^-, NCS^-
Rh	Thiourea, cit^-, $tart^-$
Ru	Thiourea

Sulphur Family

S	CN^-, S^{2-}, SO_3^{2-}
S^{2-}	S
SO_3^{2-},	Hg^{2+}, HCHO
Se	S^{2-}, SO_3^{2-}
Te	I^-

Masking Agents (con't)

Sb	$tart^-$, cit^-, I^-, S_2^{2-}, BAL
Sn	$C_2O_4^{2-}$, F^-, I^-, $tart^-$, cit^-, BAL
Sr	EDTA
Ta	F^-, cit^-, $tart^-$
Th	F^-, cit^-, $tart^-$, AcO^-
Ti	F^-, H_2O_2, SO_4^{2-}
Tl	Cl^-, CN^-
U	F^-, $C_2O_4^{2-}$, NO_3^-, CO_3^{2-}, $tart^-$, cit^-, mal^-, H_2O_2
V	CN^-
W	cit^-, $tart^-$, F^-, H_2O_2
Zn	CN^-, NCS^-, cit^-, $tart^-$, EDTA, glycerolin, BAL
Zr	F^-, SO_4^{2-}, $tart^-$, cit^-, mal^-

* Condensed from Chapter 18, contributed by PHILIP W. WEST to Physical and Chemical Methods of Separation, EUGENE W. BERG, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York (in press).

A discussion of coordination chemistry would be incomplete without some mention of de-masking. If complexation is considered from the standpoint of chemical equilibrium, then it is apparent that a shifting of equilibria can result in the disintegration of coordinated compounds. Such breaking down of complexes is known as de-masking, and the process may be of value as a basis for analytical tests and also for the release of sequestered species for subsequent analytical study. As an example of the first type of application, the de-masking tests for formaldehyde can be cited [5]. The reaction, which can be used for the detection and determination of formaldehyde, depends on the use of a reagent prepared by the equilibration of nickel dimethylglyoximate with an insufficiency of cyanide. The bulk of the precipitate is

dissolved due to the formation of tetracyanonickelate(II). Upon the removal of the residual precipitate, a poised solution is obtained consisting of dimethylglyoximate ion and the complexed nickel. If formaldehyde is added to this mixture, the nickel complex is de-masked as shown by the following equation:

$$[Ni(CN)_4]^{-2} + 4\ HCHO \longrightarrow 4\ \begin{matrix} O^- \\ \diagup \\ CH_2 \\ \diagdown \\ CN \end{matrix} + Ni^{++}$$

The liberated nickel reacts stoichiometrically with the dimethylglyoximate in solution producing a red coloration or precipitate which serves, therefore, as a measure of the formaldehyde.

De-masking has long been an important process in releasing ions for subsequent testing. One of the simplest examples of this is the addition of strong acids for breaking down such complexes as diammine silver(I), a reaction familiar to even beginning students of analytical chemistry. A more sophisticated example of de-masking is the breaking down of metal fluoride complexes through the addition of borate. The formation of the tetrafluoroborate ion can be used to liberate most metals from their fluoro-complex permitting their normal detection and determination.

Closely allied to masking is the use of complexation in the shifting of equilibria. A classic example of this type of application is given in the case of the iodimetric and the iodometric methods for the determination of iron. The normal course of the reaction between iron and iodine is for the iron(III) oxidation of iodide to free iodine. The reaction may be reversed, however, and iron(II) titrated with standard iodine solution, provided a complexing ligand, such as fluoride, is added so as to produce a favourable shift in the redox equilibrium.

$$2\ Fe^{++} + I_2 \rightleftarrows 2\ I^- + 2\ Fe^{+++}$$
$$\downarrow\ 12\ F^-$$
$$2\ [FeF_6]^{---}$$

Many examples of such applications are to be found in the literature of classical analytical chemistry. Various electro-chemical methods, such as polarography, also involve similar approaches. Supporting electrolytes can be so chosen for polarographic analyses that a variety of systems are available with half-wave potentials shifted in such a heterogeneous fashion that great flexibility occurs. By proper choice of complexing electrolytes it is often possible to shift an interfering wave or completely eliminate it so that the desired waves can be studied without complication.

It is important to note that many of the common analytical reagents are actually complex substances. Ferrocyanide, ferricyanide and the chloroplatinate ions are familiar examples. It is often overlooked that thiosulfate,

polysulphide, thiocyanate and the homo-atomic iodine complex are also coordination compounds and are subject to certain special behaviours for this reason. More exotic complex reagents such as the α,α'-dipyridyl complex of iron(II) are now well-established. FEIGL and MIRANDA proposed the use of the complex cation $[Fe(\alpha,\alpha'\text{-dipyridyl})_3]^{2+}$ for the precipitation of anions. Complex anions such as $[CdI_4]^{--}$ give voluminous red crystalline products with this reagent [6] leading to tests of good selectivity and remarkable sensitivity.

Undoubtedly many more high molecular weight complex reactants will be introduced in the future, particularly for precipitation or for applications in solvent extraction.

The fact that EDTA titrations and similar complexiметric titrations have become the subject of literally hundreds of technical publications and have been the topic of numerous reviews and books precludes the necessity of detailed discussion here. The subject has been so popular and its importance so generally recognized that even references to the literature are superfluous. Suffice to say, not only complexes are important to analytical chemistry, but complexation itself is a very important process.

In spite of the tremendous number of contributions dealing with complexiметric titrations, the greatest number of references dealing with coordination chemistry is still those devoted to distinctive reaction products of complex nature. The bulk of this literature refers to organic reagents used for inorganic analysis and deals with the formation of unique color complexes employed in spot tests and colorimetry, together with those insoluble reaction products of value in separations and gravimetric applications.

It should not be overlooked that common inorganic complexes have long been of importance as reaction products. For example, various halide complexes are involved in the detection and spectrophotometric estimation of palladium and other members of the platinum family. One of the classical methods of detecting and determining iron(III) is by means of the thiocyanate complexes, and copper has long been determined spectrophotometrically as the ammine or the ethylenediamine complex.

At least 70% of the reactions involving organic reagents used for inorganic analysis depend on the formation of distinctive complexes. Most precipitates obtained with organic reagents are of the inner complex type. Distinctive colour products involving organic reagents likewise are almost invariably coordination compounds. Such products may be penetrations or addition complexes, or they may be "lakes" which are absorption compounds formed through the coordination tendencies of the species involved. By far the greatest number of distinctive colour products are formed through the creation of inner-complex salts.

In conclusion, complexation processes find wide and important applications as the discriminating reactions employed in titrimetric analyses. Of

equal importance are the elegant masking and de-masking reactions used in conditioning systems prior to analytical study. Finally the hundreds of complex reactants and reaction products now a fundamental part of so many analytical methods indicate the growing need of formal recognition of applied coordination chemistry as used by the analytical chemist.

LITERATURE

1. FEIGL, F.: Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions (Academic Press, New York) 1949.
2. FEIGL, F.: Spot Tests in Inorganic Applications, Fifth Edition (Elsevier, Amsterdam) 1958.
3. RAY, PR., RAY, R. M.: Quart. J. Indian. Chem. Soc. **3,** 118 (1926).
4. WEST, P. W.: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **17,** 740 (1945).
5. WEST, P. W., SEN, B.: Anal. Chem. **27,** 1460 (1955).
6. FEIGL, F., MIRANDA, L. I.: ibid, **16,** 141 (1944).

SUMMARY

Complex chemistry plays a role of prominent importance in up-to-date analytical chemistry, particularly in the field of qualitative microanalysis. Complex processes suitable for the detection of certain substances are discussed in detail. Another field of great significance is that one, where the reaction of complex formation actually serves for masking a given ion or several ions, and thus, the sensitivity of the applied colour reaction is raised. The principal representatives of both groups of application are presented in a Table, where at the same time also the sensitivity data of the reactions are given.

Über die analytische Bedeutung der Komplexchemie

PH. W. WEST

Zusammenfassung. Komplexchemie spielt in der zeitgemäßen analytischen Chemie besonders auf dem Gebiet der qualitativen Mikroanalyse eine äußerst wichtige Rolle. Jene Komplexvorgänge, die zum qualitativen Nachweis der einzelnen Substanzen geeignet sind, werden ausführlich besprochen. Ein anderes bedeutendes Anwendungsgebiet der Komplexverbindungen ist jenes, wobei die komplexbildende Reaktion lediglich zur Maskierung eines oder mehreren Ionentyps gegeben dient, und damit die Empfindlichkeit der verwendeten Farbreaktion erhöht. Die wichtigsten Repräsentanten beider Anwendungsgruppen werden in einer Tabelle vorgelegt, wobei gleichzeitig auch die Empfindlichkeit der einzelnen Reaktionen angegeben wird.

Аналитическая значимость химии комплексов

П. В. ВЕСТ

Резюме. Химия комплексов в современной аналитической химии играет чрезвычайно важную роль, особенно в области качественного микроанализа. Автор детально обсуждает комплексные процессы, которые являются подходящими для качественного обнаружения отдельных веществ. Вторую важную область применения химии комплексов представляют собой случаи, где реакция образования комплексов по-существу выполняет роль маскирования одного данного иона или ионов и тем самым повышает чувствительность применяемой цветной реакции. Важнейшие представители этих двух групп применения комплексов автор приводит в таблице, где одновременно подает и чувствительность отдельных реакций.

Prof. Philip W. WEST; Louisiana State University, Baton Rouge 3, La. U. S. A.

TRENNUNG GERINGER MENGEN SELTENER ERDEN VON MINERALIEN UND GESTEINEN DURCH CHLORIERUNG MIT TETRACHLORKOHLENSTOFF UND DEREN WEITERE BESTIMMUNG DURCH ARSENAZO

N. JORDANOV und CHR. DAIEV

(Universität Sofia)

Eingegangen am 27. Juni 1961*

Die Schwierigkeiten, auf die man bei der Bestimmung Seltener Erden in Gesteinen bzw. Mineralien stößt, sind namentlich auf deren unvollständige Ausscheidung als Oxalate in Gegenwart größerer Mengen von Eisen, Aluminium, Titan, Uran u. a. zurückzuführen [1, 2, 3]. Daraus ergibt sich naturgemäß die Notwendigkeit, die Seltenen Erden durch vorhergehende Beseitigung der großen Mengen von Eisen, Aluminium, Titan u. a. vollständig zu isolieren. Die von mehreren Autoren bei verschiedenen Bedingungen [4, 5, 6, 7, 8] angewandte derartige Trennung betont den großen Unterschied zwischen der Flüchtigkeit der Chloride der Seltenen Erden und der Chloride der meisten Begleitelemente. So sieden die Chloride von Fe, Al, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W u. a. bei 200—500°, die Chloride der Seltenen Erden hingegen bei 1400—2000°.

In vorliegender Arbeit benutzten wir diese Möglichkeit. Nach der Zerlegung des Naturproduktes (eines Gesteins oder Minerals) wurden die seltenen Erden gemeinsam mit den Hydroxiden des Eisens, Aluminiums, Titans u. a. gefällt. Ermittelt wurden die Verdünnungsverhältnisse, der pH-Wert des Mediums und die Konzentration der Ammoniumsalze, d. h. die Bedingungen unter denen die vollständige Mitfällung der Seltenen Erden und die möglichst restlose Trennung der Alkali- und Erdalkaliionen stattfindet. Der Hydroxidniederschlag wurde bei höherer Temperatur geglüht und die erhaltenen Oxide durch Tetrachlorkohlenstoffdämpfe bei 550—600° der Chlorierung unterzogen. Diese wurde in einer ziemlich einfachen, in Abb. 1 (S. 152) wiedergegebenen Glasapparatur vorgenommen.

Das Trägergas, Kohlendioxid, wurde in einer Waschflasche (1) mit konz. H_2SO_4 getrocknet, durchlief dann ein Gefäß mit CCl_4 (2) und trat, Tetrachlormethandämpfe mitreißend, in die Reaktionsröhre (3) aus Supremaxglas. Die darinauf Schiffchen gelagerten Oxide (4) werden mit Hilfe eines Ofens allmählich auf 500—600° erhitzt, der aus einem um die Glasröhre gewickelten Widerstandsdraht besteht. Unter diesen Bedingungen verwandelt das Tetrachlormethan die Metalloxide in Chloride. Diese entweichen und setzen sich am erweiterten Röhrenteil an. Die gasförmigen, bei der thermischen Dissoziation des Tetrachlormethans entstandenen Produkte werden von der Alkalilauge (5) aufgenommen.

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

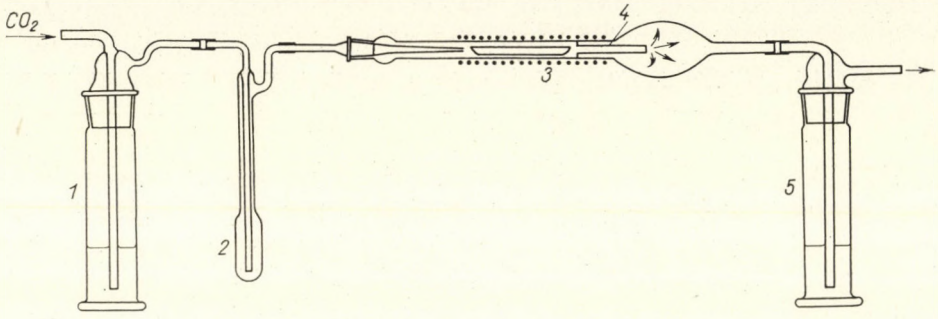


Abb. 1

Mit Hilfe der beschriebenen Apparatur wurden Versuche an künstlich hergestellten Gemischen durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, daß die Oxide von Al, Fe, Ti, Nb, Ta, Zr, In, Ga, V, U, Mo und W als Chloride vollständig entweichen. Thorium entweicht nur dann vollständig, wenn es in einer Menge bis 1000 μg vorliegt. Die Geschwindigkeit der Entwicklung und Entweichung der verschiedenen Chloride ist unterschiedlich. Manche Oxide (die von Al, Nb, Ta, In, Ga) verwandeln sich in Chloride und entweichen während 5—10 Min., andere wieder (des Eisens) verflüchtigen sich langsamer. Ein Oxidgemisch von 0,1—0,2 g, in dem die Aluminium- und Eisenoxide vorwiegen, wird vollständig in 30—45 Min. in Chloride übergeführt. Für die richtige Durchführung der Chlorierung ist es von Bedeutung, daß das leitende Gas gut getrocknet sei. Widrigenfalls entstehen Oxychloride, die bei viel höherer Temperatur entweichen. Es wurde festgestellt, daß SiO_2 die Entstehung der Chloride fördert, während die Erdalkalien sie hemmen.

Der nach der Chlorierung im Schiffchen verbleibende Rückstand wird in Salzsäure gelöst, die erhaltene Lösung mit NH_3 neutralisiert, mit Urotropin gepuffert und die Gesamtmenge der Seltenen Erden durch Arsenazo [9, 10] bestimmt.

Die Bestimmung der Seltenen Erden im Gestein erfolgt auf folgende Weise: von der fein gepulverten Gesteinsprobe nimmt man 0,5—1 g und zersetzt sie je nach ihrer Zusammensetzung durch ein Gemisch von HF + + H_2SO_4, HF + HNO_3 oder HF + $HClO_4$. Die Verwendung der beiden letztgenannten Gemische ist besonders vorteilhaft, wenn das Objekt reich an Calcium, Strontium und Barium ist. Die erhaltene Lösung wird zur Trockne verdampft, und der Rückstand in 10—12 ml 2 n HNO_3 gelöst; darauf setzt man zwecks Komplexbindung des Titans 2—3 Tropfen von 30%igem H_2O_2 hinzu, verdünnt auf 400 ml, läßt aufkochen und fällt durch NH_3 (1 : 1) bis zum Auftreten einer schwach alkalischen Reaktion aus. Nachträglich fügt man 2—3 ml desselben Ammoniaks hinzu. Unter diesen Bedingungen beträgt die Konzentration der erhaltenen Ammoniumsalze etwa 0,5% bei einem

pH-Wert des Mediums 9—9,5. Bei höheren pH-Werten kommt es zur bedeutenden Mitfällung von Ca und Mg, bei niedrigeren Werten hingegen zur unvollständigen Mitfällung von Yttriumerden. Der entstandene Hydroxidniederschlag wird kalt filtriert und ungewaschen in 20—25 ml 1 n HCl gelöst. Man verdünnt die Lösung auf 400 ml und wiederholt die Fällung. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit NH_3 (1 : 20) gewaschen, getrocknet und geglüht. Die entstandenen Oxide bringt man auf das Schiffchen und unterzieht sie der Chlorierung während einer Stunde. Bei mehrstündiger Chlorierung könnten

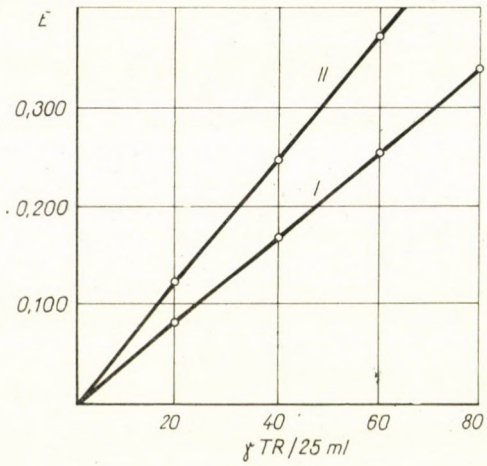


Abb. 2

Seltene Erden teilweise verloren gehen. Im Schiffchen bleiben die durch gerine Mengen von SiO_2, $CaCl_2$ und $MgCl_2$ (1—2 mg) verunreinigten Seltenen Erden zurück. Der Rückstand wird mit 8—10 Tropfen 2 n HCl behandelt, mit etwa 10 ml H_2O in das Becherglas gespült und durch ein Filtrierröhrchen geleitet, dessen Filtrierschicht aus Blaubandfilter hergestellt ist [11]. Man neutralisiert die klare Lösung mit 8—10 Tropfen 2 n NH_3 und gießt sie in einen 25 ml-Meßkolben, in den vorher 3 ml 0,05%ige Arsenazolösung, 5 ml 20%ige Urotropinlösung und 0,5 ml 10%ige Sulfosalicylsäure (zur Bindung der Spuren von Al, Ca u. a.) gebracht waren. In Anwesenheit von Seltenen Erden schlägt die orangerote Färbung des Reagens in rotviolett um. Man photometriert mit grünem Lichtfilter. Als Vergleich dient eine Lösung, die dieselben Reagentien mit Ausnahme der Seltenen Erden enthält. Als Beweis, daß die violette Färbung auf den Seltenen Erden und nicht auf einem anderen Element, mit dem sich Arsenazo umsetzt beruht, kann das Umschlagen in die ursprüngliche orangerote Farbe angesehen werden, das nach Zusatz von 1—2 Tropfen 1%iger Na_2HPO_4, mit der die Seltenen Erden stabile Komplexe bilden, eintritt.

Der relative Fehler bei der Bestimmung der Seltenen Erden in Naturprodukten beträgt 10—15%. Diese verhältnismäßig geringe Genauigkeit, die allen kolorimetrischen Methoden zur Bestimmung der Gesamtmenge Seltener Erden eigen ist, wird durch den Umstand bedingt, daß die Atomgewichte der einzelnen Seltenen Erden unterschiedlich, die Extinktionskoeffiziente ihrer farbigen Arsenazoverbindungen hingegen fast die gleichen sind [12]. Infolgedessen können gleiche Extinktionen unterschiedlicher Mengen an Seltenen Erden entsprechen. Freilich wäre es wohl am richtigsten, eine Standardgerade aufzustellen, die den Reihenwerten der Seltenen Erden in der Natur Rechnung trägt. Die Berechnungen ergeben, daß eine derartige Gerade etwa der für das Cerium aufgezeichneten Standardgeraden entspricht (s. Abb. 2). In den Gesteinen ist meist eine Anhäufung von Cerium- oder Yttriumerden zu beobachten. Im ersten Fall stimmen die Ergebnisse mit den zu erwartenden Angaben überein, im zweiten liegen sie etwas höher (s. Gerade I). Orientierende Prüfungen über den Ceriumgehalt in der Gesteinsprobe können uns als Hinweis auf das Überwiegen der einen oder der anderen Seltenen Erde dienen, und einen Anhaltspunkt dafür liefern, welche Gerade zu benutzen ist. Dadurch kann die Genauigkeit der Bestimmung erhöht werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Zur Trennung und Bestimmung geringer Mengen Seltener Erden wird folgendes Verfahren vorgeschlagen. Nach Aufschluß der Gesteins- oder Mineralprobe werden die Seltenen Erden mit den Begleitmetallen durch Ammoniak mitgefällt, und der Niederschlag nach Filtrieren der Lösung durch Glühen zu Oxiden umgesetzt. Die so erhaltenen Oxide werden bei 550—600° unter vorgeschriebenen Bedingungen chloriert. In dem die Seltenen Erden enthaltenden Rückstand werden die Seltenen Erden mittels »Arsenazo« in Anwesenheit von Sulfosalicylsäure in einem hexamethylentetraminhaltigem Puffer bestimmt.

LITERATUR

1. Zajkowskij, F. W., Baschmakowa, W. S.: Ж. Анал. Хим. (Sch. anal. Khim.) **15,** 166 (1960).
2. Kuznezow, W. I. Mjasoedowa, G. W.: Труды по Анал. Хим. (Trudy Komm. po anal. Khim.) **9,** 76 (1958).
3. Lerner, M. W., Pinto, L. I.: Anal. Chem. **31,** 549 (1959).
4. Camboulives, P.: Compt. rend. **150,** 175 (1190).
5. Chauvenet, M. E.: Compt. rend. **152,** 89 (1911).
6. Bourion, M. F.: Ann. chim. phys. **8,** 21, 49 (1910).
7. Treadwell, W. D., Guyer, H., Hauser, R.: Helv. chim. Acta **35,** 2248 (1952); Fresenius, W., Jander, C.: Handbuch der analytischen Chemie, III. Quantitative Analyse. S. 369.
8. Zimmermann, J. B., Ingles, J. C.: Anal. Chem. **32,** 2, 241 (1960).
9. Kuznezow, W. I.: Ж. Анал. Хим. (Sch. anal. Khim.) **7,** 226 (1952).
10. Zajkowskij, F. W., Baschmakowa, W. S.: Ж. Анал. 1. Хим. (Sch. anal. Khim.) **14,** 50 (1959).
11. Jordanov, N., Dinev, S.: Годишник на Соф. Унив. (Godischnik na Sof. Univ.) **2,** 19 (1954—1955).
12. Kutejnikow, A. F., Lanskoj, G. A.: Ж. Анал. Хим. (Sch. anal. Khim.) **14,** 6, 686 (1959).

Isolation and Determination of Minute Amounts of Rare Earth Metals in Rocks and Minerals

N. JORDANOV and CH. DAIEV

Summary. A method is suggested for the isolation and determination of minute amounts of rare earth metals in rocks and minerals. The sample is processed with acids, then the rare earth metals, together with the accompanying metals, are co-precipitated from the solution by ammonia, and the filtered precipitate is converted into oxides by ignition. The oxides obtained in this way are subjected to chlorination under prescribed conditions, and the rare earth metals are determined in the residue with the aid of "arsenazo" in the presence of sulphosalicylic acid in a hexamethylenetetramine buffer.

Отделение и определение малого количества редкоземельных элементов в минералах и горных породах

Н. ЙОРДАНОВ и Х. ДАЕВ

Резюме. После кислотного вскрытия образца, редкоземельные элементы вместе с сопутствующими металлами отделяют аммиаком, а затем после фильтрования осадок прокаливанием превращают в окислы. Полученные окислы в определенных условиях при 500—600° С подвергают хлорированию, и в содержащем редкоземельные элементы остатке определяют содержание последних при помощи «арзеназо» в присутствии сульфосалициловой кислоты, в гексаметилентетраминовом буффере.

Doz. N. JORDANOV
Chr. DAIEV
} Universität Sofia, Bulgarien

DIE POLAROGRAPHISCHE BESTIMMUNG VON GERMANIUM

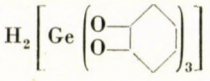
N. KONOPIK

(Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien)

Eingegangen am 18. August 1961*

Im Rahmen unserer Untersuchungen über den Zustand von Germaniumsäure und Germanaten in wäßriger Lösung benötigten wir eine rasch ausführbare und zugleich exakte Methode für die Bestimmung von vierwertigem Germanium in einem Konzentrationsbereich von 10^{-2} bis 10^{-4} m.

Im Jahre 1952 fand BÉVILLARD [1], daß o-Diphenole, wie z. B. Brenzcatechin o. a., mit vierwertigem Germanium Komplexverbindungen der Zusammensetzung



geben. Es entstehen mittelstarke 2-basige Säuren, allgemein o-Diphenolgermaniumsäuren genannt, die sich mit Natronlauge, z. B. potentiometrisch [2], sehr exakt titrieren lassen. Die Methode wurde von uns überprüft und es wurden für Konzentrationen $> 10^{-3}$ m tatsächlich sehr gute und reproduzierbare Werte erhalten.

Da für kleinere Ge-Konzentrationen der relative Fehler der potentiometrischen Analyse zu groß wird, untersuchten wir verdünnte Ge-Lösungen, die Brenzcatechin im Überschuß enthielten, polarographisch. Dabei zeigte sich, daß Brenzcatechingermaniumsäure in saurer Lösung (bei pH-Werten < 4) an der Quecksilber-Tropfelektrode eine relativ positiv liegende Reduktionsstufe gibt [3]. Analoges gilt für Pyrogallolgermaniumsäure und für die Komplexverbindung von vierwertigem Germanium mit 2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsäure [4].

Über die polarographische Bestimmung von vierwertigem Germanium wurde in der Literatur schon mehrfach berichtet.

Bereits 1943 beobachteten ØSTERUD und PRYTZ [5] bei der polarographischen Reduktion von $GeCl_4$-Lösungen in verdünnter Perchlorsäure das Auftreten von 2 Stufen. Dann vergingen nahezu zehn Jahre, ehe das Reduktionsverhalten von vierwertigem Germanium eingehender untersucht wurde. Vor

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

allem VALENTA und ZUMAN [6] konnten 1952 zeigen, daß nur die erste Welle der Reduktion von vierwertigem und zwar zu nullwertigem Germanium entspricht, die zweite hingegen katalytischer Natur ist.

Allen bisher erschienenen Arbeiten [7] sind folgende Punkte gemeinsam:

Gearbeitet wird im pH-Bereich 7 bis 10. Das Halbwellenpotential der Ge-Welle liegt, je nach Grundelektrolyt, bei etwa —1,3 bis —1,4 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode als Bezugselektrode, also relativ negativ, und verschiebt sich mit steigender Ge-Konzentration zu noch negativeren Poten-

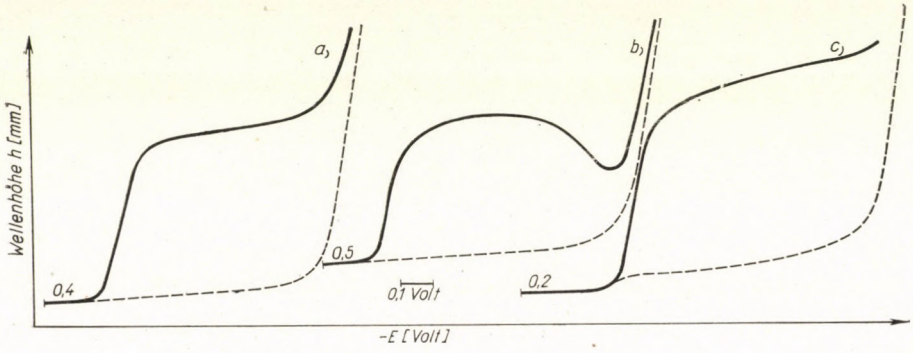


Abb. 1. Reduktionswellen der o-Diphenolgermaniumsäuren
a) c_{GeO_2} = 0,664 mMol in 0,1 m Glykokoll($NaClO_4$) 0,9 m Brenzcatechin bei pH 1,5
b) c_{GeO_2} = 0,959 mMol in 0,1 m Glykokoll($NaClO_4$) 0,397 m Pyrogallol bei pH 2,1
c) c_{GeO_2} = 0,979 mMol in 0,1 n $HClO_4$($NaClO_4$) 0,038 m 2.3-Dihydroxynaphthalin-6--sulfonsaures Na bei pH 1,0
Alle Kurven bei Ionenstärke 1,0; Empfindlichkeit 1/30. - - - - - Grundelektrolyte

tialwerten, so daß zwar $5 \cdot 10^{-6}$ m Lösungen analysiert werden können, die höchste polarographisch bestimmbare Ge-Konzentration jedoch bei etwa 10^{-3} m liegt. Höhere Ge-Konzentrationen können zusätzlich katalytische Wellen verursachen, wodurch die Auswertung der eigentlichen Ge-Wellen erschwert wird. Da bei der Abtrennung von Germanium durch Destillation oder Extraktion meist saure Lösungen auftreten, wäre eine in saurem Milieu verwendbare Methode wünschenswert.

Um das polarographische Verhalten der o-Diphenolgermaniumsäuren in Hinblick auf eine analytische Verwendbarkeit zu studieren, wurde die Abhängigkeit der Stufenhöhen h und Halbwellenpotentiale $E_{1/2}$ zunächst von der Ge-Konzentration, dann vom pH, von der Ionenstärke sowie von der o-Diphenol-Konzentration untersucht. Vorausgeschickt sei, daß alle erhaltenen Wellen irreversiblen Charakter aufweisen.

Abb. 1 zeigt die Reduktionswellen der komplexen Säuren von vierwertigem Germanium mit Brenzcatechin, Pyrogallol und 2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsäure. Die strichlierten Linien sind die Stromspannungskurven der Grundelektrolyte. Unter den untersuchten Bedingungen liegen

die Halbwellenpotentiale bei —0,66, —0,73 und —0,56 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode, also relativ positiv. Vorweggenommen sei, daß bei konstantem pH, konstanter Ionenstärke und konstanter o-Diphenolkonzentration die Wellenhöhen in den von uns untersuchten Bereichen streng proportional der Germaniumkonzentration sind.

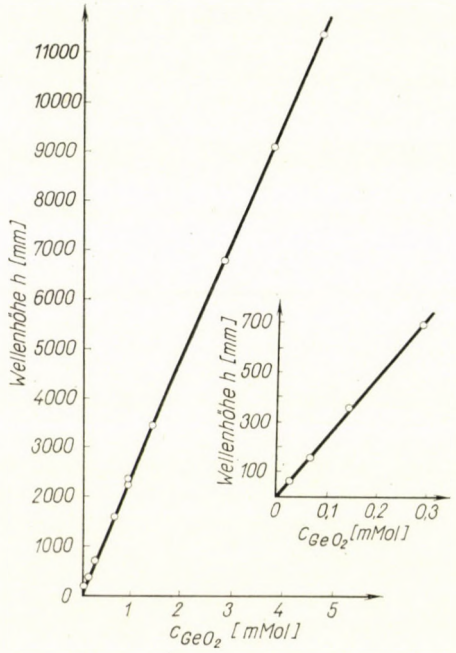


Abb. 2. Wellenhöhe der Brenzcatechingermaniumsäure als Funktion der Germaniumkonzentration
pH 1,5; Ionenstärke 1,0; 0,1 m Glykokoll($NaClO_4$) 0,9 m Brenzcatechin

Abb. 2 zeigt die Wellenhöhe von Brenzcatechingermaniumsäure als Funktion der Germaniumkonzentration. Noch 10^{-5} m Lösungen geben gut auswertbare Reduktionsstufen. Nach oben kann die Konzentrationsskala sicher noch erweitert werden. Die Halbwellenpotentiale verschieben sich mit steigender Ge-Konzentration nur schwach zu negativeren Potentialen, bleiben also relativ positiv.

Abb. 3 zeigt die analogen Konzentrationsabhängigkeiten für Pyrogallolgermaniumsäure und für die komplexe Säure von Ge(IV) mit 2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsäure. Auch hier ist unter sonst konstanten Bedingungen die Stufenhöhe eine lineare Funktion der Germaniumkonzentration.

Diese Befunde ermöglichen den qualitativen Nachweis und die quantitative Bestimmung von Germanium. Die Methode gestattet die Bestimmung

von Germanium in 10^{-2} bis 10^{-5} m Lösungen und besitzt den Vorteil, daß sie in saurem Milieu ausgeführt werden kann.

Um die optimalen Bedingungen für die Bestimmung zu finden, wurde der Einfluß des pH, der Ionenstärke sowie der o-Diphenolkonzentration auf

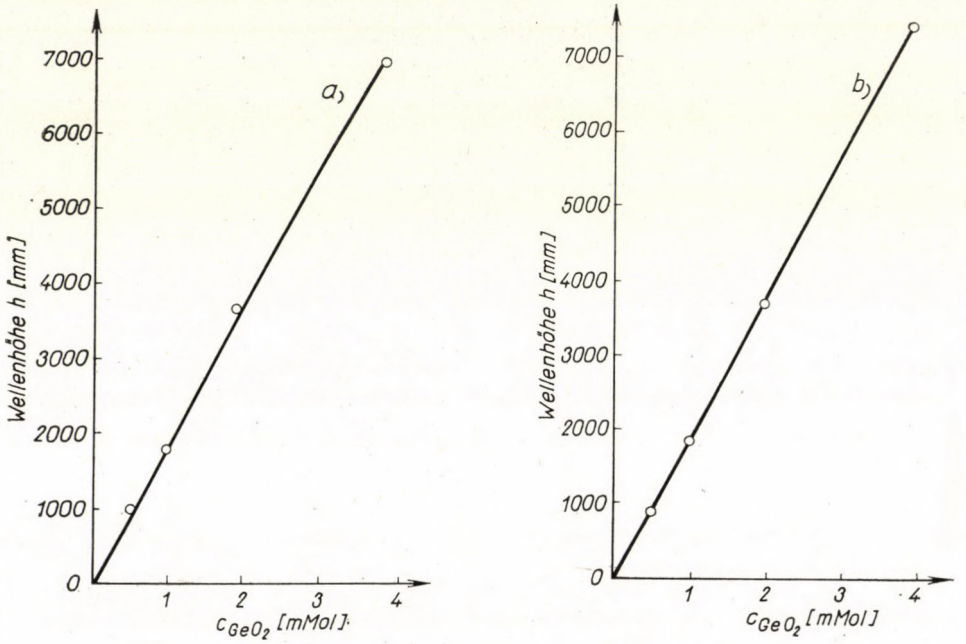


Abb. 3. Wellenhöhen der o-Diphenolgermaniumsäuren als Funktion der Germaniumkonzentration
a) pH 1,5; Ionenstärke 1,0; 0,1 m Glykokoll($NaClO_4$) 0,397 m Pyrogallol
b) pH 1,0; Ionenstärke 1,0; 0,1 n $HClO_4$($NaClO_4$) 0,038 m 2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfonsaures Na

Stufenhöhe und Halbwellenpotential der Ge-Wellen studiert. Wie man aus Abb. 4 ersieht, nehmen die Wellenhöhen von Brenzcatechin- und Pyrogallolgermaniumsäure mit steigendem pH ab. Als Grundelektrolyt wurde bis pH 1,5 Perchlorsäure, für höhere pH-Werte ein Glykokoll-Perchlorsäure-Puffer verwendet. In jedem Fall wurde durch Zusatz von $NaClO_4$ konstante Ionenstärke eingestellt. Die Kurven haben das Aussehen von Dissoziationskurven und legen die Annahme nahe, daß es sich bei den reduzierbaren Formen um undissoziierte o-Diphenolgermaniumsäuren handelt.

Für die Wahl eines geeigneten pH-Wertes bei der analytischen Verwendung der Methode sind zwei Gesichtspunkte maßgebend:

1. Die Lösung soll nicht *zu* sauer sein, da die Wellen zwar noch immer gut auswertbar, aber gelegentlich durch ein kleines Maximum gestört sind.

2. Der gewählte pH-Wert soll nicht im stark abfallenden Bereich der Kurve liegen.

Aus diesen Gründen empfehlen wir einen pH-Wert 1,5 und als Grundelektrolyt 0,1 m Glykokoll.

Die Abhängigkeit der Wellenhöhen und Halbwellenpotentiale von der Ionenstärke zeigt Abb. 5, oben für Brenzcatechingermaniumsäure und unten

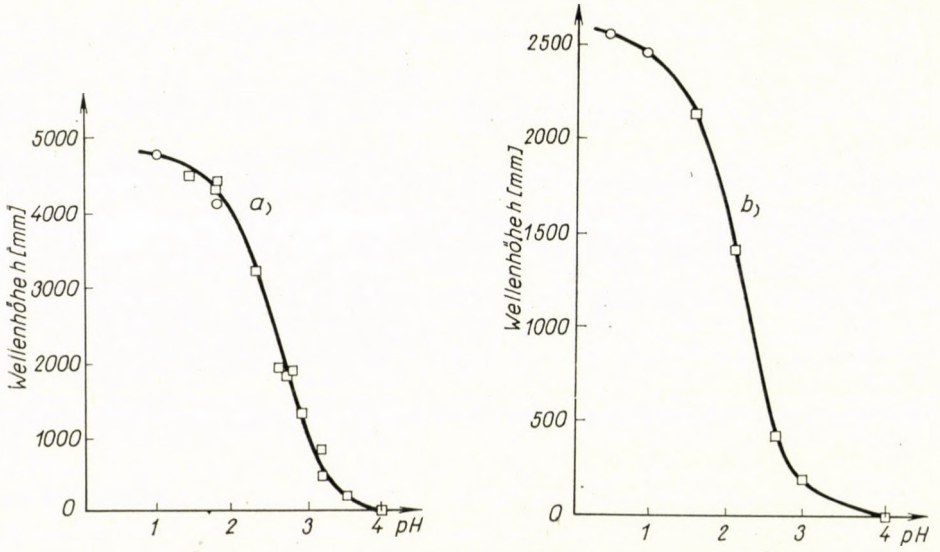


Abb. 4. Abhängigkeit der Wellenhöhen der o-Diphenolgermaniumsäuren vom pH
a) $C_{GeO_2} = 1{,}90$ mMol; $c_{Brenzcatechin} = 0{,}9$ m; Ionenstärke 1,0;
b) $C_{GeO_2} = 0{,}959$ mMol; $c_{Pyrogallol} = 0{,}397$ m; Ionenstärke 1,0;
⊙ 1 m $NaClO_4$; ⊡ 0,1 m Glykokoll/$NaClO_4$

für Pyrogallolgermaniumsäure. Wie bereits erwähnt, wurde stets $NaClO_4$ zum Einstellen der Ionenstärke verwendet. Die Wellenhöhen nehmen mit steigender Ionenstärke deutlich ab, während sich die Halbwellenpotentiale nur unwesentlich verschieben. Auf Grund dieser Befunde erweist es sich als zweckmäßig, eine Ionenstärke von 1,0 einzustellen.

In Abb. 6 schließlich sind die Wellenhöhen von Brenzcatechin- und Pyrogallolgermaniumsäure gegen die o-Diphenolkonzentration aufgetragen. In beiden Fällen nehmen die Wellenhöhen zunächst mit der o-Diphenolkonzentration stark zu, um bei noch größerem o-Diphenolüberschuß wieder abzunehmen, allerdings allmählich, so daß man einen breiten Konzentrationsbereich zur Auswahl hat. Es genügt also, eine o-Diphenolkonzentration $> 0{,}2$ m einzustellen.

Häufig wird Ge(IV) nach Abtrennung durch Destillation zu bestimmen sein. Es empfiehlt sich, das überdestillierende $GeCl_4$ in einer 0,1 m Glykokoll-

Lösung aufzufangen, das stark saure Destillat unter Kühlen mit carbonatfreier Natronlauge auf etwa pH 1,5 zu bringen, mit der entsprechenden Menge o-Diphenol — am vorteilhaftesten mit Brenzcatechin — zu versetzen, durch Zugabe von Natronlauge genau auf pH 1,5 einzustellen und mit Per-

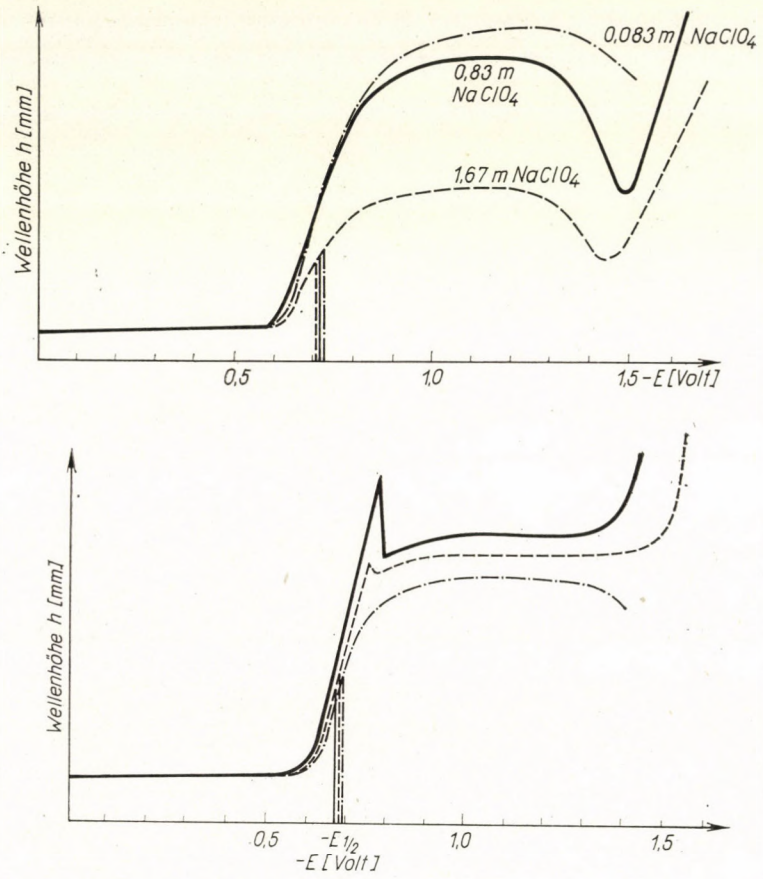


Abb. 5. Abhängigkeit der Wellen der o-Diphenolgermaniumsäuren von der Ionenstärke
a) c_{GeO_2} = 3,08 mMol; $c_{Brenzcatechin}$ = 0,6 m; pH ~ 2; Empfindlichkeit 1/75; -.-.-. 0,083 m $NaClO_4$; ——— 0,83 m $NaClO_4$; - - - - - 1,67 m $NaClO_4$
b) c_{GeO_2} = 1,92 mMol; 0,1 m Glykokoll($NaClO_4$) 0,397 m Pyrogallol; pH 1,5; Empfindlichkeit 1/75
——— Ionenstärke 0,5; - - - - - - Ionenstärke 1,0; -.-.-. Ionenstärke 1,5

chlorsäurelösung von pH 1,5 aufzufüllen. Ein aliquoter Teil wird polarographiert und der Gehalt an Germanium durch Standardzusatz ermittelt.

Da Arsen(III) in 0,1 m Glykokoll/$NaClO_4$-Puffer bei pH 1,5 eine Mehrfachwelle gibt, die zwar sehr viel flacher verläuft, jedoch bei etwa den gleichen Potentialwerten anzusteigen beginnt wie die Ge-Welle, ist es zweckmäßig, Arsen(III) vor der Destillation zu Arsen(V) zu oxydieren.

Kieselsäure zeigt dagegen keinen Einfluß auf die Höhe der Ge-Welle.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß o-Diphenolgermaniumsäuren in saurer Lösung (bei pH-Werten < 4) an der Quecksilber-Tropfelektrode relativ positiv liegende Reduktionsstufen geben, deren Höhen unter sonst konstanten

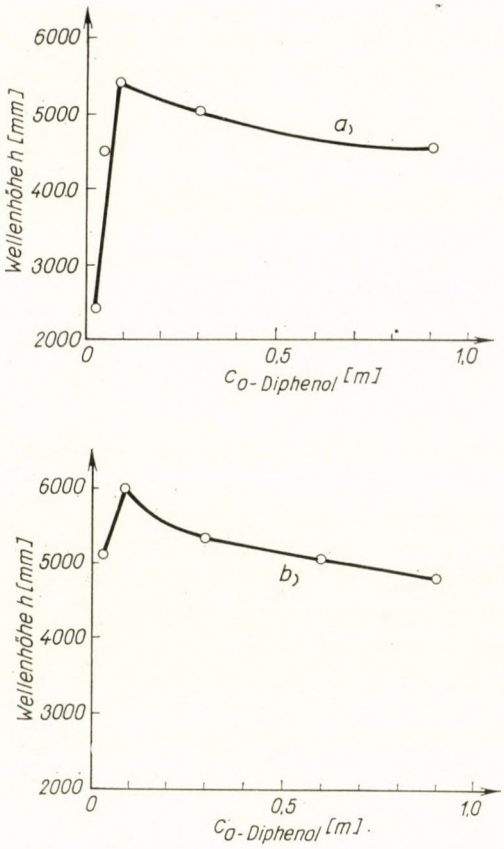


Abb. 6. Abhängigkeit der Wellenhöhen der σ-Diphenolgermaniumsäuren von der o-Diphenolkonzentration
a) Brenzcatechin: $c_{GeO_2} = 1{,}90$ mMol; 0,1 m Glykokoll/$NaClO_4$; Ionenstärke 1,0; pH 1,5
b) Pyrogallol: $c_{GeO_2} = 1{,}96$ mMol; 0,1 n $HClO_4$; Ionenstärke 1,0; pH 1,0

Bedingungen der Ge-Konzentration streng proportional sind und die sich daher sowohl für den qualitativen Nachweis als auch für die quantitative Bestimmung von vierwertigem Germanium nach dessen Abtrennung durch Destillation oder Extraktion eignen.

Herrn Prof. Dr. H. NOWOTNY danke ich für sein großes Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat.

Dem Bundeskanzleramt, Sektion IV, Verstaatlichte Betriebe, danken wir für eine großzügige Unterstützung, in deren Rahmen auch diese Untersuchungen ausgeführt wurden.

ZUSAMMENFASSUNG

Die o-Diphenolgermaniumsäure, ferner die Brenzcatechin-, Pyrogallol- oder 2,3-Dihydroxynaphthalin-6-sulfogermaniumsäure weisen in einem sauren Medium auf der tropfenden Quecksilberelektrode eine verhältnismäßig positiv liegende charakteristische Reduktionsstufe auf. Es wurde festgestellt, daß in diesen Lösungen Komplexverbindungen von der Zusammensetzung 1 Ge : 3 Phenol vorliegen.

In den betreffs des polarographischen Benehmens untersuchten Bereichen waren die Stufenhöhen — bei einem konstanten pH-Wert, konstanter Ionenstärke und konstanter o-Diphenolkonzentration — der Germaniumkonzentration streng proportional. Dies ermöglicht — nach einer mittels Extraktion oder Destillation erfolgten Trennung — den Nachweis bzw. die Bestimmung des Germaniums durch Polarographie. Mit der entwickelten Methode läßt sich das Germanium auch in Lösungen von einer Konzentration von 10^{-3} bis 10^{-5} m bestimmen. Das Verfahren hat den Vorteil, daß es auch in sauren Lösungen anwendbar ist. Die Anwesenheit von Kieselsäure stört die Germaniumbestimmung nicht, während As(III) vorangehend zu As(V) oxydiert werden soll.

LITERATUR

1. Bévillard, P.: Compt. rend. **234,** 2606 (1952); Bull. Soc. Chim. France [5] **21,** 296 (1954).
2. Wunderlich, E., Göhring, E.: Z. anal. Chem. **169,** 346 (1959).
3. Konopik, N.: Mh. Chem. **91,** 717 (1960).
4. Konopik, N.: Mh. Chem. **92,** 8 (1961).
5. Østerud, Th., Prytz, M.: Arch. Math. Naturvidensk. **47,** 73 (1943); über Chem. Zbl. **1944, I.,** 344.
6. Valenta, P., Zuman, P.: Chem. Listy **46,** 478 (1952); über Chem. Abstr. **46,** 10 953 f (1952). Vgl. auch Coll. Czechosl. Chem. Commun. **18,** 307 (1953); Anal. Chim. Acta **10,** 591 (1954).
7. Das Gupta, A. K., Nair, C. K. N.: J. Sci. & Ind. Res. **10B,** 322 (1951); über Chem. Abstr. **46,** 5459b (1952); Anal. Chim. Acta **9,** 287 (1953).
   Sauvenier, Gh., Duyckaerts, G.: Anal. Chim. Acta **13,** 396 (1955); **16,** 592 (1957).
   Dhar, S. K.: Anal. Chim. Acta **15,** 91 (1956).
   Bodor, E.: Veszpr. Vegyip. Egyet. Közl. **1,** 1 (1957).
   Iwase, A.: J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **78,** 613 (1957); über Chem. Abstr. **52,** 10 768i (1958).
   Platonova, M. N.: Ж. Неорг. Хим. (Zhur. Neorg. Khim.) **3,** 1002 (1958); über Chem. Abstr. **52,** 18023h (1958).
   Šulcek, Z., Gottfried, J.: Coll. Czechosl. Chem. Commun. **23,** 1515 (1958).
   Weclewska, M., Popanda, G.: Chem. Analit. [Warschau] **3,** 889 (1958); über Z. anal. Chem. **171,** 463 (1959/60).
   Borlera, M. L.: Ric. Sci. **29,** 100 (1959).

Polarographic Determination of Germanium

N. KONOPIK

Summary. o-Diphenol-germanic acid, further pyrocatechol-pyrogallol- and 2,3-dihydroxynaphthalene-6-sulphogermanic acids give in an acid medium on the dropping mercury electrode a characteristic reduction wave which locates in a relatively postive range. It was proved that in these solutions, complex compounds of a composition 1 Ge : 3 phenol are present.

In the regions examined from the aspect of polarographic behaviour, at constant pH values, ion strengths and o-diphenol concentrations, the wave heights proved to be strictly proportional to the concentration of germanium. This makes possible the polarographic detection and determination, respectively, of germanium, subsequent to its separation by extraction or distillation. By the evolved method, germanium can be determined also in solutions of a concentration of 10^{-3} to 10^{-5} *M*. The method offers the advantage of being suitable for use in acid media as well. The presence of silica does not interfere with the determination of germanium while it is advisable to convert As(III) into As(V) by oxidation, prior to the determination.

Полярографическое определение германия

Н. КОНОПИК

Резюме. о-дифенол-германиевая кислота, затем пирокатехин-, пирогаллол-, и 2.3-дигидроксинафталин-6-сульфогерманиевая кислота в кислой среде на капающем ртутном электроде дают относительно положительно расположенную характерную восстановительную ступень. Автор показал, что в этих растворах присутствуют комплексные соединения состава 1 Ge: 3 фенола.

В диапазонах, исследуемых с точки зрения полярографического поведения, при постоянной величине pH, ионной силе и концентрации о-дифенола, высоты ступеней были строго пропорциональны концентрации германия. Этот факт позволяет — после отделения экстракцией или дестилляцией — обнаружить, собственно определить германий полярографическим путем. При помощи разработанного метода германий определим даже в растворах в 10^{-3} — 10^{-5} моль. Выгода метода заключается в том, что может применяться и в кислой среде. Кремниевая кислота не влияет на определение германия, желательно однако ионы As(III) предварительно окислить в As(V).

Dr. Nelly Konopik; Wien IX. Währingerstr. 42.

DIE SAUERSTOFFBESTIMMUNG IN KUPFER NACH DEM WASSERSTOFFREDUKTIONSVERFAHREN UNTER VERWENDUNG DER KARL-FISCHER-TITRATION

W. FISCHER, H. BASTIUS und R. MEHLHORN

(Forschungsinstitut für Nichteisenmetalle Freiberg/Sachsen)

Eingegangen am 25. Oktober 1961

Verfahren zur Sauerstoffbestimmung in Kupfer mit Hilfe einer Reduktion durch Wasserstoff sind schon oft beschrieben worden. FISCHER und BECHTEL [1] gaben hierzu vor einigen Jahren eine Übersicht. Neben Unterschieden im Wasserstoffeinsatz — d. h. Verwendung von strömendem oder ruhendem Wasserstoff — betreffen die verschiedenen Vorschläge vor allem die Bestimmung des bei der Reduktion gebildeten Wassers.

Diese Wasserbestimmung geschieht bisher auf zweierlei Weise. Entweder wird das im Wasserstoffstrom mitgeführte Wasser gravimetrisch bestimmt, oder es wird durch Ausfrieren in einer Kühlfalle vom übrigen Gas abgetrennt und nach Wegnahme der Kühlung manometrisch gemessen.

Die Aufgabe, kleine Wassermengen zu bestimmen, wird heute in vielen Zweigen der Chemie durch Titration mit Karl-Fischer-Reagens gelöst [2]. Auch zur Gasbestimmung in Metallen fand das Karl-Fischer-Reagens bereits Verwendung.

EBERIUS und KOWALSKI [3] bestimmten den Sauerstoffgehalt von Zink, indem sie die Metallprobe in einem wasserfreien HCl-Eisessiggemisch lösten, wobei Wasser entsteht, das mit Karl-Fischer-Lösung titriert wird.

SHANAHAN und COOKE [4] arbeiteten ein Wasserstoffbestimmungsverfahren für Stahl mit Hilfe der KF-Titration aus.

Das Ziel unserer Arbeit war, das bekannte Wasserstoffreduktionsverfahren zur Sauerstoffbestimmung in Kupfer bei Verwendung von strömendem Wasserstoff auf möglichst einfache und direkte Weise mit der Karl-Fischer-Titration zu kombinieren. Diese Titration zur Bestimmung des Reduktionswassers ist einfacher und bequemer zu handhaben als die gravimetrische oder die manometrische Bestimmung. Vor allem gestattet sie aber, den Meßvorgang bei der Reduktion kontinuierlich zu gestalten und so zu kontrollieren, ob und wann das Austreiben des Reduktionswassers beendet ist.

Befürchtungen, daß eine direkte Titration mit KF-Reagens in einer strömenden Wasserstoffatmosphäre Komplikationen ergeben würde, erwiesen sich als unbegründet.

Apparatur

Eine schematische Darstellung der Gesamptapparatur ist in Abb. 1 wiedergegeben.

Funktionsmäßig lassen sich 3 Hauptteile der Apparatur erkennen:

1. Der Wasserstoff-Reinigungsteil
2. Der Reduktionsteil
3. Der Absorptions- und Meßteil.

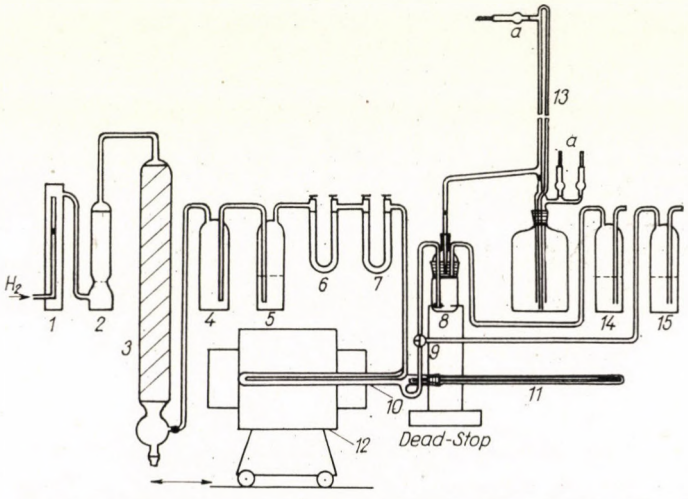


Abb. 1. Schema der Apparatur
1: Rotamesser; 2: Trockenturm; 3: Meyer-Ronge-Turm; 4: Sicherheitswaschflasche; 5, 14, 15: H_2SO_4-Waschflaschen; 6, 7: U-Rohr mit P_2O_5; 8: Titrationsgefäß; 9: Dreiwegehahn; 10: Quarz-Reduktionsrohr; 11: Einschiebevorrichtung; 12: Silitstabofen (fahrbar); 13: Bürette mit Vorratsflasche; *a*: $CaCl_2$-Rohr

Der Wasserstoff-Reinigungsteil

Elektrolyt-Wasserstoff aus einer Stahlflasche wird nach Passieren eines »Rotamessers« (Strömungsmesser nach Wobser) über einen mit Watte und Blaugel gefüllten Trockenturm zur Sauerstoffbefreiung durch einen Meyer-Ronge-Turm [5] geleitet. Die Trocknung des jetzt stärker mit Wasser beladenen Wasserstoffs erfolgt in einer mit konz. Schwefelsäure gefüllten Waschflasche und den daran anschließenden, mit Phosphorpentoxid gefüllten U-Rohren.

Der das Reinigungssystem verlassende Wasserstoff enthält keine durch Wägung oder Titration meßbare Menge Wasser mehr.

Der Reduktionsteil

Der trockene Wasserstoff tritt am Beschickungsende von oben in das waagerecht liegende Reduktionsrohr aus Quarzglas ein und wird innen durch

ein enges Quarzröhrchen bis an das rund geschmolzene Ende des Reduktionsrohres geführt, um von da aus den gesamten Reduktionsraum ausfüllen zu können.

Am Beschickungsende tritt der mit dem Reduktionswasser beladene Wasserstoff seitlich wieder aus dem Quarzrohr aus.

Als Beschickungsöffnung trägt das Quarzrohr eine Schliffhülse NS 19, die durch einen Normalschliffkern verschlossen wird. Letzterer ist Teil einer magnetischen Einschiebevorrichtung, wie sie von FISCHER und BASTIUS [6] früher angegeben wurde.

Das Reduktionsquarzrohr kann durch seitliches Überschieben eines fahrbaren Silitstabrohrofens auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt werden, ebenso wie durch Wegfahren des Ofens das Reduktionsrohr schnell abgekühlt werden kann. Die Temperaturmeß- und Regeleinrichtung sind die bei Silitstaböfen üblichen.

Der Absorptions- und Meßteil

Die das Reduktionsrohr verlassenden Gase werden über einen Dreiweghahn auf kürzestem Wege in das kombinierte Vorlage- und Titrationsgefäß geleitet. Dieses Gefäß (Abb. 2) aus Thüringer Glas besteht aus zwei Teilen,

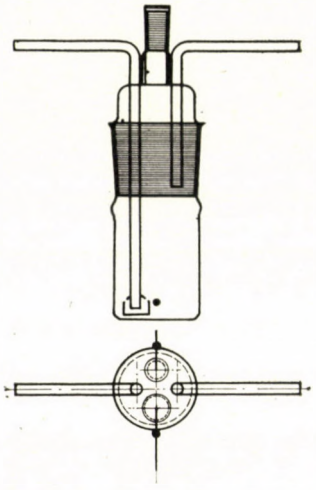


Abb. 2. Vorlage- und Titrationsgefäß

die durch ein Schliffpaar NS 45 verbunden sind. Das Unterteil ist ein einfaches zylindrisches Gefäß mit zwei Platindrahteinschmelzungen für die dead-stop-Indikation.

Das Oberteil trägt vier Einschmelzungen. Zur Gas-Zu- und Ableitung dienen die beiden ungleich langen, engen Röhrchen, die zur Herstellung der

entsprechenden Anschlüsse rechtwinklig abgebogen sind. Von den beiden NS-Hülsen dient die eine (NS 14,5) der Aufnahme des Bürettenauslaufs, die andere (NS 12,5) als Ein- und Ausfüllöffnung und dem Einsatz einer Wägepipette zur Titerstellung.

Die Gasableitung erfolgt über einen Hahn und eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure entweder in einen Abzug oder ins Freie. Über den Dreiweghahn vor dem Titrationsgefäß kann eine direkte Ableitung des H_2-Stroms erfolgen.

Die Karl-Fischer-Lösung wird in einen Titrierapparat aus braunem Glas gefüllt, in dessen Vorratsflasche etwa 2 l fertige Karl-Fischer-Lösung unter völligem Luftfeuchtigkeitsabschluß aufbewahrt werden können. Die Flasche muß vor direkter Sonneneinstrahlung geschützt sein!

Die zugehörige Bürette faßt 10 ml und hat eine 1/50 ml-Teilung. Der seitlich angesetzte, sehr gut eingeschliffene Hahn, geht in einen Durchgangs-NS-Kern 14,5 über, dessen Austrittsröhrchen zu einer langen Spitze ausgezogen ist.

Alle Öffnungen des Titrierapparates gegen die Atmosphäre sind mit $CaCl_2$-Röhrchen gegen Luftfeuchtigkeitszutritt geschützt und können zusätzlich bei Stillstand der Apparatur dicht verschlossen werden.

Das in Abb. 2 gezeigte Einleitungsrohr zum Titriergefäß reicht fast bis auf den Boden und läßt das Wasserstoff-Wasser-Gemisch durch eine kleine Glocke austreten. Diese Anordnung hat sich besser bewährt als ein einfaches Einleitungsröhrchen. Ein solches verstopft bei längeren Titrationszeiten oft durch Abscheidung gelber Pyridiniumsalze (EBERIUS [2]). Die Verwendung einer Glockenform zur Gaseinleitung und deren zusätzliche Hydrophobisierung mit Siliconlack* verhindert die Abscheidung der gelben Kriställchen.

Der aus dem Einleitungsröhrchen mit etwa 5 l/h perlende Wasserstoffstrom dient gleichzeitig zum Rühren des Gemisches aus vorgelegtem Methanol und zugegebener Karl-Fischer-Lösung. Zum schnelleren Durchmischen kann zusätzlich magnetisch gerührt werden.

Zur elektrometrischen Endpunktanzeige für die Titration ist an die beiden Pt-Elektroden eine einfache dead-stop-Schaltung angeschlossen, wie sie z. B. von EBERIUS [2] angegeben wird.

Sind keine genügend empfindlichen direktanzeigenden Galvanometer im Laboratorium zur Verfügung, so eignet sich eine Schaltung nach dem Polarisationsspannungsprinzip unter Verwendung eines normalen Röhrenvoltmeters (pH-Meter) gut für die Endpunktsindikation. Nach einem Vorschlag von SHANAHAN und COOKE [4] wurden von uns gute Erfahrungen mit der in Abb. 3 skizzierten Schaltung gesammelt, mit der sich ein Titrationsverlauf nach Abb. 4 ergibt.

* Zur Hydrophobisierung wurde die einfach zu handhabende Siliconölemulsion OE/E/6008 vom VEB Chemiewerk Nünchritz verwendet.

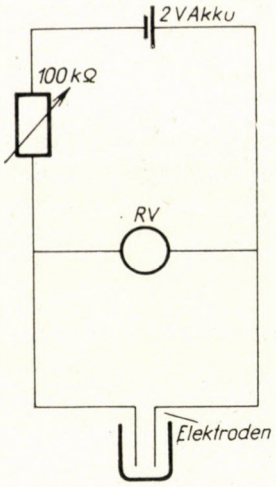


Abb. 3. Schaltskizze für Endpunktsanzeige

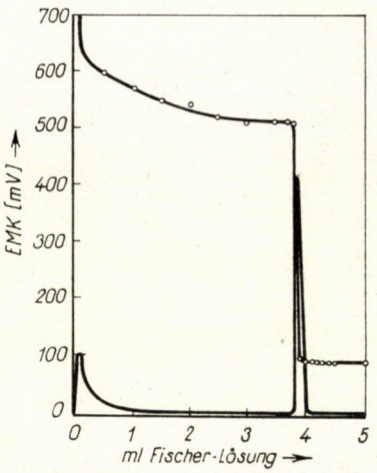


Abb. 4. Potentialverlauf bei der Titration (nach EBERIUS [2])

Verfahren

Wie einleitend kurz bemerkt wurde, beruht das Verfahren darauf, das im Wasserstoffstrom mitgeführte, von der Reduktion der Oxidphase stammende Wasser in einer Vorlage zu absorbieren und dort gleichzeitig durch Karl-Fischer-Titration zu bestimmen. Als Absorptionsmittel wird Methanol verwendet.

Die Karl-Fischer-Lösung

Handelsübliche Karl-Fischer-Lösung (KFL) wird meist in zwei getrennten Teilen (A = Pyridin + Schwefeldioxid; B = Methanol + Jod) und mit einem garantierten Anfangswert von 4 mg H_2O/ml KFL geliefert.

Für die Bestimmung kleiner Wassermengen kann man diese handelsübliche Lösung mit wasserfreiem Methanol soweit verdünnen, daß ein Titer von ca. 1 mg H_2O/ml KFL erhalten wird.

Ein Methanol von 99,99% läßt sich leicht nach einem von WOLF und TRIESCHMANN [7] angegebenen Verfahren herstellen.

Durch vorsichtiges Einfüllen (ohne Zutritt der Luftfeuchtigkeit!) von handelsüblicher Karl-Fischer-Lösung und einem entsprechenden Volumen wasserfreien Methanols in den Titrierapparat erhält man einen größeren Vorrat analysenfertiger Karl-Fischer-Lösung. Da der Wirkwert einer solchen Lösung täglich etwas abnimmt, muß täglich eine genaue Titerstellung erfolgen.

Zur Titerstellung werden in das Vorlagegefäß 20 ml normales Methanol p. A. gegeben und diese unter Durchspülen mit Wasserstoff mit Karl-Fischer-Reagens bis zur völligen Wasserfreiheit austitriert.

Darauf wird der Wasserstoffstrom kurzzeitig über den Dreiweghahn abgeleitet, um die NS 12,5-Verschlußkappe am Titrationsgefäß abnehmen und gegen die in Abb. 5 skizzierte Wägepipette ersetzen zu können.

Die Wägepipette ist vor dem Einsetzen ins Titrationsgefäß auf der Halbmikrowaage gewogen worden. Nach dem Ausfließen von ca. 10 mg Wasser in das vorgelegte Methanol wird durch erneute Wägung die zur Titerstellung verwendete Wassermenge genau bestimmt.

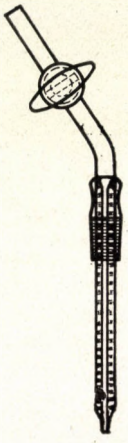


Abb. 5. Wägepipette zur Titerstellung

Meßbare Fehler durch Eindringen von Luftfeuchtigkeit treten durch das kurze Unterbrechen der Spülung und das Handhaben der Wägepipette nicht auf.

Der Titer ergibt sich aus dem Quotienten: zugegebene Menge Wasser in mg/Verbrauch in ml Karl-Fischer-Lösung.

In Tab. I sind einige Werte, die bei derartigen Titerstellungen erhalten wurden, zusammengefaßt.

Die in Tab. I angegebenen Werte aus Doppelbestimmungen an verschiedenen Tagen lassen erkennen, daß trotz der Verdünnung der Lösung eine Titerstellung mit einer Genauigkeit möglich ist, die besser als 1% ist. Meist betragen die Unterschiede zwischen 2 Doppelbestimmungen weniger als 5‰.

Interessant ist vielleicht die Beobachtung, daß die in Tab. I angegebenen Titer in einem Zeitraum von 14 Tagen nach Herstellung der verdünnten KF-Lösung bestimmt wurden und sich in dieser Zeit eine wesentlich geringere Titerabnahme zeigte, als sie bei den handelsüblichen, konzentrierteren KF-Lösungen üblich ist. In Abb. 6 sind zum Vergleich die Titerbeständigkeitskurven einer handelsüblichen und einer verdünnten KF-Lösung gegenübergestellt.

Tabelle I

Werte für die Titerstellung der verd. Karl-Fischer-Lösung

Nr.	Vorgel. Menge H_2O in mg	Verbrauch ml KFL	Titer mg H_2O/ml KFL	Titer-Differenzen
1	16,50	11,50	1,435	0,003
	8,70	6,05	1,438	
2	5,73	4,07	1,408	0,005
	12,58	8,90	1,413	
3	10,27	7,30	1,406	0,005
	13,56	9,61	1,411	
4	11,65	8,32	1,403	0,002
	12,40	8,85	1,401	
5	29,50	21,20	1,392	0,006
	12,86	9,20	1,398	

Aus Abb. 6 ersieht man, daß an aufeinanderfolgenden Tagen eine Titeränderung der verd. Lösung kleiner als 1% ihres Wirkwertes eintritt. Trotzdem halten wir es für richtig, täglich einmal den Titer neu zu stellen.

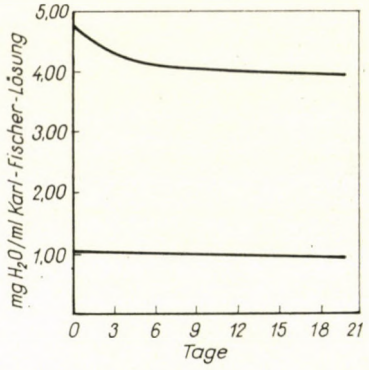


Abb. 6. Titerbeständigkeit von Karl-Fischer-Lösungen verschiedener Konzentration

Blindwerte

Für die Beurteilung der Analysenmeßwerte des vorgeschlagenen Verfahrens ist die Kenntnis der event. vorhandenen Blindwerte von Interesse. Zur Klärung dieser Größen wurden folgende Versuche durchgeführt:

1. Kontrolle des Wasserstoffstroms, der in 30 min aus dem kalten und leeren Reduktionsrohr austritt.
2. Kontrolle des Wasserstoffstroms, der in 30 min aus dem auf 900° C geheizten, aber leeren Reduktionsrohr austritt.

3. Kontrolle des Wasserstoffstroms beim kurzzeitigen Öffnen des Reduktionsrohres analog dem Einsetzen eines Schiffchens.
4. Kontrolle des Blindwertes der Keramikschiffchen.

Die nach 1.—3. ausgeführten Versuche ergaben keine eindeutig meßbaren Effekte. Mitunter trat zwar ein Verbrauch von höchstens 0,05 ml KFL auf, doch waren dadurch die Lösungen sicher übertitriert; z. T. handelt es sich dabei um einen nicht ganz zu vermeidenden Bürettenauslauf. Dieser macht sich bei Messungen über längere Zeit (> 30 min) mitunter störend bemerkbar, wenn der Bürettenhahn nicht sehr gut eingeschliffen bzw. nicht entsprechend gefettet ist.

Die Kontrolle der Keramikschiffchen (4.) ergab deutlich meßbare Blindwerteffekte. Als brauchbar erwiesen sich Sinterkorundschiffchen, aber auch diese müssen vorbehandelt werden. Hierzu genügt mehrstündiges Ausglühen in einer Muffel bei 1100° C und anschließendes Aufbewahren in einem Exsikkator über einem scharfen Trockenmittel (z. B. konz. Schwefelsäure).

Allerdings ergeben so vorbehandelte Schiffchen mitunter doch noch einen Blindverbrauch von ca. 0,10 ml KFL kurz nach dem Einsetzen in das Reduktionsrohr. Eine Kontrolle der Keramikschiffchen ist daher je nach der gewünschten Genauigkeit zu empfehlen.

Testversuche mit Kupferoxid

Neben Parallelbestimmungen durch das Heißextraktionsverfahren ist eine einfache Kontrolle des beschriebenen Verfahrens möglich durch Testversuche mit Kupferoxid.

Hierzu wurde ein tiefschwarzes Kupferoxidpulver verwendet, von dessen theoretischem Sauerstoffanteil bei Heißextraktionsversuchen 97—103% gefunden wurden. In Tab. II sind die Ergebnisse einiger Versuche zur Sauerstoffbestimmung in diesem Kupferoxid mit dem vorgeschlagenen Verfahren angegeben.

Tabelle II

Ergebnisse von CuO-Testversuchen

CuO-Einwaage mg	Reduktions-Temp. °C	Gefundene Menge		Theoret. Menge mg O_2	Prozent. O_2-Gewinng.
		mg H_2O	mg O_2		
60,3	700	13,76	12,22	12,13	100,8
60,7	700	13,33	11,84	12,21	97,0
61,5	800	13,63	12,11	12,37	97,9

Die Angaben in Tab. II lassen erkennen, daß der im Kupferoxid gebundene Sauerstoff praktisch quantitativ durch das angewandte Verfahren erfaßt wird. Die Ergebnisse sind denen der Vakuum-Heißextraktionsanalyse durchaus gleichwertig.

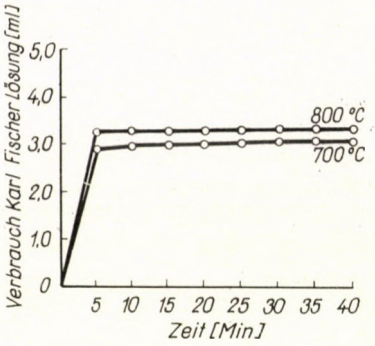


Abb. 7. Reduktionsverlauf bei CuO-Testversuchen bei 700° C und 800° C Reduktionstemperatur

Der Reduktionsverlauf und die notwendige Zeit sind aus Abb. 7 zu ersehen. Diese zeigt, daß praktisch das gesamte Reduktionswasser in 10—15 Min. übergetrieben und austitriert ist.

Sauerstoffbestimmungen in Kupfer

Die vorgeschlagene neue Variante des Wasserstoffreduktionsverfahrens zur Sauerstoffbestimmung in Kupfer wurde an verschiedenen metallischen Proben ausprobiert. Hierbei kamen sowohl Kupferpulverproben mit Zehntelprozenten Sauerstoff als auch zonengeschmolzene Kupferstangen mit Sauerstoffgehalten von $< 0{,}001\%$ zur Untersuchung.

Die Ergebnisse dieser Sauerstoffbestimmungen sind in Tab. III zusammengefaßt. Zum Vergleich wurden die Proben auch nach dem Vakuum-Heißextraktionsverfahren untersucht.

Je nach der Höhe des Sauerstoffgehaltes ist entweder mit handelsüblicher oder mit verdünnter Karl-Fischer-Lösung gearbeitet worden.

Die Vorbereitung der Blech- und Stangenproben zur Analyse erfolgte durch einfaches Beizen, um eine möglichst reine, neue und gleichmäßige Oberfläche zu erzielen. Die Beize war die gleiche, wie wir sie für die Feinstkohlenstoffbestimmung verwenden (6). Sie hat folgende Zusammensetzung: 150 ml H_2SO_4 (D = 1,84) + 105 ml HNO_3 (D = 1,40) + 375 ml H_2O.

Nach dem Beizen wurden die Proben reichlich mit Wasser gespült und getrocknet. So behandelte Proben zeigen einen schönen, gleichmäßigen Kupferglanz.

Die gewogene Probe wurde in ein vorbehandeltes Sinterkorundschiffchen gegeben und dieses in die betriebsbereite Apparatur eingesetzt. Hierzu wurde der durch die Vorlage mit auf Wasserfreiheit austitriertem Methanol perlende Wasserstoffstrom kurzzeitig durch Schließen des Dreiweghahns unterbrochen und danach sofort der Schliff am Reduktionsrohr geöffnet. Der aus dem Schliff

Tabelle III

Untersuchungsergebnisse von verschiedenen Kupferproben

Art des Probematerials	Einwaage g Cu	Redukt. Temp. °C	Gefundene Menge		Gew.% O_2	Vergl. d. H. E. Gew.% O_2
			mg H_2O	mg O_2		
Cu-Pulver 1	3,00	800	18,2	16,2	0,54	0,56
	1,50	800	9,6	8,5	0,57	
Cu-Pulver 2	3,00	800	12,2	10,8	0,36	0,37
	1,50	800	6,03	5,45	0,36	
Cu-Pulver 3	3,00	800	8,65	7,7	0,26	—
	1,50	800	4,4	3,9	0,26	
Cu-Blechfolie 0,1 mm	10,73	800	5,85	5,20	0,049	0,049
	10,67	900	6,12	5,44	0,051	
	10,26	1000	5,90	5,25	0,051	
	4,74	1000	2,78	2,47	0,052	
	3,98	1000	2,13	1,90	0,048	
Cu-Stange 1	19,30	1000	4,28	3,80	0,020	0,020
	19,62	1000	4,72	4,19	0,021	
	20,43	1000	4,88	4,35	0,021	
Cu-Stange 2	6,12	1000	1,64	1,46	0,024	—
	5,00	1000	1,43	1,27	0,025	
Cu-Stange 3	21,35	1000	0,44	0,39	0,0018	0,0017
	18,55	1000	0,40	0,35	0,0019	0,0020
Cu-Stange 4 (zonengesch.)	26,69	1000	0,28	0,25	0,0009	—
	25,66	1000	0,26	0,23	0,0009	
Cu-Stange 5 (zonengesch.)	28,99	1000	0,26	0,23	0,0008	—
	29,91	1000	0,28	0,25	0,0008	

entweichende Wasserstoff verhindert beim Einsetzen des Schiffchens das Eindringen von Luftfeuchtigkeit.

Nach dem Beschicken des Reduktionsrohres wurde der Wasserstoffstrom wieder durch die Vorlage geleitet, wobei kontrolliert werden konnte, ob durch das Probeeinsetzen etwa doch ein Feuchtigkeitseinbruch erfolgte.

Über das freie Ende des Reduktionsrohres wurde dann der auf die gewünschte Temperatur geheizte Rohrofen geschoben. Hierbei war eine zweite Kontrolle möglich, bei der Wassermengen, die adsorptiv am Quarzrohr gebunden waren, erfaßt werden konnten. War jedoch ein frisch gereinigtes Quarzrohr vor Versuchsbeginn bereits durch Ausheizen konditioniert, so traten hier keine meßbaren Effekte auf.

Erst jetzt wurde das am kalten Beschickungsende des Reduktionsrohres befindliche Probeschiffchen mit Hilfe der magnetischen Einschiebevorrichtung in die Heizzone eingeschoben.

Das in die Vorlage überführte Reduktionswasser wurde laufend austitriert, bis der Wasserstoffstrom wie anfangs wasserfrei war.

Die Angaben in Tab. III zeigen deutlich, daß mit dem Titrationsverfahren Sauerstoffgehalte von einigen ppm bis zu Zehntelprozenten in Kupferproben bestimmt werden können.

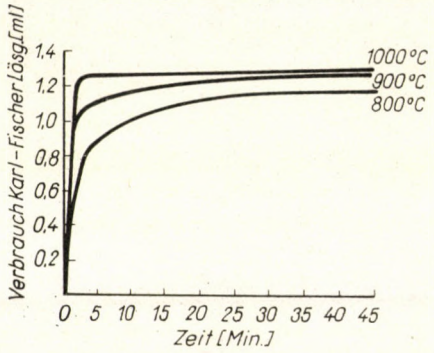


Abb. 8. Reduktionsverlauf an Kupferblechproben bei verschiedenen Reduktionstemperaturen

Die Reproduzierbarkeit und die Genauigkeit der Werte sind gut. Letzteres konnte durch Vergleichsanalysen nach dem Vakuum-Heißextraktionsverfahren nachgewiesen werden.

Als untere Nachweisgrenze kann bei einem Probegewicht von ca 30 g und Verwendung der verdünnten Karl-Fischer-Lösung (ca 1 mg H_2O/ml KFL) etwa ein Sauerstoffgehalt von 5 ppm angegeben werden.

Um die für die Reduktion und Titration benötigte Zeit kurz halten zu können, ist es bei der Untersuchung kompakter Kupferproben besser, eine höhere Temperatur (1000° C) zu verwenden. Die Abb. 8 gibt eine graphische Darstellung des Titrationsverlaufs gleichartiger kompakter Kupferproben bei verschiedenen Reduktionstemperaturen. Etwa 15 Min. reichen aus, um das gesamte Reduktionswasser in der Vorlage zu absorbieren und zu titrieren.

ZUSAMMENFASSUNG

Ein Wasserstoffreduktionsverfahren zur Sauerstoffbestimmung in Kupfer wird beschrieben, bei dem das durch den Wasserstoffstrom selbst mitgeführte Reduktionswasser in vorgelegtem, wasserfreiem Methanol absorbiert und gleichzeitig mit Karl-Fischer-Lösung titriert wird.

Die Methode und die hierfür aufgebaute einfache Apparatur wurden durch Testversuche mit Kupferoxid überprüft.

Sauerstoffgehalte von 0,0008—0,6% in metallischen Proben (Pulver-, Blech- und Stangenmaterial) wurden bestimmt und z. T. durch vergleichende Messungen nach dem Vakuum-Heißextraktionsverfahren kontrolliert. Für eine Bestimmung werden 10—15 Min. benötigt, ohne Berücksichtigung der Vorbereitungsarbeiten.

Die Methode bietet den Vorteil, den Reduktionsvorgang kontinuierlich zu kontrollieren. Im Prinzip ist mit dieser Methode auch eine weitgehende Automatisation dieser Analyse möglich, z. B. durch den Einsatz eines Titrierautomaten.

Das Verfahren wurde ebenso mit Erfolg zur Sauerstoffbestimmung in Molybdän, Wolfram und Blei angewandt.

LITERATUR

1. FISCHER, J., BECHTEL, H.: Erzmetall **5,** 14 (1952).
2. EBERIUS, E.: Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung. (Weinheim) 1958.
3. EBERIUS, E., KOWALSKI, W.: Erzmetall **7,** 229, 339 (1954).
4. SHANAHAN, C. E. A., COOKE, F.: J. Iron Steel Inst. **190,** 381 (1958); Iron and Steel **32,** 249 (1959).
5. MEYER, F. R., RONGE, G.: Angew. Chem. **52,** 637 (1939); s. a. LUX, H.: Anorg.-chem. Experimentierkunst (Leipzig) 1954. S. 61—62.
6. FISCHER, W., BASTIUS, H.: Metall **14,** 430 (1960).
7. WOLF, K. L., TRIESCHMANN, H. G.: Praktische Einführung in die physikalische Chemie. (Leipzig) 1951. S. 246—247.

Determination of Oxygen Content in Copper by the Reduction Method, Using the Karl-Fischer Titration

W. FISCHER, H. BASTIUS and R. MEHLHORN

Summary. A method of reduction by hydrogen is described for the determination of oxygen in copper. Water formed on reducing oxygen, transported with a stream of hydrogen, is absorbed in anhydrous methanol, and its quantity is measured with titration according to Karl Fischer. The suitability of the method and of the apparatus designed for this purpose were proved by experiments carried out with copper oxide. Oxygen contents from 0.0008 to 0.6% were determined in various metal specimens (pulverized, rod and plate copper) by the evolved method, and the results were controlled by measurements conducted with the method of hot extraction in vacuum. Besides the preparatory operations, a determination according to the suggested procedure requires 10—15 minutes. The methods offers the advantage of a possibility for the steady control of the reduction process. In principle, a valuable feature of the method is that it lends itself easily to automation, *e.g.* the use of titration equipments. The method can be successfully applied also for the determination of oxygen in molybdenum, tungsten and lead.

Определение кислорода в меди методом водородного восстановления с применением титрования по методу Карла Фишера

В. ФИШЕР, Х. БАСТИУС и Р. МЕЛХОРН

Резюме. Авторы описывают водородно-восстановительный метод для определения содержания кислорода в меди, где подаваемая потоком водорода восстановительная вода поглощается безводным метанолом и определяется титрованием по методу Карла Фишера. Применяемость метода и сконструированного для этой цели прибора доказали опытами, проведенными с окисью меди. В различных образцах металлов (пылеобразные, пластинчатые и стержневые образцы) указанным методом определяли содержание кислорода в 0,0008 — 0,6%, а затем измерениями, произведенными методом горячей экстракции в вакууме проверяли полученные результаты. Одно определение предложенным методом требует 10—15 минут без подготовительной работы. Выгода метода заключается в том, что процесс восстановления может контролироваться неирерывно. Принципиально данный метод в значительной степени позволяет автоматизацию, например применение автоматического титрующего оборудования. Метод успешно применим также и для определения содержания кислорода, молибдена, вольфрама и свинца.

Dr. W. FISCHER
Dr. H. BASTIUS
R. MEHLHORN
Freiberg/Sa., Lessingstrasse 41, DDR

IDENTIFICATION ET FILIATION DES IONS THIOTUNGSTIQUES ET THIOMOLYBDIQUES EN SOLUTION AQUEUSE

G. TRIDOT et J. C. BERNARD

(Laboratoire de Chimie Appliqué de la Faculté des Sciences de Lille, France)

Reçu le 25 octobre 1961*

I. ABSORPTION QUANTITATIVE DE GAZ SULFHYDRIQUE PAR LES SOLUTIONS AQUEUSES DE TUNGSTATES ET OXYTHIOTUNGSTATES

Une étude préliminaire de l'acidification du système sulfure de sodium — tungstate de sodium montre que, dans tous les cas, les réactions sont quantitatives, que le gaz sulfhydrique est le seul agent sulfurant et que le pH détermine assez rigidement la limite de sulfuration. Nous allons préciser le mécanisme de la substitution en étudiant l'absorption du gaz sulfhydrique en fonction du temps.

Technique de sulfuration quantitative.

La technique utilisée permet de suivre l'absorption du gaz sulfhydrique par une solution aqueuse, en circuit fermé.

L'appareillage se compose essentiellement d'un réservoir à gaz alimenté par une source de SH_2 et d'un réacteur (Fig. 1). Le gaz est produit par hydrolyse du sulfure d'aluminium. Le liquide de garde du réservoir est de l'huile de vaseline. Cet appareil à sulfuration quantitative permet d'opérer de façon très reproductible.

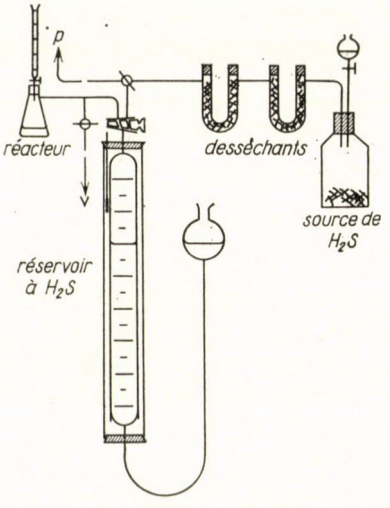


Fig. 1. Appareil à sulfuration

* Présenté au Congrès du Chimie Analytique, Budapest, avril 1961.

Un certain nombre de facteurs déterminent physiquement l'absorption: température, vitesse d'agitation, pression du gaz, concentration des solutions. En fait, ces facteurs sont fixés en vue d'une utilisation commode et précise de notre appareillage. Dans chaque série d'expériences la température est fixée à 19° ± 1°, la vitesse d'agitation est constante, la concentration est 0,06 M en tungstène. Nous opérons à pression atmosphérique.

A) Action du gaz sulfhydrique sur les tungstates
Solutions de monotungstate de sodium

Nous préparons une solution 0,06 M en W par dissolution de Na_2WO_4, 2 H_2O dans une solution de NaCl 0,5 M. Le rapport $Na_2O/WO_3 = 1$ caractérise le monotungstate.

Étude cinétique

Nous avons effectué une série de douze expériences en arrêtant la sulfuration pour des temps de contact régulièrement croissants. L'analyse chimique différencie la fraction de H_2S dissoute de la fraction combinée, ce qui permet de définir le bilan complet du soufre.

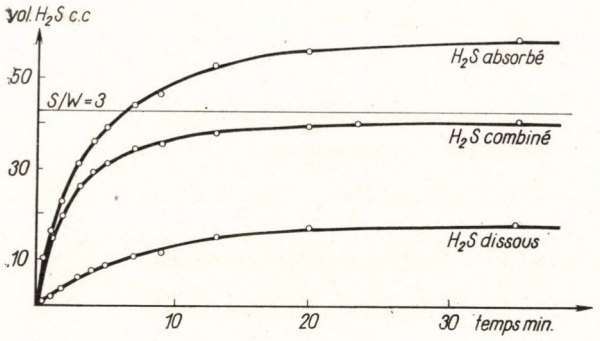


Fig. 2. Étude cinétique

Le tracé des courbes: volume absorbé en fonction du temps révèle une allure cinétique classique. Après un début d'absorption rapide dont la vitesse peut être caractérisée par la tangente à l'origine, le volume de H_2S absorbé tend vers une valeur limite. L'asymptote correspondant à la courbe: volume combiné $= f(t)$ définit la limite de sulfuration.

Dans la présente étude, le volume limite atteint pour un temps de sulfuration de 90 min. est 42,80 cc (Fig. 2). Le volume théorique nécessaire à la substitution d'un oxygène par mole de tungstate est 14,37 cc dans les conditions où nous opérons. Le rapport de sulfuration obtenu est donc S/W = 2,98. Ce rapport caractérise la composition globale de la solution pour une absorption maximale.

La dissolution physique de H_2S s'effectue suivant une loi identique; la vitesse de dissolution ne limite pas la vitesse de sulfuration car à chaque instant les solutions contiennent du gaz sulfhydrique libre.

Étude spectrophotométrique

Les spectres d'absorption des solutions sulfurées ont été établis entre 200 et 400 mμ (Fig. 3).

Dès le début de la sulfuration on constate une augmentation de la densité optique au voisinage de 210 mμ. Les ions tungstiques et thiotungstiques se caractérisent dans l'ultra-violet par une première bande d'absorption entre

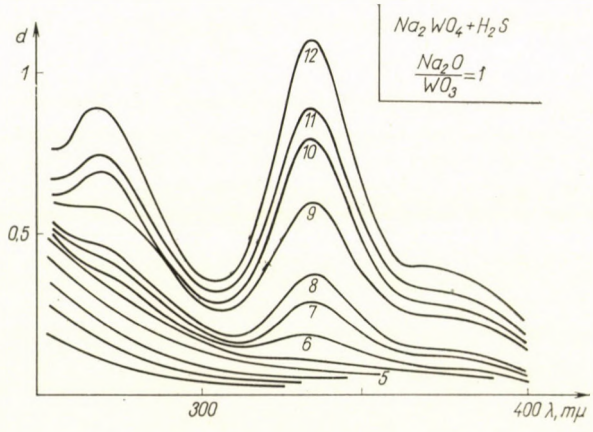


Fig. 3. Étude spectrophotométrique

205 et 250 mμ, avec déplacement progressif du maximum lorsque l'on passe de WO_4^{2-} à WS_4^{2-}. C'est pourquoi il est difficile de mettre en évidence l'ion dithiotungstique, ce dernier ne présentant une bande caractéristique que dans cette région.

La deuxième phase de la sulfuration est marquée par l'évolution progressive de trois bandes imputables à WOS_3^{2-} (240, 270 et 335 mμ). Simultanément une inflexion vers 380 mμ traduit la formation de WS_4^{2-} en faible proportion.

Calcul des concentrations ioniques

La méthode de calcul est basée sur les hypothèses suivantes:

1. Les thiotungstates constituent les seules combinaisons sulfurées formées.

2. Les ions thiotungstiques existant en solution sont respectivement $WO_2S_2^{2-}$, WOS_3^{2-}, WS_4^{2-}.

Il est alors facile d'établir le systéme d'équations:

$$D = \varepsilon_0 c_0 + \varepsilon_2 c_2 + \varepsilon_3 c_3 + \varepsilon_4 c_4 \quad (1)$$

$$C_W = c_0 + c_2 + c_3 + c_4 \quad (2)$$

$$C_S = 2c_2 + 3c_3 + 4c_4 \quad (3)$$

D est la densité optique de la solution.
ε affecté des indices 0, 2, 3, 4 est le coefficient d'extinction spécifique relatif aux ions tungstiques, dithio, trithio et tétrathiotungstiques.
C_W est la concentration totale en tungstène.
c représente les concentrations partielles.
C_S est la concentration totale en soufre combiné.

Les concentrations sont exprimées en molarité par rapport à l'élément considéré, d'où l'équation 3.

La densité optique est mesurée, les coefficients sont calculés à partir des composés de référence, C_W est une constante, et C_S est établi par l'analyse chimique.

Disposant de 3 équations pour 4 inconnues, nous devons appliquer la première relation pour deux longueurs d'onde. Si la résolution mathématique est théoriquement possible, elle est en fait très difficile car la disposition des spectres ultraviolets des ions tungstiques et dithiotungstiques est peu favorable. La mesure des coefficients d'extinction vers 210 mμ est en effet d'une précision assez faible, la définition expérimentale des spectres étant, dans cette région peu sélective.

Par contre la configuration des spectres entre 300 et 450 mμ est très intéressante: dans cet intervalle, seul les ions WOS_3^{2-} et WS_4^{2-} sont absorbants et l'on peut négliger, dans l'équation (1) les termes ε_1 et ε_2. L'équation simplifiée, appliquée pour 335 et 392,5 mμ donne c_3 et c_4. L'équation (3) permet d'obtenir c_2 par différence et de la relation (2) nous tirons c_0.

Interprétation des résultats

Les variations des concentrations partielles en fonction du rapport atomique S/W sont représentées sur la figure 4.

La première constatation importante est que la limite de sulfuration, déterminée analytiquement, correspond pratiquement à la limite de substitution déterminée par la spectrophotométrie. Nous avons en effet, en fin d'opération, une substitution de trois atomes d'oxygène sur quatre dans l'ion monotungstique initial. Le rendement de cette transformation est de 68%. Le reste du soufre se retrouve dans l'ion tétrathiotungstique, d'où une justification de notre première hypothèse.

Le deuxième fait important est que la formation du trithiosel ne devient prépondérante que pour un rapport S/W supérieur à 2. La substitution passe par un stade intermédiaire qui est la formation du dithiosel. Cette étape est, comme la suivante, pratiquement quantitative.

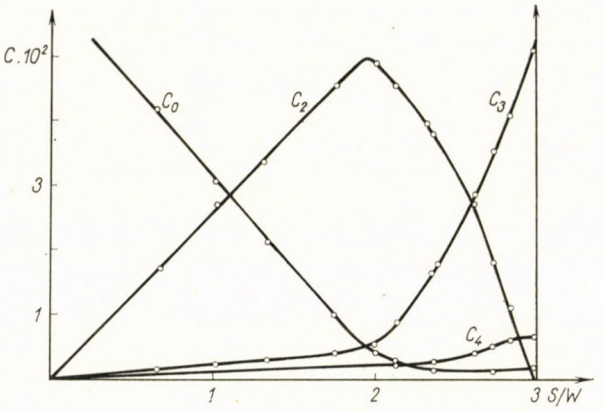


Fig. 4. $C = f(S/W)$

En résumé, nous pensons que dans un domaine de pH voisin de 7 la substitution de l'oxygène par le soufre dans un monotungstate alcalin conduit au trithiosel suivant le schéma:

$$WO_4^{2-} + 2\,H_2S \longrightarrow WO_2S_2^{2-} + 2\,H_2O \qquad (1)$$

$$WO_2S_2^{2-} + H_2S \longrightarrow WOS_3^{2-} + H_2O \qquad (2)$$

La vitesse très supérieure de la première étape rend la différenciation des formes ioniques extrèmement nette.

Solutions de tungstate de sodium acidifiées

Les solutions utilisées dans cette série d'expériences ont une composition de départ définies par le rapport Na_2O/WO_3 égal à 11/12.

Étude cinétique

Pendant les vingt premières minutes de réaction, la vitesse de sulfuration est très légèrement inférieure à celle de la série précédente.

Dans un deuxième temps, l'absorption ralentit considérablement et les courbes relatives à H_2S combiné et H_2S absorbé tendent vers une valeur limite.

La limite de sulfuration déterminée après dégazage correspond à un rapport S/W = 3,5.

Étude spectrophotométrique

La figure 5 représente la partie la plus caractéristique des spectres d'absorption numérotés en fonction croissante du temps. Nous définissons

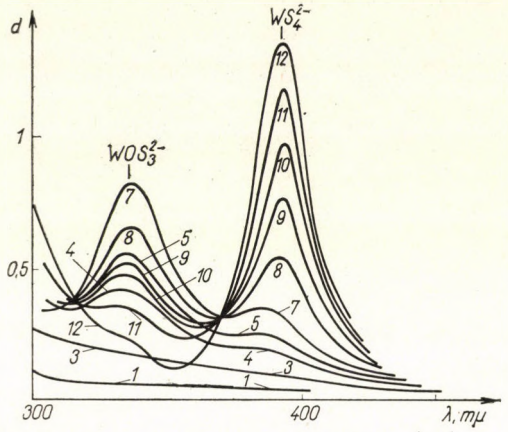


Fig. 5. $Na_2WO_4 + H_2S \frac{Na_2O}{WO_3} = \frac{11}{12}$

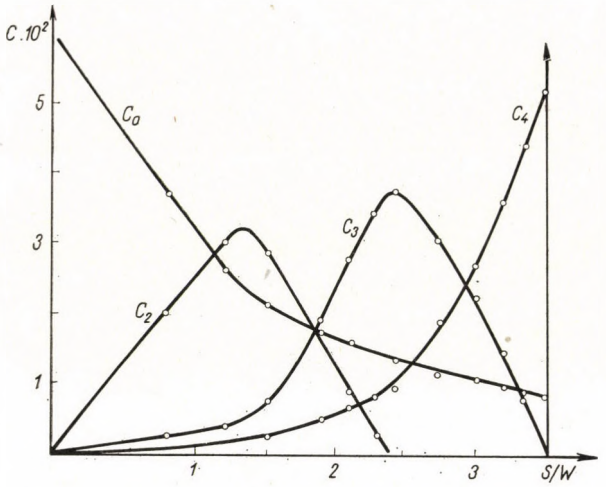


Fig. 6. $C = f(S/W)$

ainsi sans ambiguïté, la formation de l'ion tétrathiotungstique qui intervient au dépens du trithiotungstique.

Interprétation des résultats

La figure 6 traduit les variations des différentes concentrations ioniques en fonction du rapport S/W.

La spectrophotométrie montre qu'au terme de la sulfuration il n'existe plus en solution qu'une seule combinaison thiotungstique correspondant à un rapport de substitution égal à 4. Apparemment la réaction n'est pas quantitative, la concentration finale en ion tétrathiotungstique étant de $5{,}20 \cdot 10^{-2}$ M, ce qui correspond à un rendement de 86,5%.

Cependant, il faut considérer la composition initiale des solutions; le rapport $Na_2O/WO_3 = 11/12$ définit un équilibre théorique entre les ions monotungstiques et paratungstiques dans les proportions respectives WO_4^{2-}: 86%; $HW_6O_{11}^{5-}$: 14%. Il semble donc que les ions hexatungstiques ne soient pas substitués.

Cette hypothèse a été vérifiée en opérant sur des solutions dont le rapport oxyde basique/oxyde acide était variable. Dans chaque cas, la concentration maximale en WS_4^{2-} a été trouvée égale, aux erreurs d'expérience près, à la concentration initiale théorique en WO_4^{2-}.

La substitution procède en trois étapes:

a) Substitution de deux atomes d'oxygène pour former le dithiotungstate. Le pH se fixe à la valeur 6,5.

b) Formation de trithiosel en dessous de pH 6,5. Cette sulfuration intervient à partir du dithiosel, le début de croissance de c_3 coïncidant avec le maximum de c_2. Au cours de cette étape la concentration en ion tétrathiotungstique croit lentement.

c) Le dernier stade de la substitution, qui intervient en dessous de pH 6 est pratiquement quantitatif. A partir de l'expérience 7 les courbes spectrophotométriques sont intermédiaires entre la courbe du trithiosel et celle du tétrathiosel; elles se croisent dans une région étroite que l'on peut assimiler à un point isobestique. Ceci confirme l'existence des deux combinaisons sulfurées WOS_3^{2-} et WS_4^{2-} à l'exclusion de toute autre, à partir du rapport $S/W = 2{,}5$. Notons que la vitesse de formation de l'ion tétrathiotungstique reste faible, même aux pH les plus bas.

B) Action du gaz sulfhydrique sur le dithiotungstate d'ammonium

L'étude spectrophotométrique des solutions de dithiotungstate d'ammonium a révélé une rétrogradation importante de la sulfuration et l'existence d'un équilibre complexe entre les différentes formes ioniques.

La sulfuration d'une solution neutre de dithiotungstate d'ammonium conduit à la formation prépondérante de l'ion trithiotungstique. Cependant l'ion tétrathiotungstique se forme en faibles proportions comme l'indiquent la spectrophotométrie et le rapport limite $S/W = 3{,}16$.

Comme dans le cas de la sulfuration des solutions de tungstate, la substitution totale ne peut s'effectuer qu'à pH inférieur à 6.

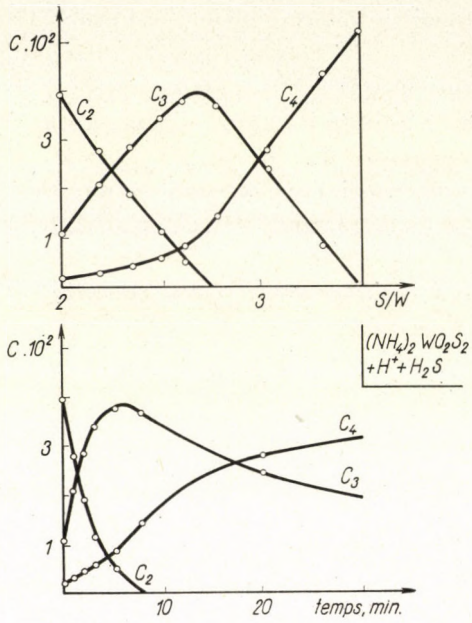


Fig. 7. $C = f(t)$

La sulfuration des solutions acides de dithiotungstate d'ammonium donne des résultats très comparables à ceux obtenus à partir des solutions acides de tungstate. La figure 7 indique la concentration des ions et la cinétique de leurs formations.

II. ACTION DU GAZ SULFHYDRIQUE SUR LES SOLUTIONS AQUEUSES DE MOLYBDATE ET DE DITHIOMOLYBDATE D'AMMONIUM

L'action du gaz sulfhydrique sur une solution de molybdate alcalin ne conduit pas à une substitution simple de l'oxygène par le soufre: la décomposition des solutions de thiomolybdates, spontanée en atmosphère normale, est favorisée par la dissolution du gaz sulfhydrique qui provoque une augmentation de l'acidité du milieu.

On peut avancer le schéma de décomposition suivant:

$$(NH_4)_2\,MoS_4 + 2\,H_2O \longrightarrow MoS_3 + 2\,NH_4OH + H_2S$$

le gaz sulfhydrique réagissant sur l'ammoniaque pour former le sulfhydrate ou le sulfure d'ammonium.

Cette évolution se traduit très indirectement à la spectrophotométrie et sur les mesures de pH. En effet, la formation du trisulfure, qui demeure en

solution, provoque l'apparition progressive d'un fond continu important dans l'ultra-violet, cette absorption masquant finalement les pics caractéristiques des ions thiomolybdiques. Le pH des solutions, qui se maintient au voisinage de 7 dans les premiers temps de l'absorption, croît ensuite pour se fixer à la valeur 8,8 ce qui indique la présence des ions S^{--} et SH^{-}.

Le but recherché étant la formation quantitative des thiomolybdates, nous avons pensé supprimer la dégradation des composés en opérant en milieu basique.

A) Action de H_2S sur le molybdate d'ammonium en milieu ammoniacal

On prépare une solution 0,06 M en Mo, la teneur en ammonium étant ajustée de manière à obtenir un excès d'ammoniaque $(NH_4)_2MoO_4 \cdot 1\ NH_4OH$ et $(NH_4)_2MoO_4$, 2 NH_4OH.

Les conditions expérimentales sont identiques à celles utilisées dans l'étude des tungstates. L'introduction d'un excédent d'ammoniaque complique le problème: H_2S se combine à l'ammoniaque et au molybdate dans des proportions partielles qu'il n'est pas possible de définir au début de la sulfuration. Nous avons réalisé une expérience témoin qui fixe la quantité totale de gaz absorbé à la limite par l'ammoniaque en excès.

Étude cinétique

Les courbes: volume d'H_2S combiné et volume d'H_2S dissous en fonction du temps sont rassemblées sur la figure 8. Elles correspondent à une série de 14 expériences réalisées à partir du mélange $(NH_4)_2MoO_4$, 1 NH_4OH

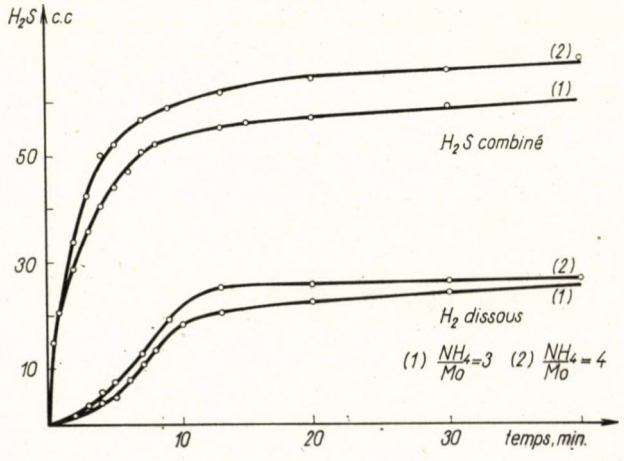


Fig. 8. $(NH_4)_2MoO_4 + H_2S$ — cinétique

et une série de 13 expériences réalisées à partir du mélange $(NH_4)_2MoO_4$, 2 NH_4OH.

Dans tous les cas, la sulfuration tend vers une valeur limite. Les opérations arrêtées pour des temps de contact de 120 et 90 minutes conduisent à des valeurs de gaz sous forme combinée qui correspondent à des rapports atomiques $(S/MO)_1 = 4{,}40$ et $(S/Mo)_2 = 4{,}85$.

Compte tenu des quantités d'ammoniaque primitivement introduites et supposées transformées en sulfure d'ammonium, nous avons obtenus des taux de sulfuration limite de 3,90 et 3,85. Les solutions dégazées se fixent à pH 9.

Étude spectrophotométrique — Mise en évidence des ions thiomolybdiques

Les spectres d'absorption des solutions sulfurées ont été enregistrés entre 200 et 500 mμ (Fig. 9).

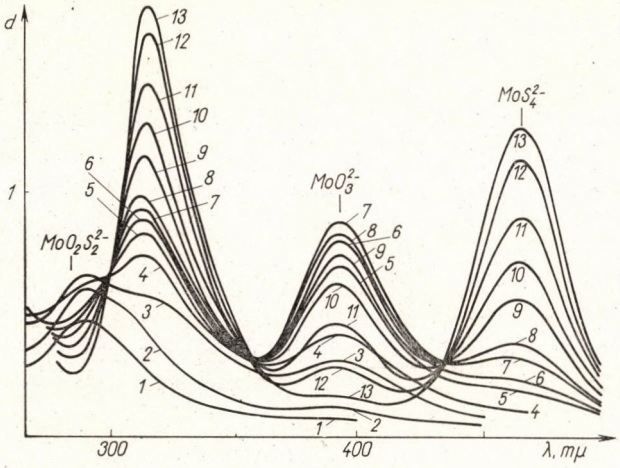


Fig. 9. $(NH_4)_2MoO_4 + H_2S$ — spectrophotométrie

Dans un premier stade, un maximum d'absorption se développe à 290 mμ, et nous l'attribuons à l'ion dithiomolybdique. Très rapidement ce maximum dégénère en une bande assez large, repartie entre 290 et 315 mμ, et parallèlement un second pic apparaît à 392,5 mμ.

Dans un deuxième stade, ce dernier pic croît très nettement en même temps que se produit une modification de la bande précédente: deux maximums deviennent visibles, le premier à 290 mμ s'infléchissant pour disparaître ensuite, le second se précisant vers 315 mμ. Les deux maximums d'absorption (315 et 392,5 mμ) peuvent être attribués à l'ion trithiomolybdique.

Dans un troisième et dernier stade de la sulfuration le pic ci-dessus défini décroît et simultanément le spectre caractéristique de l'ion tétrathiomolyb-

dique apparaît, caractérisé par deux maximums à 315 et 465 mμ. La partie des spectres située entre 200 et 250 mμ présente également quelques pics caractéristiques, mais la partie exploitable pour une étude quantitative est située dans l'intervalle 350—500 mμ.

La figure 9 est relative aux mélanges de rapport $NH_4/Mo = 4$. Les spectres sont numérotés en fonction des diverses expériences et correspondent à des temps de sulfuration croissants.

Interprétation des résultats

Les limites de sulfuration déduites de l'étude cinétique étaient respectivement de 4,85 et 4,40 atomes de soufre par atome de molybdène pour des rapports initiaux NH_4/Mo égaux à 4 et 3. Donc la limite de sulfuration du molybdate d'ammonium est atteinte pour un rapport atomique $S/Mo = 4$.

L'étude spectrophotométrique montre que la substitution porte effectivement sur l'oxygène du molybdate de départ, puisqu'en fin de réaction le seul ion qui subsiste est MoS_4^{2-}. La formation de cet ion ne devient prépondérante que pour un rapport S/Mo supérieur à 3, abstraction faite de la quantité de sulfure d'ammonium existant à ce stade de la sulfuration. Intermédiairement, il se forme donc $MoOS_3^{2-}$ dont la concentration passe par un maximum pour un rapport S/Mo supérieur à 3, abstraction faite de la quantité de sulfure d'ammonium existant à ce stade de la sulfuration. Intermédiairement, il se forme donc $MoOS_3^{2-}$ dont la concentration passe par un maximum pour un rapport S/Mo voisin de 3. En effet, le parallélisme des courbes cinétiques indique la consommation totale de l'ammoniaque libre introduit dans les solutions et par conséquent la détermination exacte du taux de sulfuration du molybdate. Par contre la formation de l'ion dithiomolybdique intervient concuremment avec celle de l'ion sulfure (Fig. 10).

En résumé, la substitution de l'oxygène dans le molybdate d'ammonium s'effectue en trois étapes:

$$MoO_4^{2-} + H_2S \longrightarrow MoO_2S_2^{2-} + 2\,H_2O \qquad (1)$$

$$MoO_2S_2^{2-} + H_2S \longrightarrow MoOS_3^{2-} + H_2O \qquad (2)$$

$$MoOS_3^{2-} + H_2S \longrightarrow MoS_4^{2-} + H_2O \qquad (3)$$

Les deux premières étapes sont très rapides ce qui rend complexe l'interférence des ions sulfures. La troisième étape impose sa cinétique dans la dernière partie de la sulfuration, les solutions étant pratiquement saturées en gaz sulfhydrique.

B) Action de H_2S sur le dithiomolybdate d'ammonium en milieu ammonical

La dissolution dans l'eau du dithiomolybdate d'ammonium conduit un équilibre complexe entre les différentes formes ioniques dans lesquelles intervient le molybdène.

L'identification de l'ion trithiomolybdique permet de calculer les proportions des différents ions dans une solution de dithiosel 0,06 M en Mo.

	MoO_4^{2-}	$MoO_2S_2^{2-}$	$MoOS_3^{2-}$	MoS_4^{2-}
$c \cdot 10^2$	1,10	3,25	1,30	0,35
Fraction molaire	0,183	0,542	0,217	0,058

Le calcul, dont les résultats sont notés sur le tableau ci-dessus porte sur la détermination des concentrations c_2, c_3 et c_4, c_0 étant obtenus par différence. La spectrophotométrie conduit ainsi à une méthode quantitative cohérente car la concentration totale exprimée par rapport au soufre diffère peu de la concentration établie par le dosage classique.

c (calculé) = 11,80 c (expérimental) = 11,94

Cette composition globale est tenue pour la composition de base des solutions à sulfurer.

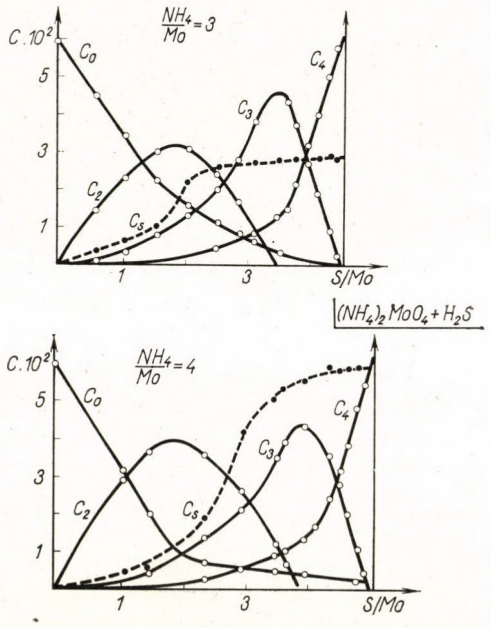


Fig. 10

La vitesse initiale de sulfuration est relativement faible si l'on se réfère aux valeurs enregistrées au cours de l'étude sur les molybdates. Il est donc confirmé que ce n'est pas le sulfure d'ammonium qui se forme en premier lieu. La figure 9 montre d'ailleurs que la formation de l'ion trithiomolybdique se produit concuremment. Les ions molybdiques sont consommés plus lentement. Après un temps de sulfuration de 4 minutes, les réactions sont très nettement ralenties et la substitution du dernier oxygène se produit quantitativement et

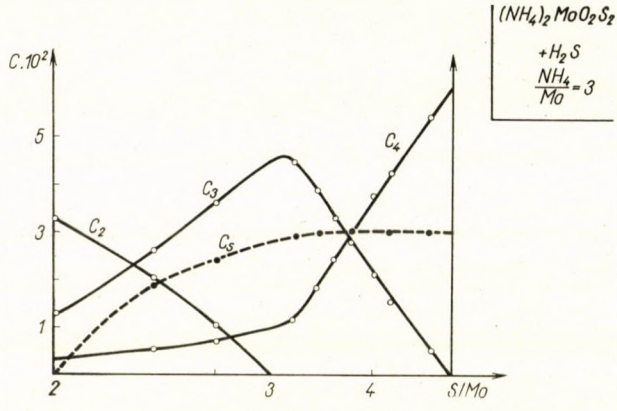


Fig. 11

sélectivement. Ce phénomène est décelable expérimentalement par l'apparition du point isobestique à 435 mμ et les variations linéaires de c_3 et c_4 (Fig. 11).

Les étapes sont donc simples et bien différenciées:

$$MoO_2S_2^{2-} + H_2S \longrightarrow MoOS_3^{2-} + H_2O \quad (1)$$

$$MoOS_3^{2-} + H_2S \longrightarrow MoS_4^{2-} + H_2O \quad (2)$$

Cette évolution est tout à fait parallèle aux précédentes et l'on peut constater que les concentrations maximales obtenues pour l'ion trithiomolybdique sont très voisines quel que soit le composé de départ: $c_{3max} = 4{,}5 \cdot 10^{-2}$ M soit un taux de transformation de 75%.

Determination of Thiotungstate and Thiomolybdate Ions by Spectrophotometry

G. TRIDOT and J. C. BERNARD

Summary. Solutions containing tungstate or molybdate ions proved to react with hydrogen sulphide under formation of thiotungstenate and thiomolybdate. The spectrophotometric investigation of the solution of the thio-salts obtained in this verified that under the given conditions really thio-salts form. Moreover, as also the validity of the Beer law in the solutions could be proved, the method makes possible also the determination of thiotungstenate and thiomolybdate ions by spectrophotometry.

Спектрофотометрическое определение ионов тиовольфрамата и тиомолибдата

Г. ТРИДО и И. Ц. БЕРНАР

Резюме. Сероводород реагирует с раствором, содержащим вольфрамат и молибдат, с образованием тиовольфрамата и тиомолибдата. Последующее спектрофотометрическое исследование раствора полученных тио-солей убедительно доказало, что при данных условиях образовались действительно тио-соли. Так как в растворах можно было показать и действительность закона Бера, данный метод позволяет спектрофотометрически определить ионы тиовольфрамата и тиомолибдата.

Gabriel TRIDOT
Jean Claude BERNARD
Université, Lille, France.

ELECTROMETRIC STUDY OF THE SYSTEM LANTHANUM-MOLYBDATE AND THE FORMATION OF POLYMOLYBDATES

RAM SAHAI SAXENA and MOHAN LAL MITAL

(Chemical Laboratories, Government College, Kota, India)

Received January 5, 1962

Introduction

Several molybdates of alkali metals were reported in literature containing 1.2, 2.33, 3 and 4 moles of MoO_3 to each molecule of Na_2O and they are called normal, di, para, tri and meta molybdates, respectively. The existence of such salts is usually attributed to a combination with corresponding acids, as if they were separate chemical individuals. From this assumption the erroneous idea had risen that similar salts of heavy metals may be precipitated as a result of meta-thesis [1]. BRITTON and GERMAN [2], however, contended that corresponding molybdates of heavy metals are not precipitated by the interaction of metallic salt and respective alkali molybdates. A survey of literature reveals that there are few references to the study of lanthanum polymolybdates and most workers have based their conclusions on analytical methods.

HITCH COCK [3] obtained $La_2(MoO_4)_3$ by treating Na_2MoO_4 with $LaCl_3$ solution and dehydrating the gelatinous precipitate. BARBERI [4] prepared yellowish crystals of ammonium lanthano-molybdate having the molecular formula $(NH_4)La_2MoO_{14} \cdot 24\ H_2O$. CAROBISS [5] studied the equilibrium of the ternary system $La_2(MoO_4)_3$—Na_2MoO_4—H_2O at 25° C and showed the existence of two sodium lanthanum molybdates $La_2(MoO_4)_3 \cdot 2\ H_2O$ and $La_2(MoO_4)_3\ 2\ Na_2MoO_4 \cdot 3\ H_2O$.

It appears, however, that the formation of lanthanum molybdates has not been studied in the presence of different H^+-ion concentration which plays an important role in their precipitation. Besides, there is hardly any reference to the study of lanthanum molybdates by electrometric methods which have provided more conclusive results on the composition of metallic molybdates (SAXENA and coworkers) [6]. The present investigation was undertaken with a view to ascertaining whether any evidence could be found for the formation of different lanthanum molybdates at different pH ranges

Experimental

Reagents

Anal R. (B. D. H.) reagents, $Na_2MoO_4 \cdot 2\,H_2O$ and $La(NO_3)_3 \cdot 3\,H_2O$ were used, and their solutions were prepared in air-free conductivity water. Lanthanum was estimated by potentiometry as oxalate [7]. Molybdenum in Na_2MoO_4 was determined as the quinoline complex $(C_9H_6ON)_2Mo$.

pH titrations

As no electrode reversible to La^{3+} is known, potentiometric titrations could not be carried out and the course of reaction was followed by measuring the changes in H^+ ion concentration. The solutions of various alkali molybdates (di, para, tri and meta) were prepared by decomposing a known weight of normal sodium molybdate dissolved in boiling water with an adequate amount of HCl, NaCl formed being assumed to be without effect on the course of the reaction.

A series of pH titrations of lanthanum nitrate solutions with different alkali molybdates was performed using a glass electrode and a saturated calomel electrode as a reference half-cell. The pH was read on a Cambridge bull deflection type pH meter. The quinhydrone electrode was also tried and was found to give quite satisfactory results. Using different concentrations of lanthanum nitrate and sodium molybdate solutions at different pH values, pH titrations were performed both by the direct and the inverse methods, *i. e.* when $La(NO_3)_3$ solution from the micro-burette is added to alkali molybdates in the titration of cell and vice-versa. Titrations were also carried out in the presence of varying concentrations of alcohol (20% and 40%). The solution in the cell was continuously stirred with a magnetic stirrer and the electrode vessel was kept in an electrically controlled thermostat at 30° C. Curves were plotted between the pH (observed) and the volume of the titrant added in ml and from the sharp change in pH indicated by the inflection in the titration curves, the end point corresponding to the formation of metallic molybdate was obtained. This was further checked by calculating the maximum value of dpH/dV in each case. 20 ml of the reagent was taken in the cell each time.

Table I

Summary of results of pH titrations

Molarity of solutions		Equivalence point (ml)				Formula
			observed from dpH/dV in presence of			
$La(NO_3)_3$	Na_2MoO_4	calculated	0%	20%	40%	
			alcohol			
Formation of lanthanum mono-molybdate						
Direct titrations (Fig. 1)						
M/4	M/16	3.33	3.36	3.34	3.33	$La_2O_3 \cdot 3\,MoO_3$
M/20	M/100	2.66	2.70	2.67	2.65	
Reverse titrations (Fig. 2)						
M/40	M/5	3.75	3.70	3.73	3.75	$La_2O_3 \cdot 3\,MoO_3$
M/250	M/25	3.0	2.97	2.98	3.0	
Titrations between $(La/NO_3)_3$ and sodium paramolybdate Na_2O 2.33 MoO_3 and formation of lanthanum paramolybdate						
Direct titrations (Fig. 3)						
M/5	M/10	2.87	2.90	2.88	2.88	$La_2O_3 \cdot 7\,MoO_3$
M/25	M/60	2.39	2.41	2.40	2.40	
Reverse titrations (Fig. 4)						
M/100	M/5	3.50	3.44	3.46	3.48	$La_2O_3 \cdot 7\,MoO_3$
M/250	M/15	4.20	4.14	4.17	4.18	

Discussion

R. S. SAXENA and G. P. SAXENA [8] have shown that the formation of various molybdates corresponds to different stages in the anomalous neutralization of molybdic acid as indicated by the changes in H^+-ion concentration.

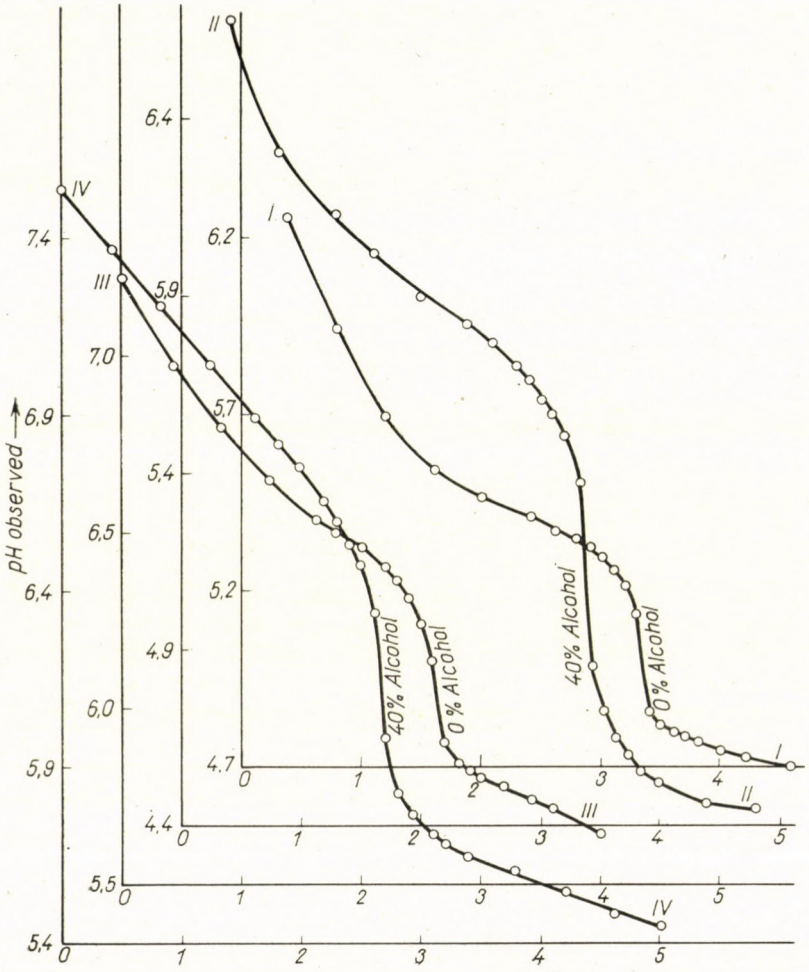


Fig. 1. Direct pH titrations. Formation of lanthanum monomolybdate
Curves I and II: Volume of ¼ *M* $La(NO_3)_3$ added to 20.0 ml of 1/16 *M* Na_2MoO_4 in ml; curves III and IV: Volume of 1/20 *M* $La(NO_3)_2$ added to 20.0 ml of 1/100 *M* Na_2MoO_4 in ml

It is considered, therefore, that any interaction between an alkali molybdate and metal salt in solution would largely be governed by the hydrogen ion concentrations that would be set up by the reactants and these in turn would have a pronounced influence on the composition of the precipitate. A series

of reactions between lanthanum salt and each of the alkali molybdate solution has, therefore, been studied with regard to the changes occurring in H^+-ion concentration and to the composition of the precipitate formed.

Sodium molybdate titrations. The pH of lanthanum nitrate and Na_2MoO_4 solution was measured by means of glass electrode and found to be 5.3 and

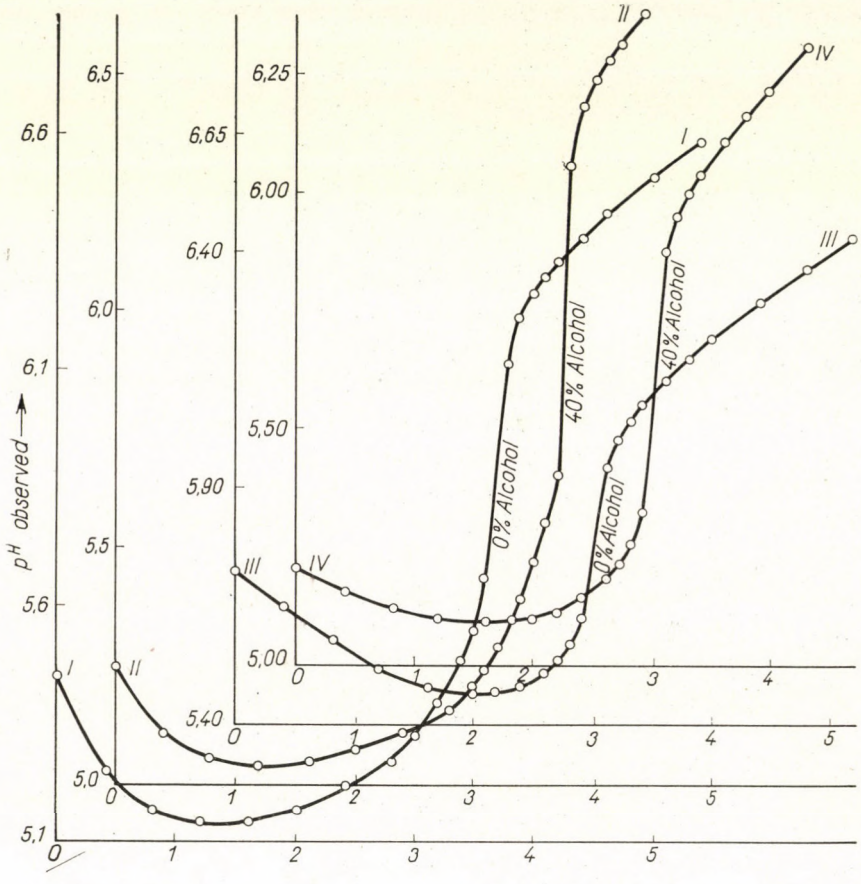


Fig. 2. Curves I and II: Volume of 1/5 *M* Na_2MoO_4 added to 20.0 ml of 1/40 *M* $La(NO_3)_3$ in ml; curves III and IV: Volume of 1/25 *M* Na_2MoO_4 added to 20.0 ml of 1/250 *M* $La(NO_3)_2$ in ml

7.5 respectively. Figs. 1 and 2 show the changes occurring in H^+-ion concentration when solutions of lanthanum salt are treated with Na_2MoO_4 solutions. It may be noted that in direct glass electrode titrations (Fig. 1), the first addition of acidic lanthanum nitrate solution to Na_2MoO_4, results in the gradual decrease in pH to 6.5. This is caused by the action of hydrolysed acid liberated from lanthanum salt on Na_2MoO_4. Further addition of the titrant brings about a steep fall in pH titration curves at a point where the

molecular ratio of $La(NO_3)_3$: Na_2MoO_4 is 2 : 3, corresponding to the formation of gelatinous white precipitate of normal lanthanum molybdate having the molecular composition $La_2O_3 \cdot 3\ MoO_3$ at pH range 5—6. After the precipitation is complete, the hydrogen-ion concentration assumes a constant value more or less.

In the case of inverse titrations (Fig. 2) when alkali molybdate is used as the titrant, an initial diminution in pH to 5.1 is obtained till the addition of about one ml of Na_2MoO_4 solution. After an equilibrium is set up, the titration curves show a gradual and regular rise till in the vicinity of the end point when the last traces of lanthanum were removed by precipitation, further addition of alkali molybdate causes a sharp upward jump in pH and the inflection corresponds to the precipitation of $La_2O_3 \cdot 3\ MoO_3$ at pH range 5—6. The decrease in pH value in the beginning of the reaction may be ascribed to the action of hydrolysed acid from lanthanum salt; but as the reaction proceeds, H^+-ion concentration shows a regular fall, as the amount of hydrolysed acid is too small to have any marked effect on Na_2MoO_4.

The electrometric curves reveal that the reaction between lanthanum salt and Na_2MoO_4 can be successfully followed by means of glass electrode titrations; a pronounced maximum in d/pH/dV occurs at the stoichiometric end point. The precipitation of $La_2O_3 \cdot 3\ MoO_3$ is quantitative between pH range 5—6 and the results are accurate within an error of 1% at the concentrations studied; the inflection in pH falling exactly at the position corresponding to the formation of lanthanum normal molybdate.

Sodium di- and para-molybdate titrations: Alkali dimolybdate $Na_2O \cdot 2\ MoO_3$ was prepared as described earlier by adding calculated amounts of HCl^+ on Na_2MoO_4 and its reaction with lanthanum salt studied. It was noted that the inflection in pH titration curves did not occur at the stoichiometric end point corresponding to the formation of lanthanum dimolybdate but on calculation was found to correspond to the composition of lanthanum paramolybdate. This was confirmed by studying the changes in H^+-ion concentration which occurred when solutions of lanthanum salt were treated with alkali para-molybdate. It was observed that when curves are plotted between the observed pH and the volume of the titrant added, a marked inflection in pH is obtained at the stoichiometric end point corresponding to the precipitation of $La_2O_3 \cdot 7\ MoO_3$. In direct titrations (Fig. 3) when $Na_2O_3 \cdot 2.33\ MoO_3$ is used as titrant, the pH gradually decreases with a sharp fall obtained in the titration curves at a stage which suggests that double decomposition has taken place resulting in the formation of lanthanum para-molybdate. In the reverse case (Fig. 4) the addition of $Na_2O \cdot 2.33\ MoO_3$ (pH-5.2) to lanthanum salt, causes initial decrease in pH value till about half the volume of the titrant, required for the precipitation of para-molybdate, is added. With the progress of the reaction, pH begins to increase and a pronounced upward inflection is

obtained at the stoichiometric end point. Addition of an excess of alkali para-molybdate (pH-5.2) tends to set up H^+-ion concentrations which were not very far from that of the reactant itself (pH-5.2) (Fig. 4). The formation of lanthanum para-molybdate may be represented by the following reactions:

$$7\ Na_2O \cdot MoO_3 + 8\ HCl = 3\ Na_2O \cdot 7\ MoO_3 + 4\ H_2O + 8\ NaCl$$

$$3\ Na_2O \cdot 7\ MoO + 2\ La(NO_3)_3 = La_2O_3 \cdot 7\ MoO_3 + 6\ NaNO$$

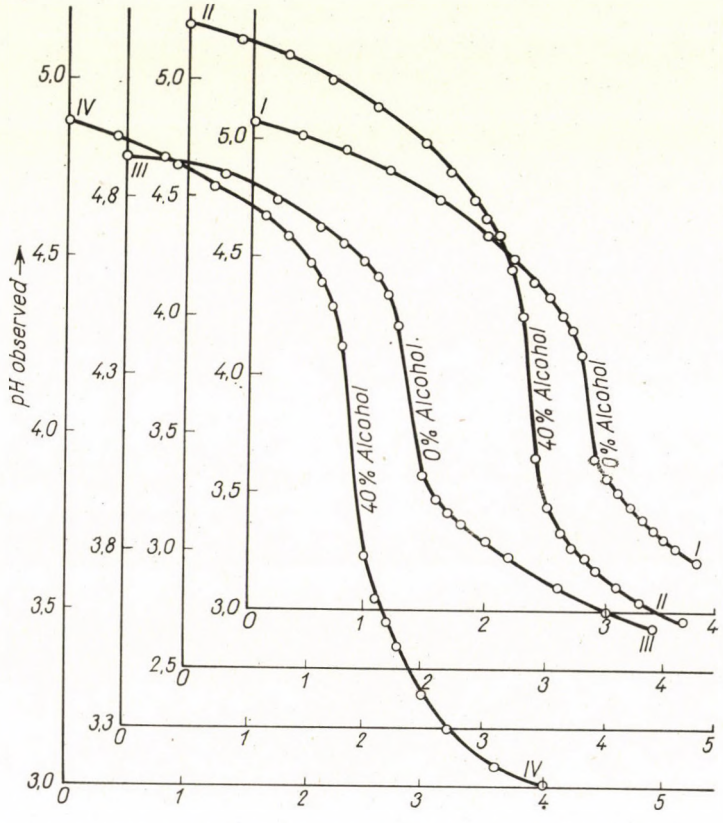


Fig. 3. Curves I and II: Volume of 1/5 *M* $La(NO_3)_2$ added to 20.0 ml of 1/10 *M* $Na_2O \cdot 2.33\ MoO_3$; curves III and IV: Volume of 1/25 *M* $La(NO_3)_3$ added to 20.0 ml of 1/60 *M* $Na_2O \cdot 2.33\ MoO_3$

When tri- and metasodium molybdate solutions were treated with lanthanum salt and the pH plotted against the volume of the titrant added, no appreciable inflection in titration curves, corresponding to the formation of tri- and meta-molybdates of lanthanum was obtained; on the other hand a regular increase in H^+-ion concentration was observed. This gradual fall in pH can be ascribed to the liberation of MoO_3 due to partial precipitation of heavy compounds. This oxide (MoO_3) remained in solution in combination

with more undecomposed sodium poly-molybdate $Na_2O \cdot (MoO_3)$ in which x tended to become increasingly great. As the precipitation reaction is continued, some of this poly-molybdate probably becomes converted into free molybdic acid, which, being fairly strong and highly ionisable, produces an increase in H^+-ion concentration and consequently a regular fall in pH was

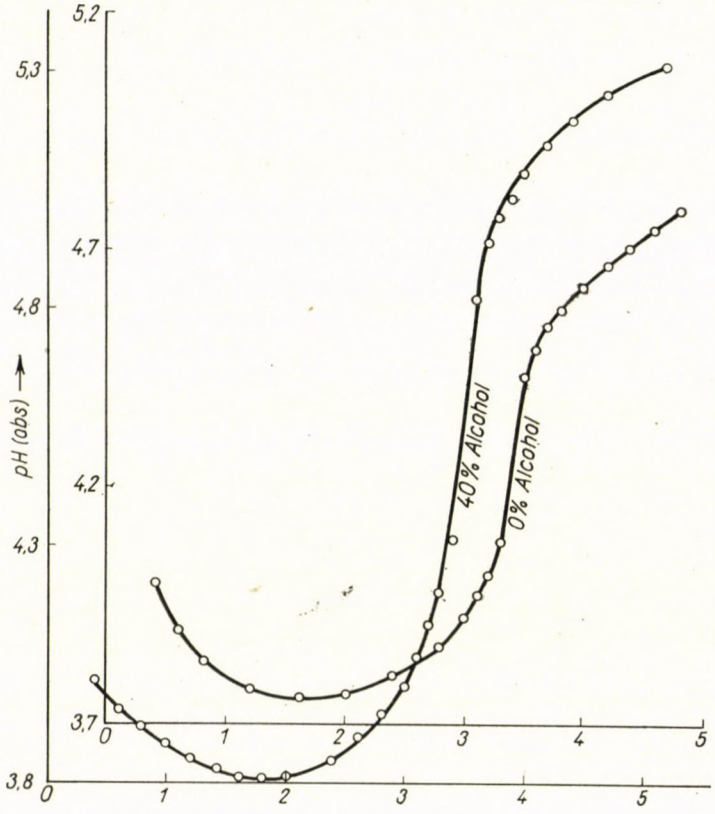


Fig. 4. Reverse para-molybdate titration
ml of 1/5 M $Na_2O \cdot 2.33\ MoO_3$ added to 20 ml of 1/100 M $La(NO_3)_3$

obtained in titration curves. Potentiometric study could not throw any light on the composition of lanthanum meta-molybdate.

It was noticed that after each addition of the reagent, it takes a short time for the pH value to become steady. A thorough stirring in the vicinity of the end point has a favourable effect. Each titration takes about half an hour for completion. The addition of alcohol in varying concentrations (20 and 40%) to the reaction mixture slightly improves the end point, since its presence decreases the adsorption of MoO_3 and hydrolysis and also reduces the solubility of lanthanum-molybdate precipitates, and hence a closer

approach to the theoretical values is envisaged in the experimental results in aqueous-alcoholic solutions (Table I). Potentiometric titration curves are regular in form: d/pH/dV is strongly marked at the end point and the results are accurate and reproducible. There is, however, no effect of alcohol on the nature of the curves except that the magnitude of the jump in pH is increased.

From the potentiometric study, it was apparent that di-, tri- and meta-molybdates of lanthanum are not obtained by simple double decomposition, but the present investigation confirms the formation and precipitation of normal and para-molybdates of lanthanum having the molecular composition $La_2O_3 \cdot 3\,MoO_3$ at pH 5—6 and $La_2O_3 \cdot 7\,MoO_3$ at pH 3.5—4.5, respectively. The course of precipitation was also followed by means of gravimetric analysis of the precipitates obtained at the end points by calculating the ratio $La_2O_3 : MoO_3$ in each case and the analytical results supported those obtained by pH measurements.

SUMMARY

The course of reaction between lanthanum nitrate and different alkali molybdates (normal, di-, para-, tri- and meta-) was followed by means of glass electrode titrations between the reactants at different pH ranges, in aqueous and alcoholic media, with each of the reagents alternately used as titrant. Electrometric experiments provide definite evidence of the formation of normal lanthanum molybdate $La_2O_3 \cdot 3\,MoO_3$ at pH range 5—6 and para-molybdate $La_2O_3 \cdot 7\,MoO_3$ at pH range 3.5—4.5. The formation of normal molybdate is almost quantitative and the pH titrations offer a simple means for the determination of lanthanum or molybdate solutions at suitable concentrations and pH ranges. H^+ plays an important role in the aggregation process.

LITERATURE

1. ABEGG, F. A.: Handbuch der anorganischen Chemie, Vol. IV, 1921, p. 577, 578, 636
2. BRITTON, H. T. S., GERMAN, W. L.: J. Chem. Soc., London **1931**, 1429.
3. HITCH COCK, F. R. M.: J. Amer. Chem. Soc. **17**, 520 (1898).
4. BARBERI, G. A.: Att. R. Accad. Lincei. **17**, 540 (1908).
5. CAROBISS, G.: Mellor Textbook of Inorganic Chemistry, Vol. XI, p. 564, (1945).
6. SAXENA, R. S., GUPTA, C. M.: J. Inorg. Nucl. Chem. **14**, 297 (1960); Z. physik. Chemie **19**, 94 (1959); Naturwiss. **47**, 201 (1960); Naturforsch. **138**, 557 (1958).
7. NIERICKER, R., TREADWELL, W. D.: Helv. Chim. Acta **29**, 470 (1946).
8. SAXENA, R. S., SAXENA, G. P.: Z. physik. Chem. **29**, 181 (1961).

Über die elektrometrische Untersuchung des Systems Lanthan—Molybdat und der Bildung von Polymolybdaten

R. S. SAXENA und M. L. MITAL

Zusammenfassung. Der Verlauf der zwischen Lanthannitrat und verschiedenen Alkalimolybdaten (normal, di-, para, tri- und meta-) stattfindenden Reaktion wurde durch in verschiedenen pH-Bereichen mittels einer Glaselektrode durchgeführten Titration der reagierenden Partner in wässerigen und äthanolischen Medien verfolgt, wobei ein jeder der Reagenzien abwechselnd als Titrierflüssigkeit verwendet wurde. Die elektrometrischen Versuche bewiesen eindeutig, daß sich zwischen pH 5—6 normales Lanthanmolybdat $La_2O_3 \cdot 3\,MoO_3$, während zwischen pH 3.5—4.5 para-Molybdat $La_2O_3 \cdot 7\,MoO_3$ bildet. Die Bildung des normalen Molybdats erfolgt beinahe quantitativ, so daß sich durch pH-Titrationen eine einfache Methode zur Analyse von Lanthan- und Molybdatlösungen entsprechender Konzentration und pH-Wert bietet. Im Aggregationsvorgang spielen die Wasserstoffionen eine wichtige Rolle.

Электрометрическое изучение системы лантан-молибдат и образования полимолибдатов

Р. С. САКСЕНА и М. Л. МИТАЛ

Резюме. Ход реакций между азотнокислым лантаном и молибдатами различных щелочных металлов, авторы наблюдали путем титрований с стеклянными электродами в различных диапазонах pH, в водной и спиртовой средах. При этом каждый из реактивов попеременно применялся в качестве титрованного раствора. В результате выполненных электрометрических исследований получено решительное доказательство относительно того, что между pH 5—6 образуется нормальный молибдат лантана: $La_2O_3 \cdot 3MoO_3$, а в интервалле pH 3,5—4,5 получается парамолибдат: $La_2O_3 \cdot 7MoO_3$. Образование нормального молибдата почти количественное и путем указанных титрований предоставляется простой метод для анализа содержащих лантан или молибдат растворов соответствующей концентрации. В процессе аггрегации водородные ионы играют важную роль.

Dr. Ram Sahai SAXENA
Mohan Lal MITAL
Government College, Kota (Rajasthan), India.

ÜBER DIE HYDRATE DES BERYLLIUMSULFATS

I. NÁRAY-SZABÓ und A. KÁLMÁN

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

Eingegangen am 9. Januar 1962

Obzwar Berylliumsulfat und seine Hydrate seit langer Zeit bekannt sind — die Zusammensetzung des Tetrahydrats wurde durch v. AWDEJEW [1] schon 1842 richtig bestimmt —, gibt es noch heute keine Übereinstimmung bezüglich der existierenden Hydrate und der Umstände ihrer gegenseitigen Umwandlungen.

KLATZO [2] (1869), MARIGNAC [3] (1873) und ATTERBERG [4] (1873) behaupten, daß ein Heptahydrat existiere, was aber von neueren Autoren nicht bestätigt wird.

Ein Hexahydrat tritt nach LEVI—MALVANO [5] (1905), weiterhin WIRTH [6] (1913) und CAMPBELL, SUKAWA u. KOOP [7] (1951) unter gewissen Umständen auf, doch wird dies durch andere Autoren in Abrede gestellt (BRITTON [8] (1922), KRAUSS u. GERLACH [9] (1924), SCHREINER u. SIEVERTS [10] (1935), ROHMER [11] (1943)).

Es scheint, daß das Pentahydrat in der Tat auf einem engen Gebiet existiert, u. zw. zwischen —18,5 u. —16,4° als die aus der gesättigten wäßrigen Lösung kristallisierende, feste Phase; seine Eigenschaften sind aber unbekannt.

Wir wollen uns mit dem Hepta-, Hexa- und Pentahydrat nicht weiter befassen, sondern die aus dem stabilen Tetrahydrat bekannter Struktur darstellbaren niedrigeren Hydrate näher untersuchen.

FIALKOW u. SCHARGORODSKI [12] (1948) geben auf Grund ihrer DTA-Untersuchung ein 3,5-Hydrat und ein Trihydrat an. Das Dihydrat wurde von mehreren Forschern dargestellt, die Grenzen seiner Stabilität werden aber verschieden angegeben. Seine Dichte ist nach CAMPBELL, SUKAWA u. KOOP 1,865 g/cm^3. Auch das Monohydrat wurde beschrieben, welches nach ROHMER über 76° stabil ist. Die Herstellung des Hemihydrats wird von TABOURY [13] behauptet, aber KRAUSS und GERLACH können dem nicht zustimmen [9].

Zur Bestätigung der Existenz eines Hydrats genügt es freilich nicht irgend eine Diskontinuität des DTA-Diagramms ohne andere Belege damit in Zusammenhang zu bringen. So ist zwar eine der Formel des Trihydrats entsprechende Substanz aus dem Tetrahydrat durch Erhitzung auf 55° von KRAUSS und

GERLACH erhalten worden, doch ist ein Trihydrat im Tensioeudiometer nicht nachweisbar; wohl dagegen das Dihydrat. Die Existenz des Monohydrats konnte durch thermischen Abbau im Tensioeudiometer nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden [9]. — Wir können irgend eine Verbindung aber nur in dem Falle als gesichert ansehen, wenn sich ihre physikalischen Eigenschaften bestimmen und reproduzieren lassen; die Analyse allein ist ungenügend.

Daher haben wir von der Entwässerung des Tetrahydrats kombinierte DTA, DTG und TG-Kurven mittels eines Derivatographen nach PAULIK und ERDEY [14] aufgenommen, weiterhin Diffraktometeraufnahmen von unter bekannten Verhältnissen entwässerten Präparaten angefertigt. So konnten wir die bei der Dehydratation entstehenden Hydrate zweifellos charakterisieren, in erster Linie durch ihr Röntgendiagramm.

Wasserfreies Berylliumsulfatat

Diese Verbindung kann leicht durch die Entwässerung des Tetrahydrats bei 400° dargestellt werden. An Luft nimmt $BeSO_4$ sehr schnell Wasser auf. Man kann es nicht schmelzen, da schon bei 830° vollständige Dissoziation in BeO und SO_3 eintritt. Einkristalle haben wir auch dargestellt, und zwar durch Auflösung von Tetrahydrat in konzentrierter Schwefelsäure und langsame Verdunstung der Säure. Die Kristalle sind kleine tetragonale Bisphenoide, bis zu 2 mm Kantenlänge. Die Dichte bei 25° beträgt 2,544 g $\cdot cm^{-3}$. KOKKOROS [15] hat $Be(OH)_2$ in konzentrierter Schwefelsäure aufgelöst und auf ähnliche Weise solche Kristalle gezüchtet. Die Kristallstruktur wurde von GRUND [16] aus einer Pulveraufnahme bestimmt und durch KOKKOROS mittels *Weißenberg*-Aufnahmen bestätigt. Sowohl Beryllium als auch Schwefel sind tetraedrisch koordiniert; alle Sauerstoffionen gehören gleichzeitig zu einem Be^{2+} und einem S^{6+}-Ion, somit wird die Paulingsche Regel erfüllt ($2/4 + 6/4 = 2$). Das Gitter ist ein unendliches, dreidimensionales Tetraedernetz vom Borphosphat (BPO_4)-Typ HO_7, also eine tetragonal deformierte Schwesterstruktur des Hochcristobalits.

Berylliumsulfat-Tetrahydrat

Die Struktur wurde von BEEVERS und LIPSON [17] bestimmt; die Koordination ist hier ebenfalls durchweg tetraedrisch, indem Be^{2+} mit 4 H_2O-Molekülen umgeben ist. Natürlich kann man beim Tetrahydrat nicht von einem zusammenhängenden Tetraedernetz sprechen, da die $Be(H_2O)_4$- und die SO_4-Tetraeder unabhängig sind. — Über die Kristallstruktur von anderen Berylliumsulfathydraten ist nichts bekannt.

Das Tetrahydrat ist nach ROHMER bis 76° stabil; dies können wir dahin modifizieren, daß auf 60° über Nacht erhitztes Tetrahydrat im Diffraktogramm schon die stärksten Linien des Dihydrats erkennen läßt.

Thermischer Abbau

Wir haben mit einer einfachen DTA-Apparatur zahlreiche Aufnahmen von verschiedenen Tetrahydratpräparaten sowie von wasserfreiem Berylliumsulfat gemacht. Nachher nahmen wir kombinierte DTA, DTG und TG-Kurven mit dem Derivatographen vom Tetrahydrat und Dihydrat auf; letzteres wurde nach der Vorschrift von TABOURY aus bei Zimmertemperatur gesättigter $BeSO_4$-Lösung mit konz. H_2SO_4 hergestellt. Dieses Verfahren liefert fast reines Dihydrat; das Produkt ist viel besser kristallisiert, als die durch einfache Erhitzung des Tetrahydrats erhaltene Substanz.

Der große Vorteil des Derivatographen besteht darin, daß er gleichzeitig die DTA, DTG und TG-Kurven zeichnet und die Temperaturen direkt vergleichen läßt. Man kann also sehen, wie viel Wasserverlust bei einem Minimum oder einer Inflexion eingetreten ist. Die endothermen und exothermen Spitzen, Inflexionen und der Anfang eines Vorganges (z. B. Zersetzung) können genau bestimmt werden. Die Stufen der TG-Kurve zeigen die Grenzen der Stabilität der einzelnen Hydrate; ist die Stufe schief, so ist die Stabilität des Produktes nur relativ.

Unsere einfachen DTA-Aufnahmen zeigen beim wasserfreien $BeSO_4$ zwei kleine Minima bei 620° bzw. 640°; von diesen erscheint bei der Entwässerung des Tetrahydrats nur das erste; kleine Verunreinigungen scheinen Einfluß zu haben. Diese Minima zeigen das Auftreten neuer Modifikationen an; sie wurden von FIALKOW und SCHARGORODSKI bei 590° und 635° beobachtet [12].

Tabelle I

Thermischer Abbau von $BeSO_4 \cdot 4\,H_2O$ (Temperaturen in °C)

DTA			DTG			TG			
Anfang d. Zersezung	Inflexion	Minimum	Anfang d. Zersetzung	Inflexion	Minimum	Anfang d. Zersetzung	Bruch	Gew. verlust	
								%	Mol H_2O
80	—	—	80	—	—	80	—	0	0
—	117	—	—	118	—	—	120	5,51	0,55
—	—	140	—	—	130	—	—	19,9	1,96
—	—	—	—	—	—	180	—	20,1	1,98
—	—	245	—	—	240	—	245	29,6	2,91
—	—	288	—	—	285	—	—	40,3	4,00
680	—	—	640	—	—	640	—	41,7	—
—	—	835	—	—	832	—	—	85,4	—

Aus Tab. I und Fig. 1 sieht man, daß $BeSO_4 \cdot 4\,H_2O$ mäßig schnell erhitzt (10° pro Min.) bei 80° die erste Spur der Zersetzung zeigt. Bei 117°

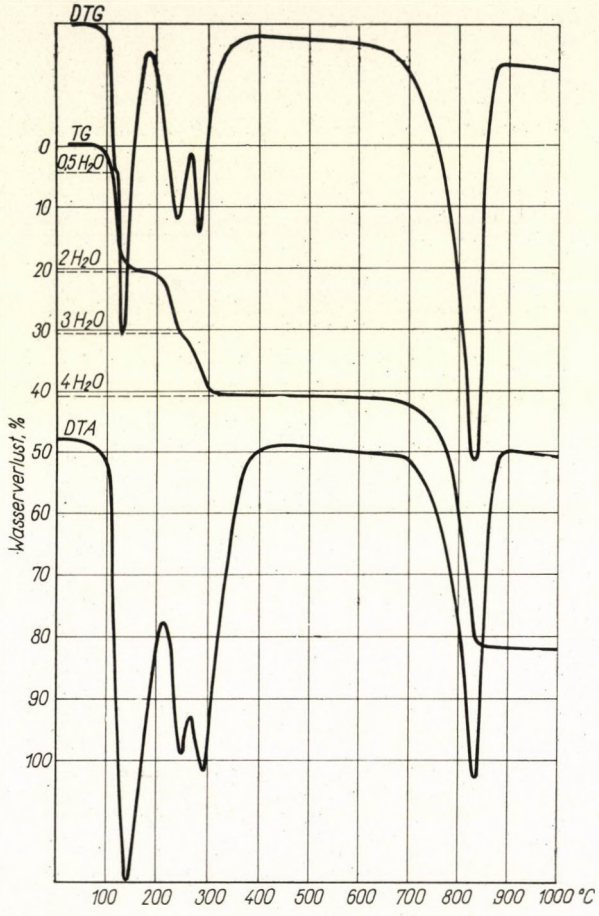


Fig. 1

tritt eine Inflexion auf, die annähernd mit einem Wasserverlust von einem halben Molekül zusammenfällt. Zur Bildung einer stabilen Verbindung kommt es aber nicht. Diese Inflexion wurde von FIALKOW und SCHARGORODSKI [12] bei 115° gefunden. Die TG-Kurve zeigt bei 120° einen deutlichen Bruch.

Ein sehr starkes Minimum tritt bei 140° (DTA) bzw. 130° (DTG) auf (nach den erwähnten Autoren [12] bei 120°). Hier beträgt der Wasserverlust 19,9% oder 1,96 Mol, wir erhalten also das Dihydrat. Bei weiterer Erhitzung verliert dieses bis 180° kaum an Gewicht, hier fängt aber die Zersetzung an und wird bei 245° (DTG) bzw. 240° (DTA) am schnellsten; der Wasserverlust beträgt bei dieser Temperatur 2,91 Mol, es entsteht somit das Monohydrat, welches sich im TG aber nur durch eine Richtungsänderung (Bruch) äußert, also bei dieser Temperatur gar nicht stabil ist. Wird die Erhitzung fortgesetzt, so beginnt das letzte Molekül Wasser zu entweichen, dieser Vorgang ist bei

288° (DTA) bzw. 285° (DTG) am raschesten und das zeigt schon den vollständigen Verlust des Wassers (4,00 Mol) an. Nun haben wir wasserfreies Berylliumsulfat, welches sich bei 680° (DTA) bzw. 640° (DTG) zu zersetzen beginnt, der Vorgang ist bei 835° (DTA) bzw. 832° (DTG) durch ein Minimum gekennzeichnet, wo schon der Hauptteil des SO_3 entwichen ist (berechneter Gewichtsverlust 85,8%, gef. 81,2%). Die letzten Spuren von SO_3 werden ziemlich hartnäckig zurückgehalten, was übrigens auch durch die Infrarotabsorption des aus Berylliumsulfat durch Glühen dargestellten Berylliumoxids nachgewiesen werden konnte. Das Dihydrat hat also ein metastabiles Existenzgebiet von 140 bis 180°; Monohydrat ist bei höherer Temperatur instabil; bei 20° ist es ziemlich haltbar.

Das Dihydrat wurde ebenfalls mit dem Derivatographen untersucht.* Man sieht an den DTA-, DTG- und TG-Kurven eindeutig, daß die Zersetzung des Dihydrats bei 117 ± 2° beginnt und bei 205° eine Inflexion bzw. ein Bruch eintritt. Der Wasserverlust ist hier 1,03 Mol, es hat sich also Monohydrat gebildet, welches aber keinen Stabilitätsbereich bei dieser Temperatur besitzt. Ein weiteres, starkes Minimum zeigt sich bei 220° im DTG und bei 234° im DTA; hier ist der Wasserverlust 1,38 Mol bzw. 1,78 Mol. Bei 300° erreicht die Gewichtsabnahme 25,10% und bei 400° 25,53%, die Entwässerung ist also beendet (berechneter Wassergehalt des Dihydrats 25,51%). Eine langsame Gewichtsabnahme erfolgt bis 660°, wo sie 26,92% erreicht und von hier ab wird die Zersetzung des wasserfreien $BeSO_4$ immer stärker; Minima treten im DTA bei 874° und im DTG bei 870° auf. Aber noch bei 900° ist die Gewichtsabnahme nur 80,66% und bei 1000° 80,80%, wogegen die für die vollständige Umwandlung in BeO berechnete Gewichtsabnahme 82,28% beträgt. Das gebildete BeO hält also auch in diesem Fall kleine Mengen von SO_3 zurück.

Die beiden allotropen Umwandlungen bei 610° bzw. 640° können hier sicher beobachtet werden.

Längere Erhitzung zersetzt aber die oben angeführten Hydrate schon bei niedrigeren Temperaturen. Wird Tetrahydrat über Nacht bei 110° gehalten, so resultiert fast reines Dihydrat. An diesem Präparat, sowie an einem durch konz. H_2SO_4-Überschuß aus gesättigter $BeSO_4$-Lösung dargestellten Dihydrat konnten wir die charakteristischen Röntgenlinien desselben bestimmen. Im Trockenschrank geht Tetrahydrat bei 240° in zwei Stunden fast vollständig in Monohydrat über (Gewichtsverlust gef. 29,64%, ber. 30,50%); weitere Erhitzung bei dieser Temperatur verursacht nur ganz geringen Gewichtsverlust (0,01% in einer Stunde). Erhöhen wir die Temperatur auf 270—300°, so geht Monohydrat fast vollständig in wasserfreies $BeSO_4$ über. Die durch gewöhnliche Trocknung erhaltenen Ergebnisse stimmen also mit den Ergebnissen der thermogravimetrischen Analyse befriedigend überein.

* Für die Anfertigung der Derivatogramme danken wir Herrn Dr. T. Takáts und Frau J. Boros herzlichst.

Tabelle II

Thermischer Abbau von $BeSO_4 \cdot 2\,H_2O$

(Temperaturen in °C)

DTA			DTG			TG			
Anfang d. Zersetzung	Inflexion	Minimum	Anfang d. Zersetzung	Inflexion	Minimum	Anfang d. Zersetzung	Bruch	Gew.-verlust	
								%	Mol H_2O
118	—	—	118	—	—	115	—	0	0
—	205	—	—	205	—	—	205	13,10	1,03
—	—	234	—	—	220	—	—	22,72[a] / 17,68[b]	1,78[a] / 1,38[b]
—	—	—	—	—	283	—	—	25,0	1,96
—	—	610	—	—	610	—	610	26,74	—
—	—	640	—	—	—	—	640	26,83	—
660	—	—	660	—	—	660	—	26,92	—
—	—	875	—	—	870	—	—	—	—

[a] Bei 234°, [b] bei 220°

Wir bemerken noch, daß schon TEREM [18] die Erhitzung von $BeSO_4 \cdot 4\,H_2O$ thermogravimetrisch untersucht hat. Er fand eine Stufe bei der Zusammensetzung des Dihydrats, bei 160° und eine andere bei der Zusammensetzung des Monohydrats bei 220°; der Temperaturanstieg betrug bei ihm 3° pro Minute (bei uns 10° pro Min.).

Man muß auch die schwache, doch merkliche Inflexion beim Verlust von 0,5 Mol Wasser beim Tetrahydrat besprechen. Ein stabiles 3,5-Hydrat wird nicht gebildet; ein solches wurde weder von uns, noch von anderen Autoren dargestellt. Der Wärmeeffekt kann aber dadurch erklärt werden, daß bei etwa 117° eine Diskontinuität in der Geschwindigkeit der Entweichung von Wasser vorhanden ist. Verliert ein $Be(H_2O)_4$-Tetraeder des $BeSO_4 \cdot 4\,H_2O$-Gitters ein Wassermolekül, so kann sich der Rest $Be(H_2O)_3$ einem unveränderten Tetraeder anschließen und es entsteht ein Doppeltetraeder $Be_2(H_2O)_7$. Diese Doppeltetraeder können zwar mit den SO_4-Gruppen kein stabiles Gitter bilden (wenigstens nicht unter dem angewandten Druck und der Temperatur), doch zeigt sich der Effekt ihrer Bildung in der Veränderung der Wärmeabsorption.

Die Linien der neuen Diffraktogramme von $BeSO_4 \cdot 4\,H_2O$, $BeSO_4 \cdot 2\,H_2O$, $BeSO_4 \cdot H_2O$ und $BeSO_4$ geben wir in Tab. III mit ihren Intensitäten (Flächen unter den Reflexionen) an. Die Indices hkl sind nur beim Anhydrid und Tetrahydrat bekannt.

Hier bemerken wir, daß die von CAMPBELL, SUKAWA und KOCP [7] mitgeteilten Pulverdiagramme von $BeSO_4$, $BeSO_4 \cdot H_2O$ und $BeSO_4 \cdot 2\,H_2O$ leider ganz ungenau sind und nicht von den reinen Verbindungen, sondern

von ihren Mischungen herrühren. Das von uns aus gesättigter $BeSO_4$-Lösung mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure hergestellte Dihydrat ist rein und stabil. Monohydrat kann man nur durch Entwässerung darstellen, unter Einhaltung der Versuchsbedingungen erhält man es fast rein. Allerdings ist es äußerst hygroskopisch.

Tabelle III

Die Diffraktogramme von Berylliumsulfat und seiner Hydrate

$BeSO_4 \cdot 4\,H_2O$ $a = 7{,}974$ Å, $c = 10{,}685$ Å

Netzebenenabstand, Å	Intensität	Indices hkl
5,623	11	110
5,322	1	002
3,985	52	200
3,875	100	112
3,382	12	211
3,196	14	202
2,820	2	220
2,519	65	310 213
2,493	14	222
2,412	4	114
2,280	1	312
2,219	2	204
2,168	11	321
1,995	13	400
1,938	5	224
1,903	1	411
1,883	14	330 323
1,868	4	402
1,835	5	314 215
1,784	1	006
1,780	1	420
1,774	66	332
1,694	1	422
1,599	2	404
1,484	1	424 316
1,456	3	433

Tabelle III *(Fortsetzung)*

$BeSO_4 \cdot 2H_2O$		$BeSO_4 \cdot 2H_2O$		$BeSO_4$ $a=4{,}493$ Å, $c=6{,}920$ Å		
Netzebenenabstand, Å	Intensität	Netzebenenabstand, Å	Intensität	Netzebenenabstand, Å	Intensität	Indices hkl
4,920	45	5,249	100	3,769	100	101
4,778	41	4,005	15	3,470	5	002
4,080	14	3,848	26	3,184	7	110
3,540	100	3,576	81	2,344	29	112
3,319	11	3,540	67	2,054	1	103
3,280	4	3,440	37	1,932	10	211
2,860	10	3,029	11	1,884	6	202
2,851	10	2,984	8	1,591	1	220
2,825	3	2,706	6	1,515	12	114
						213
2,789	18	2,627	14	1,461	3	301
2,605	6	2,527	3	1,444	1	222
2,451	4	2,483	1	1,418	4	310
2,374	8	2,466	1	1,370	5	204
2,353	3	2,296	30	1,328	2	105
2,262	1	2,209	5	1,316	3	312
2,219	1	2,190	8	1,256	2	303
2,163	11	2,105	15	1,224	6	321
2,115	1	1,952	3	1,169	2	224
2,051	2	1,860	3	1,137	3	215
1,927	17	1,798	6	1,096	1	314
						323
1,877	3	1,774	8			
1,840	1	1,726	3			
1,819	1	1,657	3			
1,778	6	1,524	3			
1,761	2	1,496	6			
1,666	3	1,476	5			
1,643	2	1,466	5			
1,506	3	1,402	4			
1,444	4					

Die röntgenographisch berechnete Dichte ist 2,498 $g \cdot cm^{-3}$.

Wird Tetrahydrat mit konz. H_2SO_4 erwärmt, so entsteht bei etwa 80° Dihydrat, bei etwa 250° Anhydrid.

Es wurden mannigfaltige Versuche vorgenommen, um Einkristalle zur Bestimmung der Elementarzelle und Raumgruppe des Dihydrats darzustellen. Wir haben die Löslichkeit des Tetrahydrats in wäßrigem Alkohol bei 25° bestimmt; die Ergebnisse sind die folgenden:

Konzentr. des Alkohols, %	$BeSO_4$ anh. g pro 100 cm^3 Lösung
100	0
90	0,73
80	4,65
70	8,16
0	42,35

Wird eine wäßrig-alkoholische Lösung von $BeSO_4$ eingeengt, so verdunstet zuerst Alkohol und es scheidet bei gewöhnlicher Temperatur Tetrahydrat aus; bei erhöhter Temperatur eine Mischung von Tetrahydrat und Dihydrat. Man kann die Lösung auch im Exsiccator eindunsten (Alkoholdampf wird von $CaCl_2$ absorbiert), so erhalten wir auch nur Tetrahydrat. — Es wurde eine alkoholische $BeSO_4 \cdot 4\ H_2O$-Lösung auf konz. H_2SO_4 geschichtet; wieder kristallisierte Tetrahydrat aus. Zuletzt haben wir durch eine wäßrig-alkoholische $BeSO_4$-Lösung in einem kleinen Kolben Alkoholdampf geleitet und so das Wasser allmählich daraus verdrängt, aber das Ergebnis waren wiederum nur $BeSO_4 \cdot 4\ H_2O$-Kristalle.

ZUSAMMENFASSUNG

Die bei der thermischen Dehydratation von $BeSO_4 \cdot 4\ H_2O$ auftretenden Verbindungen wurden mit einem Derivatographen und diffraktometrisch identifiziert. Der Anfang der Zersetzung der einzelnen Verbindungen und die Temperatur der Maximalgeschwindigkeit wurden bestimmt.

Aus den Gewichtsverlusten der TG-Kurve geht hervor, daß zwischen 130—140° Dihydrat, bei 240° Monohydrat entsteht. Sie zeigen nur eine kurze bzw. sehr kurze Stufe auf der TG-Kurve.

Die charakteristischen Röntgeninterferenzen des Dihydrats und des Monohydrats wurden festgestellt. — Versuche zur Darstellung von Dihydrat-Einkristallen blieben erfolglos.

LITERATUR

1. v. Awdejew: Pogg. Ann. **56,** 112 (1842).
2. Klatzo, G.: J. prakt. Chem. **106,** 227 (1869).
3. Marignac, C.: Ann. chim. phys. 4, **30,** 53 (1873).
4. Atterberg, A.: Svensk Akad. Handl. **12,** No. 5, 22 (1873).
5. Levi-Malvano, M.: Atti Linc. 5, **14, II** 502 (1905).
6. Wirth, F.: Z. anorg. Chem. **79,** 357 (1913).
7. Campbell, A. N., Sukawa, A. J., Koop, J.: J. Am. Chem. Soc. **73,** 2831 (1951).
8. Britton, H. T.: J. Chem. Soc. **1922,** 2612, **1921,** 1967.
19. Krauss, F., Gerlach, H.: Z. anorg. Chem. **140,** 67 (1924).
10. Schreiner, L., Sieverts, A.: Z. anorg. Chem. **224,** 167 (1935).
11. Rohmer, R.: Bull. Soc. chim. **10,** 468 (1943).
12. Fialkow, A., Schargorodski, C. D.: Ж. Общ. Хим. (Schur. obsch. Khim.) **18,** 1747 (1948).
13. Taboury, F.: Compt. rend. **159,** 180 (1914).
14. Paulik, F., Paulik, J., Erdey, L.: Z. anal. Chem. **160,** 241 (1958).
15. Kokkoros, P.: Tschermaks Min. Petr. Mitt. **6,** 116 (1956).
16. Grund, A.: Tschermaks Min. Petr. Mitt. **5,** 227 (1954).
17. Beevers, C. A., Lipson, H.: Z. Krist. **82,** 297 (1932).
18. Terem, H. N.: Compt. rend. **222,** 1347 (1946).

Hydrates of Beryllium Sulphate

I. NÁRAY-SZABÓ and A. KÁLMÁN

Summary. The compounds formed during the thermal dehydration of $BeSO_4 \cdot 4\,H_2O$ were identified with a derivatograph and also with their diffractograms. The beginning of the decomposition and the temperature of the maximal velocity of the decomposition was determined for each compound.

It follows from the weight losses of the TG-curve that between 130—140° dihydrate, and at 240° monohydrate is formed. The first shows a short and the second a very short step on the dehydration curve.

The characteristic X-ray interferences of the dihydrate and monohydrate were determined. — Attempts to prepare single crystals of the dihydrate were fruitless.

О гидратах сульфата берилия

И. НАРАИ-САБО и А. КАЛЬМАН

Резюме. Образующиеся при термической дегидратации $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ соединения идентифицированы дериватографом и дифрактометрически. В начале разложения отдельных соединений авторы определили также и температуру максимальной скорости.

Из потери веса кривой ТГ следует, что между 130 и 140° С образуется дигидрат, а при 240° С — моногидрат. Эти соединения обнаруживают на кривой ТГ только короткую, собственно очень короткую ступень.

Далее авторы установили также и характерные рентгеновские интерференции дигидрата и моногидрата. Опыты, направленные на получение индивидуальных кристаллов дигидрата остались безуспешными.

Dr. István NÁRAY-SZABÓ
Alajos KÁLMÁN } Budapest II. Pusztaszeri út 57/69.

EINE EINFACHE MIKROMETHODE ZUR BESTIMMUNG DER HYDRAZIDE N-ACYLIERTER AMINOSÄUREN UND PEPTIDE

H. MEDZIHRADSZKY-SCHWEIGER

(Institut für Organische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 10. Januar 1962

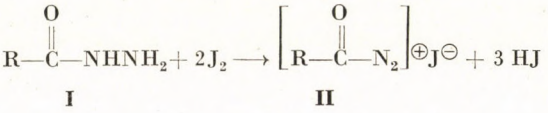
Bei Peptidsynthesen werden als Zwischenprodukte oft Säureazide herangezogen, die man aus Hydraziden N-acylierter Aminosäuren oder Peptiden frisch bereitet. Die Hydrazide selbst werden der Regel nach durch Umsetzung der entsprechenden Ester mit Hydrazin hergestellt. Die Reinheitsprüfung der Hydrazide, die im allgemeinen schwer verbrennbare Verbindungen darstellen, beschränkt sich meist nur auf ihre Elementaranalyse und vorwiegend auf die Bestimmung ihres gesamten Stickstoffgehaltes nach dem Kjeldahl- oder Dumas-Verfahren, doch stößt man eben hier oft auf Schwierigkeiten. Zu beachten ist weiterhin, daß der Unterschied zwischen dem Stickstoffgehalt der Polypeptidester höherer Gliederzahl und der aus ihnen hergestellten Hydrazide zu gering ist, um aus diesen Analysenwerten auf den quantitativen Verlauf einer Hydrazidbildung sicher folgern zu können. Es war deshalb angezeigt, eine entsprechende Methode ausfindig zu machen, die die spezifische Mikrobestimmung des der Hydrazidgruppe angehörenden Stickstoffs ermöglicht.

Zur Bestimmung des Hydrazins und einiger primären Hydrazinderivate sind mehrere Methoden bekannt, die auf der leichten Oxydierbarkeit dieser Verbindungen beruhen. Demgemäß werden sie mit verschiedenen Reagenzien, z. B. Kaliumjodat [1], Kupfer(II)sulfat [2] oder Jod [3] oxydiert und entweder maßanalytisch aus dem Verbrauch des Oxydationsmittels, oder fallweise gasvolumetrisch aus der Menge des freigesetzten Stickstoffs bestimmt. Als erste haben wohl RAY und SEN [4] eine gasvolumetrische Makromethode beschrieben; als Oxydationsmittel wurde Trikaliumhexacyanoferrat angewandt. Nach einer analogen Methode von SIGGIA [2] wird die Oxydation in schwefelsaurer Lösung mit Kupfer(II)sulfat durchgeführt. — Eine gasvolumetrische Mikromethode ist erst unlängst von MCKENNIS und Mitarbeiter [5] beschrieben worden; die Oxydation wird in salzsaurer Lösung mit Kaliumjodat bewirkt und der freigesetzte Stickstoff im Warburg-Apparat manometrisch bestimmt. Mit Hilfe dieser Methode ließen sich zahlreiche Hydrazinderivate, darunter auch Hydrazide einiger Carbonsäuren und N-acylierter Aminosäuren — abgesehen von einigen Ausnahmen — zufriedenstellend bestimmen.

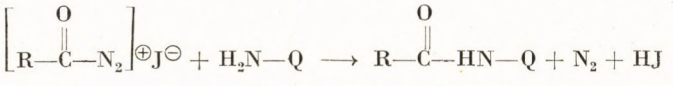
Die weit einfachere, oxydimetrische Bestimmung der Hydrazinderivate läßt sich auf die Hydrazide N-acylierter Aminosäuren und Peptide wegen der

Oxydierbarkeit gleichfalls anwesender anderer Gruppen oder wegen der schlechten Löslichkeit der Verbindungen in wäßrigem Medium fallweise nicht übertragen. Es schien jedoch die Möglichkeit zu bestehen, eine einfache gasvolumetrische Mikromethode zu finden, die sich als Meßgerät des Preglschen Mikroazotometers bedient. Beim Suchen einer solchen Methode wurde auf die Anwendungsmöglichkeit eines organischen Lösungsmittels Gewicht gelegt, in welchem die Hydrazide oben erwähnten Typs gut löslich sind.

Es wurde gefunden, daß sich nach dem Prinzip der von WOLMAN, GALLOP und PATCHORNIK [6] entwickelten Peptidsynthese die Hydrazide (**I**) bis zur quantitativen Stickstoffabgabe äußerst leicht umsetzen lassen, wenn man sie in Dimethylformamid in Gegenwart eines primären oder sekundären Amins mit Jod oxydiert. Vermutlicherweise verläuft die Reaktion über das Diazoniumsalz (**II**), das sich schon selbst unter Stickstoffabgabe zu zersetzen vermag; diese Spaltung wird vom anwesenden Amin (**III**) sehr beschleunigt, wobei letzteres zu **IV** acyliert wird, ferner sein Überschuß den entstandenen Jodwasserstoff abfängt:



I **II**



II **III** **IV**

Ausführung der Bestimmung

Als Reaktionsgefäß (s. Abbildung) dient ein kleines Gaswaschgerät, das mit einem eingeschliffenen Seitenansatz versehen ist. Die Substanz (3—10 mg je nach der Menge des zu erwartenden Stickstoffs) wird in ein Mikrowägegläschen

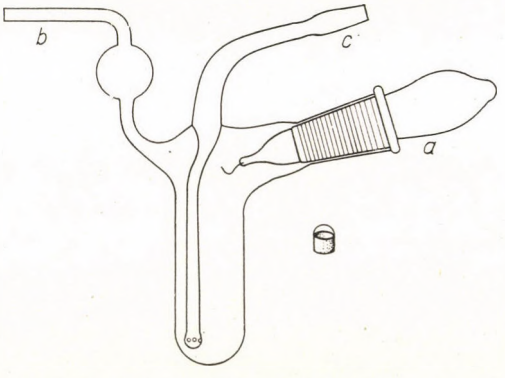


Abb. 1. Reaktionsgefäß zur Hydrazidbestimmung
Maß: Hälfte der Originalgröße

mit Henkel eingewogen, das man dann am Platinhaken des Glasstopfens *a* aufhängt. Man beschickt das Reaktionsgefäß mit 1 ml einer 2%igen Lösung von Jod in Dimethylformamid, setzt 2—3 Tropfen *n*-Butylamin zu, verbindet nachher das Rohr *b* mit dem Mikroazotometer durch Vermittlung des Hahnes mit Hebelgriff und verdrängt die Luft aus der Apparatur mit Kohlendioxyd durch das Rohr *c*, das an ein mit fester Kohlensäure beschicktem Dewar-Gefäß mit nachgeschaltetem Druckregler angeschlossen ist. Dabei verfährt man ebenso wie dies bei der Vorbereitung der Stickstoffbestimmung nach Dumas—Pregl üblich ist. Ist dies getan und die Meßröhre des Azotometers mit Lauge gefüllt, läßt man durch entsprechendes Drehen des Stöpsels *a* das Wägegläschen samt Substanz in die Reagenzlösung fallen. Der Regel nach setzt die Reaktion, die an der regen Gasentwicklung erkennbar ist, sofort ein. Sollte die Reaktion zu träge sein, erwärmt man das Reaktionsgemisch ganz gelinde mit einer Mikroflamme. Nach dem Ablaufen der Gasentwicklung spült man den Stickstoff mit Kohlendioxyd in das Azotometer gänzlich über, wobei man ganz so verfährt wie am Ende der Stickstoffbestimmung nach Dumas—Pregl. Eine Bestimmung dauert etwa 20 Minuten.

In der Tabelle sind die Ergebnisse der bisher durchgeführten Analysen angegeben. Sämtliche Präparate wurden in unserem Institut hergestellt und ihre Reinheit auch mittels Elementaranalyse geprüft. Vergleichsweise wurde

Verbindung*	Bruttoformel	Hydrazid-N, %		
		ber.	gef.	
Z-Gly-N_2H_3	$C_{10}H_{13}O_3N_3$	12,55	12,40	12,52
Z-α-Glu-N_2H_3	$C_{13}H_{17}O_5N_3$	9,48	9,47	9,50
Z-Met-N_2H_3	$C_{13}H_{19}O_3N_3S$	9,42	9,17	9,58
Z-Ser-N_2H_3	$C_{11}H_{15}O_4N_3$	11,06	11,11	11,31
Tos-Ser-N_2H_3	$C_{10}H_{15}O_4N_3S$	10,25	10,36	10,60
Z-Ser-Tyr-N_2H_3	$C_{20}H_{24}O_6N_4$	6,73	6,78	6,76
Z(Cl)-Val-Tyr-N_2H_3	$C_{22}H_{27}O_5N_4Cl$	6,05	6,11	6,15
Z-Gly-Leu-N_2H_3	$C_{16}H_{24}O_4N_4$	8,33	8,27	8,44
Bz-Gly-Gly-N_2H_3	$C_{11}H_{14}O_3N_4$	11,20	11,27	11,35
Z-(S-Bzl)-Cys-Tyr-Ileu-N_2H_3	$C_{33}H_{41}O_6N_5S$	4,40	4,35	4,50
Z-Glu(NH_2)-Asp(NH_2)-(S-Bzl)-Cys-N_2H_3	$C_{27}H_{35}O_7N_7S$	4,65	4,41	4,86
Z-Ser-Tyr-Ser-Met-Glu-His-Phe-N_2H_3	$C_{48}H_{61}O_{14}N_{11}S \cdot 4\,H_2O$	2,50	2,32	2,45
Isonicotinsäurehydrazid	$C_6H_7N_3O$	20,44	20,32	20,61
Benzhydrazid	$C_7H_8N_2O$	20,58	20,45	20,70

* Die Namen der Aminosäure- und Peptidderivate sind nach dem Vorschlag von BRAND und EDSALL [7] abgekürzt geschrieben. Bz = Benzoyl; Bzl = Benzyl; Tos = Toluolsulfonyl; Z = Carbobenzyloxy; Z(Cl) = *p*-Chlorbenzyloxycarbonyl.

als einfaches Modell auch Isonicotinsäurehydrazid und Benzhydrazid der Bestimmung unterworfen.

Alle untersuchten Verbindungen waren in Dimethylformamid leicht löslich. Es sei noch bemerkt, daß anstatt *n*-Butylamin auch eine wäßrige Dimethylaminlösung verwendet werden kann.

Herrn Prof. V. BRUCKNER sei für die Anregung dieser Arbeit und für die wertvollen Ratschläge, ferner Frl. M. LIBOR für die geschickte Hilfe auch an dieser Stelle gedankt.

LITERATUR

1. JAMIESON, G. S.: Am. J. Sci. (4) **33,** 352 (1912).
2. SIGGIA, S., LOHR, L. J.: Anal. Chem. **21,** 1202 (1949).
3. PENNEMANN, R. A., AUDRIETH, L. F.: Anal. Chem. **20,** 1058 (1948).
4. RAY, P. R., SEN, H. K.: Z. anorg. Chem. **76,** 380 (1912).
5. MC KENNIS, H., WEATHERBY, J. H., DELLIS, E. P.: Anal. Chem. **30,** 499 (1958).
6. WOLMAN, V., GALLOP, P. M., PATCHORNIK, A.: J. Am. Chem. Soc. **83,** 1203 (1961).
7. BRAND, E., EDSALL, J. T.: Ann. Rev. Biochemistry **16,** 223 (1947).

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird eine einfache gasvolumetrische Bestimmung der Hydrazide N-acylierter Aminosäuren und Peptide beschrieben, die darauf beruht, daß sich in Dimethylformamidlösung mittels Jod der der Hydrazidgruppe angehörende Stickstoff freisetzen läßt.

Simple Micromethod for the Determination of the Hydrazides of N-Acylated Amino Acids and Peptides

H. MEDZIHRADSZKY-SCHWEIGER

Summary. A simple gas-volumetric method is described for the determination of the hydrazides of N-acylated amino acids and peptides. The method is based on the fact that nitrogen belonging to the hydrazide group is liberated in a dimethylformamide solution on the oxidizing effect of iodine.

Простой микрометод для определения гидразидов N-ацилированных аминокислот и пептидов

Х. МЕДЗИГРАДСКИ-ШВЕЙГЕР

Резюме. Приводится простой газообъемный метод для определения гидразидов N-ацилированных аминокислот и пептидов, основывающийся на том, что в диметилформамидном растворе под влиянием окисляющего действия иода освобождается азот гидразидной группы.

Frau Hedvig MEDZIHRADSZKY-SCHWEIGER; Budapest VIII.
Múzeum körút 4*b*

ZUSAMMENHANG DES MOLVOLUMENS UND DES KRITISCHEN DRUCKS MIT DER ATOMZAHL

J. Benkő

Eingegangen am 20. Dezember 1961

In der Mehrzahl der Gleichungen, welche die von uns zwischen verschiedenen physikalischen Konstanten kovalenter Verbindungen früher festgestellten Beziehungen zum Ausdruck bringen [1], kommt die Atomzahl* vor, auf deren Bedeutung allein schon dieser Umstand genügend hinweist.

1

Schon Longinescu [2] hatte, als er eine Methode zur Bestimmung der Polymerisationsstufe organischer Verbindungen auszuarbeiten versuchte, unter anderem gefunden, daß die Atomzahl (n) annähernd in folgendem Verhältnis zu dem absoluten Schmelzpunkt (t_f) und zur Dichte (d) der betreffenden Verbindung steht:

$$n \approx \left(\frac{t_f}{70d}\right)^2. \qquad \text{(L—1)}$$

Die hier vorkommenden drei Größen sind auch in einer der oben erwähnten Beziehungen enthalten; die entsprechende Formel, die außerdem das Molekulargewicht (M) enthält, ist:

$$\frac{\sqrt{t_f}}{d}\sqrt{\frac{M}{n}} \approx 40. \qquad \text{(B—1)}$$

Diese beiden Ausdrücke können zusammengefaßt werden; aus (L—1) ist

$$t_f \approx 70d\sqrt{n},$$

aus (B—1)

$$t_f \approx \frac{1600\,d^2\,n}{M},$$

folglich

$$\frac{M}{d\sqrt{n}} \approx \text{konst.} = 23. \qquad \text{(LB—1)}$$

* Atomzahl: Zahl der das Molekül bildenden Atome.

LONGINESCU hatte noch in einer anderen seiner Untersuchungen [3] gefunden — wie vor ihm auch WALKER [4] —, daß der abs. Siedepunkt (t_s) bei zahlreichen organischen Verbindungen in geradem Verhältnis zur Quadratwurzel des Molekulargewichts steht:

$$t_s / \sqrt{M} \approx 37. \qquad \text{(L—2)}$$

Diese beiden physikalischen Größen kommen auch in einer anderen Formel BENKŐS vor:

$$\frac{t_s}{d_s} \sqrt{\frac{M}{n}} \approx \text{konst.} = 1000. \qquad \text{(B—2)}$$

Aus der Vereinigung der beiden letzten Gleichungen ergibt sich die Formel

$$\frac{M}{d_s \sqrt{n}} \approx \text{konst.} = 27, \qquad \text{(LB—2)}$$

deren Konstante von der des auf anderem Wege erhaltenen Zusammenhangs (LB—1) nicht bedeutend abweicht. Die Abweichung entspringt einerseits dem Umstand, daß die beiden empirischen Zusammenhänge (LB—1) und (LB—2) unter Berücksichtigung der physikalischen Größen nur teilweise identischer Verbindungen ermittelt wurden, anderseits dem Umstand, daß die Dichtewerte bei LONGINESCU auf Zimmertemperatur, bei uns jedoch auf Siedepunkte (d_s) — also auf übereinstimmende Temperaturen — bezogen sind.

Wir haben die Berechnung der die gegenseitige Beziehung von M, d_s und n ausdrückenden Konstante in bezug auf etwa 150 (größtenteils organische) Verbindungen und einige negative Elemente durchgeführt. Bei nicht geringer Streuung ergab sich ein Mittelwert von 26. Durch die Formel

$$\frac{M}{d_s \sqrt{n}} \approx \text{konst.} = 26 \qquad (1)$$

wird also ausgedrückt, daß — bei den in Tab. I vorkommenden Typen von Substanzen — die Dichte in annäherndem Verhältnis zum Quotienten des Molekulargewichts und der Quadratwurzel der Atomzahl steht:

$$d_s \approx \frac{M}{26 \sqrt{n}} . \qquad (1.1)$$

Obige Gleichung kann auch in folgender Form geschrieben werden:

$$d_s \approx \frac{\sqrt{M}}{26} \sqrt{\frac{M}{n}},$$

Tabelle I

*Die gemessenen sowie die auf Grund der neuen Beziehungen errechneten physikalischen Konstanten**

Atomzahl, n ($\sqrt{n}$)	Molgewicht, M	Bruttoformel	Name	Strukturformel	Dichte, d_s	Molvolumen, V_s		Kritischer Druck, p_k	
						gemessen	gemäß (1.3) errechnet	gemessen	gemäß (2.1) errechnet
2									
(1,41)	28,0	CO	Kohlenoxid		0,79	35,6	36,7		
,,	28,0	N_2	Stickstoff		0,81	34,6	,,		
,,	36,5	HCl	Chlorwasserstoff		1,19	30,6	,,	82,5	109,2
,,	54,5	ClF	Chlormonofluorid		1,63	33,4	,,		
,,	70,9	Cl_2	Chlor		1,57	45,2	,,	76,1	,,
,,	80,9	HBr	Bromwasserstoff		2,16	37,4	,,	84,0	,,
,,	129,9	HJ	Jodwasserstoff		2,80	45,7	,,	82,0	,,
,,	159,8	Br_2	Brom		3,00	53,3	,,	121,0	,,
3									
(1,73)	34,1	H_2S	Schwefelwasserstoff		0,95	35,9	45,0	89,0	89,0
,,	44,0	N_2O	Distickstoffoxid		1,22	36,1	,,	71,0	,,
,,	46,0	NO_2	Stickstoffdioxid					99,0	,,
,,	48,0	O_3	Ozon		1,22	39,4	,,	92,3	,,
,,	61,5	CNCl	Chlorcyan	ClC : N	1,20	51,2	,,		
,,	64,1	SO_2	Schwefeldioxid		1,46	43,9	,,	78,0	,,
,,	65,5	NOCl	Nitrosylchlorid		1,40	46,8	,,	90,0	,,
,,	81,0	H_2Se	Selenwasserstoff		2,12	38,1	,,	91,0	,,
,,	129,6	H_2Te	Tellurwasserstoff		2,70	48,0	,,		
4									
(2)	34,0	PH_3	Phosphin		0,75	45,3	51,9	64,5	77,0
,,	52,0	C_2N_2	Dicyan		0,95	54,7	,,	59,8	,,
,,	66,0	COF_2	Carbonylfluorid		~1,20	~55,0	,,		
,,	66,2	H_2S_2	Wasserstoffdisulfid		~1,23	~50,9	,,		
,,	77,9	AsH_3	Arsenwasserstoff		1,62	48,1	,,		
,,	80,1	SO_3	Schwefeltrioxid		~1,80	~44,4	,,	83,8	,,
,,	81,5	NO_2Cl	Nitrylchlorid		1,44	55,6	,,		
,,	86,1	SOF_2	Thionylfluorid		~1,56	~55,2	,,		
,,	124,8	SbH_3	Antimonwasserstoff		2,20	56,7	,,		
,,	131,9	AsF_3	Arsentrifluorid		~2,5	~53,0	,,		
,,	136,9	BrF_3	Bromtrifluorid		2,5	54,8	,,		

* *Quellenwerke.* LANGE: Handbook of Chemistry, 1961. — Handbook of Chemistry and Physik, 1956. — ULLMANNS Enzyklopädie der techn. Chemie. — Handbuch des Chemikers, 1957. — NÁRAY-SZABÓ: Anorg. Chemie, Bd. I, II; 1959, 1962.

Tabelle I (Fortsetzung)

Atomzahl, n ($\sqrt{n}$)	Molgewicht, M	Bruttoformel	Name	Strukturformel	Dichte, d_s	Molvolumen, V_s		Kritischer Druck, p_k	
						gemessen	gemäß (1.3) errechnet	gemessen	gemäß (2.1) errechnet
5									
(2,24)	34,0	CH_3F	Methylfluorid					62,0	68,8
,,	50,5	CH_3Cl	Methylchlorid		~0,95	~53,2	58,2	66,0	,,
,,	68,0	C_3O_2	Trikohlenstoffdioxid	O : C : C : C : O	1,10	61,8	,,		
,,	76,0	N_2O_3	Distickstofftrioxid		1,44	52,8	,,		
,,	76,6	GeH_4	Germaniumhydrid		~1,40	~54,0	,,		
,,	85,0	$C_2H_2Cl_2$	Methylenchlorid		1,30	65,4	,,	60,0	,,
,,	102,1	SO_2F_2	Sulfurylfluorid		~1,70	~60,0	,,		
,,	173,9	CH_2Br_2	Methylenbromid		~2,40	~72,4	,,	70,6	,,
6									
(2,45)	41,1	C_2H_3N	Methylisocyanid	CH_3NC	~0,70	~58,8	63,7		
,,	48,1	CH_4S	Methylmercaptan	CH_3SH	0,87	55,3	,,	71,4	62,9
,,	50,1	C_4H_2	Diacetylen	HC ⋮ C · C ⋮ CH	0,72	69,9	,,		
,,	66,0	P_2H_4	Diphosphin		~0,98	67,0	,,		
,,	97,0	$C_2H_2Cl_2$	cis α,β-Dichloräthylen	CHCl : CHCl				57,9	,,
,,	107,0	C_2H_3Br	Vinylbromid	CH_2 : CHBr	1,53	70,4	,,		
7									
(2,65)	40,1	C_3H_4	Methylacetylen	$CH_3C \vdots CH$	~0,67	~60,0	68,9	52,8	58,1
,,	53,1	C_3H_3N	Acrylnitril	CH_2 : CH · C ⋮ N	~0,77	~68,9	,,		
,,	57,1	CH_3N_3	Methylazid	$CH_3N(N)_2$	0,85	67,2	,,		
,,	61,0	CH_3NO_2	Nitromethan	CH_3NO_2	~0,98	~62,0	,,	62,3	,,
,,	62,0	C_2H_3OF	Acetylfluorid	CH_3COF	0,98	63,3	,,		
,,	108,0	N_2O_5	Stickstoffpentoxid		~1,60	~67,5	,,		
8									
(2,83)	27,7	B_2H_6	Diboran		~0,42	~66,0	73,6		
,,	56,1	C_3H_4O	Acrolein	CH_2 : CH · CHO	~0,81	~69,3	,,		
,,	60,1	$C_2H_4O_2$	Essigsäure	CH_3CO_2H	~0,89	~67,5	,,	57,2	54,4
,,	60,1	$C_2H_4O_2$	Methylformiat	HCO_2CH_3	0,95	63,2	,,	59,0	,,
,,	64,5	C_2H_5Cl	Äthylchlorid		0,90	71,7	,,	52,0	,,
,,	77,0	CH_3O_3N	Methylnitrat	CH_3ONO_2	~1,10	~70,0	,,		
,,	99,0	$C_2H_4Cl_2$	Dichloräthan	$(CH_2Cl)_2$	~1,20	~82,5	,,	53,0	,,
,,	109,0	C_2H_5Br	Äthylbromid		~1,43	~76,2	,,	61,5	,,

Tabelle I (Fortsetzung)

Atomzahl, n ($\sqrt{n}$)	Molgewicht, M	Bruttoformel	Name	Strukturformel	Dichte, d_s	Molvolumen, V_s		Kritischer Druck, p_k	
						gemessen	gemäß (1.3) errechnet	gemessen	gemäß (2.1) errechnet
9									
(3)	42,1	C_3H_6	Propylen	$CH_3CH : CH_2$	0,60	70,1	78,0	45,6	51,3
,,	46,1	C_2H_6O	Dimethyläther	$(CH_3)_2O$	~0,70	65,9	,,	53,0	,,
,,	55,1	C_3H_5N	Äthylisocyanid	$C_2H_5N \vdots C$	~0,70	~78,7	,,		
,,	62,1	C_2H_6S	Äthylmercaptan	C_2H_5SH	0,82	75,6	,,	54,2	,,
,,	62,1	C_2H_6S	Dimethylsulfid	$(CH_3)_2S$	0,82	75,6	,,	54,6	,,
,,	68,1	C_4H_4O	Furan	$CH : CH \cdot CH : CH \cdot O$	0,92	74,0	,,		
,,	76,5	C_3H_5Cl	Allylchlorid	$CH_2 : CH \cdot CH_2Cl$	0,92	83,1	,,		
,,	80,5	C_2H_5OCl	Chlormethylmethyläther	$ClCH_2 \cdot O \cdot CH_3$	~0,99	~81,3	,,		
,,	84,1	C_4H_4S	Thiophen	$CH : CH \cdot CH : CH \cdot S$	~0,98	~85,8	,,	48,0	,,
10									
(3,16)	45,1	C_2H_7N	Dimethylamin	$(CH_3)_2NH$	0,67	67,1	82,2	51,7	48,8
,,	54,1	C_4H_6	Dimethylacetylen	$CH_3C \vdots CCH_3$	0,68	79,5	,,		
,,	54,1	C_4H_6	Butadien-(1.3)	$(CH_2 : CH)_2$	0,65	83,2	,,	42,7	,,
,,	54,1	C_4H_6	Butadien-(1.2)	$CH_3CH : C : CH_2$	0,64	84,5	,,		
,,	54,1	C_4H_6	Äthylacetylen	$C_2H_5C \vdots CH$	0,64	84,5	,,		
,,	58,1	C_3H_6O	Dimethylketon	$(CH_3)_2CO$	0,76	76,3	,,	47,0	,,
,,	71,1	C_3H_5ON	Äthylisocyanat	C_2H_5NCO	~0,87	~81,7	,,		
,,	75,1	$C_2H_5O_2N$	Äthylnitrit	C_2H_5ONO	0,90	83,4	,,		
,,	76,1	C_3H_5OF	Propionylfluorid	C_2H_5COF	0,94	81,0	,,		
,,	106,0	C_2H_7As	Äthylarsin	$C_2H_5AsH_2$	~1,20	~88,3	,,		
11									
(3,32)	44,1	C_3H_8	Propan		0,57	77,4	86,3	43,0	46,4
,,	57,1	C_3H_7N	Allylamin	$CH_2CH : CH_2NH_2$	0,69	83,0	,,		
,,	66,1	C_5H_6	Cyclopentadien-(1.3)	$CH : CH \cdot CH : CH \cdot CH_2$	0,78	84,7	,,		
,,	70,1	C_4H_6O	Methacrolein	$CH_2 : C(CH_3)CHO$	~0,81	86,5	,,		
,,	74,1	$C_3H_6O_2$	Äthylformiat	$HCO_2 \cdot C_2H_5$	0,88	84,2	,,	46,8	,,
,,	74,1	$C_3H_6O_2$	Methylacetat	$CH_3CO_2 \cdot CH_3$	0,90	82,3	,,	46,3	,,
,,	74,1	$C_3H_6O_2$	Propionsäure	$C_2H_5CO_2H$	~0,90	~82,3	,,	53,0	,,
,,	78,5	C_3H_7Cl	n-Propylchlorid		0,87	90,3	,,	45,2	,,

Tabelle I (Fortsetzung)

Atomzahl, n ($\sqrt{n}$)	Molgewicht, M	Bruttoformel	Name	Strukturformel	Dichte, d_s	Molvolumen, V_s		Kritischer Druck, p_k	
						gemessen	gemäß (1.3) errechnet	gemessen	gemäß (2.1) errechnet
12									
(3,46)	56,1	C_4H_8	cis-Butylen-(2)	$CH_3CH : CHCH_3$	~0,64	~88,0	90,0	41,0	44,5
,,	56,1	C_4H_8	Isobutylen	$(CH_3)_2C : CH_2$	0,62	90,5	,,	39,5	,,
,,	60,1	C_3H_8O	Methyläthyläther	$CH_3OC_2H_5$	~0,70	~85,9	,,	43,4	,,
,,	60,1	C_3H_8O	n-Propylalkohol	C_3H_7OH	~0,74	~81,2	,,	49,9	,,
,,	60,1	C_3H_8O	Isopropylalkohol	$(CH_3)_2CHOH$	0,73	82,3	,,	53,0	,,
,,	76,1	C_3H_8S	Methyläthylsulfid	$CH_3SC_2H_5$	~0,81	~93,9	,,	42,0	,,
,,	76,1	C_3H_8S	n-Propylmercaptan	C_3H_7SH	~0,81	~93,9	,,		
,,	78,1	C_6H_6	Benzol		~0,82	~95,2	,,	47,7	,,
,,	96,1	C_6H_5F	Fluorbenzol		~0,97	~99,1	,,	44,6	,,
,,	156,9	C_6H_5Br	Brombenzol					44,6	,,
13									
(3,61)	59,1	C_3H_9N	n-Propylamin	$C_3H_7NH_2$	0,69	85,6	93,9	46,3	42,6
,,	59,1	C_3H_9N	Isopropylamin	$(CH_3)_2CHNH_2$	0,67	88,2	,,		
,,	59,1	C_3H_9N	Trimethylamin	$(CH_3)_3N$	0,65	91,0	,,	41,0	,,
,,	68,1	C_5H_8	Cyclopenten	$CH : CHCH_2CH_2CH_2$	~0,75	~90,8	,,		
,,	68,1	C_5H_8	Pentadien-(2.3)	$CH_3CH : C : CHCH_3$	0,68	100,0	,,		
,,	72,1	C_4H_8O	Methylallyläther	$CH_2 : CHCH_2OCH_3$	0,75	96,1	,,		
,,	72,1	C_4H_8O	Methyläthylketon	$CH_3COC_2H_5$	0,76	94,9	,,	39,5	,,
,,	72,1	C_4H_8O	2-Methylpropanal	$(CH_3)_2CHCHO$	0,76	94,9	,,		
,,	72,1	C_4H_8O	Isobutylenoxid	$(CH_3)_2C \cdot CH_2O$	0,78	92,4	,,		
,,	76,1	C_3H_8O	Dimethoxymethan	$CH_2(OCH_3)_2$	0,84	90,6	,,		
,,	89,1	$C_3H_7O_2N$	n-Propylnitrit	C_3H_7ONO	0,90	96,0	,,		
,,	102,1	$C_4H_6O_3$	Essigsäureanhydrid	$(CH_3CO)_2O$				46,0	,,
,,	103,1	C_7H_5N	Benzonitryl	C_6H_5CN				41,6	,,
14									
(3,74)	58,1	C_4H_{10}	n-Butan		~0,60	~96,9	97,2	37,5	41,2
,,	58,1	C_4H_{10}	Isobutan	$(CH_3)_3CH$	0,61	95,2	,,	36,5	,,
,,	88,1	$C_4H_8O_2$	Methylpropionat	$C_2H_5CO_2CH_3$	~0,89	~99,0	,,	39,3	,,
,,	88,1	$C_4H_8O_2$	n-Propylformiat	$HCO_2C_3H_7$	~0,87	~101,2	,,	40,1	,,
,,	88,1	$C_4H_8O_2$	Isobuttersäure	$(CH_3)_2CHCO_2H$	~0,90	~98,0	,,	40,0	,,
,,	88,1	$C_4H_8O_2$	Äthylacetat	$CH_3CO_2C_2H_5$	~0,88	~100,0	,,	37,8	,,

Tabelle I (Fortsetzung)

Atomzahl, n ($\sqrt[3]{n}$)	Molgewicht, M	Bruttoformel	Name	Strukturformel	Dichte, d_s	Molvolumen, V_s gemessen	Molvolumen, V_s gemäß (1.3) errechnet	Kritischer Druck, p_k gemessen	Kritischer Druck, p_k gemäß (2.1) errechnet
14									
(3,74)	92,6	C_4H_9Cl	n-Butylchlorid		~0,87	~106,3	97,2	48.5	41,2
,,	93,1	C_6H_7N	Anilin	$C_6H_5NH_2$	~0,94	~99,0	,,		
15									
(3,87)	70,1	C_5H_{10}	Penten-1	$C_3H_7CH : CH_2$	0,63	111,2	100,6	40,0	39,8
,,	70,1	C_5H_{10}	Penten-2	$C_2H_5CH : CHCH_3$	0,64	109,5	,,	40,4	,,
,,	70,1	C_5H_{10}	Cyclopentan	$(CH_2)_5$	0,72	97,4	,,	44,6	,,
,,	74,1	$C_4H_{10}O$	Diäthyläther	$(C_2H_5)_2O$	0,69	107,4	,,	35,6	,,
,,	74,1	$C_4H_{10}O$	Methyl-n-propyläther	$CH_3OC_3H_7$	0,72	103,0	,,		
,,	74,1	$C_4H_{10}O$	Isobutylalkohol	$(CH_3)_2CHCH_2OH$	~0,75	~98,7	,,	48,0	,,
,,	90,2	$C_4H_{10}S$	Diäthylsulfid	$(C_2H_5)_2S$	~0,68	~112,0	,,	39,1	,,
,,	92,1	C_7H_8	Toluol	$C_6H_5CH_3$				40,3	,,
16									
(4)	73,1	$C_4H_{11}N$	Diäthylamin	$(C_2H_5)_2NH$	0,68	107,5	104,0	36,6	38,5
,,	73,1	$C_4H_{11}N$	n-Butylamin	$C_4H_9NH_2$	~0,72	~101,5	,,		
,,	73,1	$C_4H_{11}N$	Isobutylamin	$(CH_3)_2CHCH_2NH_2$	~0,70	~104,4	,,		
,,	86,1	$C_5H_{10}O$	Trimethylacetaldehid	$(CH_3)_3CCHO$	~0,76	~113,2	,,		
,,	90,1	$C_4H_{10}O_2$	Diäthylperoxid	$(C_2H_5O)_2$	~0,81	~111,0	,,		
,,	108,1	C_7H_8O	m-Kresol	$CH_3C_6H_4OH$				45,0	,,
,,	108,1	C_7H_8O	Anisol	$C_6H_5OCH_3$				41,3	,,
17									
(4,12)	72,1	C_5H_{12}	n-Pentan		0,61	118,2	107,1	33,3	37,4
,,	72,1	C_5H_{12}	Isopentan	$(CH_3)_2CHC_2H_5$	0,62	116,1	,,	32,9	,,
,,	85,2	$C_5H_{11}N$	Piperidin	$NH : (CH_2)_5$	~0,80	~106,5	,,	45,9	,,
,,	102,1	$C_5H_{10}O_2$	Äthylpropionat	$(C_2H_5)_2CO_2$				34,6	,,
,,	102,1	$C_5H_{10}O_2$	n-Methylbutyrat	$C_3H_7CO_2CH_3$	~0,85	~120,1	,,	34,3	,,
,,	102,1	$C_5H_{10}O_2$	n-Isobutylformiat	$HCO_2CH_2CH(CH_3)_2$	~0,84	~121,5	,,	38,0	,,
18									
(4,24)	84,2	C_6H_{12}	Cyklohexan	$(CH_2)_6$	~0,75	~112,0	110,2	40,0	36,3
,,	84,2	C_6H_{12}	Methylcyclopentan	$CH_3CH(CH_2)_6$	0,71	118,6	,,	37,4	,,
,,	88,2	$C_5H_{12}O$	Äthylpropyläther	$C_2H_5OC_3H_7$	0,71	124,2	,,	32,1	,,

Tabelle I (Fortsetzung)

Atomzahl, n ($\sqrt{n}$)	Molgewicht, M	Bruttoformel	Name	Strukturformel	Dichte, d_s	Molvolumen, V_s		Kritischer Druck, p_k	
						gemessen	gemäß (1.3) errechnet	gemessen	gemäß (2.1) errechnet
18									
(4,24)	88,2	$C_5H_{12}O$	Isoamylalkohol	$C_5H_{11}OH$	~0,75	~112,0	107,1		
,,	106,2	C_8H_{10}	Äthylbenzol	$C_6H_5C_2H_5$				36,9	36,3
,,	106,2	C_8H_{10}	o-Xylol	$C_6H_4(CH_3)_2$				35,7	,,
,,	106,2	C_8H_{10}	m-Xylol	$C_6H_4(CH_3)_2$				34,6	,,
,,	128,2	$C_{10}H_8$	Naphthalin	$(C_5H_4)_2$				39,2	,,
19									
(4,36)	87,2	$C_5H_{13}N$	Methyl-n-butylamin	$CH_3NHC_4H_9$	~0,69	~126,4	113,4		
			Methyl-i-butylamin			,,	,,		
,,	122,2	$C_8H_{10}O$	Äthylphenyläther	$C_6H_5OC_2H_5$				33,8	35,3
20									
(4,47)	86,2	C_6H_{14}	n-Hexan	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	~0,62	~139,0	116,2	29,6	34,4
,,	86,2	C_6H_{14}	Isohexan	$(CH_3)_2CHCH_2C_2H_5$	0,63	137,0	,,	29,9	,,
,,	86,2	C_6H_{14}	2.3-Dimethylbutan	$[(CH_3)_2CH]_2$	~0,64	~134,7	,,	30,9	,,
,,	116,2	$C_6H_{12}O_2$	Methyl-n-valerat	$C_4H_9CO_2CH_3$				32,0	,,
,,	116,2	$C_6H_{12}O_2$	n-Amylformiat	$HCO_2(CH_2)_4CH_3$				34,1	,,
,,	116,2	$C_6H_{12}O_2$	Isoamylformiat	$HCO_2(CH_2)_2CH(CH_3)_2$				34,0	,,
,,	121,2	$C_8H_{11}N$	N.N.-Dimethylanilin	$C_6H_5N(CH_3)_2$				35,8	,,

wo M/n den Mittelwert der Atomgewichte der die Verbindung bildenden Elemente darstellt. Wir haben diesen Mittelwert in unserer früheren Arbeit [1] mit »Durchschnittsatomgewicht« (A_D) bezeichnet. Die Dichte kann mithin auch als eine annähernde Funktion des Produkts der Quadratwurzeln von Molekulargewicht und Durchschnittsatomgewicht angesehen werden:

$$d_s \approx \frac{\sqrt{M \cdot A_D}}{26} . \tag{1.2}$$

In Anbetracht dessen, daß $M/d_s = V_s$ (Molvolumen beim Siedepunkt), wird Gleichung (1) eine andere Form annehmen:

$$V_s \approx 26\sqrt{n}. \tag{1.3}$$

Danach ist das Molvolumen proportional mit der Quadratwurzel der Atomzahl.

Zur Vergleichung der gemäß Formel (1.3) errechneten und der gemessenen Molvolumina dient teils Tab. I (Spalte 7 und 8), die Beispiele für Verbindungen bis zur Atomzahl 20 enthält, teils Tab. II, die neben den auf Grund der einzelnen Atomzahlen nach der Gleichung (1.3) errechneten Molvolumina auch die Mittelwerte der Molvolumina der in Tab. I enthaltenen Verbindungen von gleicher Atomzahl darstellt. Die unverkennbare Parallelität der beiden Zahlenreihen wird auch durch das Diagramm 1 veranschaulicht: die beiden Kurven verlaufen, bis zur Atomzahl 16, sehr nahe zueinander. Die Molvolumina sind bei den Substanzen von kleinen Atomzahlen am geringsten (30—40); mit steigenden Atomzahlen nehmen sie stufenweise zu, so daß von $n = 15$ an das Molvolumen der meisten kovalenten Verbindungen schon eine Größe über 100 ist.

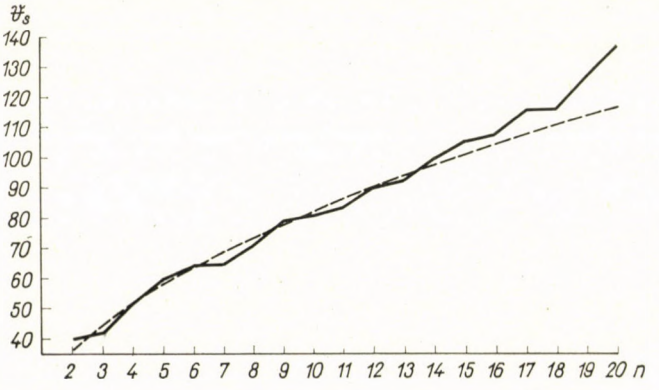


Abb. 1. Zusammenhang des Molvolumens mit der Atomzahl

- - - - - Kurve der gemäß Gleichung $V_s \approx 26\sqrt{n}$ *errechneten* Molvolumenwerte (Tab.II, Spalte 2)

——— Kurve der Mittelwerte der *gemessenen* Molvolumina der in Tab. I aufgeführten Substanzen von gleicher Atomzahl (Tab. II, Spalte 3)

Es sind auch beträchtliche Abweichungen von den Durchschnittswerten der Molvolumina zu beobachten, und zwar in beiden Richtungen, so daß sich die Mittelwerte durch Vermehrung der in Betracht kommenden Verbindungen kaum ändern. Die Streuung kann übrigens als eine naturgemäße Erscheinung betrachtet werden, die durch mehreren Faktoren hervorgerufen wird (z. B. die verschiedenen Grade von Kovalenz, Polarisation, Dissoziation, Polymerisation bei den einzelnen Verbindungen).

2

Setzen wir (1.3) in eine weitere Gleichung BENKŐS, die eine annähernde Beziehung zwischen Molvolumen und kritischem Druck (p_k, in Atmosphären) aussagt [1]:

$$p_k V_s \approx \text{konst.} = 4000. \qquad \text{(B—3)}$$

Der durch die Einsetzung entstehende neue Ausdruck

$$p_k \sqrt{n} \approx \text{konst.} = \frac{4000}{26} = 154 \qquad (2)$$

besagt, daß *der kritische Druck in umgekehrter Proportion zur Quadratwurzel der Atomzahl steht:*

$$p_k \approx \frac{154}{\sqrt{n}} . \qquad (2.1)$$

Die mit Hilfe von (2.1) *errechneten* p_k-Werte sind in der letzten Spalte der Tab. I zu finden, und sie sind direkt vergleichbar mit den *gemessenen* Größen des kritischen Drucks. Der Übersicht des Zusammenhangs dienen die beiden letzten Spalten der Tab. II sowie auch Abb. 2, in welcher die Kurven

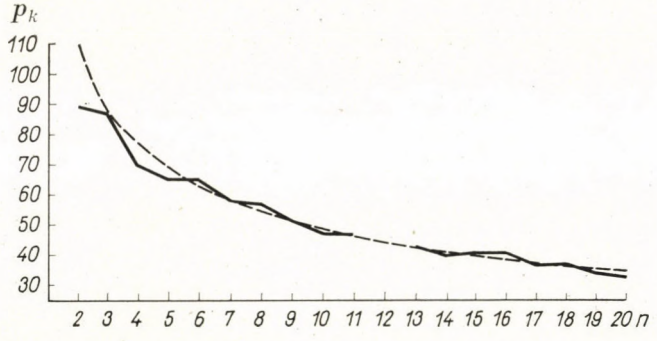


Abb. 2. Zusammenhang des kritischen Drucks mit der Atomzahl

- - - - - Kurve der gemäß Gleichung $p_k \approx 154/\sqrt{n}$ *errechneten* Werte der kritischen Drücke (Tab. II, Spalte 5)

——— Kurve der Mittelwerte der *gemessenen* kritischen Drücke der in Tab. I angeführten Substanzen von gleicher Atomzahl (Tab. II, Spalte 4)

Tabelle II

Die auf Grund der beiden neuen Formeln errechneten Molvolumina und kritischen Drücke der in Tab. I enthaltenen Verbindungen (gruppenweise nach Atomzahlen geordnet), verglichen mit den Mittelwerten der entsprechenden gemessenen Größen

1	2	3	4	5
Atomzahl, n	Molvolumina gemäß (1.3) errechnet	Mittelwerte der gemessenen Molvolumina der Verbindungen von gleicher Atomzahl	Mittelwerte der gemessenen kritischen Drücke der Verbindungen von gleicher Atomzahl	Kritische Drücke gemäß (2.1) errechnet
2	36,7	39,5	89,1	109,2
3	45,0	42,4	86,7	87,3
4	51,9	52,2	69,4	77,0
5	58,2	59,9	64,7	68,8
6	63,7	64,3	64,6	62,9
7	68,9	64,8	57,8	58,0
8	73,6	70,8	56,5	54,4
9	78,0	79,0	51,1	51,3
10	82,2	81,0	47,1	48,8
11	86,3	83,8	46,9	46,4
12	90,0	90,0	45·1	44,5
13	93,9	92,8	42,9	42,6
14	97,2	99,4	40,0	41,2
15	100,6	105,6	41,1	39,8
16	104,0	107,4	40,9	38,5
17	107,1	116,4	36,5	37,4
18	110,2	116,7	36,5	36,3
19	113,4	126,4	33,8	35,3
20	116,2	136,7	32,3	34,4

der errechneten und der gemessenen Werte ebenso eine bemerkenswerte Parallelität aufweisen.

Auch hier ist die allgemeine Tendenz zu erkennen: der kritische Druck ist in erster Reihe durch die Atomzahl bestimmt; je größer die Zahl der Atome des Moleküls ist, um so kleiner ist im allgemeinen ihr kritischer Druck ($\sim 100 \rightarrow \rightarrow \sim 30$).

Auf Grund der Gleichung (2.1) kann also — meist mit hinreichender Annäherung — der kritische Druck jener Verbindungen errechnet werden, für die diese Konstante noch nicht bestimmt wurde.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde durch Kombination von bereits früher ermittelten Beziehungen zwischen den physikalischen Konstanten kovalenter Verbindungen festgestellt, daß die Dichte zahlreicher Substanzen proportional mit dem Quotienten des Molekulargewichts und der Quadratwurzel der Atomzahl (Zahl der Atome im Molekül) wächst, bzw. das Molvolumen in geradem Verhältnis zur Quadratwurzel der Atomzahl steht. Desgleichen besteht eine gewisse Parallelität zwischen den Werten der Atomzahl und des kritischen Drucks der entsprechenden Verbindungen. Aus den neuen annähernden Zusammenhängen zeigt sich, in welch hervorragendem Maße die Atomzahl für die Größen der physikalischen Konstanten der betreffenden Verbindungen bestimmend ist.

LITERATUR

1. BENKŐ, J.: Acta Chim. Hung. **21,** 351 (1959). — Chem. Zblatt **133,** 3401 (1962). — Chem. Abstr. **54,** 17 993*e* (1960).
2. LONGINESCU, G. G.: Journ. de chimie phys. **1,** 296 (1903).
3. LONGINESCU, G. G.: Journ. de chimie phys. **6,** 552 (1908).
4. WALKER, M.: Einführung in die physikalische Chemie. 1904.

Correlation of Molecular Volume and Critical Pressure with the Number of Atoms

J. BENKŐ

Summary. On combining the various correlations earlier evolved between the physical constants of covalent compounds, it can be stated that in a number of substances, the density is proportional to the quotient of the square root of molecular weight and of the number of atoms in the molecule and, respectively, that a linear correlation exists between the molecular volume and the square root of the number of atoms in the molecule. Similarly, certain parallelism exists between the square root of the number of atoms and the ciritical pressures of the corresponding compounds. The presented new correlations point to the significant role of the number of atoms in the formation of the order of magnitude of the physical constants.

Связь молекулярного объема и критического давления с числом атомов

Й. БЕНКЁ

Резюме. На основании комбинации определенных заранее различных зависимостей, имеющихся между физическими постоянными ковалентных соединений, можно установить, что удельный вес многих веществ пропорционален частному квадратного корня молекулярного веса и числа атомов в молекуле, собственно молекулярный объем прямо пропорционален квадратному корню атомного номера. Аналогично имеется определенная параллельность между квадратным корнем атомного номера определенных соединений и их критическим давлением. Из показанных новых зависимостей выясняется значительная роль атомного номера в сложении величины физических постоянных.

Jenő BENKŐ; Budapest V. Alkotmány u. 21.

ÜBER DIE METALLKOMPLEXE VON AMINOSÄUREN, IV.*

ÜBER DIE ROLLE DER BILDUNG VON GLYOXYLSÄURE BEI DER OXYDATIVEN DESAMINATION DES GLYKOKOLL—KUPFERKOMPLEXES

J. NYILASI

(Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest, und Forschungsgruppe für Anorganische Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 20. Juli 1961

Im Laufe früherer Versuche [1] wurde die Geschwindigkeit der Desamination des Glykokoll—Kupferkomplexes in jedem Fall in einer n NaOH-Lösung untersucht. — Wurde die zur Komplexbildung verwendete Menge des Metalls variiert (0,10; 0,05; 0,03 Grammatomgewicht Kupfer/1 Mol Glykokoll), so fand man die größte Reaktionsgeschwindigkeit bei einem Verhältnis von 1 Mol Glykokoll : 0,05 Grammatomgewicht Kupfer. In Abhängigkeit von der angewandten Metallmenge konnte in jedem Fall eine längere oder kürzere Induktionsperiode beobachtet werden. Hieraus konnte einerseits die Folgerung gezogen werden, daß das Endprodukt nur über eine Zwischenverbindung zu erreichen sei [2], anderseits kann angenommen werden, daß der Desaminationsvorgang unter solchen Umständen einen autokatalytischen Charakter besitzt.

Diesbezüglich wurde vor allem untersucht, wie die Geschwindigkeit der Ammoniakfreisetzung während der Luftdurchleitung bei 100° C aus dem Glykokoll—Kupferkomplex (1 Mol Glykokoll — 0,05 Grammatomgewicht Kupfer) durch die Änderung der Laugenkonzentration beeinflußt wird. Bezüglich der methodischen Teilfragen sei auf die zitierte Mitteilung [1] verwiesen. Das verwendete Glykokoll und Kupfersulfat waren Mercksche Reagenzien, das Natriumhydroxid aber ein »p. a.« Präparat der Firma »Chemapol«. Die Konzentration der Glykokoll-Lösungen wurde mittels der Mikromethode nach Kjeldahl kontrolliert. Die Versuchsgemengen von je 30 ml waren auf Glykokoll bezogen 0,04 molar, auf NaOH aber 0,05; 0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0; 1,25; 1,50;. 2,0; 3,0 bzw. 4.0 n, und sie enthielten soviel Metall, daß ein Verhältnis von 1 Mol Glykokoll 1 : 0,05 Grammatomgewicht Kupfer bestand.

In Tab. I ist angegeben, wie viele Prozente vom Stickstoffgehaltes des Glykokolls als Ammoniak freigesetzt wurden — wenn ein kohlensäure- und ammoniakfreier Luftstrom bei 100° C durch die oben erwähnten Gemenge mit einer Geschwindigkeit von 20 L/St geleitet wurde. Wie daraus festzustellen ist, hängt die Desaminationsgeschwindigkeit in bedeutendem Maße von der Laugenkonzentration ab. In der ersten Stunden ist die Ammoniakfreisetzung im 0,1 n alkalischen Medium die größte, wo sich auch keine Induktionsperiode

* Mitteilung III: Acta Chim. Hung. **21**, 235 (1959).

Tabelle I

Ammoniakfreisetzung aus Glykokoll-Kupferkomplex

(1 Mol Glykokoll-0,05 Grammatomgewicht Cu) bei 100° C, unter verschiedenen NaOH Konzentrationen

Stunden	0,05	0,10	0,25	0,50	0,75	1,0	1,25	1,50	2,0	3,0	4,0 n NaOH
	% NH_3—N										
1	3,0	14,1	5,7	5,0	3,9	3,0	3,2	3,3	3,0	3,7	3,5
2	5,9	28,3	1,08	10,1	8,7	9,2	9,1	9,4	7,1	7,2	7,0
3	9,1	40,2	17,1	14,8	14,9	22,4	17,8	16,5	10,8	11,0	10,1
4	11,8	52,3	22,3	20,2	24,0	50,0	37,0	24,1	16,2	14,9	13,0
5	15,2	59,7	27,4	25,6	34,3	74,1	52,6	35,7	22,7	17,2	18,2
6	18,8	65,0	32,0	30,1	45,0	90,6	70,0	50,2	29,0	20,3	19,1
7	21,0	70,8	37,8	36,3	60,2	96,0	84,9	65,3	34,8	23,5	21,3
8	23,7	75,7	42,9	41,7	75,6	98,7	92,1	77,5	40,6	26,0	23,8
9	27,4	78,3	50,1	46,8	88,1	99,9	96,0	89,0	46,9	27,7	26,2
10	30,6	80,9	57,0	52,5	94,8	99,9	98,4	95,7	52,5	29,6	27,5
11	33,2	82,1	64,3	57,9	96,5	99,9	99,5	97,6	58,3	31,4	29,0
12	35,5	83,4	72,2	63,6	98,3	99,9	100,0	99,1	64,6	32,8	30,7

zeigt. — Die Menge des unter solchen Umständen freigewordenen Ammoniaks wird nach 4 Stunden geringer, als die im 1,0 n, nach 5 Stunden geringer als die im 1,25 n, nach 8 Std. aber geringer als die im 0,75 bzw. 1,50 n alkalischen Medium freigesetzte. Bei diesen Laugenkonzentrationen (0,75; 1,0; 1,25; 1,50 n) kann die Induktionsperiode gut beobachtet werden. In den übrigen untersuchten Fällen war das Maß bzw. die Geschwindigkeit der Desamination im Verhältnis zu den bisher erwähnten geringer.

Zwecks einer besseren Übersicht wurden die innerhalb 1, 2, 3, 4 und 6 Stunden als Ammoniak freigesetzten prozentualen Stickstoffmengen auch gesondert auf Abb. 1 in Funktion der Laugenkonzentration dargestellt. Aus den auf 1 und 2 St. bezüglichen Angaben ist festzustellen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit im 0,1 n alkalischen Medium die größte ist. Nach 3 Stunden sind zwei ziemlich scharfe Höchstpunkte auf den Kurven zu beobachten, was darauf hinweist, daß das 0,1 bzw. 1,0 n alkalische Medium zur mittels Luft durchgeführten Oxydation des Glykokoll—Kupferkomplexes außerordentlich geeignet ist.

Die charakteristische Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Laugenkonzentration kann auf mehrere Faktoren zurückgeführt werden. Folgert man aus dem Eintreten der Induktionsperiode auf einen autokatalytischen Vorgang, so kann angenommen werden, daß die Bildung bzw. Stabilität des katalytisch wirkenden Zerfallproduktes von der Alkalität des Mediums ab-

hängt. Solch ein katalytisches Zerfallprodukt kann die vorübergehend entstehende Glyoxylsäure sein, deren Bildung bei der in Anwesenheit von Kupfer, in einem alkalischen Medium verlaufenden Oxydation durch TRAUBE und Mitarbeiter [3] schon früher nachgewiesen wurde; außerdem ist die Entstehung

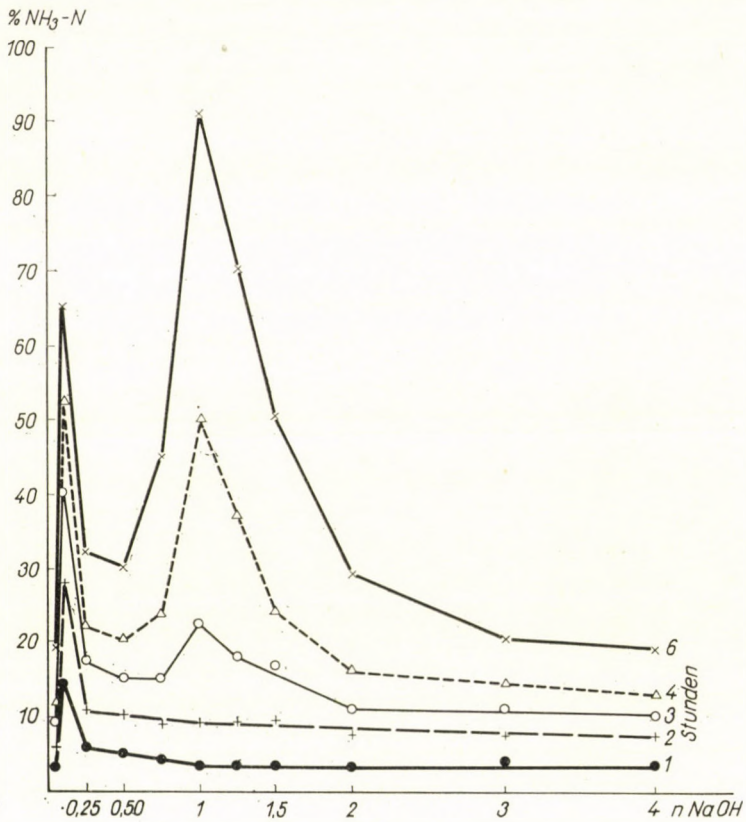


Abb. 1

dieser auch bei der enzymatischen Desamination des Glykokolls bekannt [4]. Zur Bestätigung der katalytischen Wirkung der Glyoxylsäure wurde die Desamination der Glykokoll—Kupferkomplexe bei verschiedenen NaOH-Mengen mit jener Änderung untersucht, daß auch Glyoxylsäure (in Verhältnis von 1 Mol Glykokoll : 0,5 Mol Glyoxylsäure zu den Gemengen gegeben wurde. — Die Glyoxylsäure wurde im Institut für org. Chemie der L. Eötvös Universität hergestellt. Die Meßergebnisse sind in Tab. II zusammengestellt, die auf die 1, 2, 3, 4 und 6 Std.-Zeitpunkte bezüglichen Daten stellt Abb. 2 dar.

Tabelle II

Ammoniakfreisetzung aus Glykokoll-Kupferkomplex
bei 100° C in Anwesenheit von Glyoxylsäure (1 Mol Glykokoll-0,05 Grammatomgewicht Cu—0,5 Mol Glyoxylsäure) unter verschiedenen NaOH Konzentrationen

Stunden	0,05	0,10	0,25	0,50	0,75	1,0	1,25	1,50	2,0	3,0	4,0 n NaOH
	% NH_3—N										
1	4,4	11,0	34,7	25,1	24,8	22,3	20,6	19,0	14,5	11,9	8,0
2	8,9	23,9	70,1	60,0	50,0	44,1	40,2	36,9	29,9	22,8	16,4
3	12,7	35,0	99,0	94,2	75,9	66,8	61,5	56,0	44,7	35,5	24,8
4	17,3	45,7	100,0	99,9	92,6	85,4	78,8	72,1	59,6	45,8	32,1
5	20,1	56,6	100,0	100,0	97,9	90,0	86,5	81,3	72,1	54,3	37,9
6	22,9	64,8	100,0	100,0	98,8	94,9	91,4	88,3	80,0	62,0	42,5
7	25,8	70,0	100,0	100,0	99,7	96,1	93,6	92,9	92,2	67,6	47,1
8	28,4	74,7	100,0	100,0	100,0	98,7	97,5	96,6	95,3	73,1	52,3
9	31,3	79,9	100,0	100,0	100,0	99,6	99,7	98,9	97,6	75,7	53,9
10	33,2	84,6	100,0	100,0	100,0	100,0	99,7	99,8	99,0	76,8	56,0
11	35,1	87,9	100,0	100,0	100,0	100,0	99,7	99,8	99,7	80,3	57,5
12	37,3	90,5	100,0	100,0	100,0	100,0	99,7	99,8	99,9	87,0	59,8

Durch Vergleich der Angaben der Tabellen I und II, weiterhin der Abb. 1 und 2 kann festgestellt werden, daß die Desaminationsgeschwindigkeit durch die zu den untersuchten Systemen gesondert zugegebene Glyoxylsäure — mit Ausnahme der 0,05 und 0,10 n alkalische Medien — bedeutend gesteigert wird; infolge Einwirkung derselben verschwindet die Induktionsperiode in jedem Fall. — Das Auftreten dieser katalytischen Wirkung steht in gutem Einklang mit den in Anwesenheit anderer Reduktionsmittel erworbenen früheren Erfahrungen [5]. Es ist bemerkenswert, daß sich die Ammoniakfreisetzung in Anwesenheit von Glyoxylsäure — von der Menge des NaOH abhängend — nach einer Maximumkurve ändert (Abb. 2) und die Stelle des Maximums dort liegt (0,35, 0,50 n NaOH), wo sich in der früheren Versuchsreihe ein Maximum zeigte.

Mit Rücksicht darauf, daß sich die bei der Desamination des Glykokoll-Kupferkomplexes gebildete Glyoxylsäure

$$H_2N—CH_2—COOH + O \longrightarrow H_2N—CH(OH)—COOH \longrightarrow NH_3 + CHO—COOH$$

in alkalischem Medium durch die Cannizzarosche Reaktion zu 50% in Oxalsäure (bzw. zu Na-Oxalat) umgestaltet:

$$2\ CHO—COOH + H_2O \longrightarrow CH_2OH—COOH + COOH—COOH\ ,$$

wurde im Laufe der folgenden Untersuchungen die Bildung der Oxalsäure geprüft. Die Oxalsäure wurde in 0,05, 0,10, 0,50, 1,0 und 2,0 n natronalkalischen Medien in Lösungen solcher Komplexe bestimmt, die bei 100° C verschiedene Zeit hindurch mit Luft oxydiert wurden. Aus den Komplexen wurde das

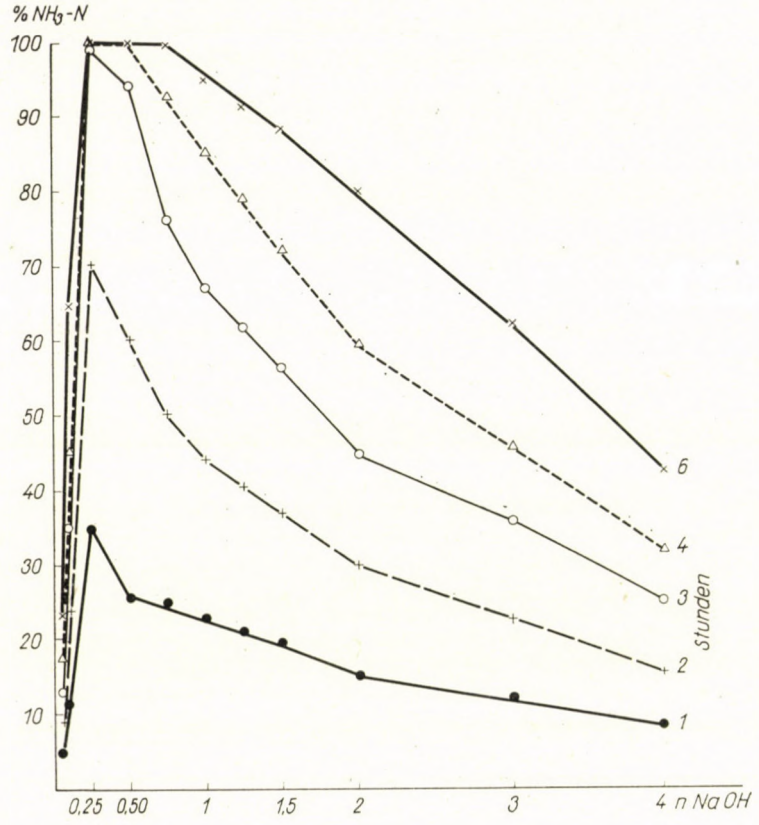


Abb. 2

Kupfer nach Ansäuerung mit Salzsäure durch Fällen mit Schwefelwasserstoff entfernt, nachher die Oxalsäure mit Calciumacetat abgeschieden. Der Calciumoxalatniederschlag wurde in essigsaurer Lösung mit 0,1 n $KMnO_4$-Meßflüssigkeit titriert. Die Messungsangaben sind in Tabelle II zusammengestellt.

Die Oxalsäurebildung ist — ähnlich der Bildung des Ammoniaks — in den 0,01 und 1,0 n alkalischen Medien die größte. Bei der 0,05 n Laugenkonzentration kann während der Versuchsdauer keine Oxalsäurebildung beobachtet werden. Durch Vergleich der unter gleichen Umständen in gleichen Zeitpunkten gebildeten Ammoniak- und Oxalsäuremengen kann festgestellt werden, daß die Bildungsgeschwindigkeit beider Zerfallprodukte im Falle höherer

Tabelle III

Oxalsäurebildung aus Glykokoll-Kupferkomplex
(1 Mol Glykokoll — 0,05 Grammatomgewicht Cu) bei 100° C, unter verschiedenen NaOH Konzentrationen

Stunden	0,05	0,10	0,50	1,0	2.0 n NaOH
	% Oxalsäure				
1	—	1,0	—	1,9	1,1
2	—	2,1	—	4,0	2,5
3	—	3,2	—	7,5	4,0
4	—	4,0	0,5	11,6	7,1
5	—	5,3	0,6	15,2	10,2
6	—	6,2	0,6	21,3	13,5
7	—	7,4	0,8	29,0	16,9
8	—	8,9	1,0	37,1	19,8
9	—	10,1	1,2	40,3	23,0
10	—	11,2	1,4	43,8	26,1
11	—	12,3	1,6	44,8	29,4
12	—	14,0	2,1	45,2	32,5

Laugenkonzentrationen (1,0, 2,0 n NaOH) fast gleich ist. In solchen Fällen wird demnach die mit der Ammoniakfreisetzung gleichzeitig gebildete Glyoxylsäure im Sinne der Cannizzaroschen Reaktion rasch in Glykolsäure und Oxalsäure umgewandelt. Im 0,1 n alkalischen Medium ist aber das Maß der Oxalsäurebildung geringer, als zu erwarten wäre.

In Verbindung damit schien es zweckmäßig zu untersuchen, wie die Cannizarrosche Reaktion der Glyoxylsäure durch Änderung der Laugenkonzentration, weiterhin durch die Anwesenheit des Luftsauerstoffes und des Kupfers beeinflußt wird. Zu diesem Zweck wurden auf Glyoxylsäure berechnet 0,04 molare, auf NaOH aber 0,10, 0,50, 1,0 und 2,0 molare, weiterhin auch kupferhaltige (1 Mol Glyoxylsäure: 0,05 Grammatomgewicht Kupfer) Gemenge untersucht. Die während der Luftdurchströmung bzw. in einer Stickstoffatmosphäre bei 100° C gebildete Oxalsäure wurde in der schon erwähnten Weise manganometrisch gemessen.

Aus den in Tab. IV zusammengestellten Angaben ist ersichtlich, daß sich die Oxalsäure unter den kupferfreien Lösungen mit verschiedenem Laugengehalt in der 0,1 n NaOH-Lösung bedeutend langsamer bildet, als in den Lösungen mit höherer Laugenkonzentration. Dies gilt auch für die kupferhaltigen Systeme. Werden die diesbezüglichen Angaben mit jenen der metallfreien Lösungen verglichen, so kann festgestellt werden, daß die Menge der Oxalsäure in Anwesenheit von Kupfer zunimmt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Oxalsäure in solchen Fällen nicht allein durch die Cannizzaro-

Tabelle IV

Oxalsäurebildung aus Glyoxylsäure
bei 100° C, unter verschiedenen NaOH-Konzentrationen

	15	30	1	2	3	4
	Minuten		Stunden			
	% Oxalsäure					
0,1 n NaOH	12,2	18,9	25,3	34,7	40,6	45,3
0,1 n NaOH—Cu	15,6	23,1	37,0	49,8	50,6	50,9
0,1 n NaOH—Cu Luftdurchleitung	16,9	24,3	35,3	48,6	49,7	49,8
0,5 n NaOH	36,6	46,1	50,4	50,3	50,9	50,4
0,5 n NaOH—Cu	45,8	58,3	58,4	58,5	58,7	58,7
0,5 n NaOH—Cu Luftdurchleitung	44,9	58,1	59,2	58,6	590	58,9
1,0 n NaOH	39,1	48,8	49,7	50,1	49,8	50,1
1,0 n NaOH—Cu	54,0	58,3	58,9	59,6	58,5	59,7
1,0 n NaOH—Cu Luftdurchleitung	48,6	60,7	61,1	60,4	61,4	61,5
2,0 n NaOH	44,0	49,8	50,3	50,1	50,7	49,9
2,0 n NaOH—Cu	53,8	58,2	58,9	59,3	59,4	58,8
2,0 n NaOH—Cu Luftdurchleitung	52,7	58,1	59,2	59,6	58,3	59,6

sche Reaktion der Glyoxylsäure, sondern auch durch folgende Reaktion gebildet wird:

$$CHO—COOH + 2\,Cu^{++} + NaOH + H_2O \longrightarrow COONa—COOH + Cu_2O + 4\,H^+$$

Aus den Daten der Tabelle IV ist auch ersichtlich, daß der Luftsauerstoff bei der Oxalsäurebildung keine Rolle spielt.

Früher wurde schon erwähnt, daß der Glykokoll—Kupferkomplex in 0,1 n alkalischem Medium in der ersten Stunden viel rascher desamidiert wird als in stärker alkalischen Lösungen. Den oben beschriebenen Messungen nach ist aber eben die Geschwindigkeit der Oxalsäurebildung aus Glyoxylsäure im 0,1 n alkalischen Medium gering, d. h. die Glyoxylsäure ist unter den angegebenen Umständen bei dieser Laugenkonzentration verhältnismäßig stabil. Demgemäß kann die in 0,1 n alkalischem Medium beobachtete hohe Oxydationsgeschwindigkeit des Glykokoll—Kupferkomplexes (das Fehlen der Induktionsperiode) teilweise darauf zurückgeführt werden, daß sich die gebildete, katalysierende Glyoxylsäure nur langsam zu inaktiver Glykolsäure bzw. Oxalsäure umwandelt. Durch gesonderte Versuche wurde bestätigt, daß die letzteren Substanzen bezüglich der Desaminationsgeschwindigkeit unwirksam sind. Die Frage, warum die Reaktionsgeschwindigkeit in 0,1 n alkalischem Medium durch die zum Glykokoll—Kupferkomplex vorher gegebene Glyoxylsäure nicht gesteigert wurde, kann dahin beantwortet werden, daß unter solchen

Umständen eine, die optimale übersteigende Glyoxylsäurekonzentration entsteht, wodurch die Reaktion gehemmt wird. Erhöht man z. B. im 0,1 n alkalischen Medium die zum Glykokoll—Kupferkomplex gegebene Glyoxylsäuremenge vom früher erwähnten 0,5 Mol auf 1 Mol, so vermindert sich die katalytische Wirkung auch hier. Vom Stickstoffgehalt wurden in 1 Std. 8,4%, in 2 Std. 26,5%, in 3 Std. 45,1%, in 4 Std. 66,4%, in 5 Std. 86,0%, in 6 Std. 91,9% als Ammoniak freigesetzt. Im Zusammenhang mit der Cannizzaroschen Reaktion der Glyoxylsäure wurden noch 2 Versuchsreihen ausgeführt. Im Laufe der einen untersuchte man, ob die Bildung der Oxalsäure aus Glyoxylsäure durch die Anwesenheit von Ammoniak bzw. Ammoniak und Kupfer beeinflußt wird.

Die untersuchten Gemenge waren bezüglich Glyoxylsäure auch in diesem Fall 0,04 molar, die Konzentration der Natronlauge war aber 0,10 bzw. 1,0 n. Die Menge des Ammoniaks (NH_4Cl) wurde so gewählt, daß 1 bzw. 2 Mol Ammoniak auf 1 Mol Glyoxylsäure entfielen; die kupferhaltigen Gemenge enthielten auch noch 0,05 Grammatomgewicht Kupfer (auf 1 Mol Glyoxylsäure). Durch einen Anteil der Gemenge wurde weder Luft noch Stickstoff geleitet, sondern es wurde die Menge der bei 100° C gebildeten Oxalsäure nach 30 Min. weiterhin nach 1 und 2 Std. gemessen. Anderseits wurde die Menge des sich während des Luftdurchleitens aus dem System entfernenden Ammoniaks bestimmt. Werden die Meßergebnisse mit den aus der Glyoxylsäure in 0,1 n und 1 n alkalischem Medium gebildeten Oxalsäuremengen verglichen, so kann festgestellt werden, daß die Geschwindigkeit der Cannizzaroschen Reaktion der Glyoxylsäure durch die Anwesenheit von Ammoniak bzw. Ammoniak und Kupfer in einem, die Versuchsfehler übersteigenden Maß nicht beeinflußt wird. Weiterhin ist festzustellen, daß die Anwesenheit von Glyoxylsäure und Kupfer auch auf die Destillation des Ammoniaks keine bemerkenswerte Wirkung ausübt. Die eingewogene Ammoniakmenge konnte nämlich nach 15 Min. in der Vorlage immer in ganzer Menge bestimmt werden.

In einer anderen Versuchsreihe wurde untersucht, in welchem Maße die Bildung der Oxalsäure aus Glyoxylsäure bei verschiedenen Laugenkonzentrationen (0,01, 0,05, 1,0 und 2,0 n NaOH) durch die Anwesenheit von Kupfer und verschiedener Mengen Glykokoll (0,25, 0,50, 1,0 und 2,0 Mol) beeinflußt wird. Durch die Gemenge wurde keine Luft geleitet, um die Oxydation des Glykokolls zu vermeiden. Es wurde festgestellt (Tab. V), daß die Bildung der Oxalsäure, von der Laugenkonzentration abhängig, durch Erhöhung der Glykokollmenge in jedem Fall verhindert wurde. Besteht ein Verhältnis von 1 Mol Glyoxylsäure: 0,05 Grammatomgewicht Kupfer: 2 Mol Glykokoll, so bleibt die Cannizarrosche Reaktion der Glyoxylsäure vollkommen aus. Diese Hemmwirkung, welche bei niedrigeren Glykokollkonzentrationen in 2 n alkalischem Medium am kräftigsten ist, kann auf die Konzentration von Glyoxylsäure und Glykokoll, d. h. auf die Ausbildung [6] der Azometin-Bindung (N=C) zurück-

geführt werden:

$$HOOC—CH_2—NH_2 + \begin{matrix} H \\ \diagdown \\ O \diagup \end{matrix} C—COOH \xrightarrow{-H_2O} HOOC—CH_2—N=CH—COOH$$

und hängt voraussetzlich auch mit der Transaminationswirkung der Glyoxylsäure zusammen [7].

Tabelle V

Oxalsäurebildung aus Glyoxylsäure

bei 100° C, in Anwesenheit von Kupfer, verschiedener Mengen Natronlauge und Glykokoll

	15	30	1	2
	Minuten		Stunden	
	% Oxalsäure			
0,1 n NaOH				
2,00 Mol Glykokoll	—	—	—	—
1,00 „ „	0,8	0,8	0,8	0,8
0,50 „ „	3,2	9,1	9,2	9,2
0,25 „ „	15,1	22,4	22,7	23,2
0,00 „ „	15,6	23,1	37,0	49,8
0,5 n NaOH				
2,00 Mol Glykokoll	—	—	—	—
1,00 „ „	8,2	8,4	8,5	8,4
0,50 „ „	14,1	14,2	14,3	14,3
0,25 „ „	22,9	22,9	22,9	23,1
0,00 „ „	45,8	58,3	58,4	58,5
1,0 n NaOH				
2,00 Mol Glykokoll	—	—	—	—
1,00 „ „	8,2	8,2	8,2	8,2
0,50 „ „	17,4	17,5	17,4	17,4
0,25 „ „	30,0	30,3	31,1	31,0
0,00 „ „	54,0	58,3	58,9	59,6
2,00 n NaOH				
2,00 Mol Glykokoll	—	—	—	—
1,00 „ „	—	—	—	—
0,50 „ „	3,2	3,0	3,1	3,2
0,25 „ „	9,6	1,51	15,0	15,2
0,00 „ „	53,8	5,82	58,9	59,2

Auf Grund der oben beschriebenen Versuchsergebnisse ist die autokatalytische Wirkung der Glyoxylsäure bezüglich der oxydativen Desamination des Glykokoll—Kupferkomplexes offenbar. Durch Vergleich der Ammoniakfreisetzung und der Abhängigkeit der Glyoxylsäurestabilität von der Laugenkonzentration kann der im 0,1 n alkalischem Medium beobachtete Höchstwert der Desaminationsgeschwindigkeit erklärt werden. Die bei höheren Laugenkonzentrationen beobachteten charakteristischen Änderungen aber, wie das Auftreten des zweiten Maximums bei der 1 n NaOH-Konzentration — können

mit der Reaktionen der Glyoxylsäure nicht mehr erklärt werden. Im Zusammenhang damit muß man berücksichtigen, daß sich die Stabilität des Komplexes samt dem pH-Wert des Mediums ändern und durch diese auch die Geschwindigkeit der Ammoniakfreisetzung in grossem Maße beeinflußt werden kann.

Bei den niedrigeren NaOH-Konzentrationen — mit Rücksicht auf das Glykokoll—Kupferverhältnis — kann nach Untersuchungen von KÜNTZEL und DRÖSCHER [8], die Bildung eines tetraminartigen Komplexes $[Cu(H_2N—CH_2—COONa)_4](OH)_2$ angenommen werden. Dieser wird bei Erhöhung des pH-Wertes stufenweise zum Hydrokomplex (z. B. $[(HO)_2Cu(NH_2—CH_2—COO)_2]\ Na_2$) umgewandelt [9] und zum Schluß tritt im 1 n und noch konzentrierterem alkalischem Medium die Bildung von Hydroxykupraten, z. B. $Na_2[Cu(OH)_4]$, immer mehr hervor [10]. Die diesbezüglichen ausführlichen Untersuchungen werden in einer folgenden Mitteilung besprochen.

Für die wertvolle Hilfe bei der Versuchsarbeit spreche ich Frau B. KOMLÓS auch hier meinen besten Dank aus.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Oxydation des Glykokoll—Kupferkomplexes (1 Mol Glykokoll: 0,05 Grammatomgewicht Kupfer) in 0,05; 0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0; 1,25; 1,50; 2,0; 3,0 und 4,0 n natronalkalischem Medium untersucht. Die Versuche wurden bei 100° C ausgeführt, und als Oxydationsmittel Luftsauerstoff benützt. Aus dem Maß der Ammoniak- bzw. Oxalsäurebildung wurde festgestellt, daß die Oxydationsgeschwindigkeit in 0,1 n bzw. 1,0 n alkalischer Lösung die größte ist. Es wurde bewiesen, daß die Reaktion einen autokatalytischen Charakter besitzt. Als Katalysator wirkt die sich vorübergehend bildende Glyoxylsäure. — Aus der Untersuchung der unter verschiedenen Umständen verlaufenden Cannizzaroschen Reaktion der Glyoxylsäure wurde die Folgerung gezogen, daß der im 0,1 n alkalischen Medium beobachtete Geschwindigkeitshöchstwert durch die relative Stabilität der Glyoxylsäure erklärt werden kann.

LITERATUR

1. NYILASI, J.: Magyar Kémiai Folyóirat **64,** 474 (1958); Acta Chim. Hung. **21,** 235 (1959).
2. JOST, W.: Kinetische Grundlagen der Katalyse in G. M. Schwab: Handbuch der Katalyse I. (Wien) 1941. 64—141.
3. TRAUBE, W., SCHÖNEWALD, A.: Ber. **39,** 178 (1906).
   TRAUBE, W.: Ber. **44,** 3141 (1911).
   TRAUBE, W., LANGE, W.: Ber. **58,** 2773 (1925).
4. BACH, S. J.: Biochem. J. **33,** 90 (1939);
   RATNER, S., NOCITO, V., GREEN, D.: J. biol. Chem. **152,** 119 (1944);
   HAUROWITZ, F.: Progress in Biochemistry, (S. K. Basel) 1950. 142—146;
   FRUTON, J. S., SIMMONDS, S.: General Biochemistry. (New York) 1954. 654—684.
5. NYILASI, J.: Magyar Kémiai Folyóirat **63,** 192 (1957); **64,** 160 (1958). Acta Chim. Hung. **15,** 51 (1958); **17,** 265 (1958).
   NYILASI, J., BOKSAY, Z.: Magyar Kémiai Folyóirat **67,** 52 (1961); Acta Chim. Hung. **25,** 443 (1961).
6. SPRING, F. S.: Chem. Revs. **26,** 297 (1940);
   FRENCH, D., EDSALL, J. T.: The Reactions of Formaldehyde with Amino Acids and Proteins in ANSON, M. L., EDSALL, J. T.: Advances in Protein Chemistry II. (New York) 1945.
7. NAKADA, H. J., WEINHOUSE, S.: J. biol. Chem. **204,** 831 (1953).
8. KÜNTZEL, A., DRÖSCHER, T.: Biochem. Z. **306,** 177 (1940).
9. BORSOOK, H., THIMANN, K. V.: J. biol. Chem. **98,** 671 (1932).
   SCHMIDT, S. L. A.: The Chemistry of the Amino Acids and Proteins. (Illinois) 1945. S. 720—778.

10. MÜLLER, E.: Z. phys. Chem. **105,** 73 (1923).
CEIGHTON, H. J. M.: J. Am. Chem. Soc. **45,** 1234 (1923).
SCHOLDER, R., FELSENSTEIN, R., APEL, A.: Z. anorg. u. allg. Chem. **216,** 138 (1933).
SCHOLDER, R.: Z. anorg. u. allg. Chem. **220,** 208 (1934).
CHARLOT, G.: Théorie et méthode nouvelles d'analyse qualitative (Paris) 1949 S. 200.

On the Metal Complexes of Amino Acids, IV.

Role of Formation of Glyoxylic Acid in the Oxydative Deamination of the Copper Complex of Glycine

J. NYILASI

Summary. The oxidation of the copper complex of glycine (1 mole of glycine — 0.05 g-atom copper) was studied in media of 0.05, 0.10, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0, 1.25, 1.50, 2.0, 3.0 and 4.0 *N* sodium hydroxide. The experiments were carried out at 100° C, and the oxygen of air served as oxidizing agent. On observing the rates of formation of ammonia and oxalic acid, the highest rate of oxidation proved to occur in a medium of 0.1 and 1.0 *N* alkali, respectively. It was found that the reaction is of an autocatalytic nature, and the intermediately formed glyoxylic acid acts as catalyst. On studying the reaction of Cannizzaro type of glyoxylic acid taking place under various experimental conditions, the conclusion is drawn that the maximum rate observed in a medium of 0.1 *N* alkali can be explained by the relative stability of glyoxylic acid.

О металлических комплексах аминокислот, IV.

Роль образования глиоксиловой кислоты при окислительном дезаминировании медного комплекса гликокола

Я. НИЛАШИ

Резюме. Автор изучал окисление медного комплекса гликокола (1 моль гликокола, 0.05 грамм-атома меди) в 0.05; 0.10; 0.25; 0.50; 0.75; 1.0; 1.25; 1.50; 2.0; 3.0 и 4.0 н среде гидрата окиси натрия. Опыты проводились при 100° С, в качестве оксилителя применялся кислород воздуха. Из степени образования аммиака и щавелевой кислоты установил, что скорость окисления самая большая в 0.1 собственно 1.0 н щелочной среде. Автор показал, что реакция обладает автокаталитическим характером, при чем роль катализатора выполняет временно образующаяся гликоксиловая кислота. Изучая реакцию типа Канниццаро глиокисловой кислоты в различных условиях, автор пришел к заключению, что наблюдаемый в 0.1 н щелочной среде максимум скорости объясняется относительной стабильностью глиоксиловой кислоты.

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

Printed in Hungary

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

A kézirat nyomdába érkezett: 1962. VII. 31. — Terjedelem: 10,25 (A/5) ív, 45 ábra

62.55756 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.

INDEX

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

MINCZEWSKI, J.: Einige Bemerkungen über die Spektralspurenbestimmungsmethoden 123

PRYSZCZEWSKA, M.: Amperometrische Bestimmung der Metalle unter Anwendung von Thioacetamid, II. Cadmiumbestimmung (Cd^{2+}) in Abwesenheit und Anwesenheit von Zinkionen (Zn^{2+}) 135

WEST, PH. W.: The Analytical Significance of Coordination Chemistry 143

JORDANOV, N. und DAIEV, CHR.: Trennung geringer Mengen Seltener Erden von Mineralien und Gesteinen durch Chlorierung mit Tetrachlorkohlenstoff und deren weitere Bestimmung durch Arsenazo 151

KONOPIK, N.: Die polarographische Bestimmung von Germanium 157

FISCHER, W., BASTIUS, H. und MEHLHORN, R.: Die Sauerstoffbestimmung in Kupfer nach dem Wasserstoffreduktionsverfahren unter Verwendung der Karl-Fischer-Titration 167

TRIDOT, G. et BERNARD, J. CL.: Identification et filiation des ions thiotungstenique et thiomolybdique en solution aqueuse 179

SAXENA, R. S. and MITAL, M. L.: Electrometric Study of the System Lanthanum-Molybdate and the Formation of Polymolybdates 193

NÁRAY-SZABÓ, I. und KÁLMÁN, A.: Über die Hydrate des Berylliumsulfats 203

MEDZIHRADSZKY-SCHWEIGER, H.: Eine einfache Mikromethode zur Bestimmung der Hydrazide N-acylierter Aminosäuren und Peptide 213

PHYSIKALISCHE CHEMIE – PHYSICAL CHEMISTRY – ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

BENKŐ, J.: Zusammenhang des Molvolumens und des kritischen Drucks mit der Atomzahl 217

ORGANISCHE CHEMIE – ORGANIC CHEMISTRY – ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

NYILASI, J.: Über die Metallkomplexe von Aminosäuren, IV. Über die Rolle der Bildung von Glyoxylsäure bei der oxydativen Desamination des Glykokoll—Kupferkomplexes 229

5. XII. 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, E. TÜDŐS, L. VARGHA

REDIGIT

Z. CSŰRÖS

TOMUS 34. FASCICULUS 3

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 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.

CATALYSIS OF SOLID PHASE REACTIONS

THERMAL DECOMPOSITION OF POTASSIUM CHLORATE IN THE PRESENCE OF DIFFERENT METAL OXIDE CATALYSTS

F. SOLYMOSI and N. KRIX

(Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, University of Szeged)

Received November 29, 1961

Recently in connection with the study of catalytic processes in the solid phase we studied in detail the decomposition of potassium perchlorate in the presence of different oxides [1]. Pure potassium perchlorate begins to decompose at a commensurable rate only at about 530° C. During decomposition a considerable amount of potassium chlorate formed, in accordance with observations of earlier authors. The decomposition rate was markedly influenced by different metal oxides, and even the activation energy of the reaction was lowered by them. It appeared necessary to carry out similar investigations also with potassium chlorate in order to elucidate the mechanism of its decomposition and to interpret the effect of metal oxide catalysts.

The decomposition of potassium chlorate is twofold. On the one hand, according to the reaction

$$2\ KClO_3 \rightleftharpoons 2\ KCl + 3\ O_2 \qquad (1)$$

potassium chloride and oxygen form, and by the reaction

$$4\ KClO_3 \rightleftharpoons 3\ KClO_4 + KCl \qquad (2)$$

potassium perchlorate and potassium chloride develop, on the other hand. The addition of potassium chloride influences the ratio and rate of the above reactions. According to FARMER and FIRTH [2], potassium chloride considerably accelerates the rate of the first reaction, while OTTO and FRY [3] claim that on adding potassium chloride the formation of potassium perchlorate becomes more emphatic.

Detailed measurements were made in this field by HOFMANN and MARIN [4] who dealt with the conditions under which potassium perchlorate forms. More recently GLASNER and WEIDENFELD [5] examined the decomposition of potassium chlorate in the temperature range 400—575° C. These authors carried out careful experiments to study the effect of potassium chloride after various pretreatments. According to their observations potassium chloride, depending on the manner of its preparation, may catalyze both reactions.

Commercial potassium chloride dried at 100° C, first of all accelerates the evolution of oxygen, while potassium chloride gained from the decomposition of potassium perchlorate promoted the formation of potassium perchlorate. An interesting observation was that by previously adding potassium perchlorate the amount of potassium perchlorate formed from potassium chlorate also increased. The decomposition of potassium chlorate was dealt with more recently by TOBISAWA [6]. He stated that this decomposition is so complicated that it is impossible to describe it by a kinetical equation.

In our experiments, first of all, we studied the effect of the metal oxides: nickel, zinc, cupric, magnesium oxides and titanic dioxide, the behaviour of all of which had already been studied in detail in case of potassium perchlorate.

Experimental

Preparation of catalysts

Nickel oxide was prepared from nickel carbonate at 500° C by heating it for five hours. Oxide so obtained was sintered for 5 hours at 850° C. Cupric and zinc oxide catalysts were "Finomvegyszer" c. p. products, titanic dioxide and magnesium oxide were Merck c. p. chemicals. The oxides underwent a heat-treatment for 5 hours at 850° C and were finely powdered in an agate mortar. On preparing the systems nickel oxide—lithium oxide and nickel oxide—chromic oxide, finely powdered nickel carbonate was suspended in lithium and chromic nitrate solutions, dried at 110° C and heated at 500° C for 5 hours. Oxides so obtained were also sintered at 850° C.

Potassium chlorate was Merck c. p. chemical, powdered before mixing it with the catalyst. It was homogenized with metal oxides by mixing them in a ball mill without balls for several hours.

Measurements

The investigated substance was put in a test tube connected with a gas buret. The temperature was measured with a Hg-thermometer of adequate sensitivity. Constant temperature was maintained and regulated by an iron constantan-thermoelement.

Experimental results

Decomposition of potassium chlorate without catalysts

At the beginning of experiments the decomposition of pure potassium chlorate was studied. In each case 0.18 g of potassium chlorate was taken. In the solid phase, *i. e.* below 350° C, no reaction occurred. The decomposition of potassium chlorate via oxygen evolution is extremely slow even at a temperature higher by 100° C than the melting point. Then the reaction occurs mainly in favour of formation of potassium perchlorate. However, above 510° C the amount of potassium perchlorate decreases more and more, probably due to its slowly starting decomposition. At 560° C, potassium chlorate quantitatively decomposes already in 300 minutes to oxygen and potassium chloride.

Since the main purpose of our experiments was to study the features of reaction (1) in order to avoid the reaction

$$KClO_4 \rightleftharpoons KCl + 2\,O_2 \qquad (3)$$

we had to work in a temperature range where the decomposition of potassium perchlorate formed from potassium chlorate was practically negligible.

Our earlier measurements of potassium perchlorate showed that it does not decompose under 500° C even after several hours' reaction time. Accordingly, the decomposition of potassium chlorate was studied in the temperature range of 460—500° C. Fig. 1 shows some curves of oxigen amounts *vs.* time. As

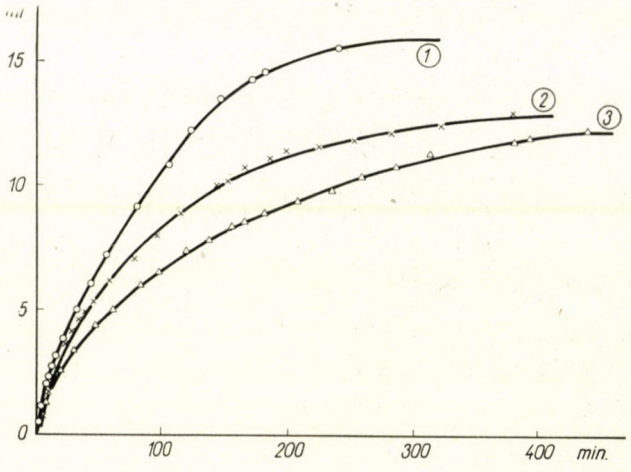


Fig. 1. Curves of the thermal decomposition of pure potassium perchlorate 1. at 490° C, 2. at 480° C, 3. at 470° C

it appears in this range, the evolution of oxygen is very slow and after about a 25—30% conversion it practically ceases. The reaction starts at a maximum rate and the rate markedly decreases a few minutes after.

No adequate kinetical equation was found for the description of the decomposition of potassium chlorate. Thus, the energy of activation was established, similarly to GLASNER and WEIDENFELD, from the dependence of temperature on the times required for the evolution of 5 and 10 ml of oxygen, respectively.* According to the Arrhenius equation, the points of measurement in both cases determine one straight line. Only the values of measurements at 500° C are out of line since the decomposition of potassium perchlorate has

* Obviously this value can be regarded as an apparent activation energy.

already slightly started. From the slopes of straights, values of 52.5 and 53.9 kcal activation energy were obtained. Our results are given in Table I.

Table I

Thermal decomposition of pure potassium chlorate

Temperature of reaction, °C	Time required for the evolution	
	of 5 ml of oxygen min.	of 10 ml of oxygen, min.
500	11.5	35.0
495	16.5	68.5
490	29.0	92.5
480	37.0	145.0
470	60.0	242.0
470	56.0	230.0
460	91.0	—
Activation energy kcal	53.92	52.55

Decomposition of potassium chlorate in presence of catalysts

a) Magnesium oxide

Magnesium oxide was mixed with potassium chlorate in a mole ratio of 1 : 1. Measurements were made in 460—500° C temperature range. Fig. 2

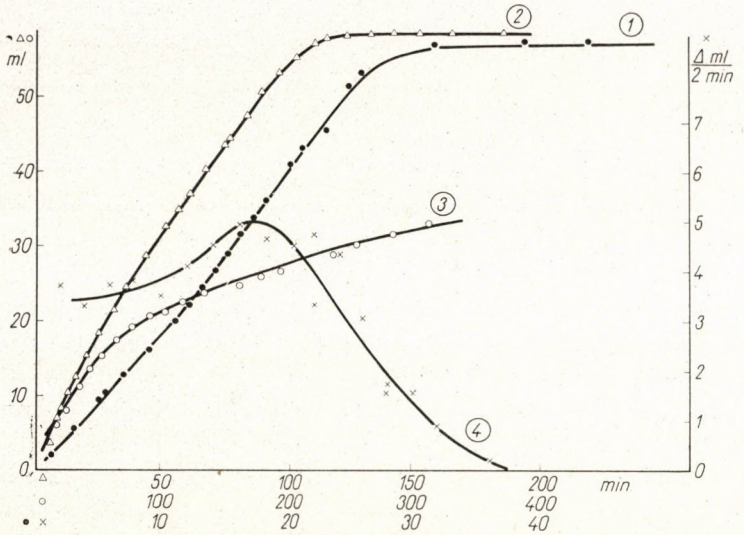


Fig. 2. Thermal decomposition of potassium chlorate in the presence of magnesium oxide. 1. Volume of oxygen—time curve at 500° C, 2. same at 480° C, 3. same at 460° C, 4. rate—time curve at 500° C

shows some ml—time curves. It can be well seen that while at 460—480° C pure potassium chlorate decomposed under oxygen evolution in 300 minutes at most up to 25—30%, in the presence of magnesium oxide, at 480° C the decomposition took place completely in about 100 minutes. We obtained maximum rate only in experiments made at 490° and 500° C. At other temperatures the reaction rate decreased as a function of time. To estimate the measurements, the equation of first order was found to be the best. As a rule curves consisting of two parts were obtained. Values of rate constants of the first considerably longer part are given in Table II. Here the half- and

Table II*

Thermal decomposition of potassium chlorate in presence of magnesium oxide

Temperature of reaction, °C	$k_2 \cdot 10^2$	Half-time (min.)	Quarter-time
500	1.55	—	9
490	0.97	30	13.5
480	0.68	48	19.0
470	0.307	84	28.0
460	0.216	—	48.0
Activation energy kcal	52.5	—	48.0

* Table II contains quarter-times ($\tau/4$), too, since their dependence on temperature can better be estimated.

quarter-times of the reaction are also given. From the dependence of rate constants on temperature, a value of 52.5 and from that of quarter-times a value of 48.0 kcal activation energy was obtained.

b) Zinc oxide

The effect of zinc oxide agrees mostly with that of magnesium oxide. In the former temperature range after a time corresponding to it the reaction also took place to 100%. As Fig. 3 shows, the shape of the ml—t curves is completely similar to the former ones. Neither in this case have we rate maximum, and the reaction starts at a maximum rate. Calculating the values according to the first order, a curve consisting of two periods was again obtained. The dependence of the rate constants on temperature gave a value of 47.8 kcal activation energy. The half-time of the reactions was somewhat greater than in case of magnesium oxide. From the dependence of logarithms of half-times on temperature, a value of 47.7 kcal activation energy was obtained.

Table III

Thermal decomposition of potassium chlorate in the presence of zinc oxide

Temperature of reaction, °C	$k_2 \cdot 10^2$	Half-time min.
500	0.525	55.5
490	0.405	73.0
480	0.214	134.0
470	0.14	190.0
460	0.077	—
Activation energy kcal	47.80	47.7

c) Titanic dioxide

Detailed measurements were also carried out with titanic dioxide sintered at 850° C. The reaction features were as in the former case.

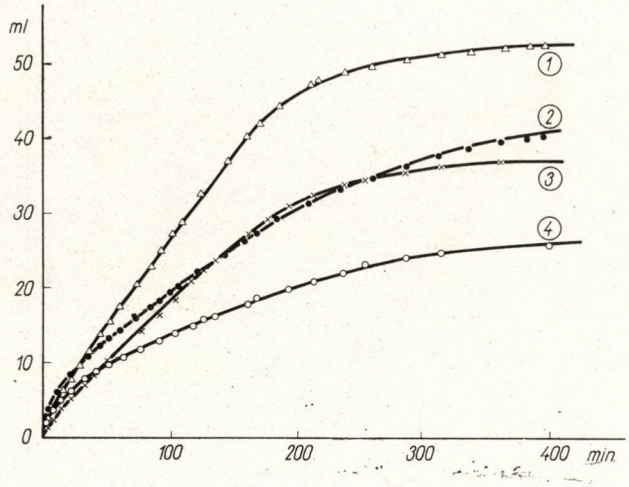


Fig. 3. Thermal decomposition of potassium perchlorate in the presence of titanic dioxide and zinc oxide, respectively

1. in presence of titanic dioxide at 470° C, 2. same at 460° C, 3. in presence of zinc oxide at 470° C, 4. same at 460° C

The catalytic effect of titanic dioxide was somewhat weaker than that of the former oxides. Kinetical results are given in Table IV. Estimations by the first order resulted in a value of 47.5 kcal, and from the dependence of half-times on temperature, in that of 48.6 kcal for the activation energy.

Table IV

Thermal decomposition of potassium chlorate in the presence of titanic dioxide

Temperature of reaction, °C	$k_2 \cdot 10^2$	Half-time min.
500	10.1	30.0
490	0.649	46.0
480	0.45	69.0
470	0.296	100.0
460	0.162	178.0
Activation energy kcal	47.52	48.6

d) Nickel oxide

Nickel oxide considerably lowered the decomposition temperature of potassium chlorate. While below 450° C oxygen evolution could hardly be observed from pure potassium chlorate in presence of nickel oxide, considerable decomposition was experienced far below the m. p. of potassium chlorate. In this case it became possible to study the reactions in a solid phase, too. Fig. 4 shows several ml—time and rate—time curves, respectively, established at different temperatures. In neither case was any induction period observed. On plotting the rate of reaction against time, a well-expressed rate maximum appears at a conversion of about 35%, at a temperature above 340° C.

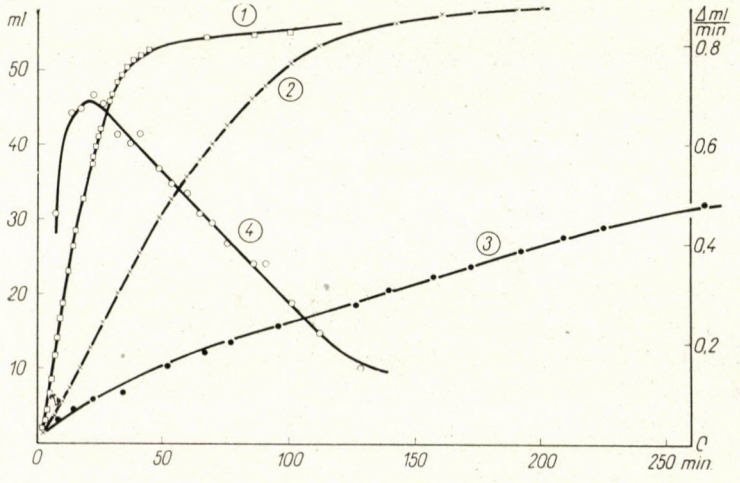


Fig. 4. Thermal decomposition of potassium chlorate in the presence of nickel oxide. Sintering temperature of nickel oxide: 850° C

1. ml—time curve at 360° C, 2. same at 340° C, 3. same at 330° C, 4. rate—time curve at 340° C

The mathematical approximation of the kinetical curve was first attempted with the Prout—Tompkins equation which fits to decompositions in the solid phase well:

$$\log \frac{\alpha}{1-\alpha} = k_1 t + C_1 \qquad (1)$$

where $\alpha = \frac{v_t}{v_f}$, v_t is the amount of gas evolved in t time, v_f the gas amount measured after the completion of the reaction. Measurement data are plotted according to the above equation in Fig. 5.

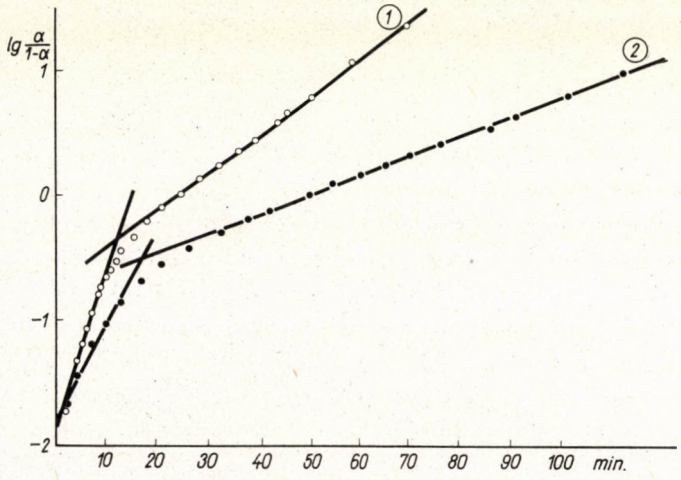


Fig. 5. Kinetical analysis of the decomposition of potassium chlorate catalyzed with nickel oxide, according to the Prout—Tompkins equ.
1. at 350° C, 2. at 340° C

By the Prout—Tompkins equation two periods were obtained, where the first one is characteristic of the reaction of acceleration and the second for the decay of the reaction. Values for rate constants calculated from the slopes of straights are given in Table V. From the Arrhenius equation the activation energies both of the acceleration and decay periods were calculated and 38 kcal for them was obtained.

Although the measurements can well be described by the Prout—Tompkins equation, but due to the fusion phase the correctness of the application of this equation is doubtful. In view of these reasons the measurements were evaluated according to the first equation.

$$\log \frac{1}{1-\alpha} = k_2 t + C_2 \qquad (2)$$

The plot of this is to be seen in Fig. 6. At 400° C, when the reaction is extremely rapid, values of $\log \frac{1}{1-\alpha}$ rapidly decrease as functions of time and result in a straight line. Measurement points decline from the straight only at the end of the reaction, when it becomes slower. The curve obtained at 350° C and 360° C can be divided into two periods, an initial shorter, and a longer and steeper one following the break-point. Lowering the temperature the first less steep part becomes longer and longer, and the second is shortened. Earlier HARVEY and his co-workers obtained [7] a curve of similar character when

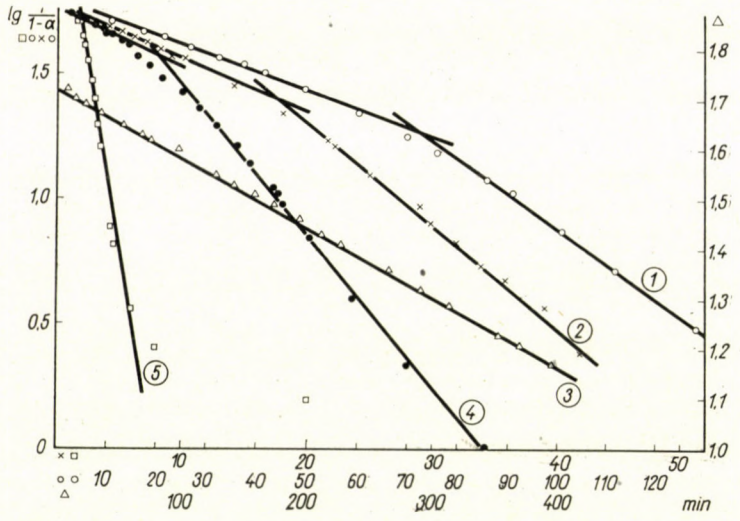


Fig. 6. Kinetical analysis of the decomposition of potassium chlorate catalyzed with nickel oxide, by the first order
1. at 340° C, 2. at 360° C, 3. at 330° C, 4. at 350° C, 5. at 400° C

evaluating the decomposition of pure potassium perchlorate according to first order. On the basis of thermogravimetric measurements and diagrams of the phase these authors claimed that a slow solid phase reaction occurs in the first period, both periods exist at the bend and in the second phase we have a more rapid reaction in the fusion period than the previous ones were. It seems probable that we have the same case in the decomposition of potassium chlorate. Measurements made at 320—330° C, much below the m. p. of potassium perchlorate also indicate this. Here we have only one period suggesting that during the decomposition of potassium chlorate there is no phase-change but only a decomposition in the solid phase. Accordingly the rate constants of reactions in the solid and fusion phases were determined as shown by Table V. From the dependence of rate constants on temperature 43.5 kcal, and for the reaction in the fusion phase 35.2 kcal activation energy was obtained.

Table V

Thermal decomposition of potassium chlorate in the presence of nickel oxide

Temperature of reaction, °C	$k_{1\cdot a} \cdot 10^2$	$k_{1\cdot b} \cdot 10^2$	$k_{2\cdot a} \cdot 10^2$	$k_{2\cdot b} \cdot 10^2$
365	23.0	5.93	1.53	4.90
360	18.4	4.42	1.35	3.73
350	11.1	3.12	0.634	2.36
340	7.37	1.58	0.38	1.4
330	3.86	(0.24)	(0.14)	—
Activation energy kcal	38.0	38.1	43.5	35.2

k_{1a} rate constant of acceleration period, k_{1b} rate constant of the decay period } by the Prout—Tompkins equ.

k_{2a} rate constant of solid phase reaction, k_{2b} rate constant of fusion phase reaction } by the first order equ.

e) Cupric oxide

The catalytic efficiency of cupric oxide treated at 800° C proved hardly weaker than that of the nickel oxide catalyst. The reaction, similarly to the previous one, can easily be followed in the temperature range of 330—400° C. The features of the reaction are approximately the same as those of nickel oxide. To evaluate the measurements the Prout—Tompkins equation is applicable in this case, too. Plotting according to the first order again yields a curve consisting of two straight periods. However, values of rate constants characteristic for reactions in the solid phase are more scattered, thus the activation energy of this reaction was not evaluated. Other values for activation energy were by about 10 kcal greater than those for nickel oxide. Results are summarized in Table VI.

Table VI

Thermal decomposition of potassium chlorate in the presence of cupric oxide

Temperature of reaction, °C	$k_{1\cdot a} \cdot 10^2$	$k_{1\ b} \cdot 10^2$	$k_{2\cdot a} \cdot 10^2$	$k_{2\ b} \cdot 10^2$
400	83.81	34.46	—	23.58
380	57.03	16.13	3.57	18.6
360	28.13	4.11	1.77	4.53
350	13.88	3.62	1.00	3.31
340	5.4	1.4	0.526	1.46
330	3.22	—	—	—
Activation energy kcal	47.13	46.44	—	47.68

Changes in the catalytic efficiency of nickel oxide as functions of its sintering temperature and of doping with foreign ions

Our experiments showed that nickel oxide was the most active catalyst. Therefore, it was chosen as the object of further measurements. First of all, we were interested in elucidating how the conditions of preparations and heat treatment affect the catalytic activity. As Fig. 7 shows, depending on the sintering temperature, the catalytic efficiencies greatly differ. While nickel oxide sintered at 850° C (and particularly that sintered at 1000° C) catalyzed the decomposition

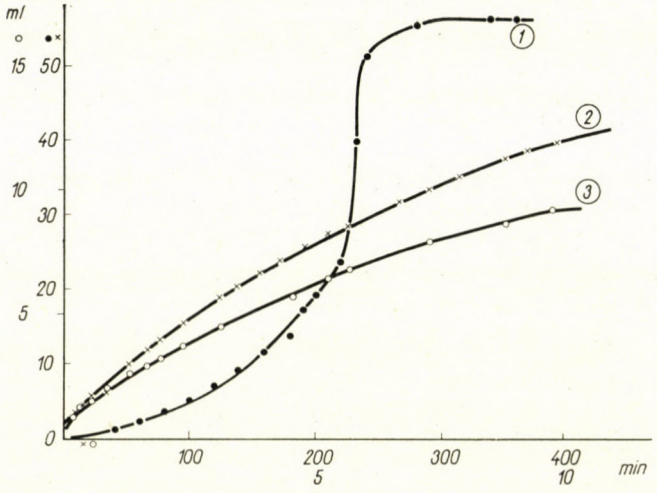


Fig. 7. Thermal decomposition of potassium chlorate in the presence of nickel oxide treated at different temperatures. Sintering temperature of nickel oxide: 1. 500° C, 2. 850° C, 3. 1000° C

of potassium chlorate only to a small extent at 330° C, in the presence of nickel oxide sintered at 500° C, potassium chlorate completely decomposed in a few minutes. We mention here that with other catalysts the effect of heat treatment on the rate of decomposition was very slight (zinc oxide, magnesium oxide).

Further we examined how the catalytic activity undergoes changes on the effect of the building-in of small amounts of foreign ions into the nickel oxide lattice. This largely influenced the defect structure, the electric conductivity of nickel oxide. Measurements were made with nickel oxide doped with 0.1 and 1 mole % of chromic oxide and 1% of lithium oxide, respectively. In order to attain greater catalytic efficiency the amount of catalyst was doubled, *i. e.* we worked with a potassium chlorate—nickel oxide mixture of 1: 2 mole ratio. For the sake of comparison the effect of pure nickel oxide applied in this mole ratio was also examined. Measurements were evaluated by the former

equations. In case of large amounts of nickel oxide the reaction rate increased and the activation energy was lower by 1—2 kcal. In case of nickel oxide doped with 1% of lithium oxide the reaction rate decreased together with the activation energy. When building-in small amounts of chromic oxide the reaction rate also decreased somewhat, as compared to that of pure nickel oxide, while the values of activation energy slightly increased. Mean values of found activation energies are as follows:

NiO	35.5 kcal
NiO + 1% Li_2O	25.6 kcal
NiO + 0.1% Cr_3O_3	36.5 kcal
NiO + 1% Cr_2O_3	36.0 kcal

Discussion of experimental results

Our experiments showed that the decomposition of potassium chlorate [reaction (1)] and its change towards the formation of potassium perchlorate [reaction (2)] in the solid phase without foreign substances, does not take place at all. Therefore, the reaction was only studied in the fusion phase.

From the great oxidizing capacity of potassium chlorate at high temperature it follows that during decomposition probably also atomic oxygen forms. Considering that several authors have succeeded in detecting small amounts of $KClO_2$ in the reaction, the decomposition of potassium chlorate probably consists of the following two steps:

$$KClO_3 \rightleftarrows KClO_2 + O \qquad (4)$$

$$KClO_2 \rightleftarrows KCl + O_2 \qquad (5)$$

Likely the first reaction step [reaction (4)] can be regarded as the rate determining one. From the dependence on temperature of the logarithms of times of evolution of 5 and 10 ml oxygen, the overall activation energy of the reaction was estimated and the obtained value agreed fairly well with that similarly determined by GLASNER and WEIDENFELD (54 kcal). This value of course can be regarded as an apparent overall activation energy, the more so as the mechanism of reaction (2) as well as its effect on the rate of reaction (1) measured from the evolved oxygen, are unknown. According to our measurements the examined metal oxides considerably increase the rate of decomposition of potassium chlorate. The start of decomposition was lowered by about 120° and 150° C by nickel and cupric oxides, even in case of heat treatment at high temperature, and reaction (1) already took place in the solid phase. It can also be stated that nickel and cupric oxides are selective catalysts only of decompositions by the first reaction. Namely, if reaction (2) would also take

place, in presence of nickel and cupric oxides, respectively, less than 100% oxygen might be found, since earlier measurements showed that although nickel and cupric oxides markedly accelerate the decomposition of potassium perchlorate, it does not commence below 430—440° C, even in the presence of larger amounts of the mentioned oxides.

The decomposition of potassium chlorate was catalyzed with magnesium oxide, titanic dioxide and zinc oxide, too, although these lowered the temperature of the start of the reaction only to a small extent. The fact that in contrast to pure potassium perchlorate, in presence of these oxides we obtained the complete oxygen amount calculated by reaction (1), indicates that these oxides prevent the formation of potassium perchlorate, at least between 460—500° C. This interpretation cannot be accepted without reservation, since in this temperature range these oxides already slightly catalyze the decomposition of potassium perchlorate. The activation energy of the decomposition of potassium perchlorate catalyzed by zinc and magnesium oxides and titanic dioxide was in earlier investigations 69—71 kcal, nearly the same as that of pure potassium perchlorate. In the present case 45—47 kcal was obtained, *i. e.* the value was even lower than that of the activation energy of pure potassium perchlorate. In view of all these it can be assumed that in presence of the former oxides the formation of potassium perchlorate is negligibly small. This presumption is supported by the fact that in experiments interrupted at about 50% decomposition, potassium chlorate did not contain potassium perchlorate residues.

The studied oxides belong to the semiconductor group. Nickel oxide can be regarded as a P-type conductor, cupric oxide as an intrinsic conductor, zinc oxide and titanic dioxide as N-type conductors and magnesium oxide as an insulator oxide. Considering the efficiency of the catalysts, the values of rate constants and of activation energies, the P-type conductor proved to be the most effective, followed by intrinsic, insulator and finally N-type conductor oxides. From this harmonic order it follows that the semiconductor properties of the catalysts play an important part in the catalysis of decomposition of potassium chlorate. The order of efficiency of the catalysts agrees fairly well with earlier qualitative observations of ROGINSKY and SCHULTZ [8], according to which the most effective catalysts are paramagnetic black oxides. These observations are supported by our measurements on nickel oxides sintered at various temperatures, where nickel oxide treated at 500° C proved to be the most effective substance. According to these investigations on the determination of conductivity of nickel oxides sintered at various temperatures, the conductivity of nickel oxide treated at 500° C is by about three orders of magnitude greater than that of nickel oxide sintered at 1000° C. Undoubtedly the surface areas of nickel oxides pretreated at different temperatures differ, and this may affect the activity of the catalyst. However, it must be noted that in

case of other oxides the heat treatment practically does not influence the catalytic activity, although it considerably changes the surface area.

Besides the importance of electric structure, decisive proof was brought about by experiments with doped nickel oxide, when the activation energy of the decomposition of potassium chlorate was markedly reduced by building-in lithium oxide. According to the semiconductor theory, on the effect of doping with lithium oxide, the number of tervalent nickel ions, together with the defect electron concentration increase according to reaction

$$Li_2O + {}^1/_2\, O_2 \rightleftharpoons 2\, Li\bullet\cdot(Ni) + 2\, NiO + 2 +$$

while on doping with chromic oxide, they decrease according to the reaction:

$$Cr_2O_3 + 2 + \rightleftharpoons 2\, Cr\bullet'(Ni) + 2\, NiO + {}^1/_2\, O_2$$

The authors thank Mrs. E. TAKÁCS for the helpful assistance in the experiments.

SUMMARY

In the present experiments the decomposition of pure potassium chlorate, alone and in the presence of nickel oxide, cupric oxide, magnesium oxide, zinc oxide and titanic dioxide was studied. Further, the effectivity of nickel oxide sintered at different temperatures and doped with foreign ions was also examined. It was pointed out that the electric properties of the catalysts definitely influence their catalytic activity. Catalysts with great defect-electron-density proved to be the most effective ones.

LITERATURE

1. Unpublished results.
2. FARMER, W., FIRTH, J. B.: J. Chem. Soc. **125,** I. 82 (1924).
3. OTTO, C. E., FRY, H. S.: J. Amer. Chem. Soc. **45,** 1134 (1923); **46,** 272 (1924).
4. HOFMANN, K. A., MARIN, P. H.: Sitzungsber. preuss. Akad. Wiss. Phys.-math. Klasse **1932,** 448.
5. GLASNER, A., WEIDENFELD, L.: J. Amer. Chem. Soc. **74,** 2464 (1952).
6. TOBISAWA, S.: Bull. Soc. Chem. Japan **34,** 89 (1961).
7. HARVEY, A. E., EDMISON, T. M., JONES, E. D., SEYBERT, R. A., CATTO, K. A.: J. Amer. Chem. Soc. **75,** 3270 (1954).
8. ROGINSKY, S., SCHULTZ, E.: Z. phys. Chem. **138 A,** 21 (1929).

Über die Katalyse von Reaktionen in fester Phase

Thermische Zersetzung des Kaliumchlorats in Gegenwart verschiedener Metalloxidkatalysatoren

F. SOLYMOSI und N. KRIX

Zusammenfassung. Versuche wurden durchgeführt, um die Zersetzung des Kaliumchlorats allein bzw. in Gegenwart von Nickeloxid, Kupferoxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid und Titandioxid zu studieren. Ferner wurde die Wirksamkeit des bei verschiedenen Temperaturen geglühten Nickeloxids bzw. des mit verschiedenen Fremdionen dotierten Nickeloxids untersucht. Es wurde dabei festgestellt, daß die katalytische Aktivität der Katalysatoren durch ihre elektrischen Eigenschaften entscheidend beeinflußt wird. Die Katalysatoren mit hoher Defektelektronendichte erwiesen sich als die wirksamsten Katalysatorentypen.

Катализ реакций в твердой фазе

Термическое разложение хлората калия в присутствии различных катализаторов из окислов металлов

Ф. ШОЛЬМОШИ и Н. КРИКС

Резюме. Авторы изучали разложение хлората калия в чистом виде, а также в присутствии окислов никеля, меди, магния, цинка и двуокиси титана. Кроме этого проверили также и эффективность прокаленного при различной температуре и прибавленного вместе с чуждыми ионами окисла никеля. Показали, что электрические особенности катализаторов решающим образом влияют на их каталитическую активность. Самыми эффективными оказались катализаторы, содержащие большую дефектную электронную плотность.

Dr. Frigyes SOLYMOSI
Miss Nóra KRIX
Szeged, Beloiannisz tér 7, Hungary

CONTINUOUS GAS CHROMATOGRAPHY, VII.*

SEPARATION OF MIXTURES WITH SOLID OR LIQUID SORBENTS

P. BENEDEK

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

Received August 1, 1960

Recently the individual operations of continuous running for the separation of gas mixtures, by contacting the gas mixture to be separated with an adsorbent or absorbent so that in the solvent a new phase is developed, and the components are distributed between the phases in different ratios, are more and more frequently. Both operations are continuously carried out on a countercurrent column. The advantage offered by operations of this type can immediately be seen; this advantage is the fact that, in order to develop the two phases, it is not necessary to condense the gas mixture at very low temperatures.

The operation employing a solid sorbent is called hypersorption (Fig. 1), and that employing a liquid sorbent is called rectisorption. These commercial phantasy denominations are meaningless, but they are becoming generally used, and the particular advantage of this is the fact that they are short. Now let us consider what stands behind the individual denominations.

1. Hypersorption and rectisorption as operations in chemical industry

The degree of freedom of an operational unit of continuous running is called, if it is described by data number M, and among them correlations of an altogether number of N exist, the difference between the number of the descriptive data and the number of the correlations existing among these data, that is

$$F = M - N \tag{1}$$

Every one of the parameters $(M—F)$ remaining after fixing the parameters of number F of the operational unit can solely assume determined values, *i. e.* for the complete and unambiguous description of the system data of number F are necessary and satisfactory, because the other descriptive data of number N are unambiguously determined by correlations of number N prevailing in the system, and thus, they can be calculated using a system of equations consisting of N equations.

* Part VI: Acta Chim. Hung. **14**, 359 (1958).

If the operational unit is an equipment in which, under stationary circumstances, a continuous diffusional operation of any type is carried out, the calculation of the degrees of freedom is practically complicated, because, in general, such a system cannot be easily surveyed. Therefore, it is advisable to decompose such an operational unit into easily surveyable and treatable elementary units and then to determine and summarize their degrees of free-

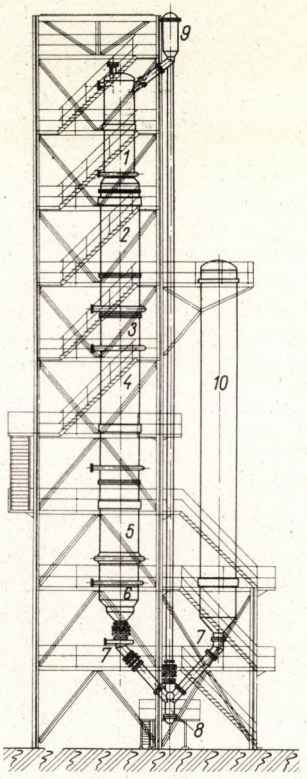


Fig. 1. Experimental hypersorber for working-up 100 000 m³ gas per day. The technological design was prepared by this Institute and the operating designs by the Vegyiműveket Tervező Vállalat (Undertaking for Planning Chemical Plants), Budapest

1. Upper part of the column, 2. Heat exchanger, 3. Adsorber, 4. Rectifying section, 5. Desorber, 6. Deflecting equipment, 7. Valve for closing the coal filling, 8. Pneumatic feeder, 9. Decharging head, 10. Coal bunker

dom separately. The degree of freedom of the complete operational unit is not given by this sum because pairs of the elementary units have ranges of contact, and thus, they cannot be treated independently after all. Therefore, the number of limitations existing in the individual ranges of contact have to be stated, these numbers have to be summarized, and the sum of the newer limitations

occurring in the ranges of contact must be subtracted from the sum of the degrees of freedom of the individual units. Thus, the degree of freedom of the complete unit of operation comprising the diffusional operation is obtained [1]. In case of diffusional operations it is quite obvious to choose theoretical plates as elementary units.

The theoretical plate of a continuous diffusional operation is considered, independently of its constructional features, the section which is characterized by the fact that the material streams leaving the plate are in phase equilibrium. Properly speaking, the attribute "theoretical" of the word "plate" refers to this equilibrium. In case of special plates, in the present terminology this attribute is omitted and replaced by an attribute referring to the function of the plate. In this sense feeding plate, outlet plate, etc. are known.

Degree of freedom of constructional elements of hypersorber and rectisorber columns

The flow diagram of the theoretical plate of the stationary rectisorber or hypersorber column of continuous operation is shown in Fig. 2. From this,

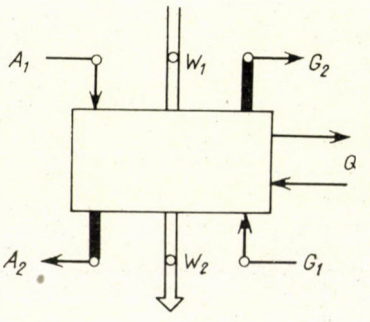


Fig. 2

it can be seen that two streams of the mixture to be separated reach the plate and two streams leave it, while one stream of the "alien substance" (the sorbent) reaches and one stream of it leaves the plate. One stream of the mixtures subjected to separation is present in the gas phase, and one of the streams is in a condensed phase on the sorbent, and moves together with it. The adsorbent has no tension, while the absorbent is so chosen that its tension in the gas phase might be neglected. Therefore, the sorbent has not to be taken into account as a component.

The degree of freedom of the theoretical plate can be advantageously established according to the following scheme:

Character	*Number*
of the descriptive data	
1. For describing the relative quantity of the material streams, the following data must be given: $G_2/G_1,\ A_1/G_1,\ A_2/G_1,\ W_1/G_1,\ W_2/G_1$	5
2. For describing the states of material streams A_1, A_2, G_1 and G_2, if they contain components of number m, $(m+1)$ data per stream must be given	$4m+4$
3. For describing the temperatures (t_{W_1}, t_{W_2}) of the entering and leaving sorbent, one value of each sorbent	2
4. The relative heat circulation of the theoretical plate is given by the ratio Q/G_1	1
Sum total (M)	$4m+12$

Character	*Number*
of the correlations	
1a. The law of conservation of mass is valid for each component: $A_{1j} + G_{1j} = A_{2j} + G_{2j} \quad j = 1, 2 \ldots m$	m
1b. The law of conservation of heat is valid for the sorbent too: $W_1 = W_2$	1
2. In connection with the heat circulation of the plate, the law of conservation of heat is valid: $Q = \Sigma H(P, T)$	1
3. Condition of the thermal equilibrium: $t_{A_1} = t_{W_1}$ $t_{A_2} = t_{W_2}$ $t_{A_2} = t_{G_2}$	3
4. Condition of the thermodynamical equilibrium: $\mu_{Aj} = \mu_{Gj}$	m
5. Condition for saturation of the leaving sorbent $A_2 = W_2 \sum_j{}' a_j(t_{A_2}, p_{G_j})$	1
Sum total (N)	$2m+6$

From the aforesaid it follows that the difference between the descriptive data and the number of equations, *i. e.* the actual degree of freedom of the theoretical plate of the rectisorber and hypersorber column, respectively, is

$$F = 2m + 6 \tag{2}$$

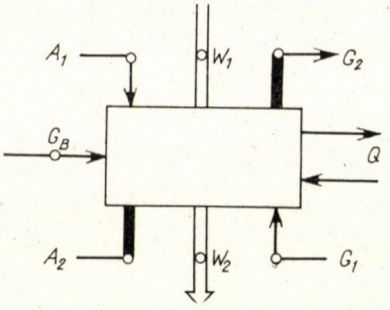


Fig. 3

The feeding plate to be seen on Fig. 3 differs from the above-described theoretical plate by having three incoming streams of sorptive. Thus, on the flow diagram of the feeding plate the further descriptive data can be found:

Character	*Number*
of the descriptive data	
1. Relative quantity of the feed gas	
G_B/G_1	1
2. State of the gas feed	$m + 1$
Sum total	$m + 2$

The number of the descriptive data ($m + 2$) is higher than that of the theoretical plate. In the number of the restrictions no new element appears; consequently, the degree of freedom of the feeding plate is as follows:

$$F = 3\,m + 8 \tag{3}$$

Another form of the feeding plate differs from the above-described one by the fact that the gas mixture subjected to separation reaches the plate together with the sorbent in a condensed phase and not in the gas phase (Fig. 4).

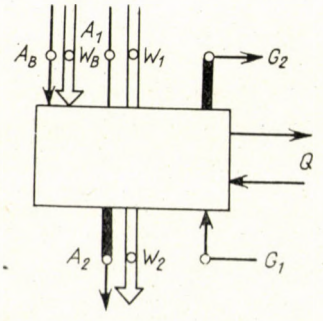


Fig. 4

The number of the descriptive data is further increased by two (W_B/G_1 and t_{W_B}) but the new restriction

$$t_{WB} = t_{\ddot{A}B}$$

appears. Related to the former value, the degree of freedom increases by one. The degree of freedom of such a feeding plate is

$$F = 3\,m + 9 \tag{4}$$

The top of the hypersorber and rectisorber columns is closed by the adsorber and absorber also comprising the overhead outlet (Fig. 5), while their

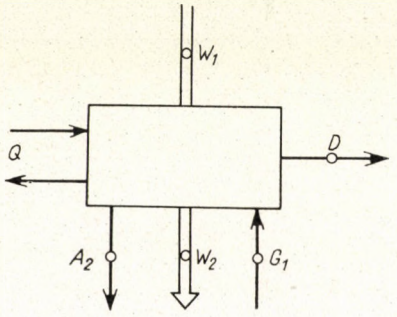


Fig. 5

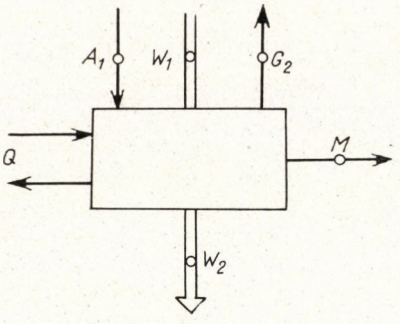


Fig. 6

bottom is closed by the desorber and boiler also comprising the bottom-product outlet (Fig. 6). As it can be seen from Figs. 5 and 6, here principally the same constructional elements are involved; therefore, they can be treated together, and it is not difficult to prove that the degree of freedom of both elements can be expressed by the equation:

$$F = m + 4 \tag{5}$$

Let us consider a part of the column which consists of a theoretical plate connected to counter-currents of number p (Fig. 7). The range of contact of two neighbouring plates is given in Fig. 8. It can immediately be seen that in the range of contact newer restrictions appear because the state of the adsorbate

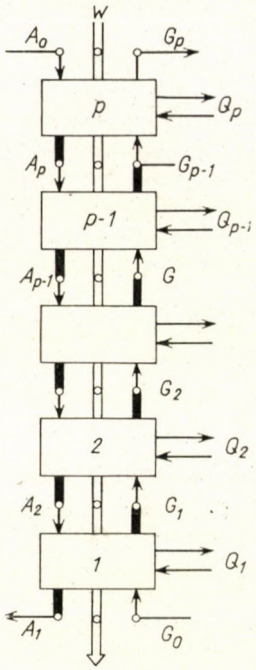


Fig. 7

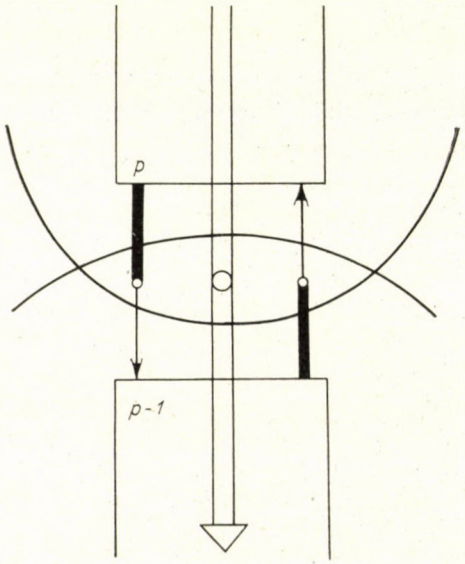


Fig. 8

leaving plate p and reaching plate $(p - 1)$ is identical, and the state of the gas leaving the plate $(p - 1)$ and reaching the plate p is also identical; thus, the temperature of the sorbent leaving the plate p and reaching the plate $(p - 1)$ is evidently identical too. Finally, the fact is also obvious that an independent base of relationship can be taken into account only in case of a sole constructional element. Consequently, the number of restrictions appearing in the range of contact is

$$2m + 4 \tag{6}$$

Therefore, if the column contains theoretical plates of number p, then ranges of contact of number $(p - 1)$ exist between them. The degree of freedom of a column comprising plates of number p can be determined by subtracting the number of the newer restrictions appearing in the ranges of contact from the degrees of freedom of the theoretical plates:

$$F = 2m + 2p + 4 \tag{7}$$

Let us fix the following parameters at the account of these degrees of freedom:

Character	*Number*
of the fixed parameters	
1. State of the material fed together with the sorbent	$m + 1$
2. State of the material fed in counter-current	$m + 1$
3. Outlet temperature and pressure on each plate	$2p$
4. Ratio of the mass of sorbent and the material fed together with the sorbent	1
5. Ratio of the mass of sorbent and the material fed in counter-current	1
Sum total	$2m + 2p + 4$

Thus, the rectisorber and hypersorber columns of plates p have no further degrees of freedom, consequently, regarding the composition of the leaving products no further restriction can be made. Thus, if the rate of the sorbent (or the rate of the gas fed in) is changed under otherwise unchanged conditions, then the composition of the products is also changed and it is stabilized according to a new state of equilibrium.

Degree of freedom of a two-product rectisorber or hypersorber

Taking into account the aforesaid, it is not difficult with the aid of the treated method to determine the degrees of freedom of any given hypersorber or rectisorber column. First of all, let us examine the two-product column. The technological flow diagram of this column is presented in Fig. 9, where the

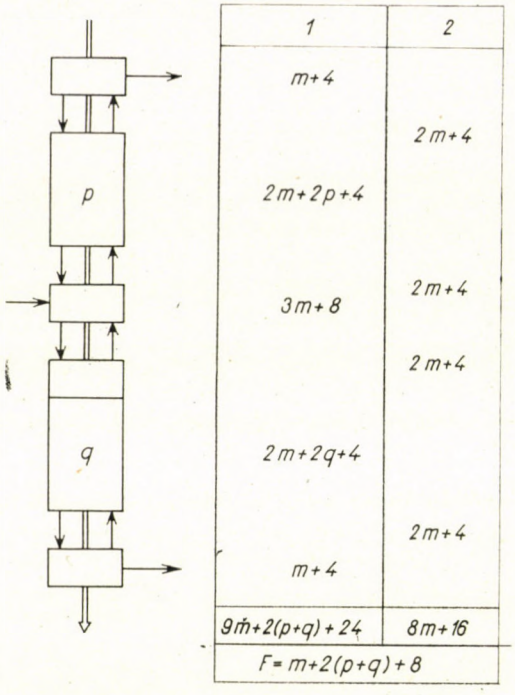


Fig. 9

1. Degree of freedom of the constructional element, 2. Restrictions

calculated degree of freedom was found to be

$$F = m = 2(p + q) + 8 \tag{8}$$

Let us restrict the treatment to two special cases:

a) If a mixture of two components is fed without any carrier gas into the two-product column, *i. e.* if $m = 2$, then the degrees of freedom of the column are:

$$F = 2(p + q) + 10$$

Let us fix the following technological parameters at the account of the degrees of freedom

Character of the fixed parameters	*Number*
1. Composition, temperature and pressure of the feed gas	3
2. Heat circulation and pressure of the theoretical plates $(p + q)$, the feeding plate, the desorber as well as the adsorber	$2(p + q + 3)$
3. Relative rate of sorbent, W/B	1
Sum total	$2(p + q) + 10$

The column has no further degrees of freedom; therefore, to each ratio W/B belongs a definite composition of products, both in the overhead product and in the bottom product.

Till now a column has been treated which contains theoretical plates of the definite number p and q, respectively, while when planning the column the situation is somewhat different. Namely, in this case the number of plates of the two sections of the column can be freely chosen; therefore, in case of otherwise fixed parameters, the change of p and q is connected with the change of the composition of the products. Consequently, in case of otherwise fixed parameters in the overhead and bottom products (among others in case of a fixed relative rate of sorbent), any desired composition can be attained, if the column is built with an adequate number of plates p and q, respectively.

If for calculating the necessary number of plates, one intends to elaborate a gradual method similar to that well-known in connection with distillation operations, then a working line equation has to be evolved which also comprises the rate of the sorbent. As an example, here the equation of the upper working line is given with the symbols used in Fig. 9:

$$y_p = \frac{A_{p-1}}{A_{p-1} + D} x_{p-1} + \frac{D}{A_{p-1} + D} x_D \tag{9}$$

It is not difficult to introduce into equation (9) the rate W of the sorbent. Namely, it had already been shown when introducing the degree of freedom of the theoretical plate that according to the prevailing conditions, the sorbent leaving the plate is saturated with the components of the gas mixture, and, therefore,

$$A_i = W \Sigma_j a_{j\,i} = WN_i \text{ where } j = 1, 2 \ldots m \tag{10}$$

Thus, the equation of the upper working line of the column is

$$y_p = \frac{WN_{p-1}}{WN_{p-1} + D} x_{p-1} + \frac{D}{WN_{p-1} + D} x_D \tag{11}$$

The equation of the working line of the section under the feeding point of the column can be derived with the aid of a similar consideration:

$$y_p = \frac{WN_{q+1}}{WN_{q+1} - M} x_{q+1} + \frac{M}{WN_{q+1} - M} x_M \tag{12}$$

The sorption equilibrium of binary mixtures can easily be plotted on an x—y diagram and the equations (11) and (12) can be represented in the same way. Therefore, the diagrammatic gradual method can really be considered as obvious for calculating the number of plates. Now the problem, which value

should be chosen by the designing engineer from the possible values of the plate numbers, can be solved by searching for the optimum economy.

From equations (11) and (12) of the working lines it can be seen that the election of the rate of the sorbent influences not only the sharpness but also the working costs of the separation, because the maintenance of the rate W kg/hour sorbent requires the work of transportation. The employment of high rates is not economical, for in the case of high rates the losses caused by the pulverization of the solid sorbent and by the evaporation of the liquid sorbent rise, and these are important factors of cost.

These considerations lead to the conclusion that if the separation of gas mixtures is carried out with the aid of a solid or liquid sorbent, then, in order to reach the economical optimum, the operation has to be maintained near to the minimum rate of sorbent. For determining the value of $W_{\min}$, equation (13) can be derived in a manner which is otherwise not given in details here [2]:

$$W_{\min} = \frac{D(x_D - y_B)}{N(y_B - x_B)} \tag{13}$$

where N is the average valid for the whole column of the mixture-adsorption capacity of the sorbent. Now, the plate-numbers p and q necessary for reaching the given composition of product can be determined by the aid of the working lines defined by $W_{\min}$.

b) If into a hypersorber giving two products an inert gas containing two adsorptives is fed in, then, in this case the number of the components being three, in comparison with the former case the degrees of freedom of the column are increased by one:

$$F = 2(p + q) + 11$$

This time, two data are necessary for describing the composition of the incoming gas, but regarding the final conclusion nothing changed. Consequently, also in this case, a defined composition of product pertains to each W/B ratio.

From these two examples, the important role of the rate in the operation of sorbent is strikingly shown.

Degrees of freedom of a three-product rectisorber or hypersorber

Let us consider a three-product column which differs from the former one only by the fact that the third product is removed by tapping. The degree of tapping can be chosen but there is no possibility for prescribing the quality of the gas tapped. In any case it is evident that, because tapping is carried out between the point of outlet of the overhead product and that of the bottom

product, the composition of the tapped gas must range between those of the head product and the bottom product.

Accordingly, if concerning the composition of the side product a particular reservation is given, the equipment shown in Fig. 10 and operating with two sorbent streams has to be employed. The first column of the equipment gives an overhead product of prescribed purity, while the bottom product (together with the sorbent) is fed into the middle of a second column; through the section to be found over the feeding point of this second column a second

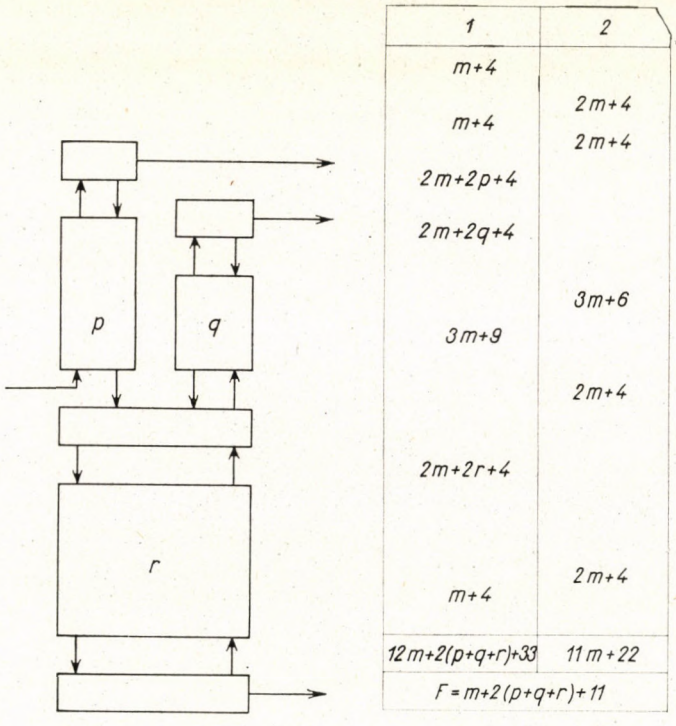


Fig. 10

1. Degree of freedom of the constructional element, 2. Restrictions

sorbent stream passes. These two sorbent streams are joined under the feeding point of the second column. The second column yields an overhead product and bottom product of prescribed purity.

The calculation of the degrees of freedom of the three-product equipment can be seen also in Fig. 10.

If a mixture consisting of three components is fed into the three-product column, *i. e.* $m = 3$, then the degrees of freedom of the column are:

$$F = 2(p + q + r) + 14$$

At the cost of the degrees of freedom let us fix the following parameters:

Character	*Number of the fixed parameters*
1. Composition, temperature and pressure of feed gas	4
2. Temperature and pressure of the theoretical plates $(p + q + r)$, the two absorbers, the desorber as well as the feeding plate	$2(p + q + r) + 8$
3. Relative rates of the two entering sorbents, W_1/B and W_2/B	2
Sum total	$2(p + q + r) + 14$

Consequently, the equipment has no degrees of freedom, and thus, to each of the W_1/B and W_2/B relative rates of sorbent belongs one of the defined compositions of the three products.

2. Continuous gas chromatography

In the preceding part, equation (7) of the hypersorber (or rectisorber) element having p plates was deduced, and starting from this equation it was shown that, otherwise under unchanged conditions, the change of the rate of the sorbent is connected with the change of the composition of the products. Starting from this statement, the relation between chromatography and hypersorption was investigated.

Partition, elution and frontal continuous gas chromatography

For the time being, let us consider two special cases of the operation of a column fed with a solid adsorbent and having plates of number p, these cases being characterized by the fact that the gas fed on the bottom contains not more than one component. (The validity of equation (7) does not change in this case because for characterizing the composition of the fed gas, $(m - 1)$ molar fractions have to be given, and in the two given cases, with the exception of one, the value of these molar fractions is zero.)

a) This gas shall be the gas which possesses an absorption exceeding that of the most strongly adsorbing component fed at the head of the column. Evidently, this condition is incident to the consequence that the gas passing to the head of the column is able to sorption, and while turning into the condensed phase, displaces the components which are less strongly adsorbed. Under otherwise unchanged conditions, the compositions of the products are unambiguously dependent on the rate of the adsorbent; therefore, if the

displacement is of such a degree that the departing adsorbent contains solely the displacing gas, and in the overhead product no displacing gas appears, *i. e.*

$$G_0 + W^* a_1^m$$

where a_1^m is, under the temperature and pressure conditions prevailing on the first plate, the capacity of the sorbent for the pure displacing component, then a defined W^* rate of the adsorbent belongs to this stationary state.

The rate of the sorbent can also be higher or lower. If the rate is lower

$$W_k < W^*$$

then the quantity of the displacing component transported by the sorbent as a bottom product is

$$W_k a_1^m < G_0$$

Consequently, the quantity

$$G_0 - W_k a_1^m = G_p y_p^m$$

of the displacing component departs with the overhead product.

If inversely, the rate of the sorbent is higher than the critical value W^* *i. e.*

$$W_n > W^*$$

then, in addition to the displacing component, another component fed together with the adsorbent on the head part of the column appears in the bottom product, namely in the order of succession of the ability of sorption, and at the same time the concentration of the components in question decreases in the overhead product.

The separation is selective, in the above-described manner, although not quantitative in respect to the bottom product because in the overhead product all the components appear which had been fed together with the adsorbent at the top of the column. The selective although not quantitative separation in respect to the bottom product can be attained under the influence of the strongly adsorbing component fed at the bottom of the column; therefore, this functioning of the column can rightly be considered as a form of continuous operation of the classic partition chromatography.

(The above-described manipulation can also be carried out if the most strongly adsorbing component from the components fed together with the sorbent at the top is employed as the displacing component. This component need not to be taken from a separate source if the desorber shown in Fig. 6 is connected to the bottom of the column having p plates (Fig. 9). From such an assembly the most strongly adsorbing component from those fed at the top of the column can be obtained in a pure state. The separation is selective but

it is not quantitative because one portion of the component gets into the overhead product by all means.)

b) Let us consider the case when the gas fed at the bottom of the countercurrent column in continuous operation and having p plates is inert. Obviously, inert gas breaks through the column and appears in full in the overhead product. However, in the meanwhile, due to its diluting effect, it decreases the equilibrium concentration of the adsorbed components on each plate which, in order to attain the equilibrium, results in elution, *i. e.* sorptives appear in the overhead product.

It has been shown above that under otherwise unchanged conditions the composition of the products depends unambiguously on the rate of the sorbent. Therefore, if the elution is of such a degree that all the substances fed together with the sorbent get into the overhead product with unchanged composition and quantity, then a defined W^* rate of adsorbent appertains to this degree of elution.

It is, however, obvious that the rate of the adsorbent may be lower or higher.

If the rate of the sorbent is lower, then the substance fed together with it at the top gets, henceforward, in its full mass into the overhead product, while if the rate of the sorbent is higher, then one portion of the substance fed at the top is not eluted but it leaves the column as a bottom product together with the adsorbent. It is obvious that the individual substances follow this way in the sequence of the adsorptive capacity.

By adequately choosing the rate of the absorbent one can attain that the components appear in the bottom product in this sequence, and accordingly, in the overhead product a corresponding change of concentration can be attained. The separation toward the bottom product is in the above-mentioned manner selective, although not quantitative, because in the overhead product all the components fed together with the adsorbent at the top of the column appear in any case. A selective, although not quantitative separation toward the bottom product can be attained under the influence of the inert gas fed at the bottom of the column; therefore, this function of the column can be rightly considered as a continuous technique of the classic elution chromatography.

c) The third special form of the chromatographic column with many plates can be distinguished from the former two forms by the fact that at the top of this column pure adsorbent while at the bottom a gas mixture of m components are fed.

It has not to be proved again that in this case too, the composition of the overhead-product gas and the bottom product leaving the column together with the adsorbent can be changed by changing the rate of the adsorbent. When feeding a mixture of m components, from the gas passing upwards, the

components which are more strongly adsorbed get onto the adsorbent to a higher degree than those adsorbed more weakly; therefore, the latter components are enriched in the gas passing upwards. In any case, there is a coal rate which is characterized by the fact that the best adsorbing component does not appear in the overhead product, *i. e.*

$$y_1 G_0 = a_1 W_1$$

where a_1 is the equilibrium capacity for mixed adsorption of the most strongly adsorbing component under the conditions of temperature, pressure and concentration prevailing on the lowest plate.

In any case there exists a rate of adsorbent which is higher than the former one, this rate is characterized by the fact that in the overhead-product gas not even the component being second in the sequence of adsorption capacity appears, *i. e.*

$$y_2 G_0 = a_2 W_2$$

where a_2 is the equilibrium capacity for mixed adsorption of the second component under the conditions prevailing on the lowest plate.

This consideration can be followed further too. Finally, by adequately choosing the rate of the adsorbent, it is possible to separate, though not quantitatively, but selectively, any number of components from the gas product. Accordingly, the separation is in this sense selective although not quantitative toward the overhead product because in the bottom product leaving the column together with the adsorbent all the components inevitably appear.

Such a function of the column can be rightly considered as a continuous technique of the classic frontal chromatography.

Combined continuous gas chromatography yielding two products

A common characteristic of the above-shown three variants of continuous chromatography is that they do not make possible a quantitative separation. This can be fully understood. Namely, in the continuous chromatographic column with many plates the gas mixture to be separated is divided into two portions, and one portion leaves the column in a counter-current to the feeding. However, at the point of feeding, although this portion leaves the column in a phase different from the state of feeding, due to direct contact, this portion always contains *all* the fed components. Therefore, the other portion of the gas mixture cannot quantitatively contain one or more of the components, while certain components may be missing in it, and the separation is, in this sense, selective. A common characteristic of continuous partition and elution chromatography is that they are selective in respect to the bottom product. That is, by adequately choosing the rate of the adsorbent, it can be attained that one

portion of the components fed at the top of the column together with the adsorbent will not appear in the bottom product in the sequence of the adsorptive capacity. On the other hand, continuous frontal chromatography is characterized by the selectivity toward the overhead product, *i. e.* it can be attained that one portion of the components fed at the bottom of the column in a gaseous phase will not appear in the overhead product in the sequence of the adsorptive capacity.

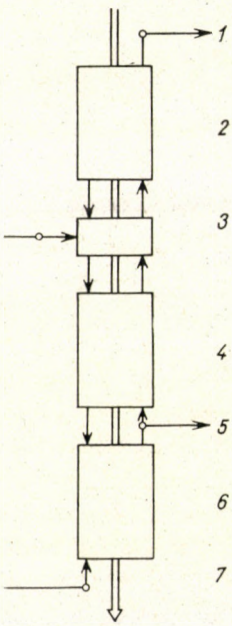


Fig. 11

1. Inert + less strongly adsorbing component, 2. Frontal chromatography, 3. Inert + two adsorptives, 4. Elution chromatography, 5. Inert + more strongly adsorbing component, 6. Total elution, 7. Inert

Thus, it is obvious that the selective and at the same time quantitative separation of gas mixtures with the aid of continuous chromatography can be realized by combining continuous frontal chromatography (selective toward the overhead product) with continuous elution chromatography (selective toward the bottom product) or with continuous partition chromatography.

The combination of *frontal and elution chromatography* for the analysis of binary mixtures was evolved by PICHLER and SCHULTZ [3]. In the section to be found above the point of feeding (Fig. 11) the two adsorptives can be separated by frontal chromatography so that the weaker adsorbing adsorptive appears in the overhead-product gas together with the inert gas. Obviously,

the adsorbent carries with itself both components into the section under the feeding point in a condensed phase. To separate these components from each other and to forward the weaker adsorbing component in its full quantity into the overhead product, this section of the column has to be rinsed with inert gas. Here the elution chromatography takes place in a manner described above and it can be attained that the inert gas elutes the component weaker adsorbed from the section under the feeding point and carries it into the section to be found above the feeding point. Consequently, the component stronger adsorbed leaves this rectifying section of the column in the adsorbed phase, and from this section it can be fully eluted with an inert gas. Accordingly, the component stronger adsorbed appears in the bottom product together with the inert gas.

The combination of continuous *frontal and partition chromatography* was evolved by FREUND, BENEDEK, NAGY and SZEPESY [4]. This combination can be carried out in the hypersorber shown in Fig. 9. If an inert gas containing two adsorptives is fed into this hypersorber, then in the section above the feeding point the two adsorptives can be separated by frontal chromatography so that the weaker adsorbed adsorptive appears in the overhead product together with the inert gas. Obviously, the adsorbent carries with itself the adsorbed state of both components into the section under the feeding point.

In order to separate these components from each other and to carry the component which is less strongly adsorbed in its full quantity into the overhead product, the component weaker adsorbed has to be displaced from this so-called rectifying section of the column, advantageously with the aid of the component stronger adsorbed. On the other hand, this component has to be removed in the so-called desorption section of the column from the surface of the adsorbent by the heat effect or in some other way, so that it can be obtained as a bottom product between the rectifying and desorbing sections of the column.

A combination of continuous three-product frontal and partition chromatography was also evolved by the above-mentioned authors. The equipment is shown in Fig. 1.

3. Morphology of hypersorption and rectisorption

Using the nomenclature of chemical technology, hypersorption is a diffusion process. In this sense it is cognate with distillation, absorption, extraction, etc.; however, it stands closest to rectifying absorption, *i. e.* to rectisorption. The close relation between rectisorption and hypersorption is obvious, on the basis of the above discussion, because the separation of the gas mixtures is achieved in both cases by introducing an "alien substance" which leads to the

partition of the components between the gas and the condensed phase which is formed in the "alien substance". This "alien substance" is in the case of rectisorption a liquid sorbent (solvent), and in the case of hypersorption a solid adsorbent. It has also been shown that if one wants to designate the process exactly, instead of the "phantasy" name with a scientific name, then hypersorption could be denoted as continuous gas—solid chromatography. Analogously, should not rectisorption be considered as continuous gas—liquid chromatography?

In the expressions used the word chromatography has two attributes. The attributes "gas — liquid" and "gas — solid" correspond to the nomenclature accepted at the Symposium on Gas Chromatography held in London, and they characterize the physical condition of the "alien substance" bringing about the partition, while the attribute "continuous" relates to the fact that not only the gas phase but also the liquid or solid phase is moving as compared to the feeding point. Namely, according to the London convention, the expression "chromatography" can be employed only in that case when the condensed phase does not move [5]. In the discussion of our paper about continuous gas chromatography on the London symposium KLINKENBERG [6] emphasized the following:

"The word chromatography can then be employed for absorption, adsorption, extraction or ion-exchange if these processes are carried out in *percolators* in which one of the phases is stationary, as contrasted with the method of conducting these processes in counter-current."

Thus, the process treated by FREUND and his co-workers is the counter-current analogy of the gas—solid adsorption chromatography. In the gas—solid adsorption chromatography the solid substance has a double role; namely, it is an adsorbent and a supporting agent at the same time. Consequently, in case of the counter-current analogy, the solid substance has to be moved because it is an adsorbent at the same time too.

However, in the case of the counter-current analogy of gas—liquid partition chromatography, the movement of the solid supporting agent may be left out of consideration: this is the "extractive distillation".

Concerning the latter statement, D. AMBROSE's discussion was particularly interesting, who has mentioned that with the aid of special techniques he was able to realize the counter-current movement of the liquid and gas phases on a Celite supporting agent. Two years later, at the Amsterdam symposium, SCOTT (cf. DESTY [7]) gave account of the other possibility, namely the movement of the liquid together with the supporting agent. SCOTT's account and his paper are very interesting from the point of view of the question discussed in London, *i. e.* whether the movement of the condensed phase has, in principle, a significance in respect to development of the height of the theoretical plate, or more exactly, whether the movement of the condensed phase increases the theore-

tical plate height at least by one order of magnitude. To this question the above-mentioned papers give a negative answer, and they support N. H. RAY's statement who, in accordance with our opinion, pointed out that finally the relative rates of the two phases are competent. The differences in the orders of magnitude, which were striking for KLINKENBERG and GLUECKAUF, originate from the fluid-mechanical and related differences in material and heat transport, said fluid-mechanical differences being due to the inequalities of the dimensions and prevailing in the analytical and chromatographic columns and in the equipments on industrial scale.

WISEMANN's (cf. DESTY [8]) discussion has still to be considered, who mentioned that in gas—liquid chromatography it is not absolutely necessary to use a solid supporting agent because in principle this process can be carried out in a tube containing liquid spray (when the liquid is dispersed in the gas) and in a bubbling column (where the gas is dispersed in the liquid) as well. On the basis of GOLAY's recommendation (cf. COATES [9]), in capillary chromatography the liquid phase is conceived in the form of a film, *i. e.* the large surface of contact is not attained by the filling, but by the unusually small diameter of the column. As was shown by KUHN [10], this can be transferred to the continuous method as well.

It should be pointed out that both variants mentioned by WISEMANN can also be applied to gas—solid chromatography. JEFIMOV and HALIF [11] described a hypersorber in which, instead of a dumped adsorbent, a strewed adsorbent moves; these authors have shown that the rectification of gas mixtures can be conducted on a falling adsorbent (dispersed in the gas) too. On the other hand, ETHERINGTON [12] described the "fluid char adsorption"; this is a variant of hypersorption which was performed with an adsorbent floated in a bubble plate column. Moreover, gas—solid chromatography can be carried out, instead of this complicated bubble-plate form, also on a fluid adsorbent bed accomplished on a perforated plate.

As shown by SZOLCSÁNYI [13], the gas maintaining the fluid state passes through the fluid bed by all means in the form of bubbles; consequently, it can be stated that the gas is dispersed in the granular filling. This operational form is a perfect analogy of the bubbling column mentioned by WISEMANN.

Thus the hypersorption can be "morphologically" conceived in the three forms shown in Fig. 12.

The possibilities of carrying out rectisorption can be seen in Fig. 13.

It can be seen that hypersorption as compared with rectisorption, has from the point of view of the relation of the phases, less possibility for being realized. This fact is correlated with the double role of the solid substance mentioned by KLINKENBERG.

Finally one more feature is to be pointed out: at the London symposium nearly all the speakers agreed in that hypersorption is a "counter-current"

variant of gas—solid chromatography, and extractive distillation is the "counter-current" variant of vapour—liquid chromatography. In case of both variants the expression "counter-current" is meaningless because chromatography is by all means a counter-current process, also in the case when the solid phase

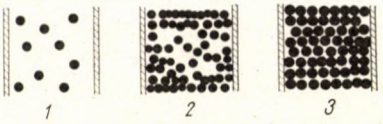


Fig. 12

1. Falling bed, 2. Suspended bed, 3. Slipping bed

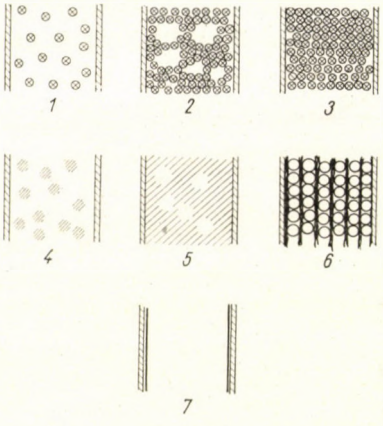
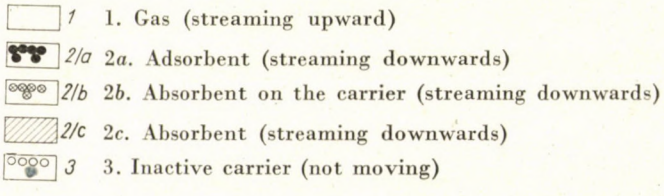


Fig. 13

1. Falling bed, 2. Suspending bed, 3. Slipping bed, 4. Liquid spray, 5. Bubbling, 6. Trickling, 7. Liquid film

Key to the signs used in Figs. 12 and 13



is stationary. The distinctions "intermittent" and "continuous" are more correct. In this sense, in a certain case rectisorption can be called continuous gas—liquid chromatography, namely, in the case when the criterion of chromatography otherwise exists, *i. e.* the liquid phase has "two dimensions" and the surface phenomena prevail over those of the interior of the liquid phase. This is the case with the solutions of Scott or Pichler—Schultz, the latter being the analogy of continuous operation of Martin's "classic" gas—liquid chro-

matography, or in the case of Kuhn's solution which is a continuous form of Golay's discontinuous solution; however, the Wisemann variants without any supporting agent cannot be considered as chromatography because in this case the liquid is, instead of a film, rather a phase of three dimensions.

In respect to extractive distillation it has to be mentioned that it is a variant of distillation which consists in solving, by a new liquid phase, the liquid phase in equilibrium with vapour under the given conditions of pressure and temperature, in order to form a new equilibrium between the components existing in both phases, this equilibrium being more favourable and selective concerning its separation coefficient, than that of the simple vapour—liquid equilibrium.

In the cases of gas—liquid chromatography and rectisorption, under the given conditions, a gas—liquid (two phases) equilibrium cannot develop without introducing an "alien substance". Hence, the basic phenomenon is, instead of extraction, rather absorption, and therefore, in principle and even in practice, it is more correct not to consider extractive distillation and rectisorption as identical.

SUMMARY

The general method evolved by the author for the calculation of the degree of freedom of operational units is applied for such operational units where gas mixtures are separated by solid or liquid sorbents. The degrees of freedom of the two-product and three-product hypersorbers discussed in the preceding communications of this series are dealt with separately. Subsequently, three different techniques of carrying out continuous gas chromatography: continuous elution gas chromatography, continuous partition gas chromatography and continuous frontal gas chromatography are precisely defined. Then the combination of continuous frontal and partition gas chromatography, and the combination of continuous frontal and elution gas chromatography are presented. A morphological classification of gas chromatography and of continuous gas chromatography is also given.

LITERATURE

1. BENEDEK, P.: Magyar Kém. Lapja **15,** 406 (1960).
2. BENEDEK, P.: Continuous Gas Chromatography, Dissertation, 1956 (in Hungarian).
3. PICHLER, SCHULTZ: Brennstoffchemie **39,** 48 (1958).
4. Hungarian Patent No. 144 746.
5. DESTY: Vapour Phase Chromatography. (Butterworths Scientific Publications, London), 1957. p. 11.
6. As under 5 p. 375.
7. DESTY: Gas Chromatography. (Butterworths Scientific Publ. London) 1959.
8. DESTY: Vapour Phase Chromatography. (Butterworths Scientific Publication, London) 1957, p. 376.
9. COATES: Gas chromatography. (Academic Press) 1958. p. 5.
10. KUHN, W., NARTEN, M., THURKAUF, V.: World Petr. Congr. Sect. V. Paper 3. New York, 1959.
11. JEFIMOV, KOROLENKA, HALIF, ESTRIN: Переработка природного газа (Pererabotka prirodnovo gaza) (Gostoptekhizdat, Moscow) 1959.
12. ETHERINGTON: Chem. Eng. Progr. **52,** 274 (1956).
13. SZOLCSÁNYI, P.: Reactors with floated catalyst bed. Dissertation, 1959. (in Hungarian).

Kontinuierliche Gaschromatographie, VII.

Trennung von Gemischen mittels fester oder flüssiger Sorbenten

P. BENEDEK

Zusammenfassung. Die vom Verfasser zur Berechnung des Freiheitsgrades der Betriebseinheiten früher entwickelte allgemeine Methode wird bei solchen Betriebseinheiten verwendet, wo die Gasgemische durch feste bzw. flüssige Sorbenten getrennt werden. Der Freiheitsgrad der in den vorangegangenen Mitteilungen dieser Reihe besprochenen Hypersorber mit zwei bzw. drei Produkten wird separat behandelt. Sodann werden die präzisen Definitionen der drei verschiedenen Ausführungsarten der kontinuierlichen Gaschromatographie: nämlich der kontinuierlichen Elutions-Gaschromatographie, der kontinuierlichen Verteilungs-Gaschromatographie, und der kontinuierlichen frontalen Gaschromatographie dargelegt. Ferner wird einerseits die Kombination der kontinuierlichen frontalen und Verteilungs-Gaschromatographie bzw. die Kombination der kontinuierlichen frontalen und Elutions-Gaschromatographie vorgestellt. Abschließend folgt eine morphologische Klassifizierung der Gaschromatographie bzw. der kontinuierlichen Gaschromatographie.

Газовая хроматография постоянного действия, VII.

Разделение смесей при помощи твердых или жидких сорбентов

П. БЕНЕДЕК

Резюме. Разработанный автором ранее общий метод расчета степени свободы единиц действия был применен для единиц действия, в которых разделение газовых смесей проводится твердыми или-же жидкими сорбентами. Отдельно занимается степенью свободы двух- и трех-продуктных гиперсорберов, трактуемых в предварительных сдобщениях данной серии работ. Затем приводит отчетливое определение трех практических методов выполнения газовой хроматографии постоянного действия, как то элюционной, вытесняющей и фронтальной газовой хроматографии постоянного действия. Затем приводит комбинации фронтальной и вытесняющей, собственно фронтальной и элюционной газовой хроматографии постоянного действия. После этого автор занимается морфологической классификацией газовой хроматографии вообще и газовой хроматографии постоянного действия.

Prof. Dr. Pál BENEDEK; Veszprém, Wartha Vince u. 2—6, Hungary

EINWIRKUNG DER KONZENTRATION UND DER TEMPERATUR AUF DIE SAUERSTOFFÜBERSPANNUNG AN DER PLATINANODE IN SCHWEFELSÄURELÖSUNG

T. ERDEY-GRÚZ und O. GOLOPENCZA-BAJOR

(Lehrstuhl für Physikalische Chemie und Radiologie der L. Eötvös Universität, Budapest, und Forschungsgruppe für Elektrochemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 10. Mai 1961

Wegen ihrer großen theoretischen und praktischen Bedeutung haben sich viele Autoren mit der elektrochemischen Abscheidung [1—7] bzw. der elektrolytischen Überspannung [8—12] des Sauerstoffes befaßt, doch ist der Vorgang wegen seiner Verwickeltheit noch in zahlreichen Beziehungen ungeklärt. Die Aufklärung des Mechanismus der anodischen Sauerstoffabscheidung wird dadurch erschwert, daß sich im Verlauf des Vorganges die Oberfläche selbst der sonst unangreifbaren Platinelektrode verändert [13—17] und je nach den Umständen verschiedene Oberflächenoxide entstehen, die die Struktur der Grenzschicht zwischen Elektrode und Lösung verändern und mehr oder weniger aktiv am Elektrodenvorgang teilnehmen [18—21].

Die Verhältnisse werden auch dadurch verwickelt, daß sich der Anodenvorgang mit dem Anodenpotential, der Lösungskonzentration sowie der Temperatur verändert, bzw. daß auch mehrere Vorgänge nebeneinander verlaufen können [2, 22].

Die anodische Sauerstoffabscheidung wurde zumeist in Schwefelsäurelösung an Platinelektroden untersucht. Der Mechanismus des Vorganges wurde aber auch noch unter diesen Bedingungen nicht eindeutig geklärt. Die Auffindung der maßgebenden Teilvorgänge wird auch dadurch erschwert, daß keine sich über ein weites Intervall erstreckende Vergleichsdaten über die Wirkung der Temperatur und der Konzentration der Lösung zur Verfügung stehen und auch die Aktivierungsenergien dieser Vorgänge unbekannt sind [1, 3, 14—17, 23—25].

Die Wirkung der Schwefelsäurekonzentration auf die Sauerstoffüberspannung wurde wiederholt untersucht, jedoch nur bei verhältnismäßig großen Stromdichten und vor allem im Hinblick auf die Perschwefelsäure- bzw. Ozonbildung. Die Folgerungen bezüglich des Mechanismus des Vorganges sind noch in vielen Beziehungen widerspruchsvoll.

Auch über die Wirkung der Temperatur liegen Untersuchungen vor, aber auch diese waren meist auf die Änderungen der Perschwefelsäure- bzw. Ozonausbeute gerichtet und befaßten sich nur vereinzelt mit der Temperaturabhängigkeit bzw. Aktivierungsenergie der Elektrodenvorgänge [15, 16].

Zur Förderung der Klärung des Reaktionsmechanismus der elektrochemischen Sauerstoffabscheidung untersuchten wir die Sauerstoffüberspannung (η) an der Platinanode in einem verhältnismäßig weiten Bereich der Konzentration, Temperatur und Stromdichte und die Konstanten a und b der Tafelschen Gleichung

$$\eta = a + b \lg i ,$$

die vom Mechanismus des geschwindigkeitsbestimmenden Vorganges abhängen, sowie die Aktivierungsenergie des Elektrodenvorganges.

Versuchsverfahen

Zur Untersuchung der Kinetik der Sauerstoffabscheidung wurden Polarisationskurven gemessen und aus dem Zusammenhang zwischen der Stromdichte (i) und dem Polarisationspotential (φ) die entsprechenden Schlüsse gezogen.

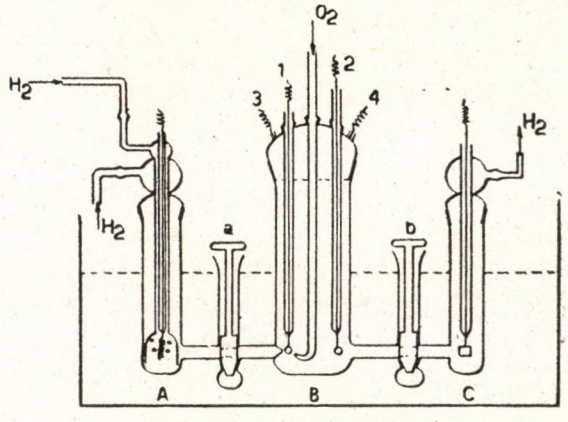


Abb. 1. Skizze der Apparatur

Die Polarisationskurven wurden in der, auf Abb. 1 dargestellten Apparatur gemessen, die die parallele Verwendung von 4 Elektroden ermöglichte. Die verwendete Elektrolysenzelle besteht aus drei Teilen. Im Gefäß *B* befinden sich die vier mittels Schliffstöpsel einsetzbaren Platinanoden (1, 2, 3, 4), das Gefäß *C* enthält die zur Polarisation nötige Platinkathode und im Gefäß *A* befindet sich die Wasserstoffelektrode, der gegenüber das Anodenpotential gemessen wurde. Die drei Gefäße sind durch Glasrohre verbunden, die mit ungefetteten Glashähnen (a, b) versehen sind. Die verlängerte Hülse der Hähne verhindert das Eindringen des Wassers vom Thermostat in die Apparatur. Das Ende des Rohres der Vergleichselektrode ist als Luggin-Kapillare ausgebildet. Die Elektroden sind am Schliffdeckel des Gefäßes *B* derart angeordnet, daß die Elektroden zur Messung des Potentials durch dessen Drehung der Reihe nach vor die Öffnung der Luggin-Kapillare gebracht werden können.

Die Polarisation der Elektroden erfolgte mittels einer Gleichstromquelle der Spannung 220 V, die aus Gleichrichter und Stabilisator besteht. Der polarisierende Strom wurde zwischen etwa 10^{-8} und 10^{-1} A verändert und mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}5\%$ gemessen.

Das Potential der polarisierten Anode wurde nach dem üblichen Kompensationsverfahren einer Wasserstoffelektrode gegenüber gemessen, die in eine Lösung der gleichen Zusammensetzung und Temperatur tauchte. Die Werte des Polarisationspotentials sind immer Durchschnitte aus 16 Einzelmessungen und waren im allgemeinen bis auf ± 6 mV reproduzierbar; größere Schwankungen traten nur bei den kleinsten Stromdichten auf.

Die Oberfläche der Platinanoden betrug 1 cm². Die Vorbereitung erfolgte folgendermaßen: die Anoden wurden während 1 Stunde in heißer, konzentrierter Salpetersäure gereinigt, darauf mit destilliertem Wasser gründlich gewaschen und nachher mehrere Stunden hindurch in heißem, zweimal von basischem Permanganat destilliertem Wasser gehalten, das alle 20 Minuten gewechselt wurde. Hierauf wurden die Anoden mit der in der Messung verwendeten Schwefelsäure gespült und in den Anodenraum eingesetzt.

Die Lösungen wurden aus Schwefelsäure analytischen Reinheitsgrades und zweimal von basischem Permanganat destilliertem Wasser bereitet. Die Konzentration der Schwefelsäure wurde mittels piknometrischer Dichtebestimmung und Titration kontrolliert. Die Konzentrationen sind in Molalitäten (m = Mol H_2SO_4/1000 g Wasser) angegeben.

Die Elektrolysezelle tauchte in einen Thermostaten, dessen Temperatur innerhalb von $\pm 0{,}5°$ C auf die angegebene Temperatur eingestellt wurde.

Vor der Messung wurde an den Anoden während einer Stunde Sauerstoff mit einer Stromdichte von 10^{-1} A/cm² entwickelt. Dieserart bildet sich an der Oberfläche der Anode ein verhältnismäßig konstanter Zustand aus, bei dem sich das entsprechende Potential während der Aufnahme der Polarisationskurven kaum verändert. Die Sättigung der Lösung mit Sauerstoff wurde auch durch Einleiten von Sauerstoff in den Anodenraum gefördert. Der Sauerstoff, der Stahlbomben entnommen wurde, wurde durch Leiten über, auf 300° C erhitztes Platinasbest, ein U-Rohr mit Silikagel- und Calciumoxidfüllung und schließlich durch eine mit der untersuchten Lösung gefüllte Waschflasche gereinigt.

Aus dem unmittelbar gemessenen φ Polarisationspotential (gegenüber einer Wasserstoffelektrode, die in eine Lösung gleicher Zusammensetzung und Temperatur, wie die Anode taucht) wurde für jede einzelne Messung die Überspannung (η) berechnet. Hierzu wurde die Beziehung für die EMK e_{rev} der reversiblen Knallgaszelle

$$e_{rev} = -\frac{RT}{4F} \ln p_{eH_2}^2 \cdot p_{eO_2}$$

verwendet, wo p_{eH_2} und p_{eO_2} die Partialdrücke des Wasserstoffs bzw. des Sauerstoffs im Gleichgewicht mit dem Wasserdampf sind.

Der Wert von p_{eH_2} wurde aus der Beziehung

$$p_{eH_2} = \alpha \cdot p_{H_2O}$$

berechnet, wo α der Dissoziationsgrad des Wasserdampfes an gegebener Temperatur und p_{H_2O} die Tension des Wassers oberhalb der Lösung ist. Es wurde noch

$$p_{H_2O} = p_0 a_w$$

berechnet, wo p_0 der Dampfdruck des reinen Wassers und a_w die Aktivität des Wassers in der gegebenen Lösung sind.

$$p_{eO_2} = \frac{p_{eH_2}}{2}.$$

Der dieserart berechnete Wert von e_{rev} ist zugleich das reversible Potential der Sauerstoffelektrode gegenüber der Wasserstoffelektrode in der gleichen Lösung, daher wird die Überspannung der elektrolytischen Sauerstoffabscheidung unter den gegebenen Umständen

$$\eta = \varphi - e_{rev}.$$

Die Werte der Aktivität des Wassers bei 25° C entnahmen wir den Untersuchungen von STOKES und ROBINSON [26], diejene für Lösungen der Molalität $m = 7$ bei 0°, 15° und 40° C entstammen der Arbeit von HARNED

und HAMER [27]. Für Lösungen höherer Konzentration wurde die Aktivität des Wassers durch Extrapolation bestimmt.

Versuchsergebnisse

Die η — log i-Kurven, die bei verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen und Temperaturen aufgenommen wurden, wiesen im gesamten Stromdichteintervall von 10^{-8} bis 10^{-1} A/cm² im allgemeinen drei Abschnitte auf (Abb. 2—7). Hiervon ist der mittlere Abschnitt (2) (in einem Stromdichteinter-

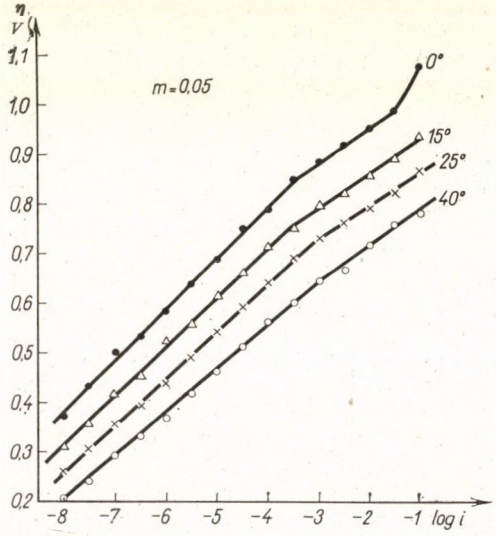


Abb. 2. η — log i-Kurven in H_2SO_4-Lösung der Molalität 0,05

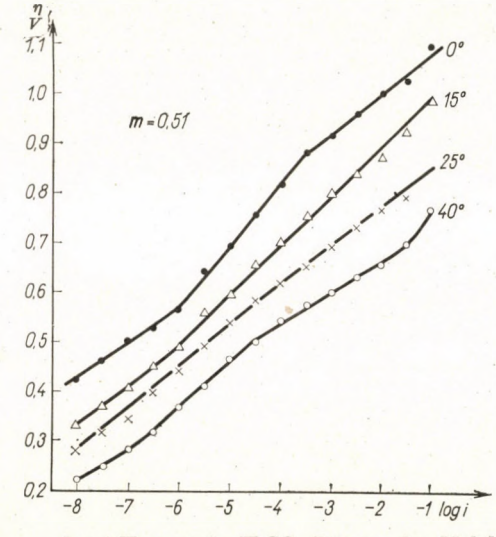


Abb. 3. η — log i-Kurven in H_2SO_4-Lösung der Molalität 0,51

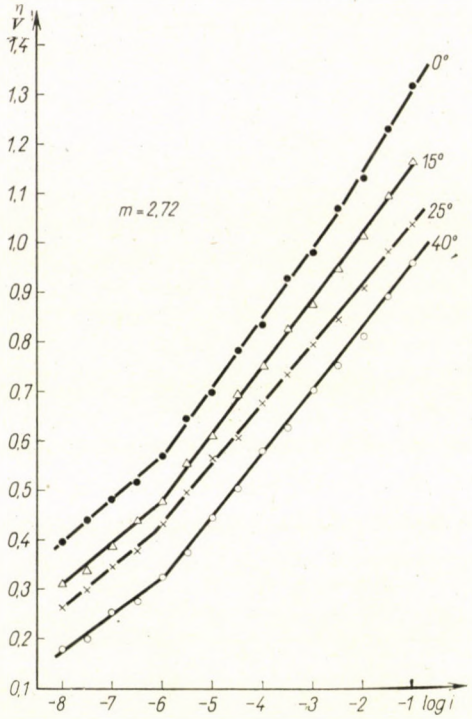


Abb. 4. η — log *i*-Kurven in H_2SO_4-Lösung der Molalität 2,72

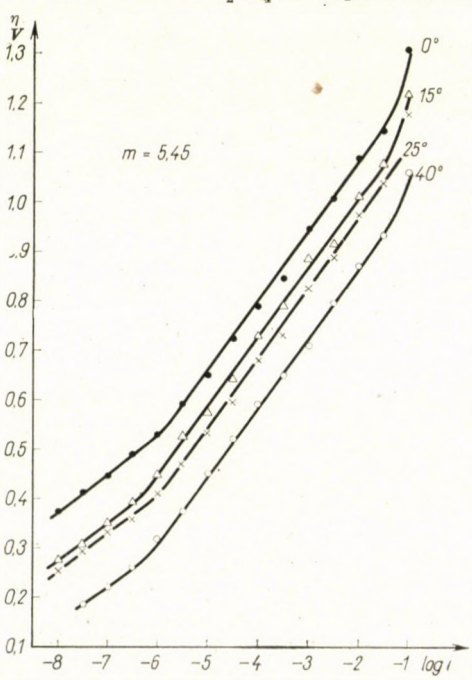


Abb. 5. η — log *i*-Kurven in H_2SO_4-Lösung der Molalität 5,45

vall von 10^{-6}—10^{-2} A/cm² bzw. einem Überspannungsintervall von 0,4—1,0 V) in guter Näherung gerade. In Lösungen der Molalität 5,4 und geringer ist auch der untere Abschnitt gerade, jedoch ist die Richtungstangente der Geraden $\left(b = \frac{\Delta\eta}{\Delta \log i}\right)$ (mit Ausnahme der Lösung der Molalität 0,05) geringer, als jene des mittleren Abschnittes. In Lösungen größerer Konzentration ist hingegen

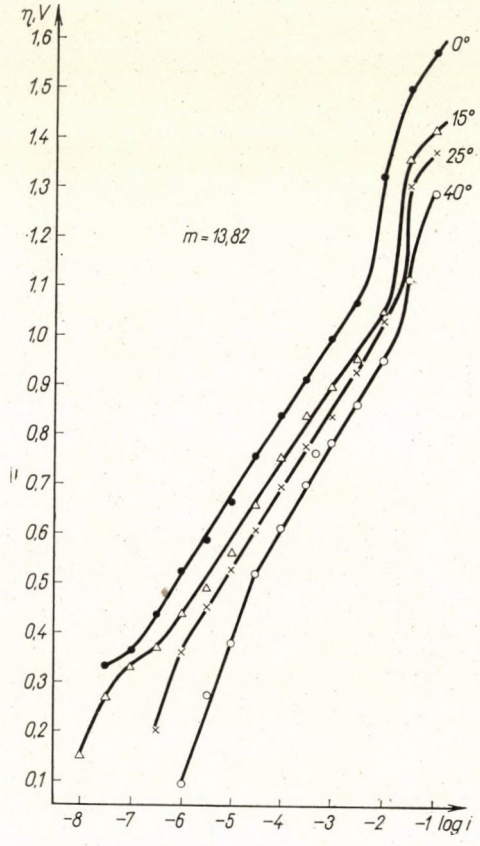


Abb. 6. η — log i-Kurven in H_2SO_4-Lösung der Molalität 13,82

der untere Abschnitt steiler, als der mittlere und meist nicht gerade. Der weniger steile untere Teil der η — log i Kurven geht in der Gegend der Konzentration 15 M in den steileren über. In Versuchen mit Lösungen dieser Konzentration war der untere Teil der Polarisationskurve bei 0° C weniger steil, als der obere, bei 25° und 40° C ist jedoch der untere Teil bereits steiler; bei 15° C ist der untere Teil der Kurve in Form eines gestreckten S gekrümmt.

Der obere Teil der Polarisationskurve ist in der Lösung der Molalität 0,05 (Abb. 2) bei allen untersuchten Temperaturen abwärts geneigt und gerade.

In der Lösung der Molalität 0,5 (Abb. 3) ist die Neigung bei 0° und 15° C etwas abwärts gerichtet, bei 25° und 40° C verläuft die Kurve nach einem geringen Abfall wieder aufwärts und weicht beträchtlich von der Geraden ab.

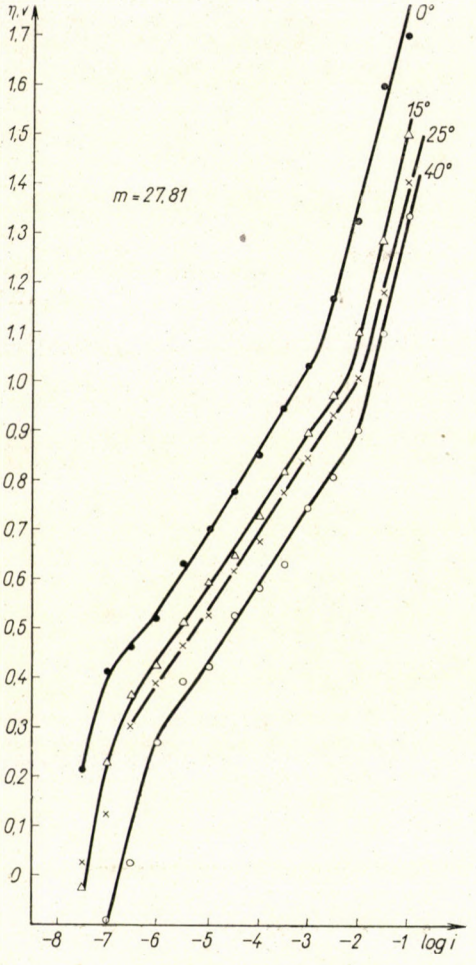


Abb. 7. η — log i-Kurven in H_2SO_4-Lösung der Molalität 27,81

Der Wert von b im mittleren Abschnitt der Polarisationskurve (b_2) hängt bei Lösungen der Molalität 5 bis 28 wenig von der Konzentration ab, fällt aber in den verdünntesten untersuchten Lösungen beträchtlich ab (Abb. 8). Auch mit der Temperatur ändert sich b_2 nur wenig, doch ist diese Änderung nicht einheitlich: sie ist in verdünnten Lösungen bei 0° C, in konzentrierten Lösungen jedoch bei 40° C am größten. Aus Abb. 9 geht hervor, daß b_2 in den beiden verdünntesten Lösungen mit steigender Temperatur monoton abnimmt,

— in der Lösung von $m = 2{,}72$ von 0 bis 25° C abnimmt aber nachher ansteigt. In der Lösung der Molalität 13,8 ist b_2 bis 25° C von der Temperatur unabhängig, um dann bei höheren Temperaturen anzusteigen. In den Lösungen der Molalitäten 5,45 und 27,8 sind die Verhältnisse verwickelt, aber im großen und ganzen ist eine mit der Temperatur steigende Tendenz vorhanden.

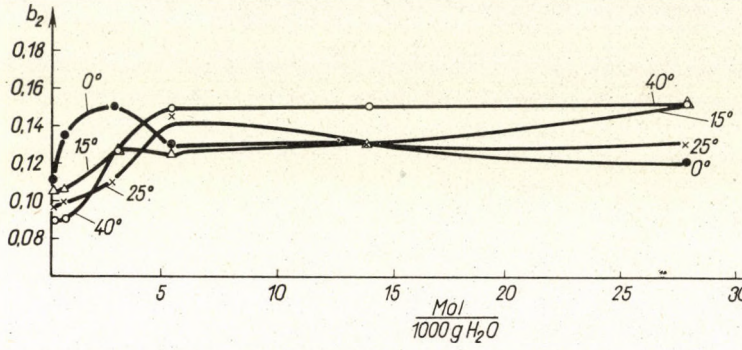


Abb. 8. Konstante b_2 der Tafelschen Gleichung als Funktion der Konzentration

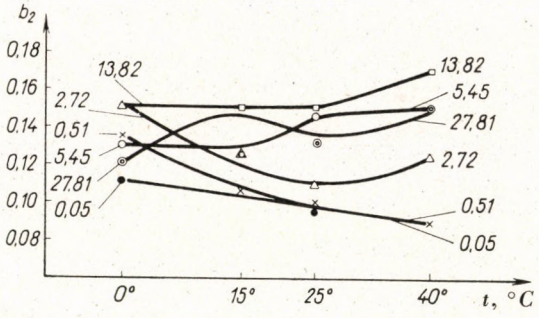


Abb. 9. Konstante b_2 der Tafelschen Gleichung als Funktion der Temperatur

Die Änderungen von b_2 weisen darauf hin, daß der Mechanismus der Sauerstoffabscheidung auch im mittleren Abschnitt der Polarisationskurve von der Konzentration (der Menge des freien Wassers) und der Temperatur abhängt. Die Änderungen sind jedoch in diesem Abschnitt nicht wesentlich.

Wesentlich größer sind die Änderungen von b im unteren (1) und oberen (3) Abschnitt der Polarisationskurve. Im unteren Abschnitt zeigt b_1 bei wachsender Konzentration anfangs eine fallende, später eine steigende Tendenz (Abb. 10). Der Anstieg ist bei 40° C am größten. Auch die Temperaturabhängigkeit von b_1 (Abb. 11) weist darauf hin, daß der Mechanismus des Elektrodenvorganges in diesem Abschnitt stark konzentrationsabhängig ist: in den Lösungen der Molalität 0,05 und 0,5 ist der Verlauf der b_1—t-Kurven ziemlich ähn-

lich, der letzteren entsprechen geringere Werte von b_1, in den Lösungen der höchsten Konzentrationen hingegen ist die Änderung von b_1 sehr stark und zum Teil entgegengesetzter Richtung.

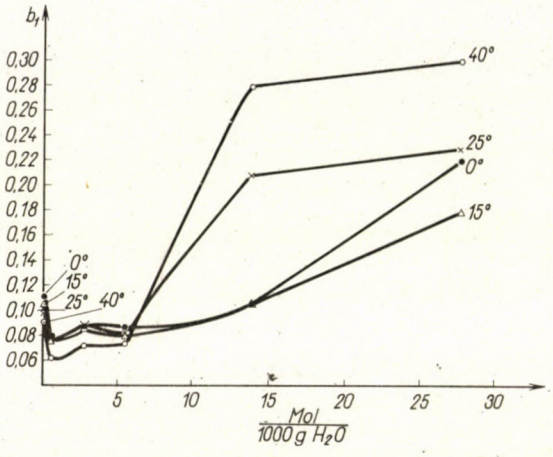


Abb. 10. Konstante b_1 der Tafelschen Gleichung als Funktion der Konzentration

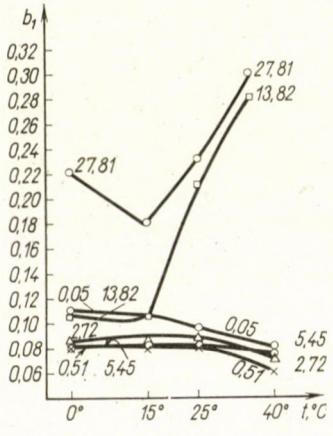


Abb. 11. Konstante b_1 der Tafelschen Gleichung als Funktion der Temperatur

Im dritten Abschnitt, der verhältnismäßig großen Stromdichten entspricht (Abb. 12), wächst der Wert von b_3 zwischen den Konzentrationen 2,7 und 5,4 sprunghaft auf das dreifache an, im weiteren Verlauf ist die Änderung gering und uneinheitlich. Die $b_3 - t$-Kurven (Abb. 13) zerfallen in deutlich unterscheidbare Gruppen: in den Lösungen der Molalität 0,05 und 0,5 ist $b_3 \approx$ $\approx$ 0,06—0,08 und hängt nur wenig von der Temperatur ab. In der Lösung der Molalität 2,7 ist $b_3 \approx$ 0,15—0,11, nimmt von 0° C an ab, durchläuft bei 15° C

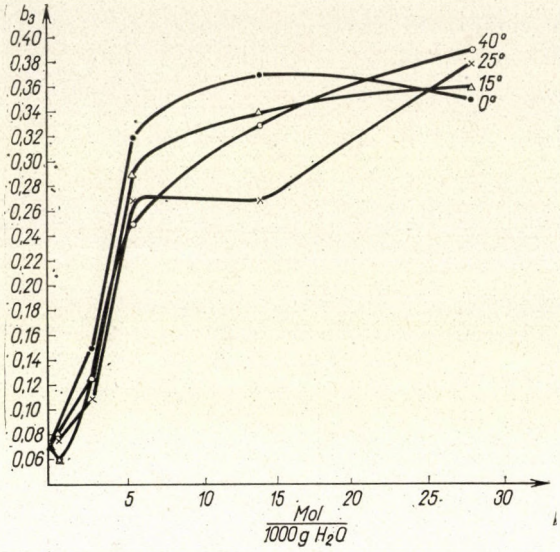


Abb. 12. Konstante b_3 der Tafelschen Gleichung als Funktion der Konzentration

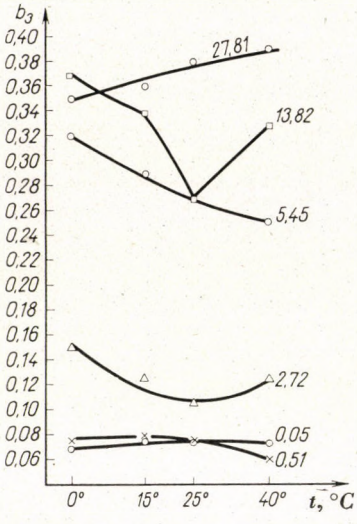


Abb. 13. Konstante b_3 der Tafelschen Gleichung als Funktion der Temperatur

ein Minimum und steigt dann wieder an. In den konzentrierteren Lösungen ist $b_3 \approx 0{,}25$—$0{,}39$. Mit der Temperatur weist b_3 bei M = 5,4 eine monotone Abnahme auf, bei M = 13,8 durchläuft b_3 bei 25° C ein Minimum; in der Lösung der höchsten Konzentration finden wir hingegen einen monotonen Anstieg.

Auch die Konstante a der Tafelschen Gleichung ändert sich mit den Versuchsbedingungen stark. Der Wert von a wurde für die einzelnen Abschnitte durch Extrapolation der Gleichung $\eta = a + b \log i$ auf $\log i = 0$ bestimmt.

Im mittleren Abschnitt ändert sich a_2 mit der Konzentration nur wenig (Abb. 14): bei 40° und 25° C durchläuft a_2 nach einem verhältnismäßig steilen, anfänglichen Anstieg über ein flaches Maximum. Bei 0° ist der Anstieg zu

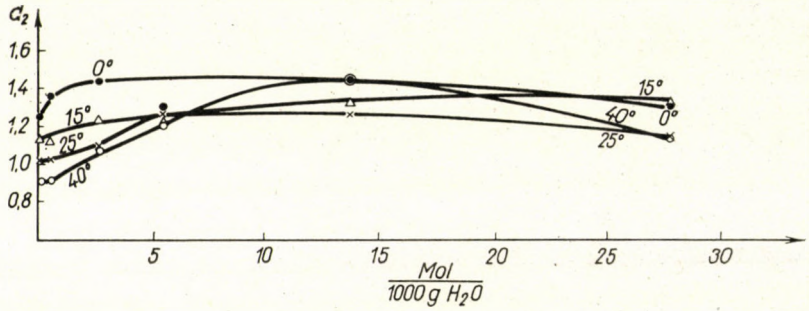


Abb. 14. Konstante a_2 der Tafelschen Gleichung als Funktion der Konzentration

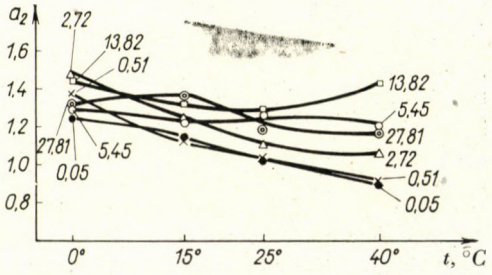


Abb. 15. Konstante a_2 der Tafelschen Gleichung als Funktion der Temperatur

Beginn steil und weist in der Gegend der Lösung der Molalität 2,7 ein wohlausgebildetes Maximum auf, das in geringerem Maße auch bei 15° C wahrnehmbar ist. Der Zusammenhang a_2—t geht aus Abb. 15 hervor; die Reihenfolge der Kurven entspricht auch hier nicht jener der Konzentration, sie ändert sich nach der Lösung der Molalität 13,8 so, daß die Kurve der Lösung M = 27,8 zwischen jene geringerer Konzentration fällt. In diesem Abschnitt ändert sich a_2 nicht stark (von 0,9 bis 1,4).

Im unteren Abschnitt nimmt a_1 mit steigender Konzentration ab, durchläuft ein Minimum und steigt dann wesentlich an (Abb. 16). In konzentrierteren Lösungen kehrt die Temperaturfolge um. Die a_1—t-Kurven (Abb. 17) zerfallen in zwei wesentlich verschiedene Gruppen: a_1 ist in der Lösung der Molalität 27,8 sowie überhalb von 15° C in jener der Molalität 13,8 wesentlich

höher, als in den verdünnteren. Die Reihenfolge letzterer ist jedoch der Reihenfolge der Konzentrationen nicht parallel.

Im dritten Abschnitt nimmt a_3 mit wachsender Konzentration zu (Abb. 18) und nur bei 40° C zeigt sich am Anfang ein kleines Minimum. Der Wert

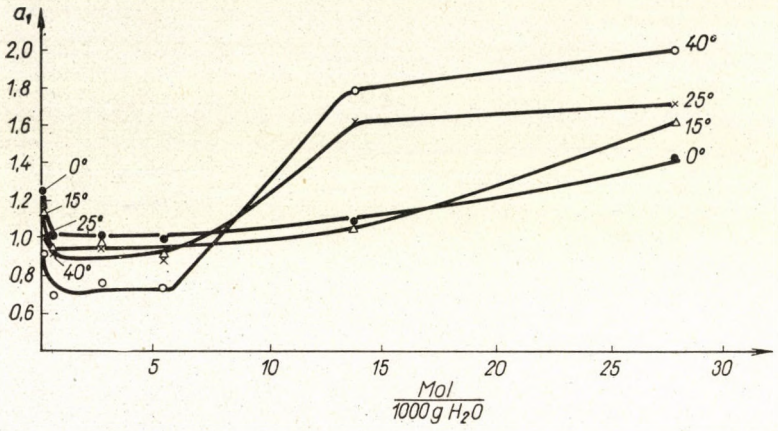


Abb. 16. Konstante a_1 der Tafelschen Gleichung als Funktion der Konzentration

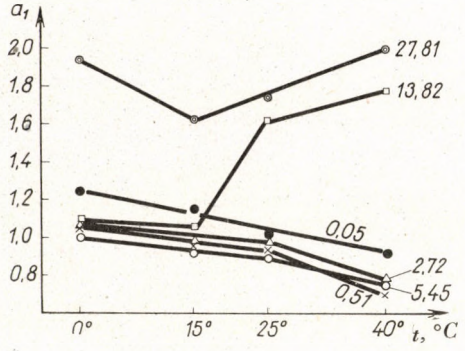


Abb. 17. Konstante a_1 der Tafelschen Gleichung als Funktion der Temperatur

von a_3 ist bei 0° C am größten, bei 40° C im allgemeinen am geringsten, aber die a_3-Konzentrationskurven für verschiedene Temperaturen überschneiden sich stellenweise. Abb. 19 zeigt die Temperaturabhängigkeit von a_3 bei verschiedenen Konzentrationen. Bei gleichbleibender Temperatur ist a_3 in den untersuchten Lösungen der höchsten Konzentration am größten, in den verdünntesten Lösungen am geringsten. Die Kurven bilden jedoch keine ausgeprägten Gruppen und schneiden sich stellenweise.

Vom Standpunkt der Kinetik des Elektrodenvorganges ist die Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Vorganges wesentlich. Diese

läßt sich aus der Temperaturabhängigkeit der Stromstärke bei konstanter Überspannung berechnen.

Die reelle Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Vorganges ist

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_\eta = \frac{E_a}{RT^2}$$

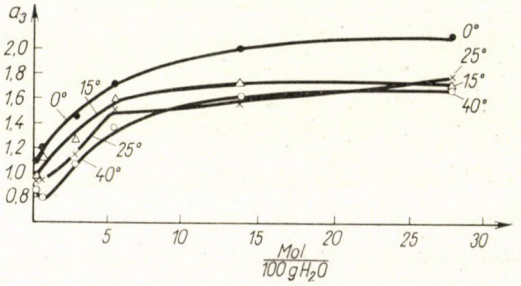


Abb. 18. Konstante a_3 der Tafelschen Gleichung als Funktion der Konzentration

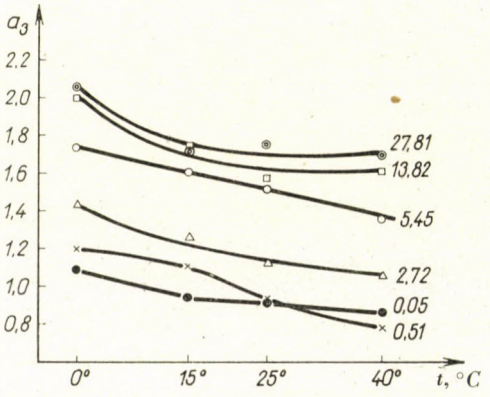


Abb. 19. Konstante a_3 der Tafelschen Gleichung als Funktion der Temperatur

In unseren Versuchen ändert sich der Logarithmus der Stromdichte in guter Näherung linear mit dem Wert von $\frac{1}{T}$, was an einigen Beispielen auf Abb. 20. dargestellt ist. Abb. 21 zeigt die auf verschiedene Überspannungen bezogene Aktivierungsenergie als Funktion der Konzentration. Wie ersichtlich, steigt die Aktivierungsenergie, von der Lösung der geringsten verwendeten Konzentration ausgehend, steil an, durchläuft bei der Lösung der Molalität 0,5 ein scharfes Maximum, wobei die auf die Überspannung bezogene Reihenfolge umkehrt; von den Lösungen der Molalität 5 an, verlangsamt sich der Abfall.

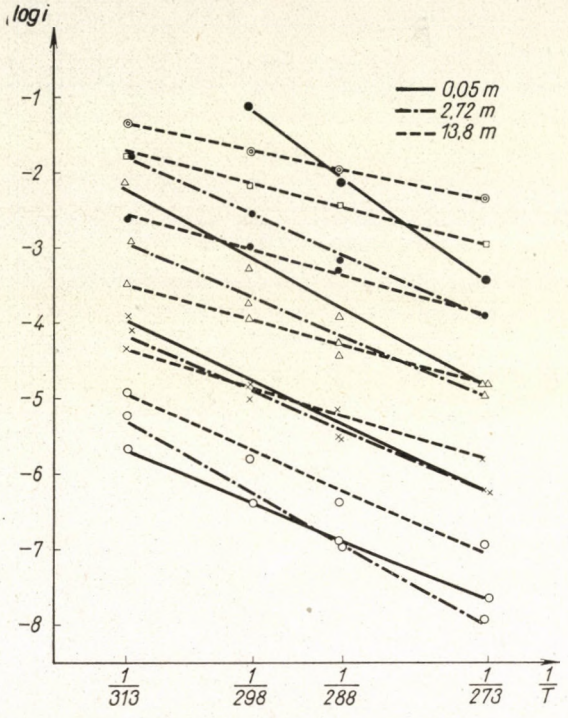


Abb. 20. Änderung des Logarithmus der Stromdichte mit dem reziproken Wert der Temperatur in Schwefelsäurelösungen der Molalität 0,05 ————, 2,72 —.—.—.— und 13,8 — — — —

Die Aktivierungsenergie ändert sich mit der Überspannung (Abb. 22) in charakteristischer Weise. In den beiden verdünntesten, untersuchten Lösungen nimmt sie mit der Überspannung zu, in der Lösung der Molalität 2,7 und in den konzentrierten Lösungen hingegen nimmt sie ab. Die Abnahme ist im Überspannungsintervall von $\eta = 0{,}4$—$0{,}5$ V steil und verflacht im weiteren. Dies steht wahrscheinlich teilweise damit im Zusammenhang, daß die reelle Aktivierungsenergie außer der Überspannung auch vom Potentialunterschied (ψ') im diffusen Teil der Doppelschicht abhängt:

$$E_a = E_a^0 - \alpha F(\eta - \psi')$$

(E_a^0 ist die Aktivierungsenergie beim Gleichgewichtspotential, α der von der energetischen Struktur der Doppelschicht abhängige Durchtrittsfaktor). In den verdünnten Lösungen ist der diffuse Teil der Doppelschicht beträchtlich, in den konzentrierteren Lösungen wird hingegen $\psi' \approx 0$. Die Änderung der Aktivierungsenergie in den konzentrierteren Lösungen kann daher nicht auf eine Änderung des diffusen Teils der Doppelschicht zurückgeführt werden, sondern hängt offenbar mit Zustandsänderungen zusammen, die in der mit der Elektrodenoberfläche in unmittelbarer Berührung stehenden

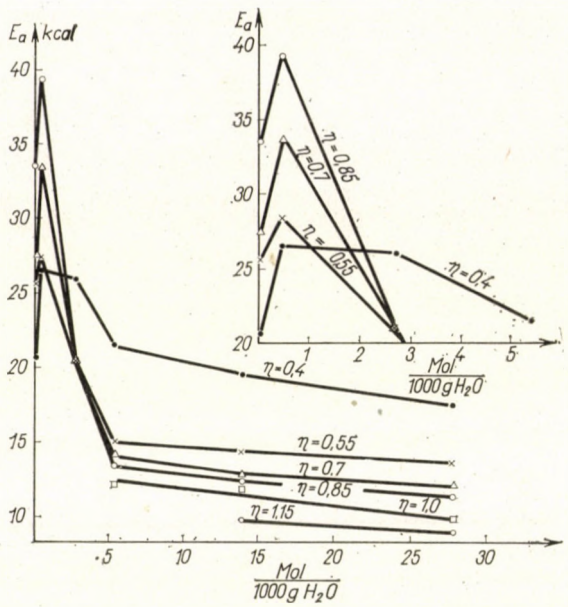


Abb. 21. Die Aktivierungsenergie als Funktion der Konzentration der Lösung (rechts oben der erste Abschnitt der Kurven vergrößert)

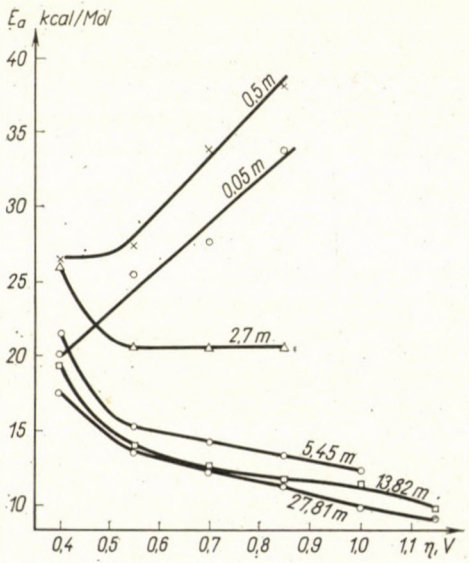


Abb. 22. Die Aktivierungsenergie als Funktion der Überspannung

Schicht erfolgen. Möglicherweise erfolgt die Sauerstoffentwicklung in den verdünntesten Lösungen aus freien Wassermolekülen, in den konzentrierteren hingegen nehmen am Vorgang Wassermoleküle aus der Hydrathülle teil, was ebenfalls in den Aktivierungsenergien in Erscheinung tritt.

Besprechung der Ergebnisse

Ein Überblick über die Versuchsergebnisse zeigt, daß die reaktionskinetischen Verhältnisse der Sauerstoffabscheidung recht verwickelt sind. Obwohl das Bild der Polarisationskurven $\eta - \log i$ im wesentlichen scheinbar einheitlich ist, erschließt eine eingehendere Prüfung die in ihren Hauptzügen weiter skizzierten, verwickelten Zusammenhänge. Diese weisen darauf hin, daß je nach der Konzentration der Lösung, der Stromdichte (bzw. dem Elektrodenpotential) sowie der Temperatur die elektrolytische Sauerstoffabscheidung auf verschiedenen Wegen verläuft und die Geschwindigkeit des gesamten Elektrodenvorganges durch verschiedene Teilvorgänge überwiegend bestimmt wird. Die einzelnen Teilvorgänge — von deren relativer Geschwindigkeit es abhängt, über welchen Mechanismus die Elektrodenreaktion unter gegebenen Umständen in der Hauptsache verläuft — hängen verschiedenermaßen von der Konzentration der Lösung bzw. der Aktivität des Wassers sowie dem Zustand des Hydratwassers, vom Elektrodenpotential, der Temperatur usw. ab. Demzufolge werden mit der Änderung der Faktoren nach und nach verschiedene Teilvorgänge für den Mechanismus der elektrolytischen Sauerstoffabscheidung maßgebend und es sind verschiedene Übergangsfälle möglich.

Aus den Versuchen kann man darauf schließen, daß Versuche, die bei konstanter Temperatur mit Lösungen verschiedener Konzentration oder bei verschiedenen Temperaturen in Lösungen konstanter Konzentration in einem verhältnismäßig geringen Stromdichteintervall ausgeführt werden, keinen verläßlichen Aufschluß über den Mechanismus des Anodenvorganges bieten können, weil die Wirkung verschiedener Faktoren verflochten ist und sich unübersichtlich überdeckt. Scheinbar einfache Zusammenhänge, die aus der Untersuchung beschränkter Gebiete abgeleitet werden, können die Folge von Mechanismen sein, die in Wirklichkeit überaus verwickelt sind. Dies ist wohl einer der hauptsächlichen Gründe dafür, daß sich die Folgerungen, die von den zahlreichen Untersuchungen über die elektrolytische Sauerstoffabscheidung herrühren, oft widersprechen und noch keine klare Vorstellung über diesen wichtigen Vorgang herrscht.

Überdies beleuchten unsere Versuche einige Züge der elektrolytischen Sauerstoffabscheidung aus Schwefelsäure. Vor allem läßt sich feststellen, daß bezüglich des Anodenvorganges in Abhängigkeit von der Stromdichte (bzw. vom Elektrodenpotential) im Allgemeinen drei Abschnitte unterschieden werden können, deren Intervalle ungefähr die Folgenden sind: $i < 10^{-5}$ A/cm^2, $10^{-5} < i <$

$< 10^{-2}$ A/cm^2 und $i > 10^{-2}$ A/cm^2. Letzteres hängt offenbar mit der Bildung der Perschwefelsäure zusammen. In diesen Intervallen ist sowohl der Absolutwert der Überspannung, als auch ihre Abhängigkeit von der Stromdichte verschieden, wie aus der Änderung der »Konstanten« der Tafelschen Gleichung a_1, a_2, a_3 sowie b_1, b_2 und b_3 hervorgeht (s. Abb. 8—19). In diesen drei Abschnitten ist der Mechanismus des Anodenvorganges bzw. der geschwindigkeitsbestimmende Teilvorgang verschieden. Es läßt sich sagen, daß auch der untere Abschnitt meist wohl definiert ist, so daß die Anschauung, wonach der Einfluß unkontrollierbarer Verunreinigungen nur dann mit Sicherheit ausgeschlossen ist, wenn der untere Abschnitt eine gerade Fortsetzung des mittleren Abschnittes bildet [2], kaum annehmbar ist. Hierauf weist unter anderem, daß sich die Neigung der η — log i-Geraden mit der Konzentration in charakteristischer Weise ändert.

Bezüglich der Wirkung der Konzentration zeigt sich ein ausgeprägter Unterschied zwischen verdünnten und konzentrierteren Lösungen, besonders im Abschnitt 1 und in geringerem Maße im Abschnitt 3. In den verdünntesten Lösungen nimmt a und b mit steigender Konzentration ab; in konzentrierteren Lösungen ist die Richtung dieser Änderung annähernd entgegengesetzt. Der Unterschied in der Eigenart der sehr verdünnten und der etwa konzentrierteren Lösungen ist auffällig in der Aktivierungsenergie, welche im Gebiet der verdünnten Lösungen ein scharfes Maximum hat.

Auf Grund all dieser Erscheinungen ist es wahrscheinlich, daß sich die Eigenschaften der freien (nicht in der Hydrathülle der Ionen gebundenen) Wassermoleküle von jenen der in der Hydrathülle gebundenen in bezug auf die elektrolytische Sauerstoffabscheidung wesentlich unterscheiden, und daß die Eigenschaften der gebundenen Wassermoleküle noch weiter vom Zustand bzw. der Zusammensetzung der Hydrathülle abhängen. In sehr verdünnten Lösungen erfolgt die Sauerstoffabscheidung überwiegend aus freien Wassermolekülen, während in konzentrierteren Lösungen diese Rolle durch die in der Hydrathülle der hier bereits in genügender relativer Menge vorhandenen Ionen gebundenen Wassermoleküle von den in abnehmender Menge vorhandenen bzw. gänzlich fehlenden freien Wassermolekülen übernommen wird. Diese Abweichung spiegelt sich auch in der Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Überspannung.

Mit dem Unterschied der Konzentrationsabhängigkeit und des Temperaturkoeffizienten hängt auch die Überschneidung der a- bzw. b-Isothermen zusammen sowie der Umstand, daß die Reihenfolge dieser Größen der Temperaturskala nicht immer parallel ist.

Zur weiteren Erforschung der Kinetik der elektrolytischen Sauerstoffabscheidung ist eine weitgehende Aufklärung der Wirkung der einzelnen Faktoren (z. B. Aktivität des Wassers, p_H, Qualität der anwesenden Ionen) notwendig.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Überspannung der elektrolytischen Sauerstoffentwicklung an einer Platinelektrode in einer Schwefelsäurelösung wurde als Funktion der Stromdichte, der Konzentration und der Temperatur untersucht. Die eingehende Erforschung der scheinbar einfachen Polarisationskurven weist auf komplizierte reaktionskinetische Umstände hin. Die verschiedenen Teilvorgänge werden durch die Temperatur, Überspannung und Konzentration auf eine äußerst unterschiedliche Weise beeinflußt.

In bezug auf den Mechanismus des Anodenprozesses sind — in Abhängigkeit von der Stromdichte — drei Abschnitte zu unterscheiden, wobei die Kinetik des Prozesses auf verschiedene Weise von den Umständen abhängt. Die reelle Aktivierungsenergie des Anodenprozesses weist z. B. als Funktion der Konzentration ein scharfes Maximum bei etwa 0,5 Molenkonzentration auf. Aus diesen Abweichungen läßt sich jene Folgerung ziehen, daß die Sauerstoffentwicklung in den verdünntesten Lösungen aus freien Wassermolekülen erfolgt, während in konzentrierteren Lösungen der an der Anode entwickelte Sauerstoff von den in der Hydrathülle der Ionen anwesenden Wassermolekülen stammt, die über gewissermaßen veränderten Eigenschaften verfügen.

LITERATUR

1. Bowden, F. P.: Proc. Roy. Soc. **126A,** 107 (1929).
2. Bockris, J. O'M., Huq, A. K. M. S.: Proc. Roy. Soc. **A 237,** 277 (1956).
3. Isgaryschew, N. A., Efimow, E. A.: Ж. Физ. Хим. (Sch. Fiz. Khim.) **30,** 1807 (1956).
4. Kaganowitsch, R. I., Gerowitsch, M. A., Enikeev, Z. Kh.: Докл. Акад. Наук СССР (Dokl. Akad. Nauk SSSR) **108,** 107 (1956).
5. Weselowskij, V. I.: Труды 4. Сов. Электрохимии (Trudy 4. Sow. Elektrokhimii) Moskwa, 1959. S. 241.
6. Vielstich, W.: Z. phys. Chem., N. F., **15,** 409 (1958).
7. Hickling, A.: Quart. Rev. III. No. 2, 95 (1949).
8. Hickling, A., Hill, S.: Discuss. Faraday Soc. **1,** 236 (1947).
9. Hickling, A., Hill, S.: Trans. Faraday Soc. **46,** 550 (1950).
10. Hickling, A., Hill, S.: Trans. Faraday Soc. **46,** 557 (1950).
11. Agar, J. N.: Discuss. Faraday Soc. **1,** 81 (1947).
12. Akopjan, A. U.: Ж. Физ. Хим. (Sch. Fiz. Khim.) **33,** 1625 (1959).
13. Hoar, T. P.: Proc. Roy. Soc. **142A,** 628 (1933).
14. Erdey-Grúz, T., Safarik, I.: Acta Chim. Hung. **13,** 159, 202 (1957).
15. Rakow, A. A., Weselowskij, W. I., Nosowa, K. I., Kasatkin, E. W., Borisowa, T. I.: Ж. Физ. Хим. (Sch. Fiz. Khim.) **32,** 2702 (1958).
16. Rakow, A. A., Nosowa, K. I., Kasatkin, E. W.: Труды 4. Сов. Электрохимии (Trudy 4. Sow. Elektrokhimii) Moskwa, 1959. S. 834.
17. Heijfets, W. L., Rivlin, I. Ja.: Ж. Физ. Хим. (Sch. Fiz. Khim.) **28,** 12, 1296 (1955).
18. Krasilschtschikow, A. I.: Труды 4. Сов. Электрохимии (Trudy 4. Sow. Elektrokhimii) Moskwa, 1959. S. 272.
19. Frumkin, A. N.: Z. phys. Chem. **A 164,** 121 (1933).
20. Beck, T. R., Moulton, R. W.: J. Electrochem. Soc. **103,** 247 (1956).
21. Vetter, K. J.: Z. Elektrochem. **59,** 596 (1955).
22. Gorbatschew, S. W.: Труды 4. Сов. Электрохимии (Trudy 4. Sow. Elektrokhimii) Moskwa, 1959. S. 61.
23. Temkin, M. I.: Труды 3. Сов. Электрохимии (Trudy 3. Sow. Elektrokhimii) Moskwa, 1953, S. 181.
24. Isgarischew, N. A., Jefimow, E. A.: Ж. Физ. Хим. (Sch. Fiz. Khim.) **27,** 130, 310 (1953).
25. Jefimow, E. A., Isgarischew, N. A.: Ж. Физ. Хим. (Sch. Fiz. Khim.) **31,** 1141 (1957).
26. Stokes, R. H., Robinson, R. A.: Ind. Eng. Chem. **41,** 2013 (1949).
27. Harned, H. S., Hamer, W. J.: J. Amer. Chem. Soc. **57,** 27 (1935).

Effect of Concentration and Temperature on the Overpotential of Oxygen on Platinum Anodes in Sulphuric Acid Solutions

T. ERDEY-GRÚZ and O. GOLOPENCZA-BAJOR

Summary. The overpotential of the electrolytic oxygen deposition on platinum electrodes in sulphuric acid solution was investigated as function of current density, concentration and temperature. The analysis of the apparently simple polarization curves indicated rather complicated reaction kinetical conditions.The various partial processes are affected by temperature, overpotential and concentration to a greatly varying extent.

In respect to the mechanism of the anode processes, three current density ranges should be distinguished. In these ranges, the kinetics of the process are influenced by experimental conditions in a different way. In addition to this highly diluted solutions behave otherwise than concentrated ones. *E. g.* the real energy of activation of the anode process plotted against concentration shows a sharp maximum at a concentration of about 0,5 mole. From the existence of these differences one may conclude that in very dilute solutions oxygen develops from free water molecules while in concentrated solutions, oxygen liberated on the anode originates from water molecules in the hydrate shell of ions whose properties are somewhat altered.

Влияние концентрации и температуры на перенапряжение кислорода в сернокислом растворе на платиновом аноде

Т. ЭРДЕИ-ГРУЗ и О. ГОЛОПЕНЦА-БАЙОР

Резюме. Авторами изучено перенапряжение электролитического выделения кислорода на платиновом электроде в растворе серной кислоты, как функция плотности тока, концентрации и температуры. Анализ, казалось, простых поляризационных кривых указывает на сложные реакционно-кинетические условия. Температура, перенапряжение и концентрация влияют по-разному на различные фазы процесса.

В механизме анодного процесса в зависимости от плотности тока можно различить три стадии, при которых кинетика процесса зависит различным оъразом от условий. Поведение самых разбавленных растворов отличается от поведения более концентрированных растворов. Так, например, реальная энергия активации анодного процесса в зависимости от концентрации, примерно при концентрации в 0,5 моль обнаруживает резкий максимум. Из этих отличий следует, что в самых разбавленных растворах выделение кислорода происходит из молекул воды, а в более крепких растворах выделившийся на аноде кислород происходит из молекул воды несколько изменившегося качества, имеющейся в гидратной оболочке ионов.

Prof. Dr. Tibor ERDEY-GRÚZ
Frau Dr. Olga GOLOPENCZA-BAJOR
Budapest VIII. Puskin u. 11—13.

DIE WIRKUNG EINES SINUSSTROMS AUF ELEKTRODENVORGÄNGE, VI.*

DIE WIRKUNG EINES WECHSELSTROMS AUF DIE KORROSION DES METALLPAARES Hg—Zn IM FALLE EINES ANODENGESTEUERTEN VORGANGES

T. ERDEY-GRÚZ, J. DÉVAY, R. SZEGEDI und I. VAJASDY

(Lehrstuhl für Physikalische Chemie und Radiologie der L. Eötvös Universität, Budapest, und Forschungsgruppe für Elektrochemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 26. Mai 1961

In unseren früheren Mitteilungen [1—4] haben wir dargelegt, daß der dem Gleichstrom überlagerte Wechselstrom die Überspannung an der Quecksilberelektrode in n H_2SO_4-Lösung herabsetzt. Die überspannungsverringernde Wirkung läßt sich dadurch erklären, daß die Polarisierbarkeit der Elektrode nach der die Wasserstoffüberspannung beschreibenden Tafelschen Gleichung von einem gegebenen Elektrodenpotential ausgehend in Richtung positiver bzw. negativer Potentiale verschieden ist, wodurch die durch den Wechselstrom verursachten periodischen Potentialschwankungen das Zeitmittel der Überspannung verschieben. Das Verhalten der Elektrode läßt sich durch einen der Kapazität der Doppelschicht entsprechenden Kondensator und einen nichtlinearen Parallelwiderstand, dessen Charakteristik der Tafelschen Gleichung entspricht, modellmäßig gut darstellen.

Die Wirkung des Wechselstromes, die Wasserstoffüberspannung an der Quecksilberelektrode zu verringern, tritt unseren Untersuchungen nach auch in KCl-Lösung auf. Hierdurch läßt sich die Erscheinung erklären, daß der Durchgang von Wechselstrom durch die Quecksilberelektrode in einem galvanischen Element aus dem Metallpaar Hg—Zn die Korrosion des Zn im Falle eines kathodengesteuerten Vorganges (d. h. wenn die Fläche der Quecksilberelektrode im Vergleich zur Zn-Elektrode klein ist) steigert [5]. In vorliegender Arbeit teilen wir die Ergebnisse unserer Untersuchungen über die Wirkung des Wechselstromes auf die anodengesteuerte Korrosion des gleichen Metallpaares mit.

Meßeinrichtung und Meßergebnisse

Das Prinzip der Meßeinrichtung wird durch Abb. 1 veranschaulicht. Das Metallpaar als Modell eines Korrosionselementes bestand aus einer Zn-Elektrode der Oberfläche 1,5 cm^2, die in 5%iger KCl-Lösung tauchte und aus einer Quecksilberelektrode von 38,4 cm^2 Oberfläche am Boden des Gefäßes. Der Stromkreis zwischen den beiden Elektroden wurde durch die Drossel H der Selbstinduktion von 98 H und dem Galvanometer A_1 geschlossen, das zur Messung der Gleichstromintensität mit einer Empfindlichkeit von $5 \cdot 10^{-6}$ A/Skt. diente.

* Mitteilung V: Acta Chim. Hung. **32**, 363 (1962).

Der Wechselstrom veränderlicher Frequenz vom Tonfrequenzgenerator G wurde über den Kondensator C der Kapazität 12 μF, dem Milliamperemeter A_2 zur Messung der Wechselstromintensität, sowie den 5000 — Ω — Widerstand R zwischen die Zn-Elektrode und die ebenfalls in der Lösung untergebrachte, blanke Pt-Elektrode gelegt. Der Kondensator C und die Drossel H dienten zur Abtrennung der Gleich- und Wechselstromkreise.

Während der Untersuchungen wurde das Zeitmittel des Potentials der Zn-Elektrode der n-Kalomelelektrode K gegenüber mittels des Gleichspannung-Röhrenvoltmeters V gemessen. Die Öffnung der Kapillare der Elektrode K wurde nahe der Oberfläche der Zn-Elektrode angeordnet, um den Spannungsabfall, der durch den Strom am Ohmschen Widerstand der Lösung zwischen der Öffnung und der Elektrodenoberfläche erzeugt wird, möglichst gering zu halten. Die periodischen Änderungen des Potentials der Zn-Elektrode, die durch den Wechselstrom verursacht werden, wurden unter Zwischenschaltung des elektronischen Verstärkers F mittels eines Strahles des Zweistrahlenoszilloskops O photographiert. Der andere

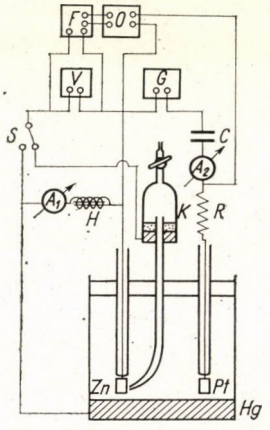


Abb. 1. Schema der Meßeinrichtung

Strahl des Oszilloskops zeigte, zwischen die Zn-Elektrode und ein Ende des Widerstandes R geschaltet, die Änderung der Intensität des Wechselstromes an, so daß das Phasenverhältnis des Elektrodenpotentials und der Stromstärke, d. h. der Stromwert, der zum jeweiligen Elektrodenpotential gehörte, aus dem Oszillogramm festgestellt werden konnte. Der Umschalter S diente zur Feststellung des Zeitmittels der Potentialdifferenz zwischen der Zn- und der Hg-Elektrode während der Untersuchungen mittels des Röhrenvoltmeters V.

Die Lösungen wurden aus KCl analytischen Reinheitsgrades und destilliertem Wasser angefertigt. Die Hg-Elektrode bestand aus Vakuumdestilliertem Quecksilber. Der Reinheitsgrad der Zn-Elektrode betrug 99%. Die Elektrodenoberfläche wurde vor der Messung mit Schleifpapier gereinigt, während 10 Minuten in n-HCl geätzt und mit destilliertem Wasser gespült. Die KCl-Lösung stand mit der Luft in Berührung. Vor Beginn der eigentlichen Messungen wurde der Stromkreis der Zn- und Hg-Elektroden während 3 Stunden kurzgeschlossen, weil unseren Erfahrungen nach in dieser Zeit der stationäre Zustand praktisch erreicht wurde (der Gleichstrom des aus dem Metallpaar gebildeten galvanischen Elementes wurde stationär).

Das aus dem Metallpaar Hg—Zn gebildete galvanische Element lieferte einen Strom ($i_{=}$) der Stärke $43 \cdot 10^{-5}$ A. Diese Stromstärke ist der charakteristische Wert der Korrosion der Zn-Anode. Durch die Wirkung von Wechselstrom verschiedener Frequenz (f) und effektiver Stromstärke ($i_{\sim}$) erhöhte sich die Korrosion des Zn, die Erhöhung ($\Delta i_{=}$) der Stromstärke ist auf Abb. 2 dargestellt. Wie ersichtlich, steigert der Wechselstrom die Stärke des durch das

galvanische Element gelieferten Gleichstromes um so mehr, je größer die Intensität und je geringer die Frequenz des Wechselstromes ist.

Der überlagerte Wechselstrom vergrößert auch die Klemmenspannung $E = 0.693$ V, die bei dem Durchgang von Gleichstrom zwischen Hg und Zn

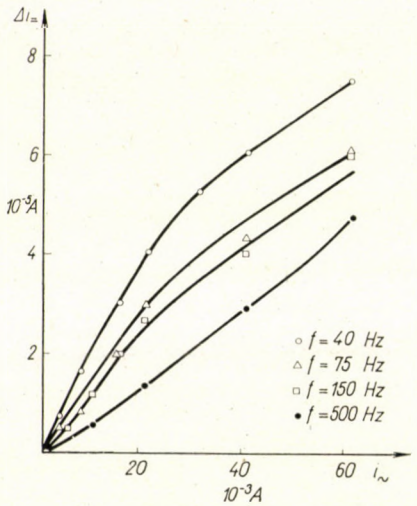


Abb. 2. Galvanisches Element aus dem Metallpaar Hg—Zn: Änderung der gelieferten Stromstärke durch Einwirkung von Wechselstrom

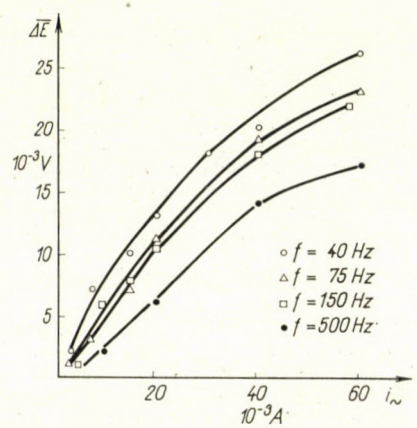


Abb. 3. Galvanisches Element aus dem Metallpaar Hg—Zn: Änderung der Klemmenspannung durch Einwirkung von Wechselstrom

beobachtet werden kann. Den Anstieg ($\Delta\overline{E}$) des Zeitmittels der Klemmenspannung auf Einwirkung von Wechselstrom veranschaulicht Abb. 3. Es kann festgestellt werden, daß $\Delta\overline{E}$ um so größer ist, je größer die Intensität und je geringer die Frequenz des Wechselstromes ist.

Das Potential $\varepsilon = -1{,}098$ V, das unter der Wirkung des Gleichstromes an der Zn-Elektrode auftritt, verschiebt sich infolge der Überlagerung von Wechselstrom in negativer Richtung. Die Änderung des Zeitmittels des Potentials ($\Delta\bar{\varepsilon}$) ist auf Abb. 4 dargestellt. Wie im früheren, ist die Wirkung des

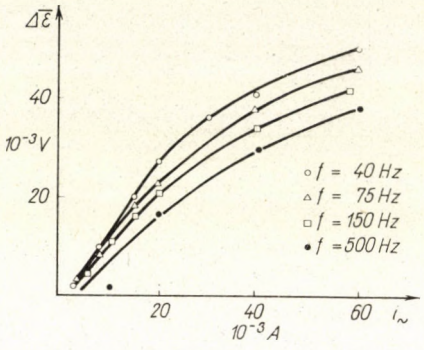


Abb. 4. Änderung des Potentials der Zn-Elektrode durch Einwirkung von Wechselstrom

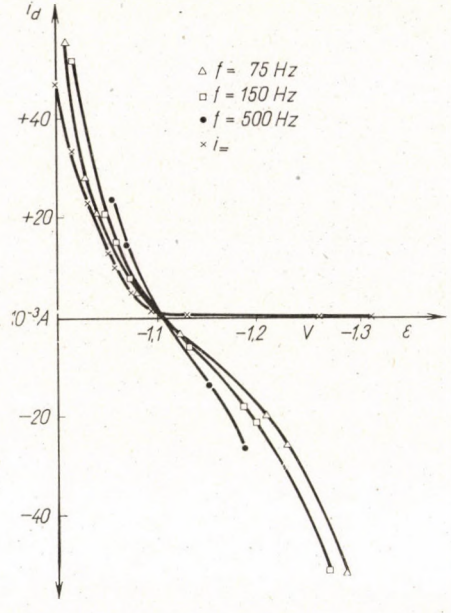


Abb. 5. An der Zn-Elektrode auftretende Depolarisation: mittels Gleichstromes gemessen und auf Grund der Oszillogramme berechnet

Wechselstromes auch hier um so größer, je größer seine Intensität und je geringer seine Frequenz ist.

Die $i_{=}$-Kurve der Abb. 5 veranschaulicht das Polarisationspotential der Zn-Elektrode als Funktion des durchfließenden Gleichstromes. Die Mes-

sungen werden derart ausgeführt, daß vor der Ablesung des Elektrodenpotentials Gleichstrom von einer den einzelnen Punkten der Kurve entsprechenden Intensität während einer Viertelstunde durch die Elektrode geleitet wurde, da die Erfahrung zeigte, daß sich das Potential nach dieser Zeit praktisch nicht mehr änderte. Wie ersichtlich, läßt sich die Elektrode in Richtung negativer Potentiale verhältnismäßig weitgehend polarisieren, während eine positive Polarisation nur durch bedeutende Stromstärken hervorgerufen wird.

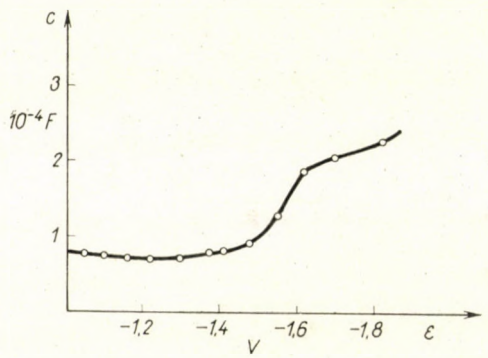


Abb. 6. Kapazität der Doppelschicht der Zn-Elektrode

Schließlich sind auf Abb. 6 die Kapazitätswerte (C) der Doppelschicht der Zn-Elektrode mit einer Oberfläche von 1,5 cm^2 wiedergegeben, die nach dem Verfahren von ERDEY-GRÚZ und KROMEY [6] mittels unterbrochener Viereckwellen in der früher [7] beschriebenen Apparatur bestimmt wurden.

Deutung der Ergebnisse

Aus den Versuchen geht klar hervor, daß zwischen der Klemmenspannungsänderung, die durch den Wechselstrom verursacht wird, und der Zunahme der Korrosion der Zn-Anode ein enger Zusammenhang besteht. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 7 dargestellt. Wie ersichtlich, ist der Zusammenhang zwischen ΔE und $\Delta i_{=}$ nahezu linear, was auf die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes hinweist. Der Wechselstrom vergrößert also $i_{=}$ dadurch, daß er die Polarisation des galvanischen Elementes Hg—Zn verringert.

Wie bereits bei der Besprechung der Abb. 4 dargelegt wurde, verschiebt der Wechselstrom das Potential der Zn-Elektrode in negativer Richtung, d. h. er verringert ihre Polarisation. Die Zunahme der Korrosion auf Einwirkung des Wechselstromes ist daher offenbar eine Folge dieser depolarisierenden Wirkung. Aus einem Vergleich der Abb. 4 und 3 geht hervor, daß die Änderung des Elektrodenpotentials wesentlich größer ist, als jene der Klemmenspannung.

Dies erklärt sich offenbar dadurch, daß die Depolarisation der Zn-Elektrode, die durch den Wechselstrom verursacht wird, eine erhöhte Polarisation der Hg-Elektrode hervorruft, indem sie die Intensität des durch das galvanische Element gelieferten Gleichstromes erhöht, d. h. daß das Potential der Hg-Elektrode infolge des größeren, durch sie fließenden Stromes negativer wird. Dieserart verursacht der Durchgang des Wechselstromes durch die Zn-Elektrode eine Depolarisation der Zn-Elektrode und eine gesteigerte Polarisation der Hg-Elektrode, so daß die Klemmenspannung, und hiermit die Korrosion der Zn-Anode ansteigt.

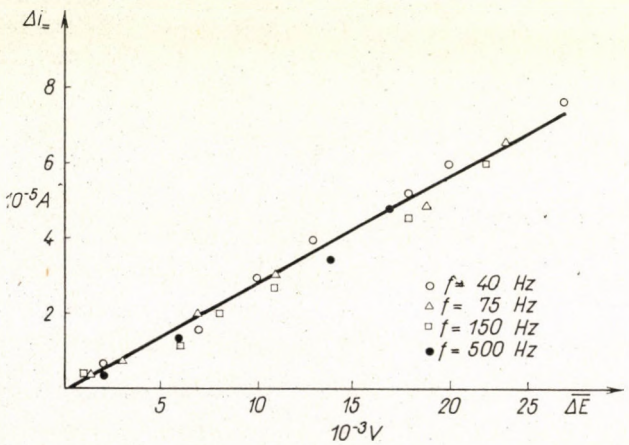


Abb. 7. Zusammenhang zwischen der durch Wechselstrom verursachten Änderung der Klemmenspannung und der Änderung der Stromstärke des aus dem Metallpaar Hg—Zn gebildeten galvanischen Elementes

Aus obigem ist offenbar, daß die Erhöhung des Stromes des galvanischen Elementes Hg—Zn durch die Einwirkung von Wechselstrom infolge der Potentialänderung der Zn-Elektrode verursacht wird. Im weiteren befassen wir uns also mit dieser Erscheinung unter Verwendung der Oszillogramme, die die periodischen Potentialänderungen an der Zn-Elektrode beschreiben.

Die Oszillogramme zeigen nur die zeitliche Änderung, aber nicht den Absolutwert des Elektrodenpotentials an; zur Auswertung ist jedoch auch die Kenntnis der auf die Kalomelelektrode bezogenen Werte nötig. Zur Bestimmung dieser Werte wurde nach Abb. 8 eine Periode der Änderung des Elektrodenpotentials mittels einer horizontalen Geraden derart geteilt, daß die durch die Kurve und die Gerade begrenzten, von der Geraden aus in positiver bzw. negativer Richtung liegenden Flächen M_1 und M_2 gleich groß werden. Besteht diese Gleichheit, so ist der der Geraden entsprechende Wert des Elektrodenpotentials das Zeitmittel des Elektrodenpotentials, und stimmt also mit dem am Röhrenvoltmeter gemessenen Wert von $\bar{\varepsilon}$ überein. Dieserart läßt sich, nach

Festlegung der Lage von $\bar{\varepsilon}$, der auf die Kalomelelektrode bezogene Wert des Elektrodenpotentials, der den einzelnen Punkten des Oszillogrammes entspricht, in Kenntnis des Verstärkungsfaktors des Verstärkers F und des Oszilloskops O berechnen.

Die gesamte Stromstärke i_s, die durch die Grenzschicht Zn/Lösung tritt, beträgt $i_s = i_{=} + i_m \sin \omega t$, wo i_m die maximale Stärke und ω die Kreisfrequenz des Wechselstromes ist. Diese verteilt sich folgendermaßen: ein Teil (i_C) dient zur Änderung des Potentials des Doppelschichtkondensators, der andere (i_d) dient zur Deckung des Ladungsbedarfes der Depolarisation (Auflösung bzw. Abscheidung der Zn^2-Ionen). In den beiden Punkten des Oszillo-

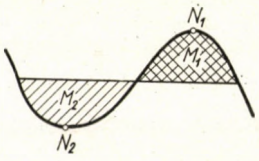


Abb. 8. Verfahren zur Bestimmung des Zeitmittels des Elektrodenpotentials

grammes, in denen die zeitliche Änderung des Elektrodenpotentials, d. h. $\frac{d\varepsilon}{dt} = 0$ (Auf Abb. 8 mit N_1 und N_2 bezeichnet) ändert sich die Ladung des Doppelschichtkondensators nicht, d. h. $i_C = 0$; somit ist $i_s = i_d$. Der Wert von i_s ist für die Zeitpunkte, die N_1 und N_2 entsprechen, aus den Kurven der Oszillogramme feststellbar, die die Phase der Stromstärke anzeigen. Aus einigen Oszillogrammen derart bestimmte Werte von i_d sind auf Abb. 5 als Funktion der zugehörigen, augenblicklichen Werte von ε für einige Frequenzen dargestellt. Aus dem Vergleich der Ergebnisse mit den auf der Abbildung ebenfalls dargestellten Werten der Gleichstrompolarisation geht hervor, daß das Ausmaß der Depolarisation bei gleichem Elektrodenpotential eine Funktion der Gleich- bzw. Wechselstrompolarisation und innerhalb letzterer, der Frequenz ist. Je größer die Frequenz des Wechselstromes, um so mehr weicht der Wert von i_d von jenem der Gleichstrompolarisation ab. Die Abweichung ist besonders bei der Polarisation negativer Richtung ($i_d < 0$) auffällig.

Auch die vollständige oszillographische Kurve kann zur näherungsweisen Berechnung von i_d verwendet werden. Zu diesem Zweck wurde die Zeitdauer einer Periode in 24 Intervalle $\Delta t = t_2 - t_1$ aufgeteilt und aus den Oszillogrammen die auf diese Zeitintervalle entfallende Elektrodenpotentialänderung $\Delta\varepsilon_{\Delta t}$ bestimmt (Abb. 9). In Kenntnis der Doppelschichtkapazitäten, die zu diesen Elektrodenpotentialen gehören (Abb. 6), läßt sich die Ladungsänderung des Kondensators während Δt bestimmen:

$$\Delta Q_C = C \cdot \Delta\varepsilon_{\Delta t}$$

Die gesamte Ladung, die der Elektrode im Zeitintervall Δt durch die äußere Stromquelle zugeführt wird, kann folgendermaßen berechnet werden:

$$\Delta Q_s = \int_{t_1}^{t_2} i_s \mathrm{d}t = \int_{t_1}^{t_2} i_{=} \mathrm{d}t + \int_{t_1}^{t_2} i_m \sin \frac{2\pi t}{T} \, \mathrm{d}t = i_{=} \Delta t + \frac{i_m T}{2\pi} \left(\cos \frac{2\pi t_1}{T} - \cos \frac{2\pi t_2}{T} \right)$$

Nach dem bisherigen ist

$$i_s = i_c + i_d$$

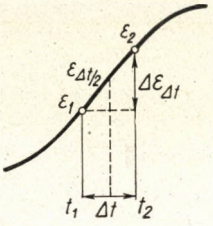


Abb. 9. Verfahren zur näherungsweisen Berechnung der Depolarisationsintensitäten

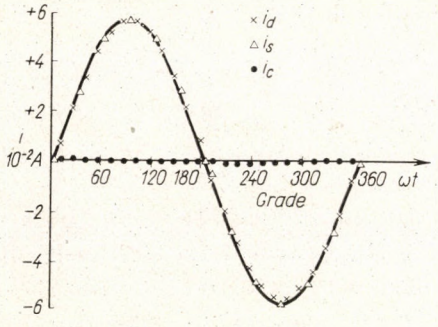


Abb. 10. i_s und die aus den Oszillogrammen näherungsweise berechneten Werte von i_d und i_c als Funktionen der Zeit. $f = 75$ Hz, $i_{\sim} = 4 \cdot 10^{-2}$ A, $i_{=} = 47{,}3 \cdot 10^{-5}$ A

wenn die einzelnen Ströme mit entsprechendem Vorzeichen berücksichtigt werden. Wenn wir die Stromstärken in erster Näherung mittels der Ladungen anschreiben, ist (unter Vernachlässigung der Stromänderung während des Zeitraumes Δt):

$$i_d = \frac{\Delta Q_s}{\Delta t} - \frac{\Delta Q_c}{\Delta t}$$

Hieraus läßt sich i_d in Kenntnis von ΔQ_c, ΔQ_s und Δt näherungsweise berechnen. Indem wir die Berechnung für sämtliche Zeitintervalle Δt ausführen und die erhaltenen Werte von i_d den Werten ω_t, die zur Mitte der Intervalle gehören, zuordnen, erhalten wir Bilder, wie sie für den Fall von zwei Oszillogrammen auf Abb. 10 und 11 dargestellt sind. Auf den Abbildungen

sind die Werte von i_s sowie die aus $i_c = \frac{\Delta Q_c}{\Delta t}$ berechneten Werte von i_c angegeben.

Wenn wir die dieserart berechneten Werte von i_d den Überspannungen zuordnen, die der Mitte der einzelnen Zeitintervalle entsprechen ($\varepsilon_{\Delta t/2}$, s. Abb. 9), ergeben sich für einige Oszillogramme die auf Abb. 12 dargestellten Verhält-

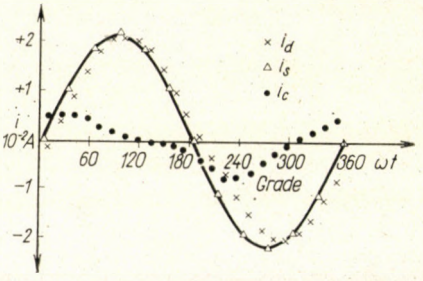


Abb. 11. i_s und die aus den Oszillogrammen näherungsweise berechneten Werte von i_d und i_c als Funktionen der Zeit. $f = 150$ Hz, $i_\sim = 1{,}5 \cdot 10^{-2}$ A, $i_- = 44{,}5 \cdot 10^{-5}$ A

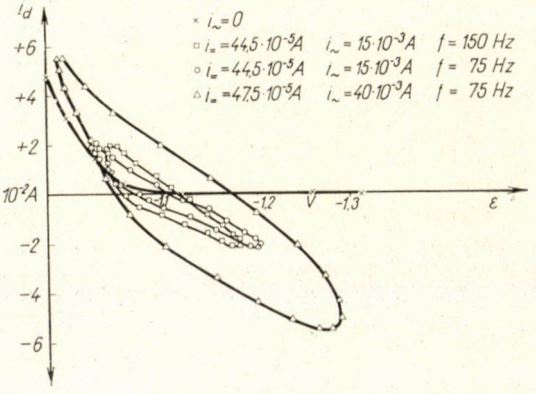


Abb. 12. Aus den Oszillogrammen näherungsweise berechnete Werte von i_d als Funktion des Elektrodenpotentials

nisse. Die Pfeile zeigen an, in welcher Reihenfolge die einzelnen Werte von i_d gemessen wurden. Wie ersichtlich, hängen die Depolarisationsintensitäten, die zu den einzelnen Elektrodenpotentialen gehören, vom vorherigen Zustand der Elektrode ab, d. h. die Kurven weisen eine Hysterese auf. Die Fläche der Hystereseschleife ist um so größer, je größer die Intensität und die Frequenz des Wechselstromes ist. Auf den Abbildungen sind auch die Depolarisationsintensitäten angegeben, die im Falle von Gleichstrompolarisation gefunden wurden und die mit den Intensitäten, die beim Durchgang von Wechselstrom aus den Oszillogrammen berechnet wurden, sichtlich nicht übereinstimmen.

Die Oszillogramme, die die periodischen Änderungen des Elektrodenpotentials beschreiben, können auch anders verwendet werden: mittels der Depolarisationsintensitäten, die bei der Gleichstrompolarisation erhalten wurden, kann die zeitliche Änderung des Elektrodenpotentials näherungsweise berechnet und die so bestimmten Werte mit den tatsächlich gemessenen Oszillogrammen verglichen werden. Bei diesem Verfahren wurden die an den Oszillogrammen ablesbaren, positivsten Potentiale verwendet und die Periodendauer von den hierzu gehörigen Zeitpunkten aus in 24 gleiche Zeitintervalle Δt aufgeteilt (s. Abb. 9). Hierauf wurden die den einzelnen Intervallen entsprechenden Werte von ΔQ_s auf die bereits angegebene Art berechnet. Die näherungsweise Berechnung von ΔQ_d erfolgte, indem die Depolarisationsintensität, die zum Elektrodenpotential ε_1 am Anfang des Intervalls Δt gehört, aus Abb. 5 abgelesen und über das ganze Intervall Δt als konstant betrachtet wurde, woraus das Ergebnis

$$\Delta Q_d = i_{=\varepsilon_1} \Delta t$$

folgt.

Im weiteren Verlauf wurden beliebige Werte von $\Delta\varepsilon_{\Delta t}$ angenommen und solange variiert, bis die aus ihnen berechneten Werte von ΔQ_d und ΔQ_c (wo $\Delta Q_c = C \cdot \Delta\varepsilon_{\Delta t}$) die Gleichung

$$\Delta Q_s = \Delta Q_d + \Delta Q_C$$

befriedigten. Die so erhaltenen Werte von $\Delta\varepsilon_{\Delta t}$ ergaben den berechneten Näherungswert der Änderung des Elektrodenpotentials während des Intervalls.

Diese Berechnung wurde innerhalb einer Periode für sämtliche Zeitintervalle ausgeführt. Der Wert ε_1, des ersten Intervalls war der positivste, dem Oszillogramm entnommene Wert des Elektrodenpotentials, in den übrigen Intervallen wurden die nach vorangegangenem berechneten Angaben verwendet.

Ergebnisse von dieserart an zwei Beispielen ausgeführten Berechnungen sind auf Abb. 13 und 14 dargestellt. Diese Ergebnisse stimmen überhaupt nicht mit den ebenfalls angegebenen, tatsächlich beobachteten Elektrodenpotentialwerten überein.

Wie aus obigem ersichtlich, weisen sämtliche an Hand der Oszillogramme ausgeführte Berechnungen darauf hin, daß bei gegebenem Elektrodenpotential die Depolarisationsintensitäten, die bei Gleichstrompolarisation erhalten wurden, stimmen nicht mit den augenblicklichen Depolarisationsintensitäten überein, die beim Durchgang von Wechselstrom beobachtet wurden. Je schneller wir die Elektrode bis zu einem gewissen Potential polarisieren (d. h. je größer die Frequenz des Wechselstromes) um so größer wird der Absolutwert der Depolarisation der Elektrode (s. Abb. 5 und die beiden Kurven für gleiche $i_\sim$ der Abb. 12). Je größer die Intensität des Stromes ist, mit dem die Elektrode während der gleichen Zeit polarisiert wird, um so größer ist der Absolutwert der auftretenden Depolarisation (s. die beiden Kurven für gleiche Werte von f

der Abb. 12). Diese Zusammenhänge weisen auf eine durch verhältnismäßig langsame Vorgänge verursachte Konzentrationspolarisation, vermutlich eine Diffusionspolarisation [8—15] hin. Die Hysteresekurven der Abb. 12 weisen auch hierauf, da sie typisch anzeigen, daß bei positiver bzw. negativer Polari-

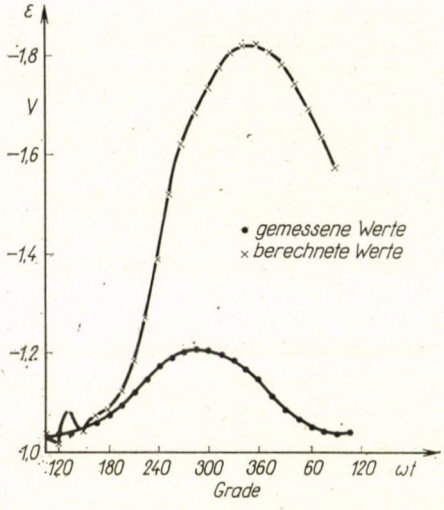


Abb. 13. Näherungsweise Berechnung der periodischen Änderung des Elektrodenpotentials als Funktion der Zeit. $f = 75$ Hz, $i_{\sim} = 1{,}5 \cdot 10^{-2}$ A, $i_{=} = 44{,}5 \cdot 10^{-5}$ A

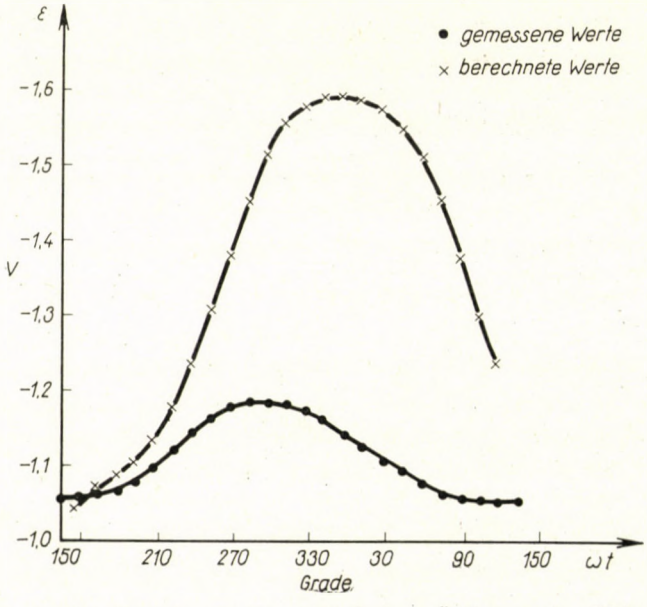


Abb. 14. Näherungsweise Berechnung der periodischen Änderung des Elektrodenpotentials als Funktion der Zeit. $f = 150$ Hz, $i_{\sim} = 1{,}5 \cdot 10^{-2}$ A, $i_{=} = 44{,}5 \cdot 10^{-5}$ A

sation der Absolutwert der Depolarisation bei gleichen Elektrodenpotentialen zu späteren Zeitpunkten geringer ist. Die großen Depolarisationsintensitäten, die in den negativen Halbperioden des Wechselstromes (bei negativer Polarisation) auftreten, beruhen vermutlich darauf, daß hier die große Depolarisation durch Zn^{2+}-Ionen verursacht wird, die in der positiven Halbperiode in Lösung gingen und sich noch in der Nähe der Elektrode befinden. Die Menge der Zn^{2+}-Ionen, die sich in der Nähe der Elektrode befinden, ist um so größer, je weniger Zeit zu ihrer Abwanderung zur Verfügung steht (d. h. je größer f ist) und je mehr Zn^{2+}-Ionen in der positiven Halbperiode in Lösung gingen (d. h. je größer $i_{\sim}$ ist).

Auch die Abweichung der berechneten und gemessenen Werte der Abb. 13 und 14 läßt sich durch das Auftreten der Konzentrationspolarisation erklären, da bei der Berechnung jene Depolarisationswerte verwendet wurden, die zur Gleichstrompolarisation gehören. Der Absolutbetrag dieser Werte ist geringer als jener, der bei Wechselstrom auftritt, so daß die berechneten Elektrodenpotentialänderungen wesentlich höher ausfallen, als die wirklichen. Dies tritt besonders während der negativen Halbperiode in Erscheinung, weil hier die Depolarisationswerte für Gleichstrom sehr gering sind, so daß die berechneten Potentialänderungen der Elektrode praktisch nur durch die Kapazität der Doppelschicht bestimmt werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Intensität des gelieferten Gleichstromes und damit die Korrosion der Zn-Anode eines galvanischen Elementes, das aus dem, einer in 5%ige KCl-Lösung tauchenden Metallpaar Hg—Zn besteht, wächst infolge von Wechselstrom, der durch die Anode geleitet wird, an. Die Zunahme der Korrosion ist um so größer, je größer die Intensität und je geringer die Frequenz des Wechselstromes ist. Die Erscheinung wird durch die asymmetrische Polarisierbarkeit der Zn-Anode verursacht, derzufolge die Polarisation der Anode durch die Wirkung von Wechselstrom verringert wird. Aus oszilloskopischen Untersuchungen der durch den Wechselstrom verursachten, periodischen Potentialschwankungen der Zn-Elektrode geht hervor, daß die an der Zn-Elektrode auftretende Konzentrationspolarisation durch den Wechselstrom beeinflußt wird.

LITERATUR

1. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., VAJASDY, I., HORÁNYI, GY.: Magyar Kém. Folyóirat **67**, 244 (1961); Acta Chim. Hung. **30**, 29 (1962).
2. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., HORÁNYI, GY., VAJASDY, I., MÉSZÁROS, L.: Magyar Kém. Folyóirat **67**, 378 (1961); Acta Chim. Hung. **30**, 431 (1962).
3. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., SZEGEDI, R.: Magyar Kém. Folyóirat **67**, 384 (1962); Acta Chim. Hung. **31**, 407 (1962).
4. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., VAJASDY, I., HORÁNYI, GY., MÉSZÁROS, L.: Magyar Kém. Folyóirat **67**, 444 (1962); Acta Chim. Hung. **32**, 355 (1962).
5. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., SZEGEDI, R.: Magyar Kémiai Folyóirat, **67**, 446 (1961); Acta Chim. Hung. **32**, 363 (1962).
6. ERDEY-GRÚZ, T., KROMREY, G. G.: Z. phys. Chem. **A 186**, 248 (1940).
7. DÉVAY, J.: Magyar Kémiai Folyóirat **62**, 185 (1956).
8. WARBURG, E.: Ann. Physik. **67**, 493 (1899); **6**, 125 (1901).

9. ROGERS, L. B., MILLER, H. H., GOODRICH, R. B., STEHNEY, A. F.: Anal. Chem. **21**, 777 (1949).
10. DELAHAY, P., PERKINS, G.: J. Phys. anal. Colloid Chem. **55**, 586, 1146 (1951).
11. GRAHAME, D. C.: J. Electrochem. Soc. **99**, C 370 (1952).
12. RANDLES, J. E. B., SOMERTON, K. W.: Trans. Faraday Soc. **38**, 937, 951 (1952).
13. VETTER, K. J.: Z. phys. Chem. **199**, 285 (1952).
14. BREYER, B., HACOBIAN, S.: Australian J. Sci. **14**, 118, 153 (1952).
15. STREULI, C. A., COOKE, W. D.: Anal. Chem. **25**, 1691 (1953).

Effect of Sinusoidal Current on Electrode Processes, VI.

Effect of Alternating Current on the Corrosion of the Pair of Metals Hg—Zn in Case of an Anode-Governed Process

T. ERDEY-GRÚZ, J. DÉVAY, R. SZEGEDI and I. VAJASDY

Summary. The intensity of the direct current supplied by the galvanic element which consists of the pair of metals Hg—Zn immersed into a 5% solution of potassium chloride, together with the corrosion of the zinc anode increases on the effect of an alternating current passing the anode. The increase of corrosion is the higher, the greater the intensity of the alternating current, and the lower its frequency. The phenomenon is due to the asymmetric polarizability of the zinc anode, by which, on the effect of an alternating current, the polarization of the anode decreases. On subjecting the periodical fluctuations of the potential of the zinc electrode on the effect of alternating current to oscillographic investigations, it was found that the concentration polarization occurring on the zinc electrode is affected by the sinusoidal current which passes this electrode.

Влияние синусоидального тока на электродные процессы, VI.

Влияние переменного тока на коррозию металлической пары Hg—Zn в случае процесса анодной модуляции

Т. ЭРДЕИ-ГРУЗ, И. ДЕВАИ, Р. СЕГЕДИ и И. ВАЯШДИ

Резюме. Интенсивность постоянного тока, подаваемого гальваническим элементом, состоящим из погруженной в 5%-ый раствор KCl металлической пары, и вместе с тем и коррозия цинкового анода, увеличиваются под влиянием проходящего через анод переменного тока. Увеличение коррозии тем более значительное, чем больша интенсивность переменного тока и чем меньша его частота. Явление обуславливается асимметрической поляризуемостью цинкового анода, вследствие чего под влиянием переменного тока снижается поляризация анода. Из осциллоскопического испытания периодических колебаний потенциала цинкового электрода, возникающих под влиянием переменного тока, выяснилось, что на возникающую на цинковом электроде концентрационную поляризацию влияет прохождение синусоидального тока.

Prof. Dr. Tibor ERDEY-GRÚZ
Dr. József DÉVAY
Róbert SZEGEDI
Frl. Irma VAJASDY

Budapest VIII. Puskin u. 11—13.

INFRAROTSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN METALLCARBONYLVERBINDUNGEN, I.

EXAKTE BESTIMMUNG DER C—O-VALENZSCHWINGUNGSFREQUENZEN DES NICKELTETRACARBONYLS, EISENPENTACARBONYLS, CHROM-, MOLYBDÄN- UND WOLFRAMHEXACARBONYLS UND DES KOBALTNITROSYLCARBONYLS IM GASZUSTAND

GY. BOR

(Ungarisches Erdöl und Erdgas Forschungsinstitut, Veszprém)

Eingegangen am 13. Dezember 1961

Das im letzten Jahrzehnt außerordentlich stark angewachsene Interesse bezüglich der besonderen Verbindungsklasse der Metallcarbonyle und ihrer Derivate zeigt sich nicht nur in der stets zunehmenden Anzahl der neu hergestellten Carbonylkomplexe, sondern auch in der Einbeziehung der verschiedensten physikalisch-chemischen Meßmethoden zur Untersuchung ihrer Struktur- und Bindungsprobleme. Unter diesen kommt den Schwingungsspektren (IR- und Raman-Spektren) eine besondere Rolle zu, da aus diesen bezüglich der Molekülsymmetrie und der Bindungskraftkonstanten unmittelbare Folgerungen zu ziehen sind.

Wir haben schon früher darauf hingewiesen [1], daß unter der großen Anzahl von IR-Spektrenangaben über die C—O-Valenzschwingungen der Metallcarbonyle oft solche von zweifelhafter Zuverlässigkeit zu finden sind. Unter den verschiedenen Fehlerquellen wurde das im 5μ-Bereich nicht ausreichende Auflösungsvermögen eines NaCl-Prismas schon öfters bewiesen [1, 2, 3, 4, 5]. Da die Wichtigkeit der Anzahl der infrarotaktiven Schwingungen bei der Beurteilung der Molekülsymmetrie bekannt ist, bedarf die entscheidende Rolle des guten optischen Auflösungsvermögens keines weiteren Beweises.

In dieser und in der folgenden Mitteilung sollen zwei weitere Fragen eingehend behandelt werden, die mit der Zuverlässigkeit der Angaben der C—O-Valenzschwingungsfrequenz zusammenhängen, u. zw. die Frage einer exakten Wellenzahlbestimmung und die des Lösungsmitteleffektes. Eine zusammenfassende vorläufige Mitteilung über die in diesen beiden Arbeiten beschriebenen Ergebnisse wurde schon veröffentlicht [6].

Exakte Wellenzahlbestimmung im Spektralbereich der C—O-Valenzschwingungen

Die exakte Frequenzbestimmung der C—O-Valenzschwingungsbanden der Metallcarbonyle steht auch in engem Zusammenhang mit der hohen spektralen Auflösung. In diesen Spektralbereich fallen nämlich die funda-

mentalen Rotationsschwingungsbanden zweier Gase, deren Wellenzahlwerte mit hoher Genauigkeit bekannt sind: die des Kohlenoxids [7, 8] und des Deuteriumchlorids [8, 9]. Die Auflösung der Rotationsstruktur des CO-Spektrums bzw. der $D^{35}Cl$- und $D^{37}Cl$-Banden benötigt aber eine spektrale Spaltweite von etwa 1 cm^{-1}, d. h. die Benützung eines CaF_2- oder LiF-Prismas oder eines optischen Gitters.

Da es sich um die Spektren von zweiatomigen Gasen handelt, haben ihre Bandensysteme eine einfache P—R-Struktur, und die Lage der Absorptionsmaxima wird von der optischen Auflösung nicht beeinträchtigt (vorausgesetzt natürlich, daß diese zur Auflösung der Bandensysteme ausreichend ist). Im Falle des Wasserdampfes hingegen ist das Rotationsschwingungsbandensystem infolge der asymmetrischen Kreiselstruktur des Moleküls von sehr kompliziertem Aufbau, die einzelnen Banden sind zusammengesetzt und deshalb die Frequenzwerte ihrer Absorptionsmaxima auflösungsempfindlich. Zu einer exakten Wellenzahlkalibrierung ist dieses Spektrum daher nicht brauchbar.

Eine Wellenzahleichung mit der Genauigkeit von ± 1 cm^{-1} ist auf Grund des CO- und DCl-Spektrums ohne Schwierigkeiten durchführbar. Mit der Anwendung einer sorgfältigen Aufnahme- und Kalibrierungstechnik war es möglich, die Genauigkeit auf $\pm 0{,}1$ cm^{-1} zu erhöhen. Diese Genauigkeit kann auch im Falle von analytischen bzw. Identifizierungsspektrenaufnahmen auf dem Gebiete der Metallcarbonyle notwendig sein [1], bei Aufnahmen, die theoretischen Berechnungen zugrunde liegen, ist es aber durchaus wünschenswert.

Mit der Anwendung der im experimentellen Teil beschriebenen Aufnahmetechnik haben wir die infrarotaktiven C—O-Valenzschwingungsfrequenzen der einfachen einkernigen Tetra-, Penta- und Hexacarbonyle und des Kobaltnitrosylcarbonyls im Gaszustand, mit der Genauigkeit von $\pm 0{,}1$ cm^{-1} aufs neue bestimmt. Die Ergebnisse sind in der letzten Reihe der Tab. I zu sehen (die Angaben beziehen sich auf das Maximum des Q-Zweiges); die übrigen Werte der Tabelle sind die bis jetzt bekannten Literaturangaben.

Die Neubestimmung dieser Frequenzwerte schien deshalb wünschenswert, da obwohl einige elegante Raman-spektroskopische Arbeiten der letzten Jahre [22—25] die Frequenzwerte der Raman-aktiven Schwingungen festgelegt haben, doch bei der Bestimmung der Frequenzwerte der infrarotaktiven C—O-Valenzschwingungen von dem hohen, dem eines Steinsalzprismas weit überlegenen Auflösungsvermögen eines LiF-Prismas oder eines Gitterspektrometers nur in wenigen Fällen Gebrauch gemacht wurde. Es ist aus Tabelle I zu sehen, daß bis jetzt nur beim $Ni(CO)_4$ ein mit 0,1 cm^{-1} angegebener Frequenzwert bekannt war, jener von EDGELL und SHULL [13].

Daß durch unsere Arbeit die Genauigkeit weiter verbessert wurde, kann mit folgender Rechnung bewiesen werden: Unseren Messungen nach liegen die

Tabelle I

Infrarotaktive C—O-Valenzschwingungsfrequenzen einiger Metallcarbonyle im Gaszustand
(Q-Zweig, $\pm 0{,}1$ cm^{-1})

$Ni(CO)_4$		$Co(CO)_3NO$			$Fe(CO)_5$			$Cr(CO)_6$		$Mo(CO)_6$		$W(CO)_6$	
ν_5	Ref.	ν_1	ν_8	Ref.	ν_6	ν_{10}	Ref.	ν_6	Ref.	ν_6	Ref.	ν_6	Ref.
2051	[10]	2108	2047	[14]	1994	2028	[15]	2000	[19]	2000	[19]	1997[3]	[21]
2050	[11]				2012[1]	2033[1]	[16]	2000	[20]				
2057 ± 1	[12]				2014	2034	[17]						
2057,3	[13]				2027[2]	2045[2]	[18]						
2057,6	*	**2108,0**	**2046,8**	*	**2013,5**	**2034,4**	*	**2000,1**	*	**2002,6**	*	**1997,5**	*

* Diese Arbeit
[1]) Ohne Angabe von Zuordnung
[2]) Auf Grund eines tetragonal-pyramidalen Modells den Grundschwingungen ν_1, ν_2 und ν_{14} zugeordnet
[3]) Mit kristalliner Substanz erhaltener Wert

Maxima der P- und R-Zweige der einzigen infrarotaktiven C—O-Valenzschwingungsbande des $Ni(CO)_4$ bei den Werten: P = 2052,1 und R = 2062,8 cm^{-1}, der Abstand zwischen diesen beiden Maxima beträgt demnach 10,7 cm^{-1}. Dieser Wert steht bekanntlich [26] in Zusammenhang mit der Rotationskonstante des Moleküls, welche andererseits in umgekehrtem Verhältnis zu dem Trägheitsmoment steht. Aus Elektronendiffraktionsmessungen [27] ergibt sich das Trägheitsmoment des Nickelcarbonyls zu $80{,}7 \cdot 10^{-39}$ $g \cdot cm^2$, und daraus läßt sich ein P—R-Abstand von 10,76 cm^{-1} berechnen. Der von uns gemessene obige Wert steht in besserer Übereinstimmung mit diesem, als der von EDGELL und SHULL bestimmte Wert von 11,6 cm^{-1} [13].

In einigen früheren Arbeiten haben wir schon von der hier eingehend beschriebenen Wellenzahlbestimmungsmethode Gebrauch gemacht [1, 4, 5]. Diese Methode ist natürlich auch in anderen Spektralbereichen anwendbar, wo Eichsubstanzen, deren Absorptionsfrequenzen mit ausreichender Genauigkeit bekannt sind, zur Verfügung stehen.

Experimenteller Teil

Die Spektrenaufnahmen wurden mit einem Doppelstrahlspektrometer von Typ UR—10 der Fa. VEB Carl Zeiss, Jena mit Anwendung des LiF-Prismas durchgeführt. Die Gasspektren von Kohlenoxid bzw. Deuteriumchlorid wurden mit dem Spaltprogramm »2« registriert, das folgenden spektralen Spaltweiten entspricht: 1,4 cm^{-1} bei 1812 cm^{-1}, 1,3 cm^{-1} zwischen 1850 und 1900 cm^{-1}, 1,2 cm^{-1} bei 1925 cm^{-1}, 1,1 cm^{-1} bei 1960 und 2000 cm^{-1} und 1,2 cm^{-1} bei 2150 cm^{-1}. Bei der Registrierung der Metallcarbonylbanden bietet die Anwendung dieses Spaltprogrammes keine wesentlichen Vorteile, die Registrierung dieser erfolgte mit Spaltprogramm »4«, dem die folgenden Spaltweiten entsprechen: 2,6 cm^{-1} bei 1812 cm^{-1}, 2,4 cm^{-1} bei 1850 cm^{-1}, 2,3 cm^{-1} bei 1888 cm^{-1}, 2,2 cm^{-1} bei 1925 cm^{-1} und 2,1 cm^{-1} zwischen 1960 und 2150 cm^{-1}. Die übrigen Aufnahmebedingungen, die bei der Bestimmung der Wellenzahlwerte der Maxima angewandt waren, sind folgende:

Registriergeschwindigkeit: 4 cm^{-1}/Min
Schreibzeit der Registriernadel: 32 Sec/Vollausschlag
Registriermaßstab: 150 mm/100 cm^{-1}
Verzögerer: »ein«

Zur exakten Wellenzahlbestimmung der einzelnen Absorptionsbanden wurde stets das Spektrum der Eichsubstanz (CO- bzw. DCl-Gas) folgendermaßen mitregistriert: Die Aufnahme wurde mit der Registrierung des Eichgasspektrums 40—50 cm^{-1} vor der zu bestimmenden Bande angefangen. Vor etwa 10—15 cm^{-1} des Bandenmaximums wurde die Küvette des Eichgases ohne Ausschaltung des Gerätes mit der Küvette der untersuchten Substanz ausgewechselt. Nach Beendigung des Registrierens der untersuchten Absorptionsbande wurde wieder die Küvette mit dem Eichgas zurückgesetzt (wiederum ohne Ausschaltung des Gerätes), und das Eichgasspektrum 30—40 cm^{-1} weiterregistriert. Ein Beispiel für die beschriebene kombinierte Aufnahme ist auf Abb. 1 gezeigt. Durch diese Methode wurden die etwaigen Verschiebungsmöglichkeiten der mechanischen Teile des Gerätes, die zwischen zwei gesondert durchgeführten Aufnahmen (d. h. zwischen den Substanz- und Eichaufnahmen) eventuell auftreten könnten, ausgeschlossen.

Zwischen 2030 und 2110 cm^{-1} wurde Kohlenoxid, zwischen 1930 und 2030 cm^{-1} Deuteriumchlorid als Eichsubstanz benützt.

Aus den Korrekturwerten der vor und nach der zu bestimmenden Bande registrierten Banden des Eichgases wurde die Wellenzahlkorrektion durch Interpolation ermittelt. Zwei solche parallele Bestimmungen wichen höchstens um 0,2 cm^{-1} voneinander ab. Auf dieser Grundlage kann die Genauigkeit der bestimmten Wellenzahlwerte mit $\pm 0{,}1$ cm^{-1} angegeben werden.

Die Gasspektrenaufnahmen wurden mit einer 10 cm Gasküvette durchgeführt. Das Kohlenoxid wurde einer Stahlflasche ohne besondere Reinigung entnommen. Die Gaskonzentration wurde so eingestellt, daß die stärksten Banden um 2100 cm^{-1} eine Durchlässigkeit von etwa 10% zeigten. Das Deuteriumchlorid wurde in der Gasküvette nach folgender Methode entwickelt. Eine kleine Gummikapsel wurde (noch vor der Zusammenstellung) in die Gasküvette unter einen der Einfüllhähne eingelegt. Durch den geöffneten Hahn wurden mit einer langen Injektionsnadel etwa 3 Tropfen schweres Wasser, und danach ebenfalls 2—3 Tropfen $POCl_3$ eingebracht. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurden die Hähne geschlossen. Die so erhaltene Gaskonzentration war für die Eichaufnahmen eben ausreichend.

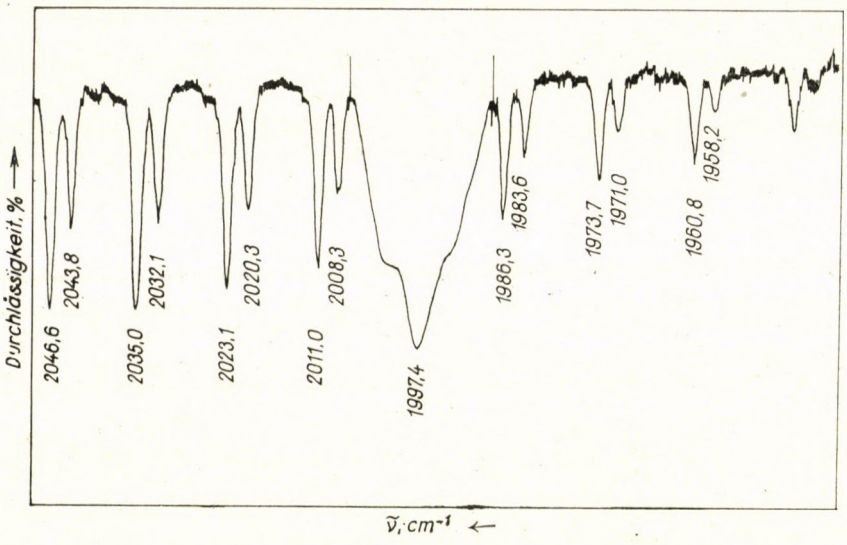


Abb. 1. Die mit Deuteriumchloridspektrum kombinierte Aufnahme der C—O-Valenzschwingungsbande des Wolframhexacarbonyls im Gaszustand

Zur Spektrenaufnahme des $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$ und $Co(CO)_3NO$ wurde eine Gasküvette von 10 cm Länge mehrmals evakuiert und mit Stickstoff durchgespült, dann ein Tropfen des Carbonyls mit einer Injektionsnadel im Stickstoffstrom durch den Hahn in die Küvette eingebracht und mit Stickstoff so lange verdünnt, bis die Intensität der C—O-Bande die Durchlässigkeit von etwa 30% erreichte. Bei den Hexacarbonylen der Chromgruppe wurden einige Kristalle in die Küvette gesetzt, und diese mit Stickstoff durchgespült. Nach der Erwärmung im Küvettenraum des Spektrometers bis auf etwa 27—30° C wurden bei den einzelnen Hexacarbonylen die günstigsten Bandenintensitäten mit Gasküvetten von folgenden Längen erreicht: bei $Cr(CO)_6 \sim 1$ cm, bei $Mo(CO)_6 \sim 3$ cm und bei $W(CO)_6$ 10 cm.

Verfasser ist Dr. A. Hegedüs (Budapest) für die Überlassung des Chrom-, Molybdän- und Wolframhexacarbonyls, Dr. L. Markó für die Herstellung des Nickeltetracarbonyls und Eisenpentacarbonyls, und Frau Ing. K. Bélafi für die Mitwirkung bei den Spektrenaufnahmen zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde eine Wellenzahleichmethode ausgearbeitet auf Grund der Mitregistrierung des Kohlenoxid- bzw. Deuteriumchloridspektrums mit den Spektren der untersuchten Metallcarbonyle. Mit dieser Methode wurden die infrarot-aktiven C—O-Valenzschwingungsfrequenzen des Nickeltetracarbonyls, Eisenpentacarbonyls, Chrom-, Molybdän- und Wolframhexacarbonyls und des Kobaltnitrosylcarbonyls im Gaszustand mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}1$ cm^{-1} aufs neue bestimmt.

LITERATUR

1. Bor, G., Markó, B., Markó, L.: Acta Chim. Hung. **27,** 395 (1961).
2. Bor, G., Markó, L.: Spectrochim. Acta **15,** 747 (1959).
3. Cotton, F. A., Monchamp, R. R.: J. Chem. Soc. (London) **1960,** 1882.
4. Bor, G., Markó, L.: Spectrochim. Acta **16,** 1105 (1960).
5. Bor, G.: J. inorg. nucl. Chem. **17,** 174 (1961).
6. Bor, G.: Spectrochim. Acta **18,** 817 (1962).
7. Plyler, E. K., Blaine, L. R., Connor, W. S.: J. Opt. Soc. Am. **45,** 102 (1955); Rank, D. H., Skorinko, G., Eastman, D. P., Wiggins, T. A.: J. Mol. Spectroscopy **4,** 518 (1960)
8. Tables of Wave-numbers for the Calibration of Infra-red Spectrometers, Pure and Appl. Chem. **1,** 580 (1961).
9. Pickworth, J., Thompson, H. W.: Proc. Roy. Soc. **A 218,** 37 (1953).
10. Bailey, C. R., Gordon, R. R.: J. Chem. Phys. **6,** 225 (1938).
11. Crawford, B. L., Cross, P. C.: J. Chem. Phys. **6,** 525 (1938).
12. Jones, L. H.: J. Chem. Phys. **23,** 2448 (1955).
13. Edgell, W. F., Shull, E. R.: unveröffentlichte Arbeit, zitiert von: Edgell, W. F., Moynihan, R. E.: J. Chem. Phys. **27,** 155 (1957).
14. McDowell, R. S., Horrocks, W. D., Yates, J. T.: J. Chem. Phys. **34,** 530 (1961).
15. Sheline, R. K., Pitzer, K. S.: J. Am. Chem. Soc. **72,** 5761 (1950).
16. Friedel, R. A., Wender, I., Shufler, S. L., Sternberg, H. W.: J. Am. Chem. Soc. **77,** 3951 (1955).
17. Wilson, W. E.: Ph. D. Thesis, Lafayette, Purdue University, 1958.
18. O'Dwyer, M. F.: J. Mol. Spectroscopy, **2,** 144 (1958).
19. Hawkins, N. J., Mattraw, H. C., Sabol, W. W., Carpenter, D. R.: J. Chem. Phys. **23,** 2422 (1955).
20. Shufler, S. L., Sternberg, H. W., Friedel, R. A.: J. Am. Chem. Soc. **78,** 2687 (1956).
21. Sheline, R. K.: J. Am. Chem. Soc. **72,** 5761 (1950).
22. Danti, A., Cotton, F. A.: J. Chem. Phys. **28,** 738 (1958).
23. Stammreich, H., Sala, O., Tavares, Y.: J. Chem. Phys. **30,** 856 (1959).
24. Bigorgne, M.: Compt. rend. **251,** 355 (1960).
25. Bigorgne, M., Chelkowski, A.: Compt. rend. **251,** 538 (1960).
26. Herzberg, G.: Molekula-színképek és molekula-szerkezet (Molekülspektren und Molekülstruktur) (Akadémiai Kiadó, Budapest) 1956; Band I. S. 135.
27. Brockway, L. O., Cross, P. C.: J. Chem. Phys. **3,** 828 (1935).

Infrared Spectroscopic Investigations on Metal Carbonyl Compounds, I.

Precise Determination of the C—O Stretching Frequencies of Nickel Tetracarbonyl, Iron Pentacarbonyl, Chromium, Molybdenum and Tungsten Hexacarbonyl and of Cobalt Nitrosylcarbonyl in Gaseous State

Gy. BOR

Summary. A wave-number calibration method was evolved on the basis of the co-registration of the spectra of carbon monoxide and deuterium chloride with those of the examined metal carbonyls. On using the evolved method, the infrared-active C—O stretching vibrations of nickel tetracarbonyl, iron pentacarbonyl, chromium, molybdenum and tungsten hexacarbonyl and of cobalt nitrosylcarbonyl in gaseous state were newly established, with an error of ± 0.1 cm^{-1}.

Инфракрасные спектрометрические исследования в области металлокарбонильных соединений, I.

Точное определение частоты колебания валентности C—O никельтетракарбонила, железопентакарбонила, хром-, молибден- и вольфрамгексакарбонила в состоянии пара

Г. БОР

Резюме. Автор разработал метод для надежного определения часла волны путем регистрирования спектров окиси углерода, собственно хлористого девтерия вместе с спектрами изучаемых металлокарбонилов. При помощи данного приема удалось снова определить частоты колебания инфракрасно-активной валентности C—O никельтетракарбонила, железопентакарбонила, хромгексакарбонила, молибденгексакарбонила, вольфрамгексакарбонила и кобальтнитрозилкарбонила.

Dr. György Bor; Veszprém, Wartha Vince u. 2—6.

SYNTHETISCHE LINEARE POLYMERE, XI.*

ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DER SPEZIFISCHEN REFRAKTION UND DEM MOLEKULARGEWICHT POLYMERHOMOLOGER VERBINDUNGEN**

I. GÉCZY

(Unternehmen zur Planung von Chemischen Betrieben, Budapest)

Eingegangen am 11. Februar 1961

Einleitung

Es ist bekannt, daß sich die physikalischen Eigenschaften homologer Reihen mit der Größe des Moleküls monoton verändern. So haben z. B. MEYER und VAN DER WYK [1] zwischen dem Schmelzpunkt und dem Molekulargewicht von Paraffinen folgenden Zusammenhang gefunden:

$$\frac{1}{T_{Fp}} = \frac{a}{M} + b,$$

wobei T_{Fp} der Schmelzpunkt des untersuchten Paraffins und M dessen Molekulargewicht sind. HUGGINS [2] hat für die bei 20° C flüssigen Paraffine folgenden Zusammenhang aufgestellt:

$$(n-1)\frac{M}{d} = 2{,}12 + 7{,}815\ c,$$

wobei n den Brechungsindex der untersuchten Verbindung, d die Dichte, c die Zahl der Kohlenstoffatome in der untersuchten Verbindung, und M das Molekulargewicht bedeuten. Nach SMITTENBERG und MULDER [3] besteht zwischen dem Brechungsindex und dem Molekulargewicht von Paraffinen folgender Zusammenhang:

$$n = n_\infty + \frac{a}{c+b},$$

wobei n der Brechungsindex des untersuchten Paraffins, n_∞ der Brechungsindex von Paraffin mit einer unendlich großen Kohlenstoffatomzahl, c die Anzahl der Kohlenstoffatome des untersuchten Paraffins, a und b Konstanten sind.

* Synthetische lineare Polymere X.: Periodica Polytechnica (Ch) **5**, 25 (1961)

** Vorgetragen auf der Konferenz des Vereins Ungarischer Chemiker am 24. Oktober 1961 zu Debrecen

Prinzipiell müssen ähnliche Zusammenhänge auch im Falle von polymerhomologen Reihen existieren, es war jedoch bis jetzt — abgesehen von einigen spezialen Ausnahmen [4, 5] — keine solche Gesetzmäßigkeit bekannt, die zwischen dem Molekulargewicht und gewissen physikalischen Eigenschaften einzelner Glieder von polymerhomologen Reihen einen Zusammenhang festgestellt hätte. Einen solchen Zusammenhang fand KUHN [4] zwischen dem Elastizitätsmodul und dem Molekulargewicht von gummiähnlichen Substanzen, des weiteren WEISSLER, FITZGERALD und RESNICK [5], die zwischen dem Molekulargewicht (M), der Dichte (d), dem Brechungsindex (n), der Schallgeschwindigkeit im Polymer (v) und der Viskosität (η) von flüssigen Polymeren folgende Zusammenhänge fanden:

$$M = \frac{ad}{v^{1/3} - b\dfrac{(n^2-1)}{(n^2+2)}} = \frac{a'd}{v^{1/3} - b'(2{,}9 + \log\ \log \eta)} =$$

$$= \frac{a''d}{\dfrac{(n^2-1)}{(n^2+2)} - b''(2{,}9 + \log\ \log \eta)}$$

wobei a, a', a'', sowie b, b' und b'' empirische Konstanten sind. Obzwar die letzteren Gleichungen die Molrefraktion implicite enthalten, war bis jetzt die Molrefraktion zur Bestimmung des Molekulargewichtes von Makromolekülen nicht anwendbar, obwohl z. B. die Gültigkeit der Lorentz-Lorenzschen Molrefraktionsformel auch für Makromoleküle bestätigt wurde [6, 7, 8]. Die Erklärung hierfür ist [9], daß — da die Makromoleküle aus einer großen Anzahl von identischen strukturellen Einheiten aufgebaut sind — die zur Bestimmung der Molrefraktion dienende Formel auf eine wesentlich einfachere Form zu bringen ist:

$$PR_M = \frac{(n^2-1)}{(n^2+2)} \cdot \frac{PM_a}{d}$$

bzw. durch P dividiert:

$$R_M = \frac{(n^2-1)}{(n^2+2)} \cdot \frac{M_a}{d},$$

wobei P der Polymerisationsgrad, M_a das Molekulargewicht des Kettengliedes (Grundmol), R_M die Molrefraktion des Kettengliedes, d die Dichte des Polymers und n dessen Brechungsindex ist. Infolgedessen ist die Gleichung nicht auf das ganze Makromolekül, sondern nur auf das Molekulargewicht des Kettengliedes bzw. auf deren Molrefraktion zu beziehen.

Untersuchungen des Verfassers

Anläßlich eigener Untersuchungen wurde versucht, auf die bereits vorhandenen Meßergebnisse anderer Autoren gestützt, bei polymerhomologen Reihen zwischen der Molekülgröße und — auf Grund des vorher erwähnten —, der spezifischen Refraktion

$$R_{sp} = \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} \cdot \frac{1}{d}$$

— und nicht mehr der Molrefraktion (R_M) — einen Zusammenhang aufzustellen. Bei den Berechnungen wurde angestrebt, solche Daten anzuwenden, die ein möglichst weites Intervall umfassen. Die verwendeten Ausgangsangaben enthält Tab. I. Aus dieser ist ersichtlich, daß sich die zur Verfügung stehenden Angaben von Zimmertemperatur bis $+90°$ C, von flüssigem bis festem Aggregatzustand und von einem Molekulargewicht von 32 bis 26 400 erstrecken.

Die auf Grund des Brechungsindexes errechneten spezifischen Refraktionswerte der untersuchten Verbindungen $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$ enthält Tab. II. Aus dieser sei auf den ersten Blick festzustellen, daß zwischen der Molekulargröße und der spezifischen Refraktion kein allgemein gültiger, gesetzmäßiger Zusammenhang zu bestehen scheint, da sich in den untersuchten fünf Fällen die spezifische Refraktion in drei Fällen vermindert (Paraffine, Polysiloxane, Polysiloxandihydride), in zwei Fällen dagegen (Polyäthylenoxide, aliphatische n-Alkohole) mit der Zunahme des Molekulargewichtes der untersuchten Verbindung zunimmt. Die Verhältnisse wurden auf den Abb. 1 und 2 graphisch dargestellt. Aus diesen läßt sich nach einer gründlicheren Beobachtung feststellen, daß jede der $R_{sp} = f(M)$ Funktionskurven wahrscheinlich durch eine hyperbelförmige Kurve zu beschreiben ist. Ist diese Annahme richtig, so müssen die durch die Darstellung der Funktion $R_{sp} = f\left(\frac{1}{M}\right)$ gewonnenen Punkte in einer Geraden liegen, und in diesem Falle lassen sich die untersuchten Meßergebnisse mit einer allgemeinen Gleichung folgender Form beschreiben:

$$R_{sp} = \frac{a}{M} + b,$$

wobei R_{sp} die spezifische Refraktion, M das Molekulargewicht, a und b Konstanten sind. Die diesbezüglichen Ergebnisse sind in der Abb. 3 zu sehen: die auf diese Weise gewonnenen Punkte fallen mit einer recht guten Annäherung in eine Gerade, obwohl z. B. bei zwei Serien die Werte einzelner spezifischer Refraktionen — da diese praktisch kaum von der Temperatur abhängig sind — auf Grund von Messungen zwischen 40° C und 90° C errechnet sind

Tabelle I

Die zu den Berechnungen verwendeten Werte des Brechungsindexes und der Dichte

Mol. gew.	n^{20}	d_{20}	Literatur
n-Paraffine			
72	1,35745	0,6262	[10]
86	1,37436	0,6594	
100	1,38756	0,6838	
114	1,39743	0,7025	
128	1,40542	0,7176	
142	1,41182	0,7301	
156	1,4172	0,7402	
170	1,4217	0,7487	
184	1,4256	0,7563	
198	1,4290	0,7629	
212	1,4320	0,7685	
226	1,4347	0,7737	
240	1,4367	0,7776	
254	1,4388	0,7815	
282	1,4346/40°	0,7755/40°	[11]
296	1,4166/90°	0,7468/90°	
310	1,4358/45°	0,779/45°	
324	1,4196/90°	0,7531/90°	
338	1,4205/90°	0,7562/90°	
394	1,4248/90°	0,7639/90°	
422	1,4266/90°	0,7676/90°	
436	1,4278/90°	0,7709/90°	
450	1,4360/70°	0,7840/70°	

Mol. gew.	n^{20}	d_{20}	Literatur
Aliphatische n-Alkohole			
32	1,3287	0,7913	[16]
46	1,3614	0,7893	
60	1,3853	0,8036	
74	1,3992	0,8096	
88	1,4099	0,8147	
102	1,4178	0,8189	
116	1,4245	0,8224	
130	1,4292	0,8249	
144	1,4310	0,8271	
158	1,4368	0,8297	
Polyäthylenoxide			
62	1,4295	1,10689	[12]
106	1,4438	1,1094	
150	1,4531	1,1158	
194	1,4567	1,1159	
200	1,4572	1,1168	
238	1,4593	1,1165	
282	1,4500/60°	1,0948/60°	[13]
300	1,4618	1,1176	[12]
400	1,4636	1,1182	
600	1,4653	1,1183	
810	1,4500/60°	1,0949/60°	[13]
1866	1,4563/60°	1,0951/60°	

Mol. gew.	n^{25}	d_{25}	Literatur
Polysiloxane			
162	1,3748	0,7606	[14]
236	1,3822	0,8182	
310	1,3872	0,8516	
385	1,3902	0,8710	
459	1,3922	0,8873	
533	1,3940	0,9004	
607	1,3952	0,9078	
1200	1,399	0,937	
1900	1,400	0,947	
3700	1,402	0,962	
6700	1,4030	0,9651	[17]
11300	1,4031	0,9681	
15800	1,4032	0,9691	
19000	1,4033	0,9695	
26400	1,4035	0,9701	
Polysiloxandihydride (n^{20}, d_{20})			
132	1,3695	0,7572	[15]
205	1,3840	0,8524	
279	1,3870	0,8602	
352	1,3902	0,8818	
425	1,3929	0,8988	

Tabelle II

Spezifische Refraktionen einzelner Glieder von polymerhomologen Reihen, berechnet auf Grund des Brechungsindexes und der Dichte $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}\right)$, *sowie auf Grund der Gleichung*

$$R_{sp} = \frac{a}{M} + b$$

Molekulargewicht	$\frac{n^2-1}{n^2+1}\cdot\frac{1}{d}$	R_{sp}	Molekulargewicht	$\frac{n^2-1}{n^2+1}\cdot\frac{1}{d}$	R_{sp}	Molekulargewicht	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$	R_{sp}
n-Paraffine			Aliphatische n-Alkohole			Polysiloxane		
72	0,3508	0,3505	32	0,2557	0,2567	162	0,3008	0,3003
86	0,3478	0,3473	46	0,2806	0,2792	236	0,2846	0,2849
100	0,3455	0,3450	60	0,2918	0,2912	310	0,2766	0,2769
114	0,3438	0,3432	74	0,2989	0,2986	385	0,2723	0,2720
128	0,3425	0,3419	88	0,3040	0,3037	459	0,2685	0,2687
142	0,3414	0,3408	102	0,3076	0,3074	533	0,2657	0,2663
156	0,3398	0,3399	116	0,3106	0,3102	607	0,2642	0,2644
170	0,3394	0,3391	130	0,3127	0,3124	1200	0,2582	0,2580
184	0,3388	0,3385	144	0,3130	0,3142	1900	0,2560	0,2556
198	0,3379	0,3379	158	0,3156	0,3156	3700	0,2531	0,2535
212	0,3375	0,3374	Polyäthylenoxide			6700	0,2529	0,2526
226	0,3372	0,3370	62	0,2331	0,2265	11300	0,2521	0,2521
240	0,3369	0,3367	106	0,2393	0,2370	15800	0,2519	0,2519
254	0,3366	0,3363	150	0,2423	0,2413	19000	0,2519	0,2518
282	0,3364/40°	0,3358	194	0,2439	0,2437	26400	0,2518	0,2517
296	0,3360/90°	0,3355	200	0,2440	0,2439	Polysiloxandihydride		
310	0,3356/45°	0,3353	238	0,2450	0,2452	132	0,2983	0,2992
324	0,3353/90°	0,3351	282	0,2455/60°	0,2462	205	0,2832	0,2822
338	0,3350/90°	0,3349	300	0,2459	0,2465	279	0,2737	0,2740
394	0,3346/90°	0,3343	400	0,2465	0,2478	352	0,2689	0.2693
422	0,3342/90°	0,3341	600	0.2473	0,2491	425	0,2666	0,2663
436	0,3337/90°	0,3340	810	0,2478/60°	0,2498			
450	0,3335/70°	0,3339	1866	0,2484/60°	0,2509			

(Paraffine, Polyäthylenoxide). Auf Grund der Gleichung, mit Hilfe der Summe der kleinsten Fehlerquadrate berechnet, ergeben sich für die Größe der Konstanten *a* und *b* bei den einzelnen polymerhomologen Reihen die in Tab. III gegebenen Zahlenwerte.

Auf Grund der so erhaltenen Konstanten sind die mit Hilfe der Gleichung für die einzelnen Glieder der polymerhomologen Reihe mit verschiedener

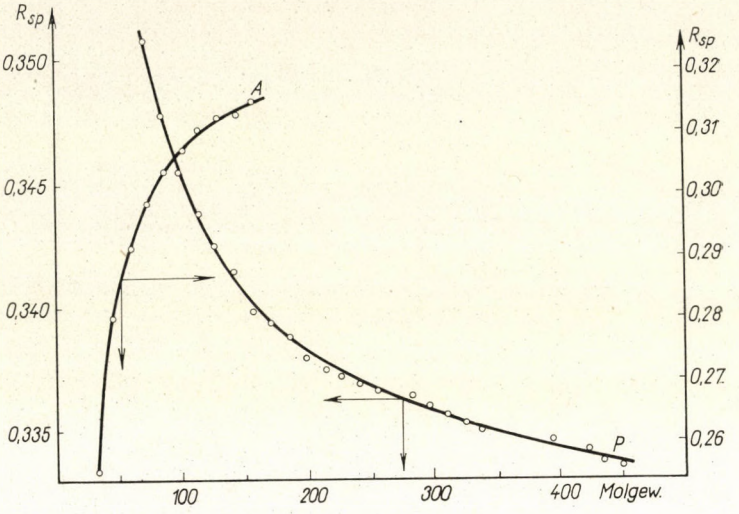


Abb. 1. Abhängigkeit der spezifischen Refraktion vom Molekulargewicht bei Paraffinen (*P*) und aliphatischen n-Alkoholen (*A*)

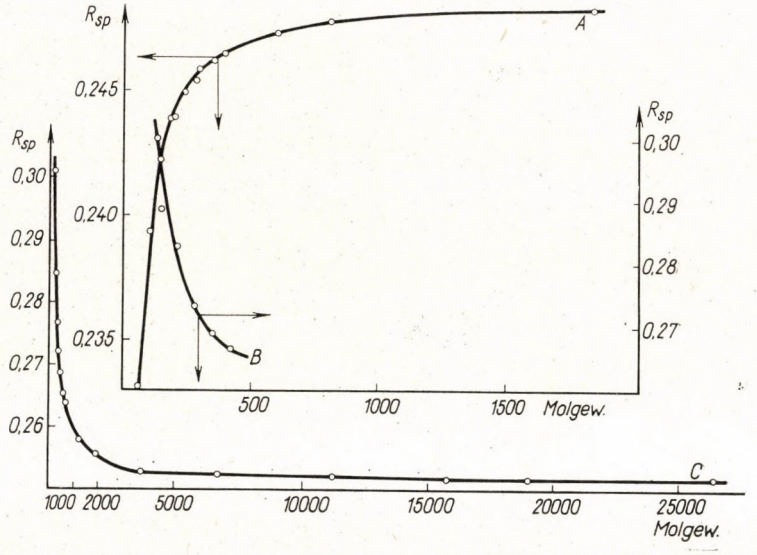


Abb. 2. Abhängigkeit der spezifischen Refraktion vom Molekulargewicht bei Polyäthylenoxiden (*A*), Polysiloxanen (*C*) und Polysiloxandihydriden (*B*)

Molekulargröße berechneten spezifischen Refraktionswerte (R_{sp}) in Tab. II zusammengefaßt. Wie ersichtlich, ist das Übereinstimmen mit den Werten, die auf Grund des Brechungsindexes und der Dichte berechnet wurden, ein recht gutes.

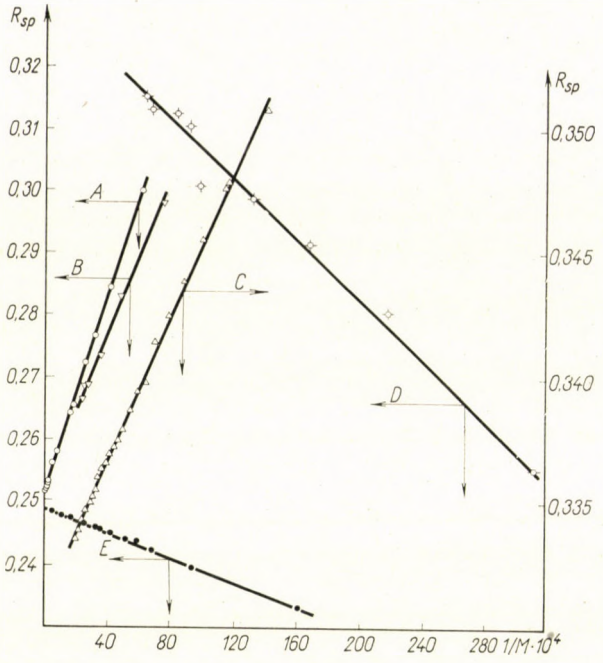


Abb. 3. Die spezifische Refraktion, als Funktion des reziproken Wertes vom Molekulargewicht, bei polymerhomologen Reihen. (*A* — Polysiloxane, *B* — Polysiloxandihydride, *C* — Paraffine, *D* — aliphatische n-Alkohole, *E* — Polyäthylenoxide)

Tabelle III

Ausgeglichener Zahlenwert der Konstanten der Gleichung $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = \frac{a}{M} + b$, *bei den untersuchten polymerhomologen Reihen, auf Grund des Prinzips der kleinsten Fehlerquadrate berechnet*

	a	*b*
Paraffine	1,4281	0,3307
Aliphatische n-Alkohole	—2,3630	0,3306
Polyäthylenoxide	—1,5673	0,2518
Polysiloxane	7,9334	0,2514
Polysiloxandihydride	6,3285	0,2513

Auswertung der Resultate

Aus dem vorher erwähnten ist zu ersehen, daß bei den einzelnen Gliedern polymerhomologer Reihen folgender empirischer Zusammenhang besteht:

$$R_{sp} = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = \frac{a}{M} + b,$$

wobei die Bedeutung der einzelnen Bezeichnungen jener mit in den im vorangehenden gegebenen identisch ist. Dieser Zusammenhang enthält zwei empirische Konstanten (a und b). Von diesen ist es nicht leicht, der ersteren (a) auf den ersten Blick eine einfache exakte physikalische Bedeutung zuzueignen. Ihre Größe kann sowohl einen positiven wie auch einen negativen Wert annehmen. Der zweiten Konstante (b) läßt sich eine sehr anschauliche physikalische Deutung geben, diese ist nämlich nichts anderes, als der Wert von R_{sp} — wenn man innerhalb einer polymerhomologen Reihe auf ein Glied mit unendlich großem Molekulargewicht ($M = +\infty$) übergeht, d. h. b ist jener Grenzwert, zu dem, innerhalb der einzelnen polymerhomologen Reihen, der zahlenmäßige Wert der spezifischen Refraktion der einzelnen Glieder konvergiert.

Es kann gezeigt werden, daß die Gleichung unmittelbar aus der Tatsache abzuleiten ist, nach welcher erfahrungsgemäß zwischen bestimmten physikalisch-chemischen Eigenschaften einzelner Glieder einer homologen Reihe ein konstanter Unterschied besteht (»additive Eigenschaften«). Auch die Molrefraktion ist eine solche Eigenschaft. Infolgedessen läßt sich die Molrefraktion eines Gliedes einer homologen Reihe, als Funktion des Molekulargewichtes des Gliedes, folgendermaßen aufschreiben:

$$R_M = \frac{\Delta R_M}{\Delta M} M + a,$$

wobei R_M die Molrefraktion, M das Molekulargewicht, ΔR_M die Differenz der Molrefraktionen zweier benachbarter Glieder, ΔM die Differenz der Molekulargewichte zweier benachbarter Glieder, $\left(\frac{\Delta R_M}{\Delta M}\right.$ bedeutet also denjenigen Molrefraktionswert, mit dem die Molrefraktion eines Gliedes in der homologen Reihen sich verändert, wenn das Molekulargewicht des Gliedes durch die Einheit erhöht wird) und a eine Konstante ist.

Nachdem $R_M = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}$ ist, darum

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{\Delta R_M}{\Delta M} M + a.$$

Beide Seiten der Gleichung durch M dividiert, ergibt:

$$R_{sp} = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = \frac{a}{M} + \frac{\Delta R_M}{\Delta M}.$$

Diese Gleichung ist identisch mit der empirisch gefundenen. Gleichzeitig geht daraus sofort hervor, daß

$$b = \frac{\Delta R_M}{\Delta M}, \quad \text{bzw.} \quad R_{sp,\infty} = \frac{\Delta R_M}{\Delta M} \text{ ist.}$$

Es ist leicht einzusehen, daß eine solche Gleichung nicht nur für die homologen Reihen, sondern auch für die polymerhomologen Reihen gültig ist, denn der konstante Unterschied der bestimmten physikalisch-chemischen Eigenschaften der einzelnen Glieder besteht ja auch in diesem Fall.

Der Wert der in der Gleichung vorkommenden Konstante *b* ist auf Grund des vorher gesagten, in erster Annäherung für irgendeine polymerhomologe Reihe, in Kenntnis der Molrefraktionsinkremente und des Molekulargewichtes des Kettengliedes (Grundmol) auch durch Berechnung zu bestimmen. Diese letzteren lassen sich aus den entsprechenden Angaben der das Grundmol aufbauenden Atome additiv errechnen. So zeigt Tab. IV das Ergebnis der Berechnung in den untersuchten Fällen:

Tabelle IV

Berechnete Werte der Konstante b

	Kettenglied (Grundmol)	ΔM	ΔR_M	$\frac{\Delta R_M}{\Delta M}$	b	Abweichung
Paraffine, aliphatische n-Alkohole . .	—CH_2—	14,03	4,648	0,3313	0,3307	+0,0006
Polyäthylenoxide .	—CH_2—CH_2—O—	44,06	11,080	0,2525	0,2518	—0,0003
Polysiloxane, Polysiloxandihydride	—O—Si(—CH_3)(—CH_3)—	74,17	18,556	0,2502	0,2514	—0,0012

In Anbetracht der heterogenen Herkunft der zur Berechnung verwendeten Angaben läßt sich eine bessere Übereinstimmung im voraus gar nicht erwarten. Bei den Polymeren mit Si-Gehalt ist die Abweichung etwas größer, es ist jedoch allgemein bekannt, daß der Wert der Atomrefraktionen bei organischen Si-Verbindungen nur mit einem größeren Fehler als bei den übrigen bestimmt werden kann [17, 18], außerdem ist ein Teil der zur Verfügung stehenden Angaben (von einem Molekulargewicht von 1200 aufwärts) nur von begrenzter Genauigkeit.

Aus Tab. III ist auch zu sehen — was aber auch aus dem bisher gesagten folgt —, daß der Wert von *b* für sämtliche homologen Reihen identisch sein muß, denn diese unterscheiden sich, was das Zwischenglied anbelangt, nicht voneinander, sondern nur in ihren Endgruppen (Paraffine: H und H, aliphatische n-Alkohole: H und OH). Ebenfalls identisch ist die Größe von *b* bei jenen polymerhomologen Reihen, deren Kettenglieder identisch sind und nur zwischen ihren Endgruppen ein Unterschied besteht (Polysiloxane: CH_3 und CH_3, Polysiloxandihydride: H und H). In diesen Fällen ist nur der Wert der Konstante *a*

verschieden, in dem letzteren kommt also die Wirkung der Endgruppen zu einem zahlenmäßigen Ausdruck.

Im weiteren soll untersucht werden, unter welchen Bedingungen und innerhalb welcher Intervalle der ermittelte Zusammenhang zur Bestimmung des Molekulargewichtes von Makromolekülen angewendet werden kann. Dieser Zusammenhang ist bei der gegenwärtigen, im allgemeinen gegebenen Genauigkeit der Dichte und des Brechungsindexes ($\Delta d \geqq 0{,}00001$ und $\Delta n \geqq 0{,}00001$, am häufigsten jedoch $\Delta d = 0{,}0001$ und $\Delta n = 0{,}0001$) noch nicht geeignet zum Bestimmen des Molekulargewichtes, höchstens von Oligomeren. Es besteht aber keinerlei Hindernis die Messung der Dichte mit einer Genauigkeit von $\Delta d = 0{,}000001$ [19] und die Bestimmung des Brechungsindexes mit einer Genauigkeit von $n = 0{,}00001$ [20] durchzuführen.

Wie bewiesen werden kann, ist der Zusammenhang z. B. in diesem Falle, bis zu einem Molekulargewicht von 300 000 zur Bestimmung des Molekulargewichtes mit weniger als 15% Fehler zu verwenden.

Es gilt nämlich: $R_{sp} = \dfrac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \dfrac{1}{d}$, wobei die Dichte in diesem Falle mit ϱ bezeichnet werden soll. R_{sp} differenziert gibt:

$$d\,R_{sp} = \left| \frac{\partial R_{sp}}{\partial n} \right| dn + \left| \frac{\partial R_{sp}}{\partial \varrho} \right| d\varrho =$$

$$= \left| \frac{1}{\varrho} \cdot \frac{2n(n^2+2) - 2n(n^2-1)}{(n^2+2)^2} \right| dn + \left| \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{\varrho^2} \right| d\varrho\,.$$

Nachdem $n \cong 1{,}5$ und $\varrho \cong 1{,}0$; sowie $dn = 0{,}00001$ und $d\varrho = 0{,}000001$, darum ist $dR_{sp} = 5{,}3 \cdot 10^{-6}$.

Aus der Gleichung $R_{sp} = \dfrac{a}{M} + b$, ist $dR_{sp} = \dfrac{a}{M^2}\,dM$, da hier $a \cong 10$ zu nehmen ist (s. Tabelle III), darum $dM \cong 5 \cdot 10^{-7}\ M^2$.

Auf Grund dieses zeigt Tab. V den prozentualen Meßfehler der Bestimmung von verschiedenen Molekulargewichten.

Tabelle V

M	M^2	dM	(%)
100	10^4	$5 \cdot 10^{-3}$	0,005
1000	10^6	$5 \cdot 10^{-1}$	0,05
10000	10^8	$5 \cdot 10$	0,5
100000	10^{10}	$5 \cdot 10^3$	5
300000	$\sim 10^{11}$	$\sim 5 \cdot 10^4$	15

Da das Molekulargewicht der industriell verwendeten Makromoleküle im allgemeinen die Größe 300 000 selten übersteigt, so gibt es auf Grund des Zusammenhanges, wie ersichtlich, eine prinzipielle Möglichkeit dafür, mit Hilfe der spezifischen Refraktion eine brauchbare Molekulargewichtsbestimmungs-

methode zu entwickeln. Die Bestimmung der spezifischen Refraktion kann durch das Messen des Brechungsindexes und der Dichte ermittelt werden. Bei apolaren Makromolekülen genügt statt der Bestimmung des Brechungsindexes, wegen des Zusammenhanges $n^2 = \varepsilon$, auch die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante. Die Gültigkeit des gefundenen Zusammenhanges hat nur die Voraussetzung, daß die Bestimmung des Brechungsindexes bzw. der Dielektrizitätskonstante und der Dichte bei der gleichen Temperatur — die gar nicht mit der Zimmertemperatur zu übereinstimmen braucht — vor sich gehen soll. Zur Berechnung der spezifischen Refraktion kann jede beliebige, aus der Literatur wohlbekannte Formel [21, 22] verwendet werden, der Wert der Konstanten a und b ist jedoch selbstverständlich von der zur Berechnung der spezifischen Refraktion verwendeten Formel abhängig.

ZUSAMMENFASSUNG

Verfasser hat zwischen der spezifischen Refraktion und dem Molekulargewicht einzelner Glieder von polymerhomologen Reihen folgenden Zusammenhang gefunden:

$$R_{sp} = \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} \cdot \frac{1}{d} = \frac{a}{M} + b,$$

wobei a und b für die Endgruppen bzw. für die Kettenglieder einzelner polymerhomologer Reihen charakteristische — von der Temperatur praktisch unabhängige — Konstanten sind. Der Wert der Konstante b ist auch rechnerisch aus dem Atomgewicht der das Grundmol aufbauenden Atome und aus den Werten der Bindungsrefraktion zu ermitteln. Der gefundene Zusammenhang kann — unter entsprechenden Umständen — zu einer Molekulargewichtsbestimmungsmethode von Makromolekülen entwickelt werden.

LITERATUR

1. Meyer, K. H., van der Wyk, A.: Helv. Chim. Acta **20,** 1313 (1937).
2. Huggins, M. L.: J. Am. Chem. Soc. **63,** 116; 916 (1941).
3. Smittenberg, J., Mulder, D.: Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas **67,** 813 (1948).
4. Kuhn, W.: Kolloid Z. **76,** 258 (1936).
5. Weissler, A., Fitzgerald, J. W., Resnick, J.: J. Appl. Phys. **18,** 434 (1947).
6. Houwink, R.: Brit. Plastics **6,** 100 (1943).
7. Horner, L.: J. makromol. Chem. **1,** 234 (1944).
8. Wiley, R. H.: Ind. Eng. Chem. **38,** 959 (1946).
9. Houwink, R.: Elastomers and Plastomers (Elsevier Publ. Co., New York) 1950. Vol. I. p. 287.
10. Tatewskij, W. M., Bengerskij, W. A., Jarowoj, S. S.: Методы расчета Физ.-хим. свойств парафиновых углеводородов. (Phys. chem. Untersuchungsmethoden von Paraffin-Kohlenwasserstoffe) (Moskwa) 1960. S. 69.
11. Asinger, F.: Chemie und Techn. d. Paraffin-Kohlenwasserstoffe. (Akad. Verl. Berlin) 1956. S. 49, 58.
12. D'Alelio, G. F.: Fundamental Principles of Polymerization (J. Wiley et Sons, New York) 1952. p. 269.
13. Fordyce, R., Lovell, E. L., Hibbert, H.: J. Am. Chem. Soc. **61,** 1905 (1946).
14. Hunter, J., Warrick, E. L., Hyde, J. F., Currie, C. C.: J. Am. Chem. Soc. **68,** 2284 (1946).
15. Greber, G., Metzinger, L.: Makromolekulare Chem. **39,** 167 (1960).
16. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie 3. Aufl. (Urban u. Schwarzenberg, München—Berlin) 1951. Bd. III. S. 284.
17. Warrick, E. L.: J. Am. Chem. Soc. **68,** 2455 (1946).
18. Sauer, R. O.: J. Am. Chem. Soc. **68,** 954 (1946).

19. KOSLER, M., FAJNBERG, E. E., MICHAJLOW, N. W.: Высокомол. соед. (Wysokomol. Soed.) **2**, 444 (1960).
20. KIRK, R. E., OTHMER, D. F.: Encyclopedia of Chemical Technology (Interscience, New York) 1947—1956. Vol. XI. p. 588.
21. BAZANOW, S. S.: Структурная рефрактометрия (Strukturelle Refraktometrie) (Isd. Moskw. Univ.) 1959. S. 5—14.
22. PARTINGTON, J. R.: An Advanced Treatise on Physical Chemistry. IV. Vol. Physico-Chemical Optics p. 5—12. (Longmans, Green and Co. London) 1953.

Synthetic Linear Polymers, XI.

Correlation between the Specific Refraction and Molecular Weight of Polymer Homologue Compounds

I. GÉCZY

Summary. It was proved that between the specific refraction and molecular weight of some members of polymer homologue sets, the correlation

$$R_{sp} = \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} \cdot \frac{1}{d} = \frac{a}{M} + b,$$

exists where a and b are constant characteristics of the terminal groups and of the repetitive units of the single polymer homologue sets, respectively, and practically independent on temperature. The value of constant b can also be determined in an additive way, by calculation, from the atomic weight and bond refraction values of the atoms participating in the repetitive unit. Under adequate conditions, it is possible to evolve a method for the determination of the molecular weight of macromolecules, from the detected correlation.

Синтетические линейные полимеры, XI.

Взаимодействие между удельной рефракцией и молекулярным весом полимерных гомологических соединений

И. ГЕЦИ

Резюме. Между удельной рефракцией и молекулярным весом отдельных членов гомологических рядов полимеров автор обнаружил следующее взаимодействие:

$$R_{sp} = \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} \cdot \frac{1}{d} = \frac{a}{M} + b,$$

где a и b являются практически независимыми от температуры постоянными, характерными для оконечных групп, собственно для повторяющихся единиц отдельных полимерных гомологических рядов. Величина постоянной b может определиться и аддитивно, путем расчета из атомных весов атомов, участвующих в построении основной молекулы и из величины рефракции связи. Найденная зависимость — при соответствующих условиях — может быть развитой в метод определения молекулярного веса макромолекул

Dr. István GÉCZY; Budapest I. Kuny Domokos u. 1.

ON THE KINETICS OF THE CATALYTIC DEHYDROGENATION OF HYDROAROMATIC COMPOUNDS, IV.

INVESTIGATION OF THE MECHANISM OF THE DEHYDROGENATION OF CYCLOHEXANE WITH THE AID OF RADIOACTIVE CARBON

P. TÉTÉNYI, L. BABERNICS and S. J. THOMSON

(National Atomic Energy Commission, Institute of Isotopes, Budapest, and University of Glasgow, Department of Chemistry)

Received May 17, 1961

From the aspect of the mechanism of the catalytic dehydrogenation of cyclohexane it is a fundamental problem whether all three hydrogen molecules split off the ring at the same time or the benzene formation takes place gradually, through the intermediate formation of cyclohexene and cyclohexadiene. It is known [1] that in the case of oxide catalysts this latter case exists. This is supported by the fact that also cyclohexene and cyclohexadiene occur among the products of dehydrogenation. In the case of metal catalysts, however, the product of dehydrogenation is exclusively benzene. Up to the present, this has been accepted as an evidence of the one-phase nature of the reaction.

In the course of our previous investigations [2], the rate of dehydrogenation of cyclohexane on nickel catalyst proved to be lower by approximately one order of magnitude than the rate of dehydrogenation of cyclohexene. On this basis one may presume that among the products of dehydrogenation of cyclohexane, cyclohexene does not occur because the small amounts formed are instantaneously further dehydrogenated.

In order to solve this problem, a 1 : 1 mixture of cyclohexane and cyclohexene was subjected to dehydrogenation. The conditions of reaction were chosen in a way that both initial substances should remain in excess. In our investigations, cyclohexane labelled with radioactive carbon was applied, and we examined whether the cyclohexene present in the catalyzate discloses any radioactivity.

The kinetical measurements were carried out in the flow-system reactor already described in a previous communication [3] in the presence of metallic nickel as catalyst.

The catalyzate leaving the reaction space was chromatographed by the method of displacement chromatography with a fluorescent indicator evolved by the Institute of Petroleum [4].

A silicagel column (of "Davison" silica gel of 152—176 μ) of 1200 mm length and 5 mm diameter was used. About 0.5 ml of catalyzate transferred

* Part III: Acta Chim. Hung. **29**, 199 (1961).

on the column was displaced by isopropanol. The fractions were assayed in ultraviolet light with the aid of fluorescent indicator. The completion of separation was controlled in this way. The sample was generally separated to 7—9 fractions of 0.05 ml each. Of the column, cyclohexane, cyclohexene and benzene was obtained, in this order. These fractions were diluted to 0.2 ml with inactive cyclohexane, and the activity of 0.1 ml aliquots of the fractions obtained in this way was measured.

Table I

a) *Activity of the chromatographic fractions of a 2 : 2 : 1 mixture of ^{14}C-labelled cyclohexane, inactive cyclohexene and benzene*

Voltage: 900 V; amplification 1000-times; discriminator threshold 5 V; background 170 cpm

Fraction	Activity cpm	Fraction	Activity cpm
I	3074	V	224
II	3120	VI	145
III	3000	VII	198
IV	1218	VIII	160

b) *Activity of the chromatographic fractions of a 2 : 2 : 1 mixture of ^{14}C-labelled cyclohexane, ^{14}C-labelled benzene and inactive cyclohexene*

Voltage: 900 V; amplification 1000-times; discriminator threshold 5 V; background 162 cpm

Fraction	Activity cpm	Fraction	Activity cpm
I	4297	V	372
II	4056	VI	230
III	1281	VII	2120
IV	714	VIII	2937

c) *Activity of the chromatographic fractions of a 2 : 2 : 1 mixture of ^{14}C-labelled cyclohexane, inactive cyclohexene and benzene*

Voltage: 1350 V; amplification 2500-times; discriminator threshold 10 V; background 562 cpm

Fraction	Activity cpm	Fraction	Activity cpm
I	3207	IV	667
II	3121	V	551
III	3098	VI	592
		VII	518

The activity of the fractions was measured in liquid scintillator (Nuclear Enterprises No 213). The results of measurements are disclosed in tables. The data of Table I prove the satisfactory accuracy of the chromatographic separation applied. Table II shows the values of activity of the fractions obtained by chromatography of the catalyzates originating from the dehydrogenation of 1 : 1 mixtures of ^{14}C-labelled cyclohexane-cyclohexene.

As the data of Table II unequivocally prove, all fractions of cyclohexene were radioactive. Namely, in the case of an inactive cyclohexene, the medium

Table II

Activity of the fractions originating from the chromatographic separation of the dehydrogenation products of a 1 : 1 *mixture of* ^{14}C*-labelled cyclohexane and cyclohexene*

a) Temperature of reaction 335° C, conversion 0.172
Voltage: 900 V; amplification 1000-times; discriminator threshold 5 V; background 162 cpm

Fraction	Activity cpm	Fraction	Activity cpm
I	7650	IV	4710
II	8050	V	4862
III	4644	VI	3262
		VII	1835

b) Temperature of reaction 327° C, conversion 0.284
Voltage: 1350 V; amplification 2500-times; discriminator threshold 10 V; background 444 cpm

Fraction	Activity cpm	Fraction	Activity cpm
I	4117	V	2607
II	4020	VI	2280
III	4107	VII	1430
IV	3384	VIII	917

c) Temperature of reaction 305° C, conversion 0.122
Voltage: 1350 V; amplification 2500-times; discriminator threshold 10 V; background 434 cpm

Fraction	Activity cpm	Fraction	Activity cpm
I	3780	VI	2407
II	3915	VII	—
III	2691	VIII	1138
IV	2092	IX	533
V	2144	X	437

fractions would show a zero or a minimum activity. Actually this was the case with the already mentioned sample when a mixture of inactive cyclohexene, active cyclohexane and benzene was separated (Table I*b*). However, the data of Table II do not disclose such a phenomenon: the first fractions were of the highest activity (cyclohexane), while the other fractions showed nearly the same activity, amounting to about 40—60% of the activity of cyclohexane. In the last few fractions, as a result of the appearance of isopropanol, already a decrease of activity was perceived.

The obtained results proved that the dehydrogenation of cyclohexane takes place also in case of metallic catalysts through the formation of intermediate products, and thus, there is no reason for presuming the simultaneous splitting of hydrogen molecules.

SUMMARY

On using radioactive carbon, it was proved that the dehydrogenation of cyclohexane on nickel catalyst takes place gradually, through the formation of cyclohexene.

LITERATURE

1. BALANDIN, A. A., BRUSOV, I. I.: Zh. Obshtch. Khim. **6**, 789 (1936).
2. TÉTÉNYI, P., SCHÄCHTER, K.: Acta Chim. Hung. **29**, 199 (1961).
3. TÉTÉNYI, P., BABERNICS, L., PETHŐ, Á.: Acta Chim Hung. **29**, 35 (1961).
4. Standard Methods for Testing Petroleum and Its Products, Institute of Petroleum 1959. p. 289.

Über die Kinetik der katalytischen Dehydrierung hydroaromatischer Verbindungen, IV.

Untersuchung des Mechanismus der Dehydrierung des Cyclohexans mittels radioaktivem Kohlenstoff

P. TÉTÉNYI, L. BABERNICS und S. J. THOMSON

Zusammenfassung. Es wurde mittels radioaktiven Kohlenstoffes bewiesen, daß die Dehydrierung von Cyclohexan auf Nickelkatalysator stufenweise, durch Bildung von Cyclohexen stattfindet.

Кинетика каталитического дегидрирования гидроароматических соединений, IV.

Изучение механизма дегидрирования циклогексана при помощи радиоуглерода

П. ТЕТЕНИ, Л. БАБЕРНИЧ и С. ДЖ. ТОМСОН

Резюме. Применяя радиоактивный углерод, авторы доказали, что дегидрирование циклогексана, происходящее на никелевом катализаторе, происходит постепенно, через образование циклогексена.

Dr. Pál TÉTÉNYI
Lajos BABERNICS } Budapest XII. Konkoly Thege út
Dr. S. J. THOMSON; Glasgow, University

ÜBER DIE SPEKTROPHOTOMETRISCHE, POTENTIOMETRISCHE UND POLAROGRAPHISCHE UNTERSUCHUNG DES GERMANIUM—BRENZCATECHINKOMPLEXES

M. NÁDASY und K. JÓNÁS

(Forschungsinstitut für Chemische Schwerindustrie, Veszprém, und Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der Universität für Chemische Industrie, Veszprém)

Eingegangen am 9. Juni 1961

Literaturangaben gemäß bildet das Germanium Komplexverbindungen mit solchen organischen Di- und Polyhydroxyverbindungen, die in einer cis-Stellung mindestens zwei Hydroxylgruppen enthalten, z. B. einige Polyalkohole [1, 2], Oxysäuren [3, 4], o-Diphenole [5, 6] und andere aromatische Verbindungen mit mindestens zwei o-stelligen phenolischen Hydroxygruppen, wie Phenylfluoron [7], Tannin- und Flavonderivate [8, 9] usw.

In den ungarischen Braunkohlengeneratorgaswässern sind von den mit Germanium einen Komplex bildenden organischen Liganden in größter Menge das Brenzcatechin und seine Derivate anwesend. Die Entwicklung einer Methode zur Gewinnung von Germanium aus Gaswässern [10] benötigte eine ausführliche Untersuchung der Bildung und Eigenschaften des Germanium—Brenzcatechinkomplexes.

Zusammensetzung des Germanium—Brenzcatechinkomplexes

Versetzt man eine wässerige Germanium(IV)-Lösung mit einer wässerigen Brenzcatechinlösung, so ist eine bedeutende Erniedrigung des pH-Wertes wahrnehmbar, was auf Komplexbildung hinweist (Abb. 1).

Werden die Absorptionskurven von Lösungen, die Germanium(IV) und Brenzcatechin in verschiedenen Molverhältnissen enthalten, im Wellenlängebereich 2600—2950 Å dargestellt, so kreuzen sich diese Kurven am gleichen Punkt (Abb. 2). Dieser bei 2720—2730 Å befindliche einzige isosbestische Punkt beweist, daß unter den gegebenen Umständen nur ein Komplextyp entsteht.

In diesem Fall ist die Zusammensetzung des Komplexes mittels der Jobschen Methode [11] ganz einfach bestimmbar. Demgemäß wurden die Extinktionen von Brenzcatechinlösungen bzw. von Mischungen von Brenzcatechin- und Germaniumlösungen verschiedener Zusammensetzung, aber gleicher Gesamtkonzentration gemessen, und die erhaltenen Werte in Funktion des Konzentrationsverhältnisses der Lösungen dargestellt (Abb. 3). Aus dem zum Maximumwert der Kurven gehörigen Konzentrationsverhältnis folgt, daß sich

in diesem Komplex drei Brenzcatechinmoleküle an ein Germaniumatom knüpfen.

Eine gleiche Komplexzusammensetzung ist auch von den Kurven der potentiometrischen Titration von Lösungen ablesbar, die Germanium und Brenz-

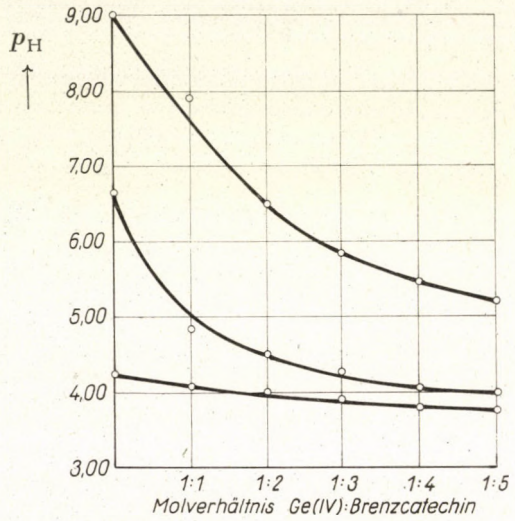


Abb. 1. Abnahme des pH-Wertes auf Einwirkung der Komplexbildung in einer 0,1 m Kaliumchloridlösung bei verschiedener Ausgangskonzentration an H^+
Germanium(IV)konzentration $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l

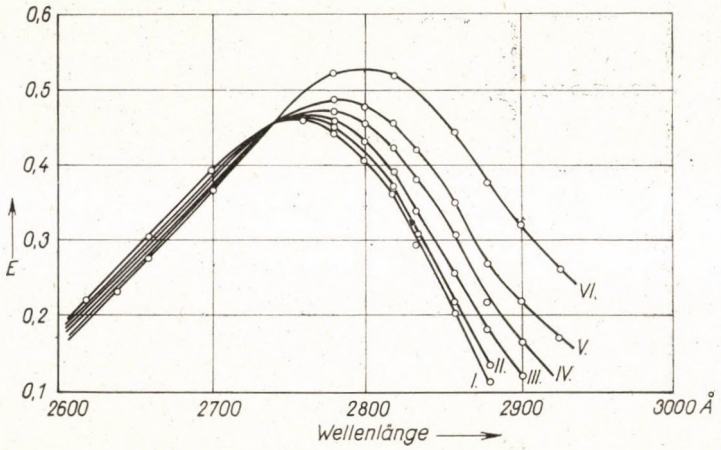
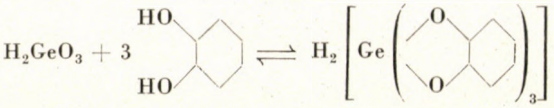


Abb. 2. Absorptionsspektrum des Systems Germanium—Brenzcatechin, in einer Lösung von pH 6,50
Brenzcatechinkonzentration $5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l; Germanium(IV)konzentration I: 0; II: 10^{-5}; III: $5 \cdot 10^{-5}$; IV: 10^{-4}; V: $2 \cdot 10^{-4}$ und VI: $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l

catechin in unterschiedlichen Molverhältnissen enthalten (Abb. 4). Daher bildet sich der Komplex nach folgender Reaktion:



(1)

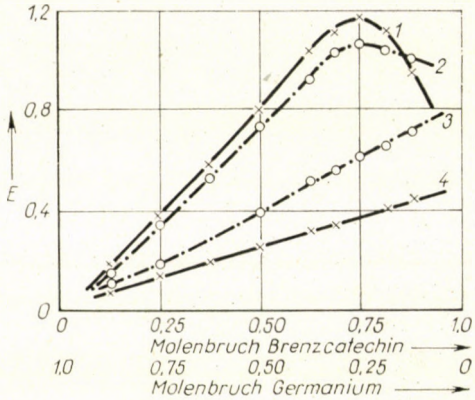


Abb. 3. Extinktion von Lösungen, die Brenzcatechin bzw. Germanium und Brenzcatechin enthalten

Germanium und Brenzcatechin, Kurve 1: bei 2850 Å; Kurve 2: bei 2800 A. Brenzcatechin, Kurve 3: bei 2800 Å; Kurve 4: bei 2850 Å

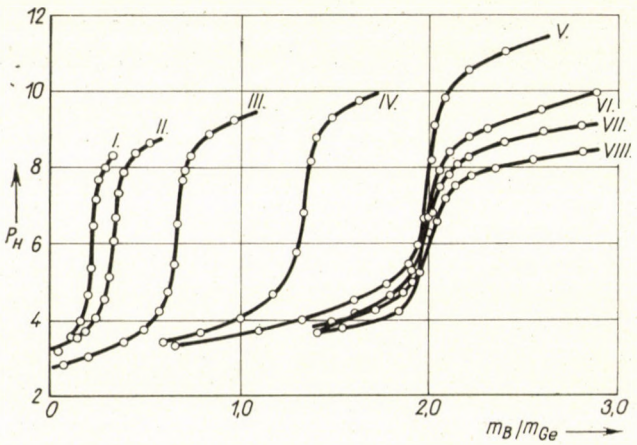
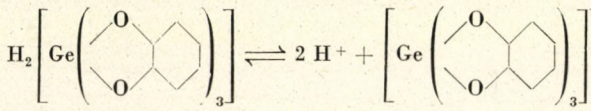


Abb. 4. Titrationskurven von Lösungen, die Germanium(IV) und Brenzcatechin in verschiedenen Molverhältnissen enthalten

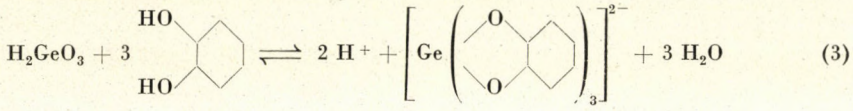
Germanium(IV)konzentration, I: $2{,}3 \cdot 10^{-2}$; II: $2{,}0 \cdot 10^{-2}$; III: $1{,}5 \cdot 10^{-2}$; IV: 10^{-2}; V: $6{,}8 \cdot 10^{-3}$; VI: $5{,}0 \cdot 10^{-3}$; VII: $3{,}1 \cdot 10^{-3}$; VIII: $2{,}4 \cdot 10^{-3}$; Mol/l. Germanium-Brenzcatechin Molverhältnis, I: 3 : 1; II: 2 : 1; III: 1 : 1; IV: 1 : 2; V: 1 : 3; VI: 1 : 4; VII: 1 : 5; VIII: 1 : 10

Die entstehende Chelatsäure ist eine dibasische Säure, deren Dissoziation als Bruttovorgang, abgesehen von der stufenweisen Dissoziation, durch Gleichung (2) beschrieben wird:



(2)

Durch Vereinigung der Gleichungen (1) und (2) bekommt man Gleichung (3):



(3)

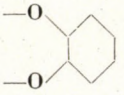
die die Komplexbildung auf eine vollkommen eindeutige Weise darstellt, indem — obzwar nur indirekt — alle im Gleichgewichtssystem anwesenden Ionen — bzw. Molekültypen berücksichtigt werden.

Die zu den Gleichungen gehörigen Gleichgewichtskonstanten sind die folgenden:

$$K_{\mathrm{I}} = \frac{[H_2GeP_3]}{[H_2GeO_3]\,[H_2P]^3} \tag{4}$$

$$K_{\mathrm{II}} = \frac{[H^+]^2\,[GeP_3^{2-}]}{[H_2GeP_3]} \tag{5}$$

$$K_{\mathrm{III}} = \frac{[H^+]^2\,[GeP_3^{2-}]}{[H_2GeO_3]\,[H_2P]^3} \tag{6}$$

wobei — Einfachheits halber — die Gruppe  durch P bezeichnet wurde, während K_{II} die scheinbare Dissoziationskonstante der Chelatsäure ist, die das Produkt von K_{II}^1 und K_{II}^2, d. h. der zur beiden Stufen der Dissoziation gehörenden Dissoziationskonstanten darstellt, und K_{III} die Gleichgewichtskonstante der Komplexbildung bezeichnet.

Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten durch potentiometrische Titration

Die Gleichgewichtskonstante K_{III} kann auf Grund des Theorems der Elektroneutralität, aus den zu den einzelnen Pünkten der pH-Kurven gehörigen Konzentrationswerten nach der Gleichung

$$K_{\mathrm{III}} = \frac{[H^+]^2 \cdot 0.5\,a}{(M_{\mathrm{Ge}} - 0.5\,a)(M_{\mathrm{P}} - 1.5\,a)^3} \tag{7}$$

berechnet werden, wobei $a = [H^+] + M_B$, M_B die zu den einzelnen pH-Werten gehörige Laugenkonzentration (in Mol/Liter), M_{Ge} die Gesamtkonzentration des Germaniums (in Mol/Liter) und M_P die Gesamtkonzentration des Brenzcatechins (in Mol/Liter) bezeichnen.

Bei diesen Berechnungen wurden die Dissoziationen des H_2GeO_3 und des Brenzcatechins vernachlässigt, weil die entsprechenden Dissoziationskonstanten einen sehr niedrigen Wert aufwiesen:

$K^1_{Ge} = 1{,}862 \cdot 10^{-9}$ [12]; $K^2_{Ge} = 2{,}0 \cdot 10^{-13}$ [13] bzw. $K^1_P = 3{,}57 \cdot 10^{-10}$; $K^2_P = 1{,}5 \cdot 10^{-13}$ [14].

Die geringe Wasserstoffionenkonzentration kann man gleich der Wasserstoffionenaktivität setzen, und daher läßt sie sich aus dem pH-Wert berechnen.

Die auf Grund der in Lösungen von verschiedenen Germanium—Brenzcatechinverhältnissen und -Konzentrationen durchgeführten Messungen errechneten K_{III}-Werte sind in Tabelle I vorgelegt.

In Kenntnis des Wertes von K_{III} sind auch die Werte von K_I und K_{II} aus den Gleichungen (4), (5) und (6), ferner aus den Relationen

$$[H_2GeO_3] = M_{Ge} - [H_2GeP_3] - [GeP_3^{2-}] \tag{8}$$

$$[H_2P] = M_P - 3\,[H_2GeP_3] - 3\,[GeP_3^{2-}] \tag{9}$$

$$[GeP_3^{2-}] = \frac{[H^+]}{2} \tag{10}$$

berechenbar. Die Lösung des Gleichungssystems mit fünf Unbekannten führt zu einer komplizierten Gleichung vierter Ordnung. Wählt man jedoch ein Ausgangsverhältnis 1 : 3 für die Konzentrationen des Germaniums und Brenzcatechins, so kann die Gleichung vereinfacht und leicht gelöst werden.

Setzt man nämlich $M_P = 3\,M_{Ge}$, so ist

$$[H_2P] = 3\,[H_2GeO_3]$$

und daher

$$K_{III} = \frac{[H^+]^3}{54 \cdot [H_2GeO_3]^4} \tag{11}$$

$$\log [H_2GeO_3] = \frac{1}{4} \log \frac{[H^+]^3}{54\,K_{III}} \tag{12}$$

In Kenntnis von $[H_2GeO_3]$ kann man mit Hilfe der Gleichung (8) den Wert von $[H_2GeP_3]$ berechnen, und somit

$$K_{II} = \frac{[H^+]^3}{2\,[H_2GeP_3]} \tag{13}$$

$$K_I = \frac{K_{III}}{K_{II}} \tag{14}$$

Die nach der vorangehend beschriebenen Methode errechneten, und zu Lösungen verschiedener Germaniumkonzentration gehörigen K_I- und K_{II}-Werte sind in Tabelle II dargestellt.

Acta Chim. Hung. Tomus 34, 1962

Tabelle I

Werte von K_{III} bei verschiedenen Germanium—Brenzcatechin-Verhältnissen und bei verschiedenen Germaniumkonzentrationen bei 20° C

Versuchszeichen	Ge : Bzcat Verhältnis	M_{ge}	M_B	pH		K_{III}	pK_{III}
2A	1 : 3	$4{,}65 \cdot 10^{-3}$	$1{,}88 \cdot 10^{-3}$	3,14		0,181	0,742
3A		$4{,}58 \cdot 10^{-3}$	$3{,}63 \cdot 10^{-3}$	3,48		0,181	0,742
4A		$4{,}32 \cdot 10^{-3}$	$5{,}25 \cdot 10^{-3}$	3.92		0,164	0,785
5A		$4{,}17 \cdot 10^{-3}$	$6{,}76 \cdot 10^{-3}$	4,57		0,169	0,772
					Mittelwert	0,174	0,761
2B	1 : 3	$9{,}68 \cdot 10^{-4}$	$3{,}89 \cdot 10^{-4}$	4,08		0,198	0,704
3B		$9{,}61 \cdot 10^{-4}$	$7{,}72 \cdot 10^{-4}$	4,42		0,210	0,678
4B		$9{,}53 \cdot 10^{-4}$	$11{,}48 \cdot 10^{-4}$	4,91		0,173	0,762
5B		$9{,}46 \cdot 10^{-4}$	$15{,}19 \cdot 10^{-4}$	5,55		0,151	0,721
6B		$9{,}42 \cdot 10^{-4}$	$17{,}02 \cdot 10^{-4}$	6,10		0,174	0,760
					Mittelwert	0:181	0,726
2C	1 : 3	$9{,}04 \cdot 10^{-3}$	$3{,}63 \cdot 10^{-3}$	2,78		0,150	0,824
3C		$8{,}42 \cdot 10^{-3}$	$6{,}76 \cdot 10^{-3}$	3,14		0,139	0,857
4C		$7{,}87 \cdot 10^{-3}$	$9{,}48 \cdot 10^{-3}$	3,55		0,158	0,801
5C		$7{,}39 \cdot 10^{-3}$	$11{,}87 \cdot 10^{-3}$	4,25		0,133	0,876
6C		$7{,}18 \cdot 10^{-3}$	$12{,}98 \cdot 10^{-3}$	4,89		0,112	0,956
					Mittelwert	0,138	0,862
2D	1 : 2	$4{,}69 \cdot 10^{-3}$	$1{,}88 \cdot 10^{-3}$	3:48		0,139	0,857
3D		$4{,}52 \cdot 10^{-3}$	$3{,}63 \cdot 10^{-3}$	4,00		0,154	0,813
4D		$4{,}36 \cdot 10^{-3}$	$5{,}25 \cdot 10^{-3}$	5,12		0,143	0,845
					Mittelwert	0,145	0,838
2E	1 : 5	$4{,}69 \cdot 10^{-3}$	$1{,}88 \cdot 10^{-3}$	2,85		0,160	0,796
3E		$4{,}52 \cdot 10^{-3}$	$3{,}63 \cdot 10^{-3}$	3,08		0,156	0,807
4E		$4{,}36 \cdot 10^{-3}$	$5{,}25 \cdot 10^{-3}$	3,35		0,149	0,827
5E		$4{,}21 \cdot 10^{-3}$	$6{,}76 \cdot 10^{-3}$	3,70		0,146	0,837
6E		$4{,}13 \cdot 10^{-3}$	$7{,}47 \cdot 10^{-3}$	3,96		0,149	0,827
						0,152	0,819
					Gesamt-Mittelwert	0,158	0,801

Tabelle II

Werte von K_I und K_{II} in Lösungen verschiedener Germaniumkonzentration bei einem Germanium : Brenzcatechin-Verhältnis von 1 : 3, bei 20° C

Versuchszeichen	M_{ge}	pH	K_I	log K_I	K_{II}	pK_{II}	$\sqrt{K_{II}}$
VII	$4{,}99 \cdot 10^{-5}$	5,63	$3{,}7 \cdot 10^{11}$	11,568	$4{,}5 \cdot 10^{-13}$	12,347	$6{,}7 \cdot 10^{-7}$
VI/c	$4{,}99 \cdot 10^{-5}$	5,50	$6{,}9 \cdot 10^{10}$	10,841	$2{,}6 \cdot 10^{-12}$	11,585	$1{,}6 \cdot 10^{-6}$
VI	$9{,}98 \cdot 10^{-5}$	5,28	$7{,}9 \cdot 10^{10}$	10,898	$2{,}3 \cdot 10^{-12}$	11,638	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$
V	$2{,}49 \cdot 10^{-4}$	4,90	$2{,}0 \cdot 10^{10}$	10,310	$8{,}3 \cdot 10^{-12}$	11,081	$2{,}9 \cdot 10^{-6}$
IV	$4{,}98 \cdot 10^{-4}$	4,45	$1{,}6 \cdot 10^{9}$	9,210	$1{,}1 \cdot 10^{-10}$	9,959	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$
III/C	$4{,}99 \cdot 10^{-4}$	4,25	$2{,}1 \cdot 10^{8}$	8,326	$8{,}5 \cdot 10^{-10}$	9,071	$2{,}9 \cdot 10^{-5}$
III	$9{,}98 \cdot 10^{-4}$	4,10	$3{,}0 \cdot 10^{8}$	8,483	$5{,}3 \cdot 10^{-10}$	9,276	$2{,}3 \cdot 10^{-5}$
II	$2{,}49 \cdot 10^{-3}$	3,56	$1{,}8 \cdot 10^{7}$	7,255	$9{,}3 \cdot 10^{-9}$	8,032	$9{,}6 \cdot 10^{-5}$
a	$3{,}84 \cdot 10^{-3}$	3,45	$1{,}8 \cdot 10^{7}$	7,255	$1{,}0 \cdot 10^{-8}$	8,000	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$
1A	$4{,}88 \cdot 10^{-3}$	2,90	$7{,}4 \cdot 10^{4}$	4,871	$2{,}3 \cdot 10^{-6}$	5,638	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$
II/C	$4{,}99 \cdot 10^{-3}$	2,90	$8{,}2 \cdot 10^{4}$	4,916	$1{,}9 \cdot 10^{-6}$	5,721	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$
1/C	$9{,}76 \cdot 10^{-3}$	2,60	$3{,}0 \cdot 10^{4}$	4,484	$4{,}6 \cdot 10^{-6}$	5,337	$2{,}1 \cdot 10^{-3}$
I/C	$9{,}97 \cdot 10^{-3}$	2,64	$7{,}8 \cdot 10^{4}$	4,895	$2{,}2 \cdot 10^{-6}$	5,657	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$
I	$12{,}1 \cdot 10^{-3}$	2,60	$9{,}7 \cdot 10^{4}$	4,987	$1{,}8 \cdot 10^{-6}$	5,745	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$

Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten mit der polarographischen Methode

Das polarographische Verhalten des Germanium(IV) in verschiedenen Grundlösungen wurde von BODOR [15] untersucht, und es wurde festgestellt, daß die Reduktion des Germaniums in nicht gepufferten Lösungen nach einem kinetischen Charakter verläuft. In gepufferten Lösungen bleibt dagegen der kinetische Charakter der Stufe aus, und sie entspricht der vierelektronigen Reduktion des Germaniums. Bei der Untersuchung der Werte der Konstante des Diffusionsstromes in Kaliumchloridlösungen unterschiedlicher Konzentration wurde von BODOR festgestellt, daß bis zu einer Säurekonzentration von

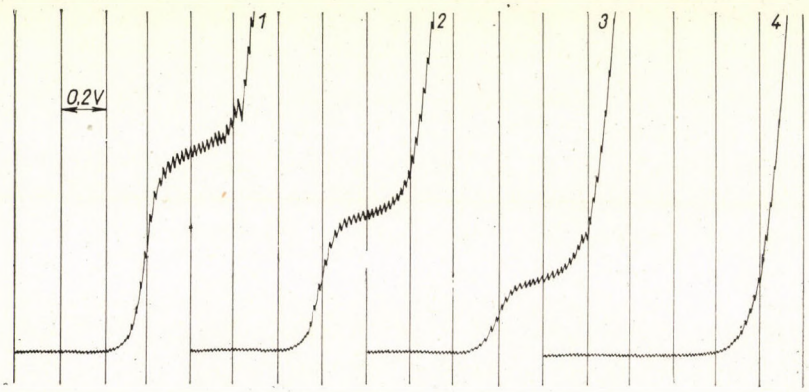


Abb. 5. Änderung der Stufe von Germanium(IV) in einer Natriumacetatpuffer-Grundlösung vom pH 6,25

Germanium(IV)konzentration $5 \cdot 10^{-4}$ m. Empfindlichkeit 1/50. Die Aufnahmen begannen bei — 0,8 V. Germanium(IV)-Brenzcatechin Molverhältnis: 1. 1 : 1, 2. 1 : 2; 3. 1 : 3; 4. 1 : 10

$2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l bzw. einer Laugenkonzentration von $2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l diese Konstante praktisch unverändert bleibt. Bei Lösungen höherer Alkalinität findet aber die Abscheidung von Germanium(IV) bei solchen negativen Potentialwerten statt, daß sie polarographisch nicht mehr beobachtbar ist, bzw. in Lösungen höherer Acidität die Wasserstoffstufe der Germaniumstufe schon vorangeht. Das polarographische Verhalten von Germanium(IV) in Gegenwart von Brenzcatechin untersuchte unlängst KONOPIK [16], wobei festgestellt wurde, daß in einem sauren Medium (pH < 4) eine der Germaniumkonzentration proportionale Stufe bei einem ziemlich positiven Potential entsteht.

In Kaliumchlorid-Grundlösungen, die verschiedene Mengen von Germanium und Brenzcatechin enthielten und daher unterschiedliche pH-Werte besaßen, ferner in Pufferlösungen verschiedener pH-Werte stellten wir mittels polarographischer Aufnahmen fest, daß sich die Stufe von Germanium(IV) mit der Erhöhung der Brenzcatechinkonzentration allmählich vermindert, und

schließlich — wenn die Gesamtmenge des Germaniums zu Komplex umgesetzt wurde — vollkommen verschwindet (Abb. 5 und 6).

Die beobachtete polarographische Stufe entspricht zweifellos der Reduktion des freien, als Komplex nicht gebundenen Germanium(IV), weil sein Halbstufenpotential mit jenem der in brenzcatechinfreien Grundlösungen identischen pH-Wertes beobachtbaren Germaniumstufe vollkommen übereinstimmt. Demgemäß kann man mittels Eichkurven die Gleichgewichtskonzentration an Germanium(IV) polarographisch messen. In Kenntnis der Ausgangskonzentrationen an Germanium bzw. Brenzcatechin ist es möglich, auch alle Gleichgewichtskonzentrationen, und so alle mit der Komplexbildung verbundenen Gleichgewichtskonstanten gleichfalls zu berechnen.

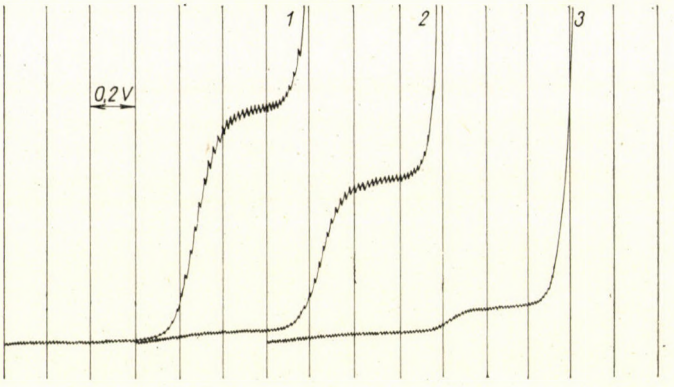


Abb. 6. Änderung der Germanium(IV)-Stufe in einer 0,1 m Kaliumchlorid-Grundlösung Germanium(IV)konzentration $5 \cdot 10^{-4}$ m. Der pH-Wert der Lösungen wurde mit Kaliumhydroxid auf 9,50 eingestellt. Empfindlichkeit 1/30. Die Aufnahmen begannen bei —0,6 V. Brenzcatechinkonzentration der Lösungen: 1. 0; 2. $5 \cdot 10^{-4}$ m; 3. $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ m

Die zur Bestimmung von K_1 erforderlichen Gleichgewichtskonzentrationen wurden auf diese Weise berechnet, wobei in erster Annäherung angenommen wurde, daß die Gesamtmenge des zu Komplex überführten Germaniums als Chelatsäure anwesend sei. Zuerst wurde untersucht, ob der der Depolarisation des Germanium(IV) entsprechende Grenzstrom im untersuchten pH-Bereich tatsächlich unabhängig von der Wasserstoffionenkonzentration ist. Bei diesen Untersuchungen fanden wir — in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Bodor [15] —, daß die Stufenhöhe von Germanium(IV) in einer Kaliumchlorid-Grundlösung gegebener Konzentration zwischen pH 3,60 und 10 vom pH-Wert unabhängig ist. Ähnliche Ergebnisse wurden auch in gepufferten Grundlösungen erhalten. Bei einer gegebenen Germanium(IV)-Konzentration ergaben sich dagegen wesentliche Unterschiede in der Stufenhöhe der gepufferten und nichtgepufferten Lösungen. Demgemäß wurden zur Ermittlung der bei

der Berechnung von K_I benötigten Gleichgewichtskonzentration an freiem Germanium zwei Eichkurven angewandt: eine für die gepufferten, während eine andere für die ungepufferten Lösungen.

Die zur Berechnung von K_I verwendeten Angaben, wie auch die berechneten K_I-Werte für Lösungen verschiedener pH-Werte bei verschiedenen Germaniumkonzentrationen bzw. unterschiedlichen Verhältnissen von Germanium—Brenzcatechin sind in Tabelle III vorgelegt.

K_{II} ist in Kenntnis des pH-Wertes aus dem polarographischen Angaben der ungepufferten Grundlösungen mittels folgender Zusammenhänge berechenbar:

$$[GeP_3^{2-}] = \frac{[H^+]}{2}$$

$$[H_2GeP_3] = M_K - [GeP_3^{2-}]$$

wo M_K die Gesamtkonzentration des Komplexes (Mol/l) bedeutet.

Die bei der Berechnung von K_{II} verwendeten Angaben, und die für Lösungen verschiedener pH-Werte errechneten K_{II}-Werte sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Der Wert von K_{III} kann in Kenntnis von K_I und K_{II} aus Gleichung (14) berechnet werden (Tabelle V).

Folgerungen

Aus den Meßergebnissen geht hervor, daß die Werte der auf zwei ganz verschiedenen Wegen ermittelten Gleichgewichtskonstanten miteinander gut übereinstimmen. In Lösungen identischer pH-Werte war der Wert von K_I — unabhängig vom Verhältnis Germanium—Brenzcatechin — ziemlich konstant, er verminderte sich jedoch mit der Abnahme des pH-Wertes der Lösung. Dies läßt darauf schließen, daß die Stabilität des Komplexes mit der Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration abnimmt. Eine Änderung des K_I-Wertes in diesem Sinne wurde auch durch unsere pH-Messungen bewiesen. Aus Abb. 1 geht hervor, daß die Komplexbildung bzw. die infolge der Komplexbildung stattfindende Abnahme des pH-Wertes in alkalischen Lösungen viel größer ist, als in sauren Lösungen.

Im untersuchten pH-Bereich von 3,6 bis 10 bilden Germanium und Brenzcatechin einen stabilen Komplex. So ist es verständlich, daß die durch KONOPIK [16] beschriebene, bei ziemlich positiven Potentialen erscheinende Germanium(IV)-Stufe nicht auftritt. In Lösungen niedrigeren pH-Wertes besteht jedoch — mit der Abnahme der Stabilität — die Möglichkeit der Reduktion von Germanium(IV) auch in Gegenwart von Brenzcatechin. Die Entwicklung

Tabelle III

Werte von K_I in Lösungen verschiedener Germaniumkonzentration bei verschiedenen Germanium—Brenzcatechin-Verhältnissen bei 20° C
(auf Grund von Polarogrammen, die in Grundlösungen verschiedener Zusammensetzung und pH-Wert aufgenommen wurden)

Grundlösung	pH	Ausgangskonz. an Ge(IV) m/l	Ge : Bzcat. Verhältnis	Ausgangskonz. an Brenzcatechin m/l	Gleichgewichtskonz. an Ge(IV) m/l	Gleichgewichtskonz. an Brenzcatechin m/l	Gleichgewichtskonz. an $[GeP_3]H_2$ m/l	log K_I
0,1 m KCl + KOH	9,50	$5 \cdot 10^{-4}$	1 : 3	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	$4{,}4 \cdot 10^{-4}$	12,10
NH_4Cl—NH_4OH-Puffer	9,00	$5 \cdot 10^{-4}$	1 : 3	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$2{,}4 \cdot 10^{-4}$	$4{,}2 \cdot 10^{-4}$	11,58
0,1 m CH_3COONa	6,50	$5 \cdot 10^{-4}$	1 : 1	$5 \cdot 10^{-4}$	$3{,}8 \cdot 10^{-4}$	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	11,06
CH_3COONa-Puffer	6,25	$5 \cdot 10^{-4}$	1 : 1	$5 \cdot 10^{-4}$	$3{,}7 \cdot 10^{-4}$	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$	11,42
	6,25	$5 \cdot 10^{-4}$	1 : 2	10^{-3}	$2{,}35 \cdot 10^{-4}$	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$	$2{,}65 \cdot 10^{-4}$	11,08
	6,25	$5 \cdot 10^{-4}$	1 : 3	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	$12{,}0 \cdot 10^{-4}$	$3{,}6 \cdot 10^{-4}$	$3{,}80 \cdot 10^{-4}$	10,83
0,1 m KCl	4,95	$2 \cdot 10^{-4}$	1 : 3	$6 \cdot 10^{-4}$	$1{,}20 \cdot 10^{-4}$	$3{,}6 \cdot 10^{-4}$	$0{,}80 \cdot 10^{-4}$	10,15
CH_3COONa-Puffer	4,75	$5 \cdot 10^{-4}$	1 : 1	$5 \cdot 10^{-4}$	$4{,}55 \cdot 10^{-4}$	$3{,}65 \cdot 10^{-4}$	$0{,}45 \cdot 10^{-4}$	9,31
	4,75	$5 \cdot 10^{-4}$	1 : 2	10^{-3}	$3{,}65 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$1{,}35 \cdot 10^{-4}$	9,23
	4,75	$5 \cdot 10^{-4}$	1 : 3	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	$3{,}10 \cdot 10^{-4}$	$9{,}3 \cdot 10^{-4}$	$1{,}90 \cdot 10^{-4}$	8,88
0,1 m KCl	4,55	$2 \cdot 10^{-4}$	1 : 5	10^{-3}	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	$7{,}6 \cdot 10^{-4}$	$0{,}80 \cdot 10^{-4}$	9,18
CH_3COONa-Puffer	4,50	10^{-3}	1 : 3	$3 \cdot 10^{-3}$	$3{,}65 \cdot 10^{-4}$	$1{,}03 \cdot 10^{-3}$	$6{,}25 \cdot 10^{-4}$	9,20
	4,50	10^{-3}	1 : 5	$5 \cdot 10^{-3}$	$0{,}70 \cdot 10^{-4}$	$2{,}21 \cdot 10^{-3}$	$9{,}30 \cdot 10^{-4}$	9,09
0,1 m KCl	4,32	$5 \cdot 10^{-4}$	1 : 3	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	$2{,}95 \cdot 10^{-4}$	$8{,}85 \cdot 10^{-4}$	$2{,}05 \cdot 10^{-4}$	9,00
0,1 m KCl	3,98	10^{-3}	1 : 3	$3 \cdot 10^{-3}$	$6{,}10 \cdot 10^{-4}$	$1{,}83 \cdot 10^{-3}$	$3{,}90 \cdot 10^{-4}$	8,01
0,1 m KCl	3,80	$5 \cdot 10^{-4}$	1 : 5	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	$3{,}20 \cdot 10^{-4}$	$1{,}96 \cdot 10^{-3}$	$1{,}80 \cdot 10^{-4}$	7,87
0,1 m KCl	3,60	10^{-3}	1 : 5	$5 \cdot 10^{-3}$	$6{,}5 \cdot 10^{-4}$	$3{,}95 \cdot 10^{-3}$	$3{,}50 \cdot 10^{-4}$	6,94

Tabelle IV

Werte von K_{II} bei 20°C (auf Grund von Polarogrammen)

Grundlösung	pH	Ausgangskonz. an Ge(IV)	Ge(IV)-Bzcat. Verhältnis	Gleichgew. Gesamtkomplexkonz.	Gleichgew. konz. an H^+	Gleichgew. konz. an $[GeP_3]^{2-}$	Gleichgew. konz. an $[GeP_3H_2]$	K_{II}	$\sqrt{K_{II}}$
0,1 m KCl	4,96	$2 \cdot 10^{-4}$	1 : 3	$0{,}80 \cdot 10^{-4}$	$1{,}10 \cdot 10^{-5}$	$0{,}55 \cdot 10^{-5}$	$0{,}75 \cdot 10^{-4}$	$8{,}80 \cdot 10^{-12}$	$2{,}96 \cdot 10^{-6}$
0,1 m KCl	4,55	$2 \cdot 10^{-4}$	1 : 5	$0{,}80 \cdot 10^{-4}$	$2{,}82 \cdot 10^{-5}$	$1{,}41 \cdot 10^{-5}$	$0{,}66 \cdot 10^{-4}$	$1{,}70 \cdot 10^{-10}$	$1{,}30 \cdot 10^{-5}$
0,1 m KCl	4,32	$5 \cdot 10^{-4}$	1 : 3	$2{,}05 \cdot 10^{-4}$	$4{,}78 \cdot 10^{-5}$	$2{,}39 \cdot 10^{-5}$	$1{,}81 \cdot 10^{-4}$	$2{,}99 \cdot 10^{-10}$	$1{,}73 \cdot 10^{-5}$
0,1 m KCl	3,98	10^{-3}	1 : 3	$3{,}90 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	$0{,}5 \cdot 10^{-4}$	$3{,}4 \cdot 10^{-4}$	$1{,}47 \cdot 10^{-9}$	$3{,}83 \cdot 10^{-5}$
0,1 m KCl	3,60	10^{-3}	1 : 5	$3{,}50 \cdot 10^{-4}$	$2{,}51 \cdot 10^{-4}$	$1{,}25 \cdot 10^{-4}$	$2{,}25 \cdot 10^{-4}$	$3{,}50 \cdot 10^{-8}$	$1{,}87 \cdot 10^{-4}$

Tabelle V

pH	K_I^*	K_{II}	$K_I K_{II} = K_{III}$	K_{III}, Mittelwert	pK_{III}
4,95	$1{,}34 \cdot 10^{10}$	$8{,}80 \cdot 10^{-12}$	$1{,}18 \cdot 10^{-1}$		
4,55	$1{,}25 \cdot 10^{9}$	$1{,}70 \cdot 10^{-10}$	$2{,}12 \cdot 10^{-1}$		
4,32	$8{,}84 \cdot 10^{8}$	$2{,}99 \cdot 10^{-10}$	$2{,}64 \cdot 10^{-1}$	$1{,}84 \cdot 10^{-1}$	0,735
3,98	$9{,}10 \cdot 10^{7}$	$1{,}47 \cdot 10^{-9}$	$1{,}34 \cdot 10^{-1}$		
3,60	$5{,}58 \cdot 10^{6}$	$3{,}50 \cdot 10^{-8}$	$1{,}95 \cdot 10^{-1}$		

* Zur Berechnung von K_{III} wurde der Wert von K_I in der genauen Kenntnis der $[H_2GeP_3]$-Konzentration nochmals berechnet. Dieser Wert ist daher dem annähernden Wert in Tab. III nicht gleich.

dieser Stufen wird übrigens auf Abb. 7 klar gezeigt. Es ist nämlich ersichtlich, daß in einem gewissen pH-Intervall ein Gleichgewicht zwischen den bei positiverem und bei negativerem Potentialwert reduzierten Germaniumverbindungen besteht, d. h. die beiden Stufen auch gleichzeitig erscheinen können. Mit der weiteren Abnahme des pH-Wertes ist aber dieses Gleichgewicht polarographisch nicht mehr beobachtbar, weil die Wasserstoffstufe der zweiten Germaniumstufe schon vorangeht.

Aus dem Werte von K_{II} sind die annähernden Werte der zur stufenweisen Dissoziation der Chelatsäure gehörigen Konstanten durch Quadratwurzel-

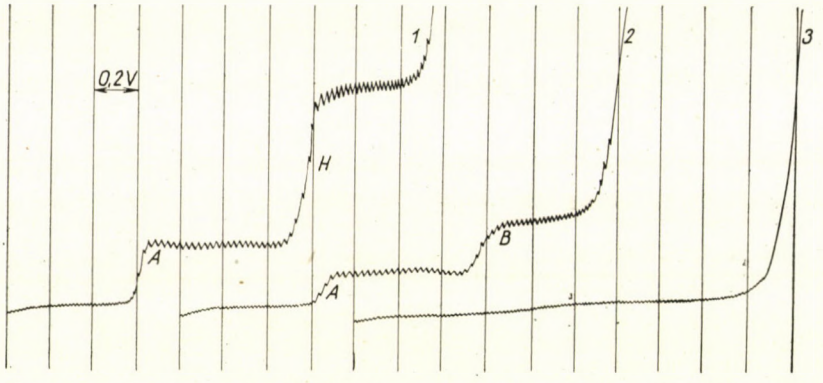


Abb. 7. Änderung der Germanium(IV)-Stufe in einer 0,1 m Kaliumchlorid-Grundlösung bei konstanter Germanium(IV)- und Brenzcatechinkonzentration in Lösungen verschiedenen pH-Wertes

Germanium(IV)konzentration: $5 \cdot 10^{-4}$ m. Brenzcatechinkonzentration: $5 \cdot 10^{-3}$ m. pH-Wert der Lösungen: 1. 3,50; 2. 4,00; 3. 5,70

Der pH-Wert wurde mittels Kaliumhydroxids eingestellt. Empfindlichkeit: 1/30. Die Aufnahmen wurden bei 0 V begonnen. »A« und »B« sind Germaniumstufen, »H« ist die Wasserstoffstufe

ziehen berechenbar. Demgemäß wurde festgestellt, daß die Germanium—Brenzcatechinsäure eine mittelstarke dibasische Säure darstellt.

Im pH-Bereich 2,80—6,00 ist K_{III} praktisch konstant, und wird durch die Änderung des pH-Wertes und der Germaniumkonzentration der Lösung, ferner durch die Änderung des Verhältnisses Germanium—Brenzcatechin nur in geringem Maße beeinflußt.

Von den bestimmten Gleichgewichtskonstanten sind in der Literatur nur einige Angaben über K_{III} zu finden. Der Werte von K_{III} wurde durch ANTIKAINEN und MALKÖNEN [17] auf Grund potentiometrischer Messungen berechnet. Diese berechneten Angaben stimmen mit unseren Werten gut überein.

pK_{III}-Werte (Durchschnittswerte)

aus unseren potentiometrischen Messungen berechnet	0,801 (bei 20° C)
aus unseren polarographischen Messungen berechnet	0,735 (bei 20° C)
aus potentiometrischen Messungen berechneten Werte von ANTIKAINEN und MALKÖNEN [17]	0,797 (bei 25° C)

ZUSAMMENFASSUNG

Das Germanium bildet in wässeriger Lösung mit Brenzcatechin eine dibasische Chelatdisäure. An Hand der spektrophotometrischen Methode wurde bewiesen, daß in wässerigem Medium nur ein Komplex von der Zusammensetzung $H_2[Ge(O_2C_6H_4)_3]$ existiert. Die Gleichgewichte im System Germanium—Brenzcatechin—Wasser wurden potentiometrisch und polarographisch untersucht und die Bildungs- bzw. die Dissoziations-Gleichgewichtskonstante der Germanium—Brenzcatechinsäure bestimmt. Die Stabilität des Komplexes vermindert sich mit abnehmendem pH-Wert.

LITERATUR

1. TCHAKIRIAN, A.: Compt. Rend. **187,** 229 (1928).
2. ANTIKAINEN, P. J.: Suomen Kemistilehti **31,** 291 (1958).
3. CLARK, E. R.: Nature **183,** 536 (1959).
4. CLARK, E. R., WODDAMS, J. A.: Nature **180,** 904 (1957).
5. BEVILLARD, P.: Compt. Rend. **235,** 880 (1952).
6. BEVILLARD, P.: Bull. Soc. chim. France **21,** 296 (1954).
7. CLULEY, H. J.: Analyst **76,** 523 (1951).
8. BRAUER, G., RENNER, H.: Z. analyt. Chem. **133,** 401 (1951).
9. KANNO, T.: Science Rep. Res. Inst. Japan **10,** 251 (1958).
10. NÁDASY, M., HORVÁTH, A., TAKÁCS, P.: Magyar Kém. Lapja **15,** 294 (1960).
11. JOB, P.: Ann. Chimie **9,** (10) 113 (1928).
12. LOURIJSEN-TEYSSÉDEDRE: Bull. Soc. chim. France **22,** 1118 (1955).
13. CARPÉNI, G.: Bull. Soc. chim. France **19,** 1010 (1952).
14. TIMBERLAKE, C. F.: J. chem. Soc. (London) **1957,** 4987.
15. BODOR, E.: Veszprémi Vegyipari Egyetem Közleményei **1,** 1 (1957).
16. KONOPIK, N.: Mh. Chem. **91,** 717 (1960).
17. ANTIKAINEN, P. J., MALKÖNEN, P. J.: Suomen Kemistilehti **32 B,** 179 (1959).

Spectrophotometric, Potentiometric and Polarographic Study of the Germanium—Pyrocatechol Complex

M. NÁDASY and K. JÓNÁS

Summary. Germanium and pyrocatechol form a dihydric chelate acid in aqueous solutions. The existence of only one complex, $H_2[Ge(O_2C_6H_4)_3]$ was proved by spectrophotometry. Equilibria existing in this system were studied by potentiometry and by polarography. The value of the complex formation constant, and of the dissociation constant of the chelate acid were determined. The complex stability diminishes with decreasing pH values.

Спектрофотометрическое, потенциометрическое и полярографическое исследование комплекса германий-пирокатехин

М. НАДАШИ и К. ЙОНАШ

Резюме. Германий с пирокатехином в водном растворе образует двухосновную хелатную кислоту. Спектрофотометрическим методом авторы оправдали, что в водном растворе существует только комплекс $H_2[Ge(O_2C_6H_4)_3]$. Равновесия, имеющиеся в системе германий — пирокатехин — вода изучали потенциометрическими и полярографическими методами, и установили постоянную равновесия образования комплекса, а также постоянную диссоциации кислоты германий — пирокатехин. Установили, что стабильность комплекса снижается по мере снижения pH.

Dr. Miklós NÁDASY; Veszprém, Wartha Vince u. 1—3.
Dr. Klára JÓNÁS; Veszprém, Kiss Lajos lakótelep 6*a*.

FLAVONOIDE, VII.*

DARSTELLUNG VON 3-BROMFLAVANON-ISOMEREN UND 3-BROMFLAVON

R. BOGNÁR, M. RÁKOSI und GY. LITKEI

(Institut für Organische Chemie der L.-Kossuth-Universität, Debrecen)

Eingegangen am 17. November 1961

In einer früheren Mitteilung dieser Abhandlungsreihe [1] berichteten wir schon, daß die Reaktion des Flavanons (**I**) mit N-Bromsuccinimid zwei verschiedene Produkte liefert: teils entsteht 3-Bromflavanon (**II**), das auf eine milde alkalische Behandlung unter Abspaltung von Bromwasserstoff zu Flavon (**III**) umgesetzt wird, teils wird aber das Flavanon durch N-Bromsuccinimid dehydriert, wobei sich unmittelbar das Flavon bildet. Wir beschrieben ferner, daß es uns beim Bromieren des Flavanons mittels N-Bromsuccinimids gelang, aus dem Reaktionsgemisch eine geringe Menge einer bromhaltigen Substanz zu isolieren, die auf Grund der Analysendaten annehmbar als 3-Bromflavanon betrachtet werden konnte. Diese Feststellung muß jedoch berichtigt werden, indem unseren neueren Untersuchungen gemäß diese Verbindung eigentlich 3-Bromflavon ist.

Übrigens erwies sich dieses Bromflavon als identisch mit der durch DIESBACH und KRAMER [2] beschriebenen und auch von ihnen als 3-Bromflavon (**V**) angesehenen Verbindung. Die genannten Verfasser erhielten diese Verbindung durch Bromieren des Flavanons unter Erwärmen und durch nachfolgende Behandlung der entstandenen Dibromverbindung — die ihrer Meinung nach 3,3-Dibromflavanon (**VII**) war — mit heißem Pyridin. Die Struktur dieser Verbindung wurde aber durch Versuche nicht bewiesen.

Das unmittelbare Bromieren des Flavanons auf die in einer früheren Mitteilung beschriebene Weise [1] lieferte einen dickflüssigen Gummi, der auf Einwirkung von mildem Alkali des Flavon ergab. Nach unseren neueren Untersuchungen ist es möglich, durch sorgfältige fraktionierte Kristallisation (in abs. Methanol, Äthanol oder Petroläther vom Sdp. 60—80°) des amorphen Bromierungsproduktes zwei 3-Bromflavanon-Isomeren (**IIA** und **IIB**) verschiedener Kristallform und unterschiedlicher physikalischer Konstanten zu isolieren. Das eine Isomere (**IIA**) wies in ultraviolettem Licht eine intensive grünlichgelbe Fluoreszenz auf, sein Schmp. war 93,5—94,5°, während das andere Isomere (**IIB**) vom Schmp. 107—108° in ultraviolettem Licht eine schwache blau-

* Mitteilung VI: Tetrahedron **18**, 143 (1962); Magyar Kémiai Folyóirat, **68**, 296 (1962

violette Fluoreszenz zeigte. Die ultraviolette Absorption beider Produkte war dieselbe (vgl. Abb. 1). Beide Produkte können bei einer vorzüglichen Ausbeute (über 90%) zu Flavon (**III**) umgesetzt werden.

Außer den üblichen Methoden der HBr-Abspaltung (mittels Silberacetats und Essigsäureanhydrids, ferner mittels äthanolischer Lauge) ist die Umsetzung auch mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, ferner mit dem Ionenaustauscherharz IRA 410 A durchführbar. Diese drei Verfahren bieten vorzügliche neue präparative Möglichkeiten zur Abspaltung des Bromwasserstoffes, d. h. zur Umsetzung des 3-Bromflavanons zu Flavon. Die kristallinen Bromderivate setzen sich nämlich bei einer Behandlung mit 15%igem Natriumhydroxid

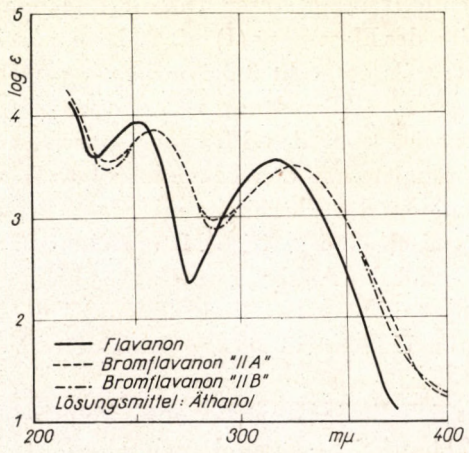


Abb. 1

in Äthanollösung in der Wärme bei einer Ausbeute von 50—60% zu 2-Hydroxydibenzoylmethan (**IV**) um, wie dies in der erwähnten früheren Mitteilung [1] anhand des beim Bromieren des Flavons bzw. Flavanons erhaltenen Produktes schon beschrieben wurde.

Bei dem in Gegenwart von Pyridin wiederholten Bromieren des Flavanons mit N-Bromsuccinimid beobachteten wir, daß das von uns schon beschriebene bromierte Produkt vom Schmp. 126° aus dem Reaktionsgemisch mit guter Ausbeute abtrennbar war.

Außer diesem Weg, d. h. dem Bromieren des Flavanons mit N-Bromsuccinimid in Gegenwart von Pyridin, kann man dieselbe Verbindung auch durch die Reaktion eines isomeren 3-Bromflavanons mit N-Bromsuccinimid in Gegenwart von Pyridin oder durch Behandlung des Flavons (**III**) selbst mit N-Bromsuccinimid in Gegenwart von Pyridin darstellen. Von diesen Methoden lieferte besonders die Reaktion der 3-Bromflavanon-Isomeren mit N-Bromsuccinimid das 3-Bromflavon mit einer vorzüglichen Ausbeute. Das 3-Brom-

flavon (V) ist auch aus 3,3-Dibromflavanon (VII) nach DIESBACH und KRAMER [2] darstellbar. Wir fanden ferner, daß man aus dem Dibromderivat mittels der oben erwähnten HBr-Abspaltungsreaktionen (Acetate und Essigsäureanhydrid, äthanolische Lauge, Ionenaustauschharze, thermische Zersetzung) gleichfalls 3-Bromflavon (V) erhalten kann. Bei diesen Reaktionen entstehen aber auch Nebenprodukte. Daher ist es nötig, neue Versuche durchzuführen, um die Struktur und Umsetzungen des 3,3-Dibromflavanons zu klären.

Unseren Untersuchungen gemäß ist das mittels der beschriebenen Methoden erhaltene Monobromderivat strukturell 3-Bromflavon (V). Diese Annahme wird durch folgende Reaktionen unterstützt (vgl. Abb. 3, Seite 356).

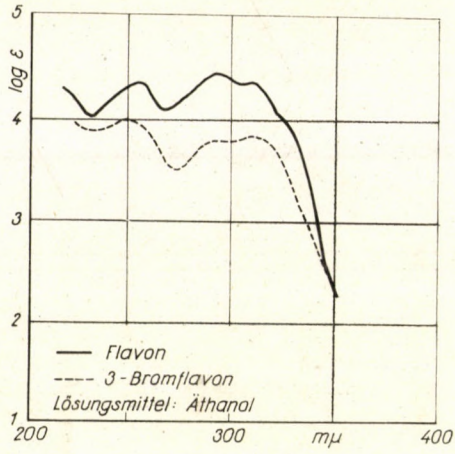


Abb. 2

Bei dem oxydativen Abbau mit alkalischem Peroxid ergab das Produkt Salicylsäure und Benzoesäure. Demgemäß enthielt der aromatische Ring kein Brom.

Bei der katalytischen Reduktion setzte sich die Verbindung beinahe quantitativ zum Flavon (III) um.

Die Verbindung erwies sich als widerstandsfähig gegen die vorangehend aufgezählten Reagenzien und Verfahren, durch die das 3-Bromflavanon zu Flavon umgesetzt wurde, und nach allen Reaktionen wurde die unveränderte Ausgangssubstanz wiedergewonnen. Auf Grund dieser Reaktionen, wie auch des ultravioletten Spektrums der Verbindung (vgl. Abb. 2) kann man als bewiesen annehmen, daß das Produkt ein in dem Pyranoidring bromiertes Flavon, d. h. 3-Bromflavon (V) ist.

Zum Schluß ist zu erwähnen, daß bei der Behandlung des 3-Bromflavons mit 10%iger Natronlauge in warmer äthanolischer Lösung — statt des o-Hydroxy-dibenzoyl-methans (IV) — ein neues gelbes, kristallines, bromfreies Produkt (VI) entsteht, dessen Strukturaufklärung im Gange ist.

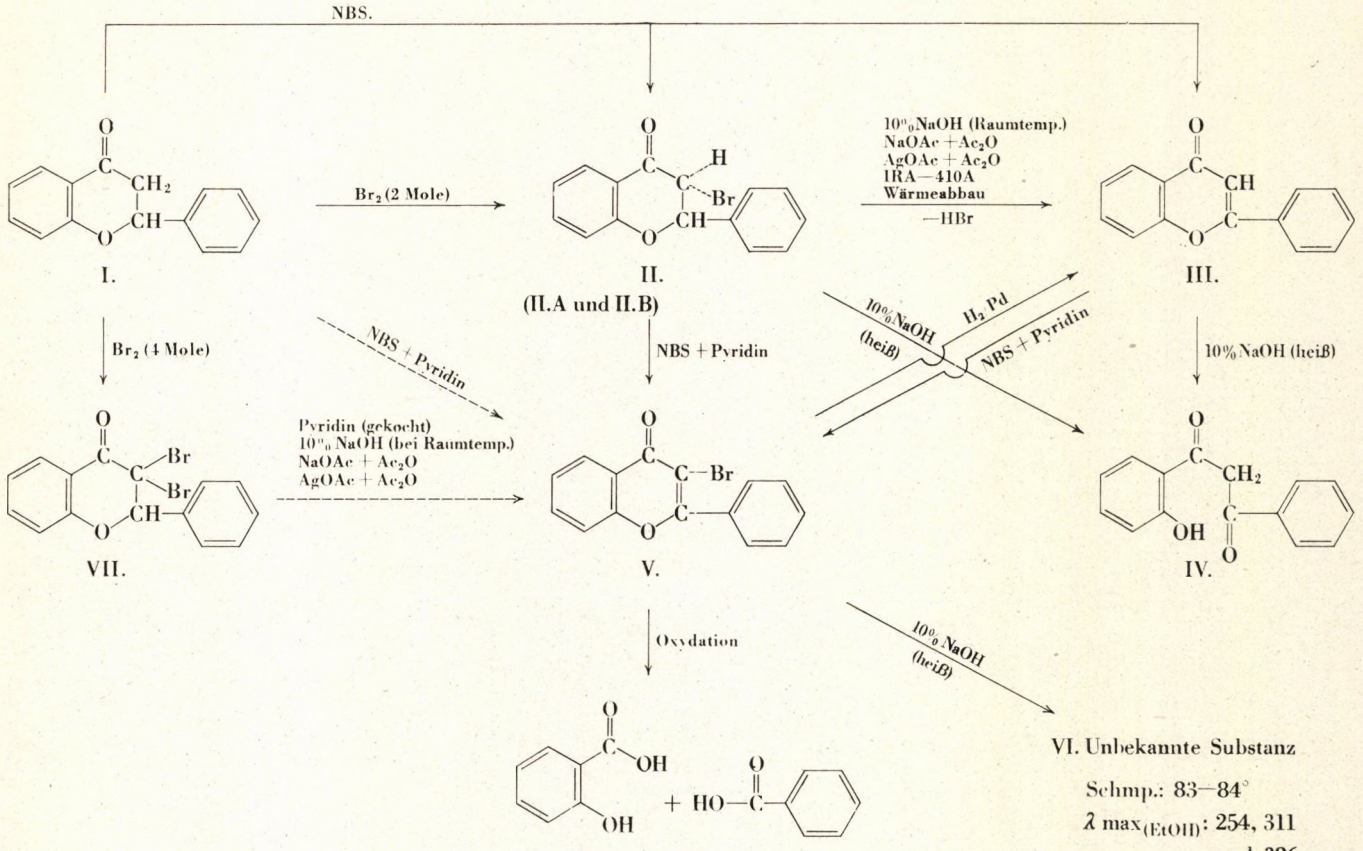

NBS.
I.
II.
(II.A und II.B)
III.
Br_2 (2 Mole)
10%NaOH (Raumtemp.)
NaOAc + Ac_2O
AgOAc + Ac_2O
IRA—410A
Wärmeabbau
—HBr
Br_2 (4 Mole)
NBS + Pyridin
NBS + Pyridin
10% NaOH (heiß)
10% NaOH (heiß)
H_2 Pd
NBS + Pyridin
Pyridin (gekocht)
10% NaOH (bei Raumtemp.)
NaOAc + Ac_2O
AgOAc + Ac_2O
VII.
V.
IV.
Oxydation
10% NaOH (heiß)
+ HO—C
VI. Unbekannte Substanz
Schmp.: 83—84°
λ max(EtOH): 254, 311 und 386 mμ

Abb. 3

Beschreibung der Versuche

Darstellung von 3-Bromflavanon-Isomeren (IIa und IIb)

a) *Bromieren des Flavanons mit Brom*

2,24 g Flavanon wurden mit 1,6 g Brom in Chloroformlösung mittels des in der früheren Mitteilung beschriebenen Verfahrens bromiert. Der als Rohprodukt der Reaktion erhaltene dickflüssige Gummi lieferte nach mehrmals wiederholter fraktionierter Kristallisation (wobei abs. Äthanol, Methanol oder Petroläther vom Sdp. 60—80° als Lösungsmittel dienten) zwei kristalline Isomere von verschiedener Kristallform und von verschiedenen physikalischen Konstanten.

IIA: weiße, flache, prismatische Kristalle vom Schmp. 93,5—94,5°. In ultraviolettem Licht eine intensive grünlichgelbe Fluoreszenz.

$\lambda_{max.}$ (in Äthanol): 258 mμ (log ε: 3,87) und 324 mμ (log ε: 3,37); $\lambda_{max.}$ (in Cyclohexan): 257 mμ (log ε: 3,95) und 322 mμ (log ε: 3,53).

$C_{15}H_{11}O_2Br$ (303,15). Ber.: C 59,43; H 3,66; Br 26,36. Gef.: C 60,20; H 3,39; Br 25,69%.

IIB: weiße, stäbchenförmige Kristalle vom Schmp. 107—108°. In ultraviolettem Licht eine schwache blauviolette Fluoreszenz.

$\lambda_{max.}$ (in Äthanol): 258 mμ (log ε: 3,86) und 324,5 mμ (log ε: 3,47); $\lambda_{max.}$ (in Cyclohexan): 255.5 mμ (log ε: 3,91) und 320 mμ (log ε: 3,49).

$C_{15}H_{11}O_2Br$ (303,15). Ber.: C 59,43; H 3,65; Br 26,36. Gef.: C 60,22; H 3,57; Br 26,96%.

b) *Bromieren des Flavanons mit N-Bromsuccinimid*

4,48 g Flavanon wurden in Tetrachlorkohlenstofflösung mit 3,56 g N-Bromsuccinimid auf die in einer früheren Mitteilung beschriebene Weise [1] bromiert. Von dem aus dem Reaktionsgemisch ausgeschiedenen Gemisch (4,45 g) von Flavon und Succinimid wurden nach wässeriger Extraktion 1,54 g reines Flavon vom Schmp. 96—98° isoliert.

Der bei der Verarbeitung des Tetrachlorkohlenstoff-Filtrates gewonnene lichtgelbe dicke Gummi (3,37 g) wurde aus abs. Äthanol umkristallisiert, wobei man 0,55 g eines weißen kristallinen Gemisches der 3-Bromflavanon-Isomeren **IIA** und **IIB** erhielt.

Der farblose Gummi (2,83 g), der sich beim Einengen der äthanolischen Mutterlauge ergab, wurde 2 Stunden mit wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid gekocht sodann das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und das ausgeschiedene weiße Produkt, (2,27 g) aus abs. Äthanol umkristallisiert. Die Hauptmenge bestand aus Flavon, außerdem wurde jedoch auch etwas 3-Bromflavon isoliert.

In der nach Behandlung mit Natriumacetat erhaltenen sauren wässerigen Lösung wurden 0,38 g Br^- bestimmt (dies entspricht 1,44 g 3-Bromflavanon). Demgemäß bestand das farblose gummiartige Produkt (2,83 g) aus einem etwa 1 : 1 Gemisch des Flavons und der 3-Bromflavanon-Isomeren.

Darstellung des 3-Bromflavons

a) *Bromieren des Flavanons mit N-Bromsuccinimid in Gegenwart von Pyridin*

Die Lösung von 4,48 g Flavanon und 3,56 g pulverisiertem N-Bromsuccinimid in 60 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff wurde mit 1,6 ml abs. Pyridin versetzt und das Reaktionsgemisch 60 Minuten auf dem Wasserbad unter Rückflußkühlung gekocht. Während der Reaktion war keine Bromwasserstoffentwicklung wahrnehmbar. Nach Abkühlen wurde die lichtgelbe Tetrachlorkohlenstofflösung von der ausgeschiedenen dunklen Substanz dekantiert, mit Wasser gewaschen, und nach Trocknen im Vakuum eingeengt. Die lichtgelbe, dickflüssige, auch viele Kristalle enthaltende Substanz (4,96 g) wurde aus 30 ml abs. Äthanol umkristallisiert. Nach Stehenlassen über Nacht bei Zimmertemperatur schieden sich 0,47 g (7,8%) lange weiße Nadeln des 3-Bromflavons vom Schmp. 126—127° aus. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus abs. Äthanol veränderte sich der Schmp. nicht mehr.

$\lambda_{max.}$ (in Äthanol): 248 mμ(log ε: 4,22) und 308 mμ (log ε: 4,04); $\lambda_{max.}$ (in Cyclohexan): 246 mμ (log ε: 4,27), 288 mμ (log ε: 4,02) und 308 mμ (log ε: 4,08).

$C_{15}H_9O_2Br$ (301,14). Ber.: C 59,83; H 3,01; Br 26,54. Gef.: C 59,15; H 2,94; Br 26,23%.

Nach Einengen der äthanolischen Mutterlaugen schieden sich insgesamt 4,00 g Nadelkristalle eines Gemisches vom Schmp. 66—73° aus, das sich als eine Mischung von 3-Bromflavon und Flavon erwies. Ein Teil dieser Mischung wurde mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Auf Wasser gegossen, waren in der

filtrierten Mutterlauge nur geringe Mengen von Bromidionen bestimmbar. Dies weist darauf hin, daß das erhaltene Produkt nur sehr geringe Mengen 3-Bromflavanon enthielt.

b) *Bromieren des Flavons mit N-Bromsuccinimid*

Das Gemisch von 1,11 g Flavon, 0,89 g pulverisiertem N-Bromsuccinimid und 15 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff wurde unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbad gekocht. Nach 30 Minuten wurde 0.1 ml abs. Pyridin zugefügt und das Kochen fortgesetzt, wobei die Lösung bald eine intensive rote Farbe aufwies. Nach 5stündigem Kochen wurde das Reaktionsgemisch 2 Stunden durch ultraviolettes Licht bestrahlt, und die intensiv rot gefärbte Mischung über Nacht stehen gelassen. Die gelbe Tetrachlorkohlenstoffphase wurde von der roten öligen Phase dekantiert, mit Wasser mehrmals gewaschen, sodann die getrocknete Lösung bei Unterdruck eingeengt: dabei wurden 0,92 g (61%) eines weißen, nadelförmig kristallisierten Rohproduktes erhalten. Nach Umkristallisieren aus 7 ml abs. Äthanol: 0,4 g (26,7%) einer weißen Substanz (lange Nadelkristalle) vom Schmp. 124,5—126,5°. Mit reinem 3-Bromflavon vermischt, wurde keine Schmp.-erniedrigung wahrgenommen.

$\lambda_{max.}$ (in Äthanol): 248 mμ (log ε: 4,25) und 308 mμ (log ε: 4,07).

Aus der Mutterlauge des kristallinen Produktes wurden noch 0,27 g (18%) 3-Bromflavon gewonnen.

c) *Reaktion der 3-Bromflavanonisomeren mit N-Bromsuccinimid*

Die Lösung von 480,0 mg 3-Bromflavanon **IIA** in 10 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff wurde mit 400 mg pulverisiertem N-Bromsuccinimid und 0.2 ml abs. Pyridin versetzt, sodann das Reaktionsgemisch 1 Stunde unter Rückflußkühlung gekocht, wobei sich die Lösung rot verfärbte, aber später wieder entfärbte. Nach Stehenlassen des Reaktionsgemisches über Nacht im Eisschrank wurde die Tetrachlorkohlenstofflösung von der verfestigten öligen Phase dekantiert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt: 580 mg schwach gelbliche, teils kristalline Rohsubstanz. Nach Umkristallisieren aus 3 ml abs. Äthanol: 381,5 mg (86,3%) weiße Kristalle vom Schmp. 105°. Das Reinprodukt wies, mit reinem 3-Bromflavon vermischt, keine Schmp.-erniedrigung auf.

Bei wiederholtem Umkristallisieren aus Äthanol erhöhte sich der Schmp. auf 124—126°. Mit reinem 3-Bromflavon vermischt, zeigte sich keine Schmp.-erniedrigung.

$\lambda_{max.}$ (in Äthanol): 248 mμ (log ε: 4,12) und 308 mμ (log ε: 4,10).

Die Lösung von 500 mg 3-Bromflavanon **IIB** in 10 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff wurde 3 Stunden mit 450 mg N-Bromsuccinimid und 0,2 ml abs. Pyridin wie im vorangehenden Versuch versetzt. Nach Einengen des Tetrachlorkohlenstoffiltrates ergaben sich 580 mg eines weißen kristallinen Produktes. Nach Umkristallisieren aus abs. Äthanol: 390,5 mg (80,5%) weiße Nadelkristalle vom Schmp. 120—122°. Mit reinem 3-Bromflavon vermischt, wurde keine Schmp. erniedrigung beobachtet.

$\lambda_{max.}$ (in Äthanol): 248 mμ (log ε: 4,25) und 310 mμ (log ε: 4,06).

d) *Umsetzung des 3,3-Dibromflavanons*

Das nach der Methode von DIESBACH und KRAMER [2] dargestellte 3,3-Dibromflavanon wurde mittels des von ihnen beschriebenen Verfahrens mit heißem Pyridin bzw. mit anderen zur Abspaltung von Bromwasserstoff aus den 3-Bromflavanonisomeren geeigneten Prozeduren (wie Umsetzung mit 10%iger äthanolischer Kaliumhydroxidlösung, thermischer Abbau, Versetzen mit Natriumacetat bzw. Silberacetat und Essigsäureanhydrid, Behandlung mit dem Ionenaustauscherharz IRA 410 A) behandelt. Das gewünschte 3-Bromflavon konnte aus den Reaktionsprodukten nur nach lang dauernden Kristallisationsvorgängen bei niedrigen Ausbeuten gewonnen werden. Außer dieser Verbindung wurde auch ein weißes kristallines Produkt vom Schmp. 192—193° isoliert. Diese Versuche werden wir in unserer nächsten Mitteilung ausführlich beschreiben.

Umsetzung der 3-Bromflavanonisomeren zu Flavon

a) *Bei Zimmertemperatur mit Kaliumhydroxid*

Die Lösung von 260,7 mg 3-Bromflavanon **IIA** in 4,5 ml warmem Äthanol wurde abgekühlt, mit 2 ml 10%iger Kaliumhydroxidlösung versetzt, dann die stark gelb verfärbte Lösung 15 Minuten bei Zimmertemperatur unter mehrmaligem Rühren stehengelassen. Sodann wurde das Gemisch mit Wasser verdünnt, wobei sich das ausgeschiedene rötlichbraune Öl binnen eini-

ger Minuten verfestigte und pulverisiert werden konnte. Die weiße kristalline Substanz wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen: 186,6 mg (97,5%) eines weißen Produktes vom Schmp. 95,5—97,5°, das mit reinem Flavon vermischt keine Schmp.-erniedrigung aufwies.

$\lambda_{max.}$ (in Äthanol): 252 mμ (log ε: 4,29) und 294 mμ (log ε: 4,37).

In der mit dem Waschwasser vereinigten Mutterlauge wurden 66,9 mg Br^- (theoretisch: 98,8 mg) bestimmt.

259,15 mg 3-Bromflavanon **IIB** wurden auf die vorangehend beschriebene Weise mit 10%iger Kaliumhydroxidlösung versetzt, wobei sich 184 mg (97,2%) weißes kristallines Flavon vom Schmp. 95,5—97,5° ergaben. (Gemisch mit reinem Flavon wies keine Schmp.-erniedrigung auf.)

$\lambda_{max.}$ (in Äthanol): 252 mμ (log ε: 4,29) und 294 mμ (log ε: 4,38).

In der mit dem Waschwasser vereinigten Mutterlauge wurden 65,7 mg Br^- (theor.: 68,3 mg) gefunden.

b) *Thermische Zersetzung*

260,0 mg 3-Bromflavanon **IIA** wurden 30 Minuten in trockenem Zustand in einem Bad von 150° erwärmt. Nach Schmelzen der Substanz begann eine intensive Bromwasserstoffentwicklung, sodann verfestigte sich die Substanz nochmals. Das gelblichbraune Rohprodukt wurde mit Wasser säurefrei gewaschen und dann aus 5 ml Äthanol nach Klären und Zufügen von 15 ml warmem Wasser umkristallisiert. Die im Eisschrank ausgeschiedenen weißen Nadelkristalle wurden abfiltriert und mit Wasser gewaschen: 168,0 mg (84,2%) kristalline Substanz vom Schmp. 83—86°. Mit reinem Flavon vermischt zeigte sie keine Schmp.-erniedrigung.

$\lambda_{max.}$ (in Äthanol): 250 mμ (log ε: 4,19) und 294 mμ (log ε: 4,27).

213,7 mg 3-Bromflavanon **IIB** wurden nach der vorangehend beschriebenen Methode, in einem Bad von 150° 30 Minuten trocken erwärmt. Ausbeute: 147,0 mg (92,3%) einer weißen, nadelförmigen kristallinen Substanz vom Schmp. 83—86°. Mit reinem Flavon vermischt war keine Schmp.-erniedrigung wahrnehmbar.

$\lambda_{max.}$ (in Äthanol): 250 mμ (log ε: 4,18) und 294 mμ (log ε: 4,26).

c) *Behandlung mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid*

Das Gemisch von 353 mg 3-Bromflavanon **IIA**, 0,35 g pulverisiertem wasserfreiem Natriumacetat und 3 ml Essigsäureanhydrid wurde 2 Stunden auf dem siedenden Wasserbad unter Abschluß der Luftfeuchtigkeit erwärmt, dann unter Rühren mit 20 ml Wasser verdünnt, das inzwischen verfestigte weiße, nadelige Produkt abfiltriert und mit Wasser gründlich gewaschen. 252,1 mg (97,4%) einer Substanz vom Schmp. 96,5—97,5° wurden erhalten, die mit reinem Flavon vermischt keine Schmp.-erniedrigung aufwies.

$\lambda_{max.}$ (in Äthanol): 252 mμ (log ε: 4,29) und 294 mμ (log ε: 4,37).

In der mit dem Waschwasser vereinigten Mutterlauge wurden 91,09 mg Br^- (theor.: 93,06 mg) gefunden.

Das Gemisch von 348,5 mg 3-Bromflavanon **IIB** 0,35 mg wasserfreiem Natriumacetat und 3 ml Essigsäureanhydrid wurde nach der vorangehend beschriebenen Methode behandelt, wobei 245,9 mg (96,4%) einer weißen nadeligen Substanz vom Schmp. 96,5—97,5° erhalten wurden. Mit reinem Flavon vermischt, zeigte sie keine Schmp.-erniedrigung.

$\lambda_{max.}$ (in Äthanol): 252 mμ (log ε: 4,30) und 294 mλ (log ε: 4,37).

In der mit dem Waschwasser vereinigten Mutterlauge wurden 85,91 mg Br^- (theor.: 91,81 mg) gefunden.

d) *Behandlung mit Silberacetat und Essigsäureanhydrid*

Das Gemisch von 352,5 mg 3-Bromflavanon **IIA**, 0,5 g Silberacetat und 5 ml Essigsäureanhydrid wurde unter einem mit Calciumchloridrohr versehenen Rückflußkühler 2 Stunden gelinde gekocht. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde unter ständigem Rühren in 250 ml Wasser gegossen, sodann an einem dunklen Ort stehen gelassen. Das verfestigte Produkt, das noch viel Silbersalz enthielt, wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das bräunlichgraue Rohprodukt (0,47 g) wurde mit 3 ml Äthanol gekocht, die heiße Lösung filtriert, und der Silberniederschlag wieder mit 2 ml Äthanol gekocht. Die vereinigten äthanolischen Filtrate wurden mit warmem Wasser verdünnt, die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert und mit Wasser gewaschen: 228,6 mg (89%) Flavon, Schmp. 97—98°. Mit reinem Flavon vermischt, war keine Schmp.-erniedrigung wahrnehmbar.

$\lambda_{max.}$ (in Äthanol): 250 mμ (log ε: 4,27) und 294 mμ (log ε: 4,35).

Das Gemisch von 353,3 mg 3-Bromflavanon **IIB**, 0,5 g pulverisiertem Silberacetat und 5 ml Essigsäureanhydrid wurde wie vorangehend behandelt. 234,1 mg (90,5%) weißes nadelförmiges Flavon von Schmp. 95—96° wurden erhalten, das, mit reinem Flavon vermischt keine Schmp.-erniedrigung zeigte.

$\lambda_{max.}$ (in Äthanol): 250 mμ (log ε: 4,28) und 294 mμ (log ε: 4,32).

e) *Anwendung von Ionenaustauscherharz*

Eine Lösung von 228,8 mg 3-Bromflavanon **IIA** in 50 ml abs. Äthanol wurde auf eine mit dem Ionenaustauscherharz IRA 410 A gefüllte Säule mit einer Geschwindigkeit von 4 Tropfen/Minute aufgegossen. Nachfolgend wurden 50 ml abs. Äthanol durchgeleitet. Die durchgelaufene Lösung wurde mit dem Waschäthanol vereinigt und bei Unterdruck zur Trockne eingeengt. Das Rohprodukt wurde aus Äthanol nach Zugabe von Wasser umkristallisiert: 146,0 mg (87,5%) weiße Nadelkristalle vom Schmp. 82—83°. Mit reinem Flavon vermischt zeigte die Substanz keine Schmp.-erniedrigung.

$\lambda_{max.}$ (in Äthanol): 250 mμ (log ε: 4,22) und 294 mμ (log ε: 4,29).

Eine Lösung von 213,8 mg 3-Bromflavanon **IIB** in 60 ml abs. Äthanol wurde auf die vorangehend erwähnte Säule gegossen, dann die durchgeflossene lichtgelbe Flüssigkeit wie oben behandelt. 140 mg (89,7%) einer weißen, nach Umkristallisieren nadelförmigen Substanz vom Schmp. 94—96° wurden erhalten, die, mit reinem Flavon vermischt, keine Schmp.-erniedrigung aufwies.

$\lambda_{max.}$ (in Äthanol): 250 mμ (log ε: 4,27) und 294 mμ (log ε: 4,31).

f) *Katalytische Reduktion des 3-Bromflavons*

Die Lösung von 1 g 3-Bromflavon in 60 ml Äthanol wurde in Gegenwart von 0,3 g in 20 ml Äthanol suspendiertem Palladiumkohle-Katalysator bei gewöhnlichem Druck hydriert. Die Substanz nahm 94 N-ml Wasserstoff rasch auf (die auf 1 Mol H_2 berechnete theoretische Wasserstoffmenge wäre 73,5 ml). Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde die Äthanollösung bei Unterdruck bis zum Beginn der Kristallausscheidung — ungefähr auf 1/4 des Ausgangsvolumens — eingeengt. Die saure Lösung wurde mit Wasser verdünnt, dann die ausgeschiedenen weißen Kristalle abfiltriert: 0,7 g (95%), Schmp. 83—89°. Das Rohprodukt wurde aus Äthanol umkristallisiert: 0,52 g (70,5%) weiße Kristalle vom Schmp. 94—96°, die, mit reinem Flavon vermischt, keine Schmp.-erniedrigung zeigten.

$\lambda_{max.}$ (in Äthanol): 250 mμ (log ε: 4,25) und 294 mμ (log ε: 4,35).

o-Hydroxy-dibenzoyl-methan

Behandlung der 3-Bromflavanonisomeren mit warmem Alkali

Das Gemisch von 351,6 mg 3-Bromflavanon **IIA**, 6 ml abs. Äthanol und 1,83 ml 10%-iger Natriumhydroxydlösung wurde unter Rückflußkühlung auf dem siedenden Wasserbad 10 Minuten gekocht. Das mit Wasser verdünnte gelbe Reaktionsgemisch wurde unter Eiskühlung mit 10%iger Salzsäure bis pH 1 angesäuert. Die Ausscheidung einer gelben kristallinen Substanz begann bald aus der gelblichweißen trüben Lösung. Die Kristalle wurden am anderen Tag abfiltriert und mit Wasser gewaschen: 166,9 mg (60%) einer kristallinen Substanz vom Schmp. 115—116°, die, mit reinem o-Hydroxy-dibenzoylmethan vermischt, keine Schmp.-erniedrigung aufwies.

$\lambda_{max.}$ (in Äthanol): 250 mμ (log ε: 4,02) und 364 mμ (log ε: 4,31).

Bei der gleichen Behandlung von 352,6 mg 3-Bromflavanon **IIB** ergaben sich 150,1 mg (53,8%) gelbes kristallines o-Hydroxydibenzoylmethan vom Schmp. 115—119°, das, mit reiner Substanz vermischt, keine Schmp.-erniedrigung zeigte.

$\lambda_{max.}$ (in Äthanol): 250 mμ (log ε: 3,88) und 364 mμ (log ε: 4,34).

Versuche mit 3-Bromflavon

Eine genau gewogene Menge 3-Bromflavon ließ man auf die vorangehend beschriebene Weise mit einer 10%igen Natriumhydroxidlösung (bei Zimmertemperatur) bzw. mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (auf dem siedenden Wasserbad) oder mit Silberacetat und Essigsäureanhydrid (in einem Bad von 140°) reagieren. Ferner wurde 3-Bromflavon thermisch abgebaut und der Bromwasserstoff mittels Ionenaustauscherharzes abgespaltet.

Unseren Versuchen gemäß ist das 3-Bromflavon gegen diese HBr-Abspaltungsmethoden widerstandsfähig. Die Ausgangssubstanz wurde nämlich bei äußerst hohen Ausbeuten (über 90%) als Rohprodukt der Reaktionen zurückgewonnen. Die Produkte wurden auf Grund ihrer Schmelzpunkte, Mischschmelzpunkte und ihrer in Äthanollösung ermittelten UV-Absorptionsspektren identifiziert.

Die bei den Reaktionen erhaltenen Mutterlaugen enthielten in allen Fällen nur sehr geringe Mengen von Bromid.

Oxydativer Abbau des 3-Bromflavons

Die Lösung von 3 g 3-Bromflavon in 75 ml Äthanol wurde mit 30 ml 10%iger Natriumhydroxidlösung und 30 ml 30%iger Wasserstoffperoxidlösung versetzt, dann das Gemisch unter Rückflußkühlung am Wasserbad bis zum Aufhören der Gasentwicklung gekocht. Nach Zugabe von 10 ml 30%iger Wasserstoffperoxidlösung wurde das Kochen fortgesetzt. Die Gesamtdauer der Erwärmung bis zum Aufhören der Gasentwicklung betrug 4 Stunden. Sodann wurde das Gemisch mit Wasser auf 100 ml ergänzt und sein Bromidgehalt bestimmt. (Ber.: Br^- 528,0 mg; Gef.: Br^- 528,8 mg)

Das mit 10%iger Salzsäure angesäuerte und entfärbte Reaktionsgemisch wurde bei Unterdruck bis zur beginnenden Kristallausscheidung eingeengt, dann die im Eisschrank ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert. Das Produkt (1,15 g, Schmp. 105—110°) wurde aus Wasser umkristallisiert: 0,90 g weiße, bromfreie Kristalle vom Schmp. 114—119°, die mit reiner Benzoesäure vermischt keine Schmp.-erniedrigung aufwiesen.

$\lambda_{max.}$ (in Äthanol): 226 mμ (log ε: 3,95), 272 mμ (log ε: 2,88) und 280 mμ (log ε: 2,89).

Das weitere Einengen der wieder angesäuerten Mutterlauge lieferte 1,1 g weiße bromfreie Nadelkristalle vom Schmp. 145—152°, die mit reiner Salicylsäure vermischt keine Schmp.-erniedrigung zeigten.

λ_{max} (in Äthanol): 230 mμ (log ε: 3,82) und 300 mμ (log ε: 3,49).

Reaktion des 3-Bromflavons mit warmer 10%iger Natriumhydroxidlösung

Die Lösung von 270,7 mg 3-Bromflavon in 10 ml heißem Äthanol wurde mit 2 ml 10%iger Natriumhydroxidlösung versetzt, sodann die rötlichgelb gewordene Flüssigkeit unter Rückflußkühlung 15 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Die abgekühlte und mit Wasser verdünnte Lösung wurde unter Eiskühlung mit 10%iger Salpetersäure angesäuert, die ausgeschiedenen gelben, fein nadelförmigen Kristalle abfiltriert und mit Wasser gewaschen: 131 mg Rohprodukt, Schmp. 77—80°.

$\lambda_{max.}$ (in Äthanol): 254 mμ, 311 mμ und 386 mμ.

In der Mutterlauge wurden 69,3 mg Br^- (berechnete Menge 72 mg) bestimmt.

Das Rohprodukt wurde aus wässerigem Äthanol mehrmals umkristallisiert. Feine gelbe Nadelkristalle vom Schmp. 83—84°.

Molekulargewicht: 239,1. Gef. C 75,41; H 4,34% (Mittelwerte).

$\lambda_{max.}$ (in Äthanol): 254 mμ; 311 mμ und 386 mμ.

ZUSAMMENFASSUNG

Zwei kristalline Bromflavanonisomere (**IIA** und **IIB**) wurden aus dem beim Bromieren des Flavanons mit elementarem Brom erhaltenen Rohprodukt isoliert. Auf Grund der Analysen, der ultravioletten Spektren und der chemischen Untersuchungen sind beide Produkte Monobromflavanone, in denen sich das Bromatom am C_3-Atom des heterocyclischen Ringes befindet. Diese Bromderivate sind annehmlich Stereoisomere. Durch HBr-abspaltungsreaktionen setzten sich diese Isomeren zum Flavon (**III**) um. Während der vorliegenden Untersuchungen wurden neue Methoden zur Darstellung von Flavonen, von Bromflavanon ausgehend entwickelt.

Beim Bromieren des Flavanons mit N-Bromsuccinimid entsteht außer dem Bromflavanon auch Flavon mit einer vorzüglichen Ausbeute. Nach neueren Untersuchungen ist aber — falls man beim Bromieren Pyridin als Katalysator verwendet — ein solches neues Monobromprodukt darstellbar, das auch beim Bromieren des 3-Bromflavanons mit N-Bromsuccinimid in Gegenwart von Pyridin als Katalysator entsteht. Dieselbe Substanz ergibt sich gleichfalls durch Behandlung der von DIESBACH und KRAMER dargestellten und von ihnen als 3,3-Dibromflavanon beschriebenen Verbindung (**VII**). Nach den vorliegenden Untersuchungen jedoch (oxydativer Abbau, katalytische Reduktion usw.) ist das bei der behandelten Reaktion entstandene Produkt eigentlich 3-Bromflavon (**V**).

LITERATUR

1. BOGNÁR, R., RÁKOSI, M.: Acta Chim. Hung. **8**, 309 (1955).
2. DIESBACH, H., KRAMER, H.: Helv. Chim. Acta **28**, 1399 (1945).

Flavonoids, VII.

Preparation of Isomeric 3-Bromoflavanones and 3-Bromoflavone

R. BOGNÁR, M. RÁKOSI and GY. LITKEI

Summary. Two crystalline isomeric bromoflavanones (**IIA** and **IIB**) were isolated from the crude product obtained on the bromination of flavanone with elementary bromine. On the basis of the analytical results, of the ultraviolet spectra and of the chemical investigations, both products proved to be monobromo-flavanones in which the bromine atom is linked to C_3 of the heterocyclic ring. The obtained bromo-products are presumably stereoisomers. On subjecting these isomers to reactions where hydrogen bromide is quantitatively split, flavone (**III**) was afforded. In the course of these investigations new methods were evolved for the preparation of flavones, starting from bromo-flavanone.

On brominating flavanone by N-bromosuccinimide, in addition to bromo-flavanone, also flavone forms in a fair yield. According to our recent investigations, on applying pyridine as a catalyst at bromination, such new monobromo-derivative is obtained which can be prepared also by subjecting the flavone or any of both isomers 3-bromo-flavanone to bromination by N-bromosuccinimide in the presence of pyridine as catalyst. The same product is also obtainable from the compound (**VII**) prepared by DIESBACH and KRAMER and described as 3.3-dibromo-flavanone. However, according to our investigations (oxydative degradation, catalytic reduction, etc.), the product yielded by the mentioned reaction is actually 3-bromoflavone (**V**).

Флавоноиды, VII.

Получение изомерных 3-бромфлаванонов и 3-бромфлавона

Р. БОГНАР, М. РАКОШИ и ДЬ. ЛИТКЕИ

Резюме. Из сырого продукта бромирования флаванона элементарным бромом, авторы изолировали два кристаллические изомерные бромфлаваноны (II A и II B). На основании анализов, ультрафиолетового спектра, и химических испытаний оба продукты оказались монобромфлаванонами, в которых атом брома присоединяется к третьему углеродному атому гетероциклического кольца. Предполагается, что эти бромистые продукты являются пространственными изомерами. Из изомеров в результате количественной реакции выщепления HBr образовался флавон (III). В процессе исследований разработали новые методы получения флавона исходя из Br-флаванона.

При N-бромсукцинимидном бромировании флаванона мимо бромфлаванона с хорошим выходом образуется также и флавон. Согласно новейшим исследованиям авторов, если при бромировании применяют катализатором пиридин, получают новый монобромистый продукт, который образуется также и при N-бромсукцинимидном бромировании флавона, собственно обоих изомеров 3-бромфлаванонов, в присутствии катализатора пиридина. Этот же продукт можно получить также и из соединения (VII), полученного Дисбахом и Крамером, и описанного в качестве 3,3-дибромфлавона. Согласно исследованием авторов (окислительное разложение, каталитическое восстановление, и т. п.), полученный в процессе вышеуказанной реакции продукт является 3-бромфлавоном (V).

Prof. Dr. Rezső BOGNÁR
Dr. Miklós RÁKOSI
György LITKEI
Debrecen 10, Közp. Egyetem, Ungarn.

NEUERE ANGABEN ÜBER DIE STEROID-SUBSTANZEN DES SOLANUM LACINIATUM

(VORLÄUFIGE MITTEILUNG)

P. BITE, L. JÓKAY und L. PONGRÁCZ-STERK

(Forschungsinstitut für Pharmazeutische Industrie, Budapest)

Eingegangen am 6. September 1962

Aus den oberirdischen Teilen von *Solanum laciniatum* [1] (früher als *S. aviculare* bezeichnet) wurde durch KUHN [2] das Solasonin und Solamargin isoliert. Das Umkristallisieren des durch Chromatographie an Aluminiumoxid erhaltenen papierchromatographisch reinen Solasonins und Solamargins aus den in der Literatur erwähnten Lösungsmitteln ist jedoch unsicher, und beinahe immer erhält man eine gelartige Ausscheidung. Unseren Untersuchungen gemäß kann aber das Solasonin mit einer vorzüglichen Ausbeute und immer verläßlich reproduzierbar kristallisiert werden, wenn man es heiß in 60%igen wässerigen Äthanol löst, und dieser Lösung warmes Aceton zufügt. Dabei ergeben sich nadelförmige Kristalle. Ähnlicherweise kristalliert sich das Solamargin aus einem 1 : 1 Gemisch von Äthanol und Aceton mit guter Ausbeute, in stäbchenförmigen Kristallen.

Die Wurzel von *Solanum laciniatum* wurde durch KOSOVÁ und HÁJKOVÁ [3] untersucht, die die Gegenwart von Solasonin und Solamargin nachwiesen. Unseren Untersuchungen gemäß sind in den Wurzeln außer Solasonin (25%) und Spuren von Solamargin noch zwei andere bisher unbeschriebene Glycoalkaloide anwesend, deren Aglycon Solasodin ist. Diese unbeschriebenen Alkaloide bezeichneten wir als Solaradixin (65%) und Solaradinin (10%). In der trockenen Wurzel beträgt der Gesamtglycosidgehalt 1,1%. Bei einer papierchromatographischen Untersuchung nach SZENDREY [4] waren die *Rt*-Werte: Solasonin 0,55, Solaradixin 0,44, Solaradinin 0,29. Das aus 50%igen wässerigen Aceton umkristallisierte Solaradixin wies einen Sdp. 264z (Boetius), $[\alpha]_D$ —45,8z ($c = 1$, Methanol) auf. Sein Zuckeranteil bestand — bei einer nach BOGNÁR und Mitarbeitern [5] durchgeführten Untersuchung — aus 2 Mol Glycose, 1 Mol Galaktose und 1 Mol Rhamnose.

Es wurde ein neues dünnschichtchromatographisches Verfahren für sowohl Aglycone wie auch Glycoalkaloide entwickelt. Dabei werden die Glycoside an einer Silikagel-Gipsschicht mittels mit Wasser gesättigten Butanols laufen gelassen (5. Stunden), während die Aglycone mit Chloroform als Laufmittel an einer Aluminiumoxid-Gipsschicht (1 Stunde) chromatographiert. Eine Chloroformlösung von Antimontrichlorid dient als Entwickler. Die er-

haltenen R_f-Werte waren: Solasonin 0,19, Solamargin 0,27, Tomatin 0,15, Solaradixin 0,11, Solaradinin 0,05; Solasodin 0,68, Solasodien 0,96, Tomatidin 0,40 und Solanidin 0,30.

ZUSAMMENFASSUNG

Aus den Wurzeln von *Solanum laciniatum* wurden zwei neue Glycoalkaloide mit Solasodin als Aglycon isoliert, die als Solaradixin und Solaradinin bezeichnet wurden. Der Zuckeranteil des Solaradixins besteht aus 2 Molen Glycose, 1 Mol Galaktose und 1 Mol Rhamnose. Ein neues dünnschichtchromatographisches Verfahren wurde zur Bestimmung der Glycoalkaloide und Aglycone der Solanumarte und eine neue Umkristallisiermethode für Solasonin und Solamargin entwickelt.

LITERATUR

1. Földesi, D., Máthé, I., Tétényi, P.: Gyógyszerészet **7**, 300 (1962).
2. Kuhn, R., Löw, I.: Chem. Ber. **88**, 289 (1955).
3. Kosová, V., Hájková, I.: Planta Med. **9**, 216 (1961).
4. Szendrey, G. L.: Arch. Pharmaz. **290/62**, 563 (1957).
5. Bognár, R., Nánási, P., Puskás, M.: Magyar Kém. Foly. **68**, 37 (1962).

Dr. Pál Bite
László Jókay
Frau Lili Pongrácz-Sterk

Budapest VII. Rottenbiller utca 26.

Printed in Hungary

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

A kézirat nyomdába érkezett: 1962. IX. 8. — Terjedelem: 10,75 (A/5) ív, 71 ábra

62.55939 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 один том. 4 томов публикуются в год.

Предназначенные для публикации рукописи следует направлять по адресу:

Acta Chimica
Budapest 502, Postafiók 24.

По этому же адресу направлять всякую корреспонденцию для редакции.

Подписная цена «*Acta Chimica*» — 110 форинтов за том. Заказы принимает предприятие по внешней торговле книг и газет «*Kultúra*» (Budapest I. Fő utca 32. Текущий счет № 43-790-057-181) или его заграничные представительства и уполномоченные.

INDEX

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

SOLYMOSI, F. and KRIX, N.: Catalysis of Solid Phase Reactions. Thermal Decomposition of Potassium Chlorate in the Presence of Various Metal Oxide Catalysts..... 241

PHYSIKALISCHE CHEMIE — PHYSICAL CHEMISTRY — ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

BENEDEK, P.: Continuous Gas Chromatography, VII. Separation of Gas Mixtures with Solid or Liquid Sorbents 257

ERDEY-GRÚZ, T. und GOLOPENCZA, O.: Einwirkung der Konzentration und der Temperatur auf die Sauerstoffüberspannung an der Platinanode in Schwefelsäurelösung 281

ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., SZEGEDI, R. und VAJASDY, I.: Über die Wirkung eines Sinusstroms auf Elektrodenvorgänge, VI. Die Wirkung eines Wechselstroms auf die Korrosion des Metallpaares Hg—Zn im Falle eines anodengesteuerten Vorganges 301

BOR, GY.: Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Metallcarbonylverbindungen, I. Exakte Bestimmung der C—O-Valenzschwingungsfrequenzen des Nickeltetracarbonyls, Eisenpentacarbonyls, Chrom-, Molybdän- und Wolframhexacarbonyls und des Kobaltnitrosylcarbonyls im Gaszustand 315

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY — ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

GÉCZY, I.: Synthetische lineare Polymere, XI. Zusammenhang zwischen der spezifischen Refraktion und dem Molekulargewlcht polymerhomologer Verbindungen..... 323

TÉTÉNYI, P., BABERNICS, L. and THOMSON, S. J.: On the Kinetics of the Catalytic Dehydrogenation of Hydroaromatic Compounds, IV. Investigation of the Mechanism of the Dehydrogenation of Cyclohexane with the Aid of Radioactive Carbon 335

NÁDASY, M. und JÓNÁS, K.: Über die spektrophotometrische, potentiometrische und polarographische Untersuchung des Germanium—Brenzkatechinkomplexes 339

BOGNÁR, R., RÁKOSI, M. und LITKEI, GY.: Flavonoide, VII. Darstellung von 3-Bromflavanon-Isomeren und 3-Bromflavon 353

BITE, P., JÓKAY, L. und PONGRÁCZ-STERK, L.: Neuere Angaben über die Steroidsubstanzen des *Solanum laciniatum.* (Vorläufige Mitteilung) 363

15. XII. 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, E. TÜDŐS, L. VARGHA

REDIGIT

Z. CSŰRÖS

TOMUS 34. 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 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.

AMPEROMETRISCHE BESTIMMUNG DER METALLE UNTER ANWENDUNG VON THIOACETAMID, III.*

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE CdS-FÄLLUNGSGESCHWINDIGKEIT MITTELS THIOACETAMIDS IN AMMONIAKALISCHEN Cd^{2+}-LÖSUNGEN

M. PRYSZCZEWSKA

(Institut für Allgemeine Chemie, Technische Hochschule, Szczecin, Polen)

Eingegangen am 26. Januar 1962

Die Geschwindigkeit der Sulfidfällung der Metalle mittels Thioacetamids (TAA) wurde schon früher von SWIFT und Mitarbeitern untersucht [1, 2, 3, 4, 5]. Diese Untersuchungen wurden aber in sauren Lösungen von Metallionen und bei erhöhter Temperatur (90° C) durchgeführt.

Die amperometrische Bestimmung der Metalle mittels Thioacetamids ist schon bei gewöhnlicher Temperatur durchführbar [6, 7], die dazu entsprechende Reaktionsgeschwindigkeit wird aber meist erst in alkalischen Lösungen der Metallionen erreicht.

Die Untersuchungen über die Sulfidfällung der Metalle mittels TAA unter Arbeitsbedingungen der amperometrischen Bestimmungen besitzen für amperometrische Probleme eine wesentliche Bedeutung.

Ähnliche Untersuchungen wurden schon früher [6] begonnen, hier werden sie fortgeführt. Während die Abhängigkeit der CdS-Fällungsgeschwindigkeit in ammoniakalischen Lösungen und bei gewöhnlicher Temperatur von manchen Faktoren früher [6] nur qualitativ besprochen wurde, wird sie in dieser Arbeit quantitativ behandelt.

Der Zweck vorliegender Untersuchungen ist, die Wahl der optimalen Bestimmungsbedingungen zur Amperometrie zu erleichtern.

Beschreibung der Versuche

Die Apparatur, die Vorbereitungsweise der Lösungen, die Ausführung der amperometrischen Bestimmungen der Cadmiumionen war dieselbe wie in der vorigen Arbeit [6].

Zur experimentellen Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit der CdS-Fällung wurde die dort [6] beschriebene polarographische Methode angewandt. Zuerst wurde der Einfluß der Konzentration der Cadmiumionen und der des Thioacetamids auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht.

In saurem Medium ist die CdS-Fällungsgeschwindigkeit nach SWIFT und Mitarbeitern [3] der Konzentration des Thioacetamids und der Cadmiumionen proportional. Diese Proportionalität gilt auch in ammoniakalischen Lösungen, wie es im Laufe dieser Untersuchungen festgestellt wurde, aber unter der Bedingung, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nicht zu hohe Werte annimmt.

* Mitteilung II: Acta Chim. Hung. **34**, 135 (1962).

Als nächstes Problem wurde der Einfluß der H^+-Ionenkonzentration auf die CdS-Fällungsgeschwindigkeit untersucht. Diese Untersuchungen wurden in Serien von Lösungen mit derselben* Ionenstärke und derselben NH_3H_2O-Konzentration durchgeführt. Die Zusammensetzung der Lösungen solcher Serien sowie die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tab. I, II und III und auf Abb. 1 angegeben.

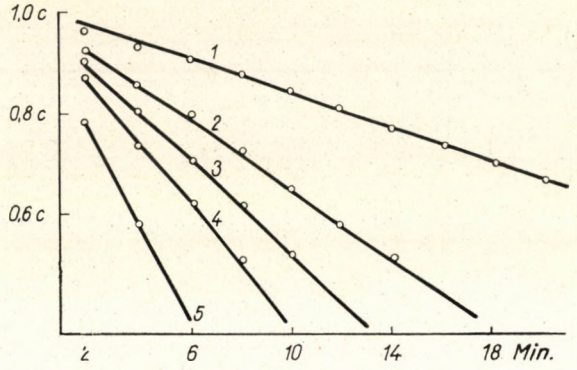


Abb. 1. Reaktionsgeschwindigkeit der CdS-Fällung als Funktion von $[H^+]$
Temperatur: 25°; Potential: —1,0 V; $[Cd(NO_3)_2] = c = 8{,}30 \cdot 10^{-4}$ m; $[CH_3CSNH_2] = [T] = 6{,}10 \cdot 10^{-4}$ m; $[NH_3H_2O] = 3{,}30 \cdot 10^{-1}$ m
Kurve 1: $[H^+] = 7{,}08 \cdot 10^{-11}$; Kurve 2: $[H^+] = 4{,}27 \cdot 10^{-11}$; Kurve 3: $[H^+] = 2{,}82 \cdot 10^{-11}$; Kurve 4: $[H^+] = 2{,}11 \cdot 10^{-11}$; Kurve 5: $[H^+] = 1{,}41 \cdot 10^{-11}$ m

Tabelle I

Einfluß der H^+-Ionenkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit der CdS-Fällung

Temp. = 25° C
Pot. = —1,0 V
$[Cd(NO_3)_2] = 8{,}30 \cdot 10^{-4}$ m
$[CH_3CSNH_2] = [T] = 6{,}10 \cdot 10^{-4}$ m
$[NH_3H_2O] = 3{,}30 \cdot 10^{-1}$ m

Nr.	$[H^+]$	$k' = -\frac{dc_{Cd}}{dt} \cdot \frac{c_H}{c_{Cd}c_T}$	$k'' = -\frac{dc_{Cd}}{dt} \cdot \frac{c_H^2}{c_{Cd}c_T}$	$k''' = -\frac{dc_{Cd}}{dt} \cdot \frac{c_H^{1/2}}{c_{Cd}c_T}$	$k'[NH_3H_2O]^2$
1.	$7{,}08 \cdot 10^{-11}$	$2{,}00 \cdot 10^{-9}$	$14{,}16 \cdot 10^{-20}$	$2{,}40 \cdot 10^{-4}$	$2{,}22 \cdot 10^{-10}$
2.	$4{,}27 \cdot 10^{-11}$	$2{,}54 \cdot 10^{-9}$	$10{,}80 \cdot 10^{-20}$	$3{,}75 \cdot 10^{-4}$	$2{,}80 \cdot 10^{-10}$
3.	$2{,}82 \cdot 10^{-11}$	$2{,}22 \cdot 10^{-9}$	$6{,}25 \cdot 10^{-20}$	$4{,}16 \cdot 10^{-4}$	$2{,}45 \cdot 10^{-10}$
4.	$2{,}11 \cdot 10^{-11}$	$2{,}15 \cdot 10^{-9}$	$4{,}50 \cdot 10^{-20}$	$4{,}70 \cdot 10^{-4}$	$2{,}39 \cdot 10^{-10}$
5.	$1{,}41 \cdot 10^{-11}$	$2{,}24 \cdot 10^{-9}$	$3{,}14 \cdot 10^{-20}$	$6{,}00 \cdot 10^{-4}$	$2{,}48 \cdot 10^{-10}$

Es wurde schon früher [6] festgestellt, daß die CdS-Fällungsgeschwindigkeit eine absteigende Funktion der H^+-Ionenkonzentration ist, was auch aus Abb. 1 leicht ersichtlich ist. Um diese Funktion zu bestimmen, hat man für die CdS-Fällungsgeschwindigkeit drei Gleichungen als mögliche in An-

* Die Ionenstärke der Lösungen derselben Serie war in allen untersuchten gerien gleich.

Tabelle II

Einfluß der H^+-Ionenkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit der CdS-Fällung

$[Cd(NO_3)_2] = 1{,}25 \cdot 10^{-3}$ m

Temp. = 25° C $[CH_3CSNH_2] = [T] = 6{,}10 \cdot 10^{-4}$ m

Pot. = —1,0 V $[NH_3H_2O] = 5{,}00 \cdot 10^{-1}$ m

Nr.	$[H^+]$	k' $-\frac{dc_{Cd}}{dt} \cdot \frac{c_H}{c_{Cd}c_T}$	k'' $-\frac{dc_{Cd}}{dt} \cdot \frac{c_H^2}{c_{Cd}c_T}$	k''' $-\frac{dc_{Cd}}{dt} \cdot \frac{c_H^{1/2}}{c_{Cd}c_T}$	$k'[NH_3H_2O]^2$
1.	$4{,}67 \cdot 10^{-11}$	$0{,}96 \cdot 10^{-9}$	$4{,}47 \cdot 10^{-20}$	$1{,}41 \cdot 10^{-4}$	$2{,}40 \cdot 10^{-10}$
2.	$2{,}82 \cdot 10^{-11}$	$0{,}94 \cdot 10^{-9}$	$2{,}64 \cdot 10^{-20}$	$1{,}76 \cdot 10^{-4}$	$2{,}35 \cdot 10^{-10}$
3.	$1{,}86 \cdot 10^{-11}$	$1{,}00 \cdot 10^{-9}$	$1{,}86 \cdot 10^{-20}$	$2{,}31 \cdot 10^{-4}$	$2{,}50 \cdot 10^{-10}$
4.	$1{,}41 \cdot 10^{-11}$	$0{,}86 \cdot 10^{-9}$	$1{,}21 \cdot 10^{-20}$	$2{,}26 \cdot 10^{-4}$	$2{,}15 \cdot 10^{-10}$
5.	$9{,}34 \cdot 10^{-12}$	$0{,}99 \cdot 10^{-9}$	$0{,}92 \cdot 10^{-20}$	$3{,}28 \cdot 10^{-4}$	$2{,}45 \cdot 10^{-10}$

Tabelle III

Einfluß der H^+-Ionenkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit der CdS-Fällung

$[Cd(NO_3)_2] = 8{,}30 \cdot 10^{-4}$ m

Temp. = 25° C $[CH_3CSNH_2] = [T] = 4{,}06 \cdot 10^{-4}$ m

Pot. = —1,0 V $[NH_3H_2O] = 6{,}70 \cdot 10^{-1}$ m

Nr.	$[H^+]$	k' $-\frac{dc_{Cd}}{dt} \cdot \frac{c_H}{c_{Cd}c_T}$	k'' $-\frac{dc_{Cd}}{dt} \cdot \frac{c_H^2}{c_{Cd}c_T}$	k''' $-\frac{dc_{Cd}}{dt} \cdot \frac{c_H^{1/2}}{c_{Cd}c_T}$	$k'[NH_3H_2O]^2$
1.	$1{,}78 \cdot 10^{-11}$	$0{,}60 \cdot 10^{-9}$	$10{,}60 \cdot 10^{-21}$	$1{,}41 \cdot 10^{-4}$	$2{,}66 \cdot 10^{-10}$
2.	$1{,}41 \cdot 10^{-11}$	$0{,}64 \cdot 10^{-9}$	$9{,}50 \cdot 10^{-21}$	$1{,}70 \cdot 10^{-4}$	$2{,}89 \cdot 10^{-10}$
3.	$1{,}05 \cdot 10^{-11}$	$0{,}64 \cdot 10^{-9}$	$6{,}64 \cdot 10^{-21}$	$1{,}95 \cdot 10^{-4}$	$2{,}85 \cdot 10^{-10}$
4.	$7{,}08 \cdot 10^{-12}$	$0{,}56 \cdot 10^{-9}$	$3{,}96 \cdot 10^{-21}$	$1{,}50 \cdot 10^{-4}$	$2{,}50 \cdot 10^{-10}$
5.	$3{,}55 \cdot 10^{-12}$	$0{,}62 \cdot 10^{-9}$	$2{,}20 \cdot 10^{-21}$	$3{,}30 \cdot 10^{-4}$	$2{,}80 \cdot 10^{-10}$

spruch genommen, in welchen die proportionale Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Thioacetamids und der Cadmiumionen berücksichtigt wurde. Es sind folgende Gleichungen:

$$-\frac{dc_{Cd}}{dt} = k' \cdot c_{Cd} \cdot c_T/c_H \qquad (1)^*$$

$$-\frac{dc_{Cd}}{dt} = k'' \cdot c_{Cd} \cdot c_T/c_H^2 \qquad (2)$$

$$-\frac{dc_{Cd}}{dt} = k''' \cdot c_{Cd} \cdot c_T/c_H^{3/2} \qquad (3)$$

* Von nun an werden folgende Abkürzungen angewandt: c_{Cd} statt $c_{Cd^{2+}}$, c_T statt $c_{CH_3CSNH_2}$ und c_H statt c_{H^+}.

Nach Einsetzen entsprechender Werte für c_{Cd}, c_T, c_H und experimentell erhaltener Werte von $-\frac{dc_{Cd}}{dt}$ in diese Gleichungen wurden die Werte von k', k'', k''' aus den Gleichungen (1), (2), (3) berechnet.

Aus den Tab. I, II, III, in welchen diese Werte zusammengestellt sind, ist leicht ersichtlich, daß in jeder Serie nur die Werte von k' aus Gleichung (1) annähernd konstant sind. Daraus folgt, daß Gleichung (1) die Reaktionsgeschwindigkeit der CdS-Fällung mittels Thioacetamids in den untersuchten ammoniakalischen Lösungen bestimmt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist also der H^+-Ionenkonzentration umgekehrt proportional.

Obwohl der Wert für k' in allen Lösungen einer Serie d. h. in Lösungen von derselben NH_3H_2O-Konzentration annähernd konstant ist, ist er jedoch verschieden für Serien von verschiedener NH_3H_2O-Konzentration (Tab. I, II, III). Aus entsprechenden Daten dieser Tabellen folgt, daß der Wert von k' aus der Gleichung (1) als absteigende Funktion der NH_3H_2O-Konzentration zu betrachten ist.

Um genügendes Versuchsmaterial zur Bestimmung dieser Funktion zu sammeln, wurden Untersuchungen der Reaktionsgeschwindigkeit in Serien von Lösungen von demselben pH-Wert und verschiedener NH_3H_2O-Konzentration durchgeführt. Untersuchungsergebnisse einer derartigen Serie von Lösungen sind in Tab. IV dargestellt.

Tabelle IV

Reaktionsgeschwindigkeit der CdS-Fällung als Funktion der NH_3H_2O-Konzentration

$[Cd(NO_3)_2] = 1{,}25 \cdot 10^{-3}$ m

Temp. = 25° C $\quad [CH_3CSNH_2] = [T] = 6{,}10 \cdot 10^{-4}$ m

Pot. = —1,0 V $\quad [H^+] = 5{,}62 \cdot 10^{-11}$ m

Nr.	$[NH_3H_2O]$	$k' = -\frac{dc_{Cd}}{dt} \cdot \frac{c_H}{c_{Cd}c_T}$	$k'[NH_3H_2O]$	$k'[NH_3H_2O]^2$
1.	$5{,}82 \cdot 10^{-1}$	$0{,}82 \cdot 10^{-9}$	$4{,}76 \cdot 10^{-10}$	$2{,}27 \cdot 10^{-10}$
2.	$5{,}00 \cdot 10^{-1}$	$1{,}07 \cdot 10^{-9}$	$5{,}34 \cdot 10^{-10}$	$2{,}68 \cdot 10^{-10}$
3.	$4{,}15 \cdot 10^{-1}$	$1{,}74 \cdot 10^{-9}$	$7{,}20 \cdot 10^{-10}$	$2{,}99 \cdot 10^{-10}$
4.	$3{,}33 \cdot 10^{-1}$	$2{,}25 \cdot 10^{-9}$	$7{,}40 \cdot 10^{-10}$	$2{,}45 \cdot 10^{-10}$
5.	$2{,}90 \cdot 10^{-1}$	$3{,}00 \cdot 10^{-9}$	$8{,}70 \cdot 10^{-10}$	$2{,}50 \cdot 10^{-10}$

Mit Steigen der NH_3H_2O-Konzentration nimmt der Wert von k' aus Gleichung (1) stufenweise ab, doch der Ausdruck $k' \cdot (NH_3H_2O)^2$ hat annähernd denselben Wert sowohl für alle Lösungen dieser Serie (d. h. der Serie aus Tab. IV), wie auch für Lösungen der Serien aus den Tab. I, II, III.

Die Gleichung:

$$k' \cdot c^2_{NH_3H_2O} = \text{constans} = k' \tag{4}$$

drückt diese Abhängigkeit aus. In Übereinstimmung damit ist der Wert von k' dem Quadrat der NH_3H_2O-Konzentration umgekehrt proportional.

Nach Einsetzen des Wertes für k' aus Gleichung (4) in Gleichung (1) erhält Gleichung (1) folgende Form:

$$-\frac{dc_{Cd}}{dt} = \varkappa' \cdot \frac{c_{Cd} \cdot c_T}{c^2_{NH_3H_2O} \cdot c_H} \tag{1'}$$

Der zahlenmäßige Wert von $\varkappa'$ wurde aus den Versuchsdaten (Tab. I bis IV) berechnet. Der Mittelwert für 25° C beträgt: $\varkappa' = 2.54 \cdot 10^{-10}$ Mol.^{2} L.$^{-2}$ Min.$^{-1}$ Gleichung (1') drückt die Abhängigkeit der CdS-Fällungsgeschwindigkeit von der H^+-Ionenkonzentration und zugleich von der NH_3H_2O-Konzentration aus.

Auf Grund dieser Gleichung hat man die CdS-Fällungsgeschwindigkeit in den Lösungen aus den Tab. I bis IV berechnet und mit den experimentell bestimmten verglichen (Tab. V).

Tabelle V

Nr.	$C_{NH_3H_2O} \cdot 10$ Mol/L	$C_H \cdot 10^{11}$	$-\frac{dc_{Cd}}{dt} \cdot 10^5$ Mol/L. Min.	
			experim. bestimmt	aus Gleichung (1') berechnet
1.	2,90	5,62	4,05	4,16
2.	3,33	7,08	1,44	1,63
3.	,,	5,62	3,00	3,18
4.	,,	2,82	4,00	4,08
5.	,,	2,11	5,20	5,43
6.	,,	1,41	8,09	8,18
7.	4,15	5,62	2,35	2,03
8.	5,00	,,	1,46	1,40
9.	,,	4,67	1,56	1,65
10.	,,	2,82	2,52	2,78
11.	,,	1,86	4,10	4,22
12.	,,	1,41	4,60	5,56
13.	,,	0,93	8,00	8,40
14.	5,82	5,62	1,11	1,27
15.	6,70	1,78	1,12	1,09
16.	,,	1,41	1,52	1,37
17.	,,	1,05	2,04	1,85
18.	,,	0,71	2,71	2,75
19.	,,	0,36	5,84	5,48

Die ziemlich gute Übereinstimmung der beiden Werte bestätigt den Schluß, daß Gleichung (1′) die CdS-Fällungsgeschwindigkeit im untersuchten NH_3H_2O-Konzentrationsintervall bestimmt.

Analoge Untersuchungen wurden im Gebiet viel höherer NH_3H_2O-Konzentrationen durchgeführt. Tab. VI, VII und VIII geben die Ergebnisse dieser Untersuchungen an, indem jede dieser Tabellen eine Serie der Lösungen von derselben NH_3H_2O-Konzentration betrifft.

Tabelle VI

Einfluß der H^+-Ionenkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit der CdS-Fällung

$[Cd(NO_3)_2] = 8{,}30 \cdot 10^{-4}$ m

Temp. = 25° C $[CH_3CSNH_2] = [T] = 6{,}10 \cdot 10^{-4}$ m

Pot. = —1,0 V $[NH_3H_2O] = 1{,}12$ m

Nr.	$[H^+]$	k' $-\frac{dc_{Cd}}{dt} \cdot \frac{c_H}{c_{Cd}c_T}$	k'' $-\frac{dc_{Cd}}{dt} \cdot \frac{c_H^2}{c_{Cd}c_T}$	k''' $-\frac{dc_{Cd}}{dt} \cdot \frac{c_H^{1/2}}{c_{Cd}c_T}$	$k'''[NH_3H_2O]$
1.	$4{,}17 \cdot 10^{-12}$	$2{,}55 \cdot 10^{-10}$	$10{,}60 \cdot 10^{-22}$	$1{,}24 \cdot 10^{-4}$	$1{,}40 \cdot 10^{-4}$
2.	$3{,}47 \cdot 10^{-12}$	$2{,}52 \cdot 10^{-10}$	$8{,}70 \cdot 10^{-22}$	$1{,}34 \cdot 10^{-4}$	$1{,}50 \cdot 10^{-4}$
3.	$2{,}51 \cdot 10^{-12}$	$2{,}00 \cdot 10^{-10}$	$5{,}00 \cdot 10^{-22}$	$1{,}28 \cdot 10^{-4}$	$1{,}44 \cdot 10^{-4}$
4.	$1{,}67 \cdot 10^{-12}$	$1{,}50 \cdot 10^{-10}$	$2{,}50 \cdot 10^{-22}$	$1{,}17 \cdot 10^{-4}$	$1{,}31 \cdot 10^{-4}$
5.	$4{,}17 \cdot 10^{-13}$	$0{,}64 \cdot 10^{-10}$	$0{,}27 \cdot 10^{-22}$	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$	$1{,}12 \cdot 10^{-4}$

Tabelle VII

Einfluß der H^+-Ionenkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit der CdS-Fällung

$[Cd(NO_3)_2] = 8{,}30 \cdot 10^{-4}$ m

Temp. = 25° C $[CH_3CSNH_2] = [T] = 6{,}10 \cdot 10^{-4}$ m

Pot. = —1,0 V $[NH_3H_2O] = 2{,}24$ m

Nr.	$[H^+]$	k' $-\frac{dc_{Cd}}{dr} \cdot \frac{c_H}{c_{Cd}c_T}$	k'' $-\frac{dc_{Cd}}{dt} \cdot \frac{c_H^2}{c_{Cd}c_T}$	k''' $-\frac{dc_{Cd}}{dt} \cdot \frac{c_H^{1/2}}{c_{Cd}c_T}$	$k'''[NH_3H_2O]$
1.	$1{,}74 \cdot 10^{-12}$	$6{,}00 \cdot 10^{-11}$	$10{,}40 \cdot 10^{-23}$	$4{,}55 \cdot 10^{-5}$	$1{,}05 \cdot 10^{-4}$
2.	$8{,}32 \cdot 10^{-13}$	$4{,}65 \cdot 10^{-11}$	$3{,}86 \cdot 10^{-23}$	$5{,}10 \cdot 10^{-5}$	$1{,}16 \cdot 10^{-4}$
3.	$4{,}17 \cdot 10^{-13}$	$2{,}65 \cdot 10^{-11}$	$1{,}10 \cdot 10^{-23}$	$4{,}10 \cdot 10^{-5}$	$0{,}91 \cdot 10^{-4}$
4.	$2{,}09 \cdot 10^{-13}$	$1{,}80 \cdot 10^{-11}$	$0{,}37 \cdot 10^{-23}$	$3{,}95 \cdot 10^{-5}$	$0{,}88 \cdot 10^{-4}$

Aus Tab. VI—VIII folgt, daß im Gebiet viel höherer NH_3H_2O-Konzentrationen als vorher, Gleichung (1′) ihre Gültigkeit verliert. Der Wert k' aus Gleichung (1) ist in verschiedenen Lösungen derselben Serie nicht mehr konstant, dagegen wird der Wert k''' aus Gleichung (3) für Lösungen derselben

Tabelle VIII

Einfluß der H^+-Ionenkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit der CdS-Fällung

$[Cd(NO_3)_2] = 8{,}30 \cdot 10^{-4}$ m

Temp. = 25° C $[CH_3CSNH_2] = [T] = 6{,}10 \cdot 10^{-4}$ m

Pot. = —1,0 V $[NH_3H_2O] = 3{,}36$ m

Nr.	$[H^+]$	k' $-\frac{dc_{Cd}}{dt} \cdot \frac{c_H}{c_{Cd}c_T}$	k'' $-\frac{dc_{Cd}}{dt} \cdot \frac{c_H^2}{c_{Cd}c_T}$	k''' $-\frac{dc_{Cd}}{dt} \cdot \frac{c_H^{1/2}}{c_{Cd}c_T}$	$k'''[NH_3H_2O]$
1.	$8{,}31 \cdot 10^{-13}$	$4{,}44 \cdot 10^{-11}$	$36{,}70 \cdot 10^{-24}$	$3{,}94 \cdot 10^{-5}$	$1{,}32 \cdot 10^{-4}$
2.	$5{,}62 \cdot 10^{-13}$	$2{,}52 \cdot 10^{-11}$	$14{,}00 \cdot 10^{-24}$	$4{,}06 \cdot 10^{-5}$	$1{,}37 \cdot 10^{-4}$
3.	$4{,}17 \cdot 10^{-13}$	$2{,}56 \cdot 10^{-11}$	$10{,}60 \cdot 10^{-24}$	$3{,}96 \cdot 10^{-5}$	$1{,}34 \cdot 10^{-4}$
4.	$2{,}78 \cdot 10^{-13}$	$1{,}64 \cdot 10^{-11}$	$4{,}34 \cdot 10^{-24}$	$3{,}11 \cdot 10^{-5}$	$0{,}99 \cdot 10^{-4}$
5.	$1{,}39 \cdot 10^{-13}$	$1{,}04 \cdot 10^{-11}$	$1{,}44 \cdot 10^{-24}$	$2{,}89 \cdot 10^{-5}$	$0{,}95 \cdot 10^{-4}$

Serie annähernd konstant. Das bedeutet eine Änderung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der H^+-Ionenkonzentration.

Zugleich änderte sich auch die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der NH_3H_2O-Konzentration.

Um diese Abhängigkeit zu bestimmen, wurden Untersuchungen über Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungsserien von demselben pH-Wert, aber von verschiedener und ziemlich hoher NH_3H_2O-Konzentrationen durchgeführt. Die Untersuchungsergebnisse einer derartigen Serie sind in Tab. IX und auf Abb. 2 zusammengestellt.

Der k'''-Wert in Tab. IX nimmt mit dem Ansteigen der NH_3H_2O-Konzentration der Lösung stufenweise ab.

Tabelle IX

Reaktionsgeschwindigkeit der CdS-Fällung als Funktion der NH_3H_2O-Konzentration

$[Cd(NO_3)_2] = 8{,}30 \cdot 10^{-4}$ m

Temp. = 25° C $[CH_3CSNH_2] = [T] = 6{,}10 \cdot 10^{-4}$ m

Pot. = —1,0 V $[H^+] = 4{,}17 \cdot {}^{-}10^{13}$ m

Nr.	$[NH_3H_2O]$	k' $-\frac{dc_{Cd}}{dt} \cdot \frac{c_H}{c_{Cd}c_T}$	k'' $-\frac{dc_{Cd}}{dt} \cdot \frac{c_H^2}{c_{Cd}c_T}$	k''' $-\frac{dc_{Cd}}{dt} \cdot \frac{c_H^{1/2}}{c_{Cd}c_T}$	$k'''[NH_3H_2O]$
1.	1,12 m	$6{,}43 \cdot 10^{-11}$	$2{,}69 \cdot 10^{-23}$	$10{,}00 \cdot 10^{-5}$	$1{,}12 \cdot 10^{-4}$
2.	2,24 m	$3{,}14 \cdot 10^{-11}$	$1{,}31 \cdot 10^{-23}$	$4{,}81 \cdot 10^{-5}$	$1{,}06 \cdot 10^{-4}$
3.	3,36 m	$2{,}56 \cdot 10^{-11}$	$1{,}06 \cdot 10^{-23}$	$3{,}96 \cdot 10^{-5}$	$1{,}34 \cdot 10^{-4}$
4.	4,49 m	$2{,}10 \cdot 10^{-11}$	$0{,}92 \cdot 10^{-23}$	$3{,}27 \cdot 10^{-5}$	$1{,}47 \cdot 10^{-4}$
5.	5,00 m	$1\,52 \cdot 10^{-11}$	$0{,}63 \cdot 10^{-23}$	$2{,}36 \cdot 10^{-5}$	$1{,}18 \cdot 10^{-4}$

Aber der Ausdruck: $k''' \cdot c_{NH_3H_2O}$ bleibt bei jeder NH_3H_2O-Konzentration annähernd konstant sowohl in dieser Tabelle als auch in den Tab. VI, VII und VIII. Die Untersuchungsergebnisse aus den Tab. VI, VII, VIII und IX erlauben, diese Abhängigkeit in der Form folgender Gleichung auszudrücken:

$$k''' \cdot c_{NH_3H_2O} = \text{constans} = \varkappa''' \tag{5}$$

Der Wert von k''' ist also der NH_3H_2O-Konzentration (nicht aber dem Quadrat dieser Konzentration wie vorher) umgekehrt proportional.

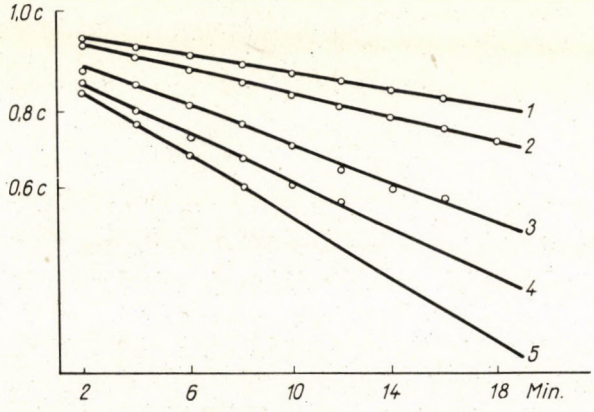


Abb. 2, CdS-Fällungsgeschwindigkeit als Funktion von $[NH_3H_2O]$
Temperatur: 25°, Potential: — 1,0 V; $[Cd(NO_3)_2] = 1{,}25 \cdot 10^{-3}$m; $[CH_3CSNH_2] = [T] = 6{,}10 \cdot 10^{-4}$m; $]H^+] = 5{,}62 \cdot 10^{-11}$ m; Kurve 1: $[NH_3H_2O] = 5{,}82 \cdot 10^{-1}$; Kurve 2: $[NH_3H_2O] = 5{,}00 \cdot 10^{-1}$; Kurve 3: $[NH_3H_2O] = 4{,}15 \cdot 10^{-1}$; Kurve 4: $[NH_3H_2O] = 3{,}33 \cdot 10^{-1}$; Kurve 5: $[NH_3H_2O] = 2{,}90 \cdot 10^{-1}$m

Nach dem Einsetzen des Wertes für k''' aus Gleichung (5) nimmt Gleichung (3) folgende Form an:

$$-\frac{dc_{Cd}}{dt} = \varkappa''' \cdot \frac{c_{Cd} \cdot c_T}{c_{NH_3H_2O} \cdot c_H^{\frac{1}{2}}} \tag{3'}$$

Diese Gleichung bestimmt die CdS-Fällungsgeschwindigkeit in konzentrierten ammoniakalischen Lösungen.

Aus den Tab. VI bis IX erhält man für den zahlenmäßigen Wert von k''' bei 25° C den Wert: $1{,}20 \cdot 10^{-4}$ $Mol^{\frac{1}{2}}$ $L^{-\frac{1}{2}}$ $Min.^{-1}$ Nach dem Einsetzen dieses Wertes in Gleichung (3′) kann man auf Grund dieser Gleichung die CdS-Fällungsgeschwindigkeit in konzentrierten NH_3H_2O-Lösungen bestimmen.

Die eben auf diese Weise berechneten Werte der CdS-Fällungsgeschwindigkeit der Lösungen aus den Tab. VI bis IX wurden zur Überprüfung der Gleichung (3′) angewandt.

Aus den bisher beschriebenen Untersuchungen folgt, daß der Wert der NH_3H_2O-Konzentration auf die CdS-Fällungsgeschwindigkeit einen wesentlichen Einfluß ausübt.

Ein besonderes Problem bildet der Einfluß der NH_3H_2O-Konzentration auf die amperometrischen Bestimmungsergebnisse, worüber schon früher [6] berichtet wurde.

Um im Zusammenhang damit entsprechendes Versuchsmaterial zu gewinnen, wurden die Prozentfehler der amperometrischen Bestimmung der Cadmiumionen bei jedem angewandten Wert der NH_3H_2O-Konzentration bestimmt. (Gleichzeitig mit den Untersuchungen über Reaktionsgeschwindigkeit wurde jede Cadmiumionenlösung amperometrisch titriert.)

Auf Grund solcher Versuchsdaten kann man das folgende NH_3H_2O-Konzentrationsintervall als für amperometrische Bestimmungen entsprechend annehmen:

$$2{,}0 \cdot 10^{-10}\ \text{Mol/L} \leqslant (NH_3H_2O) \leqslant 3{,}0\ \text{Mol/L}$$

Als Beispiel führen wir an, daß die Bestimmungsergebnisse dieser Titrationen, d. h. Titrationen aller Lösungen aus Tab. I, II, III, IV, VI, VII (die eben zum angegebenen NH_3H_2O-Konzentrationsintervall gehören) alle richtig sind, d. h. ihr Fehlerprozent übertrifft im allgemeinen nicht den normalen Wert derartiger Bestimmungen.

Bei der Anwendung zu geringer NH_3H_2O-Konzentration sind die Bestimmungsergebnisse zu niedrig, bei zu hohen können sie auch fehlerhaft, nämlich zu hoch werden. Im geeigneten NH_3H_2O-Konzentrationsbereich sind sie aber unter entsprechenden Arbeitsbedingungen richtig.

Zu den entsprechenden Arbeitsbedingungen gehört nicht nur die eigentliche Arbeitsmethode, sondern auch eine geeignete, nicht zu große CdS-Fällungsgeschwindigkeit.

Durch die Wahl geeigneter Werte für: $[H^+]$, $[Cd^{2+}]$ und $[CH_3CSNH_2]$ kann die Reaktionsgeschwindigkeit gewissermaßen reguliert werden.

Es wäre angezeigt — mit Rücksicht auf die Bestimmungsergebnisse —, von den für eine gegebene NH_3H_2O-Konzentration möglichen Werten eher den mittleren als den höchsten zu wählen.

Es wurde nämlich im Laufe der amperometrischen Bestimmungen beobachtet, daß bei zu hohen Reaktionsgeschwindigkeiten die Bestimmungsergebnisse im allgemeinen fehlerhaft (zu niedrig) sind.

Besprechung der Ergebnisse

Bei vorliegenden Untersuchungen erwies es sich, daß für Cadmiumionenlösungen von ziemlich hoher NH_3H_2O-Konzentration die Abhängigkeit der CdS-Fällungsgeschwindigkeit vom pH-Wert und von der Ammoniak-

konzentration eine andere ist als für verdünnte NH_3H_2O-Lösungen. (Es ändert sich die Art der Gleichung, welche die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt.)

Aus analoger Änderung der reaktionsbestimmenden Gleichung der Sulfidfällung mittels Thioacetamids in saurem Medium schließen SWIFT und Mitarbeiter auf die Änderung des Mechanismus der Reaktion der Cd^{2+}-, Pb^{2+}- und Zn^{2+}-Ionen mit Thioacetamid [1, 3, 5]. Diese Autoren nehmen zwei Reaktionsmechanismen als möglich an:

1. Die unmittelbare Reaktion von Metallionen mit Thioacetamid.

2. Die Reaktion von Metallionen mit H_2S, der als Produkt der vorhergehenden Hydrolyse entsteht. Die Hydrolyse des Thioacetamids bildet den geschwindigkeitsbestimmenden Faktor des zweiten (mittelbaren) Prozesses, was — den Autoren nach — viel geringere Reaktionsgeschwindigkeit bedingt.

In unserem Fall bedeutet die Änderung der geschwindigkeitbestimmenden Gleichung — beim Übergang zu höheren Ammoniakkonzentrationen — wahrscheinlich auch die Änderung des Mechanismus der Reaktion.

Die oben gegebene Erklärung dieser Änderung ist jedoch hier nicht anwendbar, weil schon bei gewöhnlicher Temperatur eine ziemlich hohe CdS-Fällungsgeschwindigkeit im ganzen untersuchten NH_3H_2O-Konzentrationsgebiet dafür spricht, daß die Reaktion zwischen Cadmiumionen und Thioacetamid sowohl in konzentrierten als in verdünnten NH_3H_2O-Lösungen direkt verläuft.

Untersuchungen über die Reaktionsgeschwindigkeit anderer Metalle mit Thioacetamid in alkalischen Lösungen sind im Gang.

Vielleicht werden sie die Erklärung der hier festgestellten Abhängigkeiten erleichtern.

ZUSAMMENFASSUNG

Der für amperometrische Titration der Cadmiumionen mittels Thioacetamids geeignete NH_3H_2O-Konzentrationsbereich ($0{,}2$ Mol/L $\leqslant (NH_3H_2O) \leqslant 3{,}0$ Mol/L) wurde experimentell bestimmt. In diesem Bereich, der sowohl verdünnte wie auch ziemlich konzentrierte Ammoniaklösungen umfaßt, erhält man — unter entsprechenden Arbeitsbedingungen — richtige Bestimmungsergebnisse.

Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit der CdS-Fällung in verdünnten ammoniakalischen Lösungen wird folgende Gleichung angegeben:

$$\frac{dc_{Cd}}{dt} = k' \cdot \frac{c_{Cd} \cdot c_T}{c_H \cdot c^2_{NH_3H_2O}} \qquad (1')$$

Der zahlenmäßige Wert von k' aus dieser Gleichung beträgt — wie die experimentellen Daten zeigen —: $2{,}54 \cdot 10^{-10}$ Mol.^{2}L.$^{-2}$Min^{-1}. Die Gültigkeit dieser Gleichung wurde in folgendem Bereich überprüft: $0{,}2$ Mol/L $\leqslant (NH_3H_2O) \leqslant 0{,}7$ Mol/L.

Für die Reaktionsgeschwindigkeit in konzentrierten Ammoniaklösungen wurde folgende Gleichung erhalten:

$$\frac{dc_{Cd}}{dt} = k''' \cdot \frac{c_{Cd} \cdot c_T}{c^{1/2}_H \cdot c_{NH_3H_2O}} \qquad (3')$$

Der zahlenmäßige Wert von k''' aus dieser Gleichung beträgt: $1{,}20 \cdot 10^{-4}$ Mol$^{1/2}$·L$^{1/2}$Min^{-1}. Die Gültigkeit dieser Gleichung wurde im Bereich: $1{,}0$ Mol/L $\leqslant (NH_3H_2O) \leqslant 5{,}0$ Mol/L überprüft.

LITERATUR

1. SWIFT, E. H., BUTLER, E. A.: Analyt. Chem. **28,** 146 (1956).
2. BUTLER, E. A., PETERS, D. G., SWIFT, E. H.: Analyt. Chem. **29,** 419 (1957).
3. BOWERSOX, D. F., SWIFT, E. H.: Analyt. Chem. **30,** 1288 (1958).
4. BOWERSOX, D. F., SMITH, D. M., SWIFT, E. H.: Talanta **2,** 142 (1959).
5. BOWERSOX, D. F., SMITH, D. M., SWIFT, E. H.: Talanta **3,** 282 (1960).
6. PRYSZCZEWSKA, M.: Acta Chim. Hung. **34,** 135 (1962).
7. PRYSZCZEWSKA, M.: Chemia Analityczna **5,** 931 (1960).

Amperometric Determination of Metals with the Aid of Thioacetamide, III.

Investigations on the Precipitation Rate of CdS by Thioacetamide in Ammoniacal Solutions of Cd^{2+}

M. PRYSZCZEWSKA

Summary. The range of NH_3H_2O-concentration best suitable for the amperometric titration of cadmium ions with thioacetamide (0.2 moles/liter $\leqslant [NH_3H_2O] \leqslant$ 3.0 moles/liter) was established by experiments. In this range, which comprises both diluted and concentrated solutions of ammonia, correct analytical results can be obtained on applying adequate experimental conditions.

For the determination of the reaction rate of CdS-precipitation in diluted ammoniacal solutions the equation

$$-\frac{dc_{Cd}}{dt} = k' \frac{c_{Cd} \cdot c_T}{c_H \cdot c^2_{NH_3H_2O}} \qquad (1')$$

is given. The numerical value of k' from this equation ranges, as the experimental data show, $2.54 \cdot 10^{-10}$ moles^2/l$^{-2} \cdot$ min^{-1}. The validity of equ. (1′) was proved in the concentration range 0.2 moles/l $\leqslant [NH_3H_2O] \leqslant$ 0.7 moles/l.

For the reaction rate in concentrated ammonia solutions, in turn, the equation

$$-\frac{dc_{Cd}}{dt} = k''' \frac{c_{Cd} \cdot c_T}{c_H \cdot c_{NH_3H_2O}} \qquad (3')$$

was evolved. The numerical value of k''' from equ. (3′) ranges $1.20 \cdot 10^{-4}$ moles$^{½} \cdot$ min^{-1}. The validity of equ. (3′) was proved in the concentration range 1.0 mole/l $\leqslant [NH_3H_2O] \leqslant$ 5.0 moles/l.

Амперометрическое определение металлов при помощи тиоацетамида, III.

Изучение скорости осаждения сульфида кадмия тиоацетамидом в аммиачных растворах Cd^{2+}

М. ПРИЩЕВСКА

Резюме. Экспериментально установлен диапазон концентрации NH_3H_2O [0,2 моль/л $\leqslant (NH_3H_2O) \leqslant$ 3,0 моль/л], еще пригодной для амперометрического титрования ионов кадмия тиоацетамидом, в пределах которой при соблюдении соответствующих экспериментальных условий получаются удовлетворительные результаты.

Автор приводит уравнение, описывающее скорость осаждения сульфида кадмия в разбавленных аммиачных растворах:

$$-\frac{dc_{Cd}}{dt} = k' \cdot \frac{c_{Cd} \cdot c_T}{c_H \cdot c^2_{NH_3H_2O}} \qquad (1')$$

на основании экспериментальных результатов для k' получается значение $2{,}54 \cdot 10^{-10}$ моль^{2}л$^{-2}$мин$^{-1}$. Уравнение (1′) оказывалось действительным в диапазоне 0,2 моль/л $\leqslant (NH_3H_2O) \leqslant 0.7$ моль/л.

В концентрированных аммиачных растворах скорость реакции определяется уравнением:

$$-\frac{dc_{Cd}}{dt} = k''' \cdot \frac{c_{Cd} \cdot c_T}{c_H^{1/2} \cdot c_{NH_3H_2O}} \qquad (3')$$

на основании которого для k''' получается значение $1{,}20 \cdot 10^{-4}$ моль$^{1/2} \cdot$ л$^{1/2} \cdot$ мин$^{-1}$. Уравнение (3′) оказалось действительным в диапазоне 1,0 моль/л $\leqslant (NH_3H_2O) \leqslant 5{,}0$ моль/л.

Doz. Dr. Maria PRYSZCZEWSKA; Szczecin, Mickiewicza 66, Polska

STUDIES ON THE RADIOLYSIS OF AQUEOUS POTASSIUM IODIDE SOLUTIONS

L. BOTÁR and I. SAFARIK

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

Received November 21, 1961

Introduction

The formation of iodine from aqueous iodide solutions by irradiation with ionizing radiations, is recently a subject of interest. A great deal of experimental results were obtained, which were interpreted as indicating that hydrogen atoms formed in radiolysis are capable of oxidizing iodide ions to iodine in a 0.8 N H_2SO_4-solution [1, 2]. The amount of iodine formed was found to be greatly dependent on the H^+-ion concentration, and to account for this observation, it was postulated that the actual oxidizing agent which reacts with the iodide ion was the H_2^+, formed from hydrogen atoms and hydrogen ions, according to the equilibria

$$H + H^+ \rightleftharpoons H_2^+$$

$$H_2^+ + I^- \rightleftharpoons H_2 + I$$

Similar results were obtained when such solutions were irradiated with ultraviolet light [3, 4]. WEISS suggested the pH dependence of the iodide ion photolysis also to be due to the formation and reaction of the molecular ion H_2^+ [5]. CZAPSKI and STEIN produced hydrogen atoms in an electrodeless high frequency discharge and observed the oxidation of iodide ions by the hydrogen atoms introduced into the acid aqueous solution. They also concluded the H_2^+-ions to be the species responsible for the oxidation [6, 7].

LEFORT systematically investigated the pH-dependence of the radiolysis of aqueous KI solutions in the range of $pH \geqslant 2$ [8]. Up till now, in the range of $pH < 2$, in this regard solely photochemical investigations were carried out. Since an important part of radiation-chemical investigations on aqueous solutions were performed in 0.8 N H_2SO_4 solutions, it seemed desirable for us to carry out further investigations. We have, therefore, studied the effect of the changes in the acid concentration over the pH range of 0.5—3.3, and have attempted to explain the results in terms of current radical theory.

Experimental

Reagent grade sulphuric acid and potassium iodide were used without further purification. The water used was redistilled from alkaline permanganate and acidic dichromate.

γ-irradiations were carried out in a ^{60}Co source of 60 Curies. Dose rates were determined by means of the ferrous sulphate dosimeter according to FRICKE, with a value G (Fe^{3+}) of 15.5. Irradiations were performed at two dose rates: 8.3 r s^{-1} ml^{-1} and 2.3 r s^{-1} ml^{-1}.

As the solutions of potassium iodide are very sensitive to light, the external surface of the reaction vessel was blackened. Preliminary tests have shown that under these conditions no oxidation was caused by light.

Iodine formed on irradiations wa determined by direct reading in a spectrophotometer of type SF—4, at 289 nm. The extinction coefficient was taken as 14 840 cm^{-1} M^{-1} l. Extinction values were corrected at the higher concentrations of iodide ions.

Results and discussion

The formation of iodine, as a function of energy absorbed in aqueous potassium iodide solutions at different pH values, is shown in Fig. 1. As the

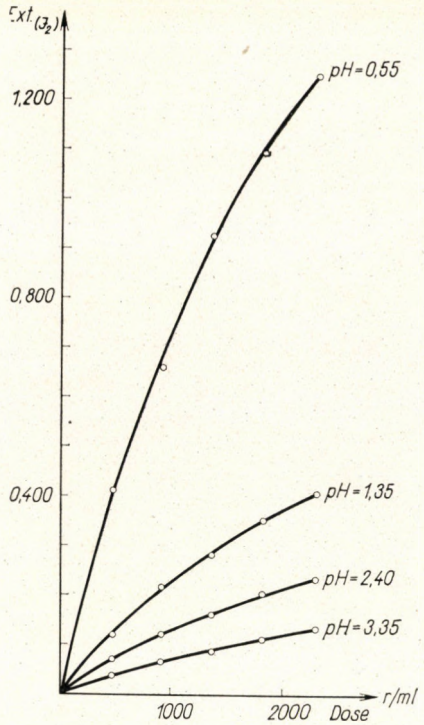


Fig. 1. Iodine formation as a function of the absorbed dose, in aqueous potassium iodide solutions, at different pH values
KI = $5 \cdot 10^{-3}$ M/l, dose rate: 8.3 r s^{-1} ml^{-1}

oxidation progresses, the rate appears to fall in each of the solutions; the decrease is attributed to the reduction of iodine by hydrogen atoms, which process becomes important at higher iodine concentrations. At a given dose, the amount of iodine formed increases with the decrease of the pH, at high H^+-ion concentrations the dependence becomes much greater.

The results of our investigations carried out at two different dose rates showed no appreciable effect to be detected at higher pH values, the rate of oxidation of the iodide ions in the range of pH = 1.3—3.3 proved to be independent of the dose rate. However, in the case of high H^+-ion concentration, the oxidation process was found to be greatly affected by the dose rate, as can be seen in Fig. 2.

Values for $G(I)$ were calculated from the initial slopes of the curves in Fig. 1, the relative amount of iodine produced at low total doses being so

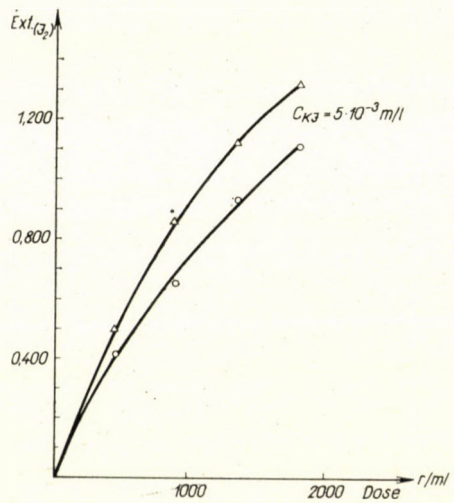


Fig. 2. Iodine formation as a function of the absorbed dose, at two different dose rates. pH = 0.55. ○; 8.3 r s^{-1} ml^{-1}, △; 2.3 r s^{-1} ml^{-1}

small that it does not apppreciably compete with the iodide ions for intermediates, the reduction of iodine is negligible. Initial $G(I)$ values are listed in Table I.

Table I

Initial G(I) values, at different H^+-ion concentrations

pH:	3.35	2.40	1.35	0.55
$G(I)$:	1.6	3.3	6.1	19.9

The variations of the initial $G(I)$ values with the pH are shown in Fig. 3. A slight increase in $G(I)$ can be seen as the pH is decreased from 3.3 to about 1.3, after which there is a sharp rise with a further decrease of the pH. The shape of the curve points to the existence of at least two pH-dependent oxidation processes, one of which seems to prevail at pH $< \sim 1.3$ only.

According to the recent free radical theory, irradiated water dissociates into free radicals H and OH, some of which combine to form molecular H_2 and H_2O_2, while others escape this initial recombination, and react with the dissolved materials present:

$$H_2O \longrightarrow H,\ OH,\ H_2\ H_2O_2 \tag{1}$$

LEFORT in his fundamental article on the radiolysis of aqueous potassium iodide solutions suggested, for the oxidation of iodide ions, the following reaction scheme [8]:

$$I^- + OH \rightarrow I + OH^- \tag{2}$$

$$I^- + H_2O_2 \rightarrow I + OH^- + OH \tag{3}$$

$$I + I \rightarrow I_2 \tag{4}$$

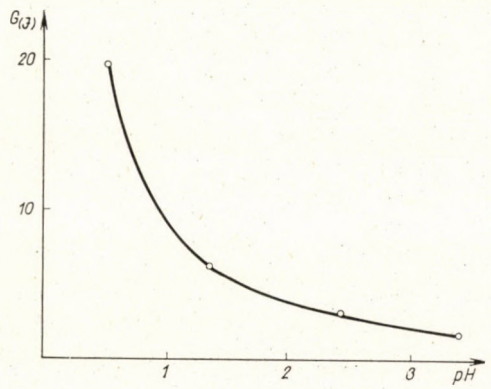


Fig. 3. The variations with the pH of initial $G(I)$ values

In the presence of air, the hydrogen atom reduces oxygen to HO_2, which in turn results in the oxidation of additional iodide ions. This process may be written as follows:

$$H + O_2 \rightarrow HO_2\,, \qquad HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2 \tag{5}$$

The radiolytic iodine formation was studied by LEFORT in the range from pH = 2 up to pH = 11. According to our investigations, the trend of the curve giving the dependence of $G(I)$ on the H^+-ion concentration is similar to LEFORT's observations. The numerical values of the yields were found to differ, which, however, may be explained by the differences in the experimental conditions, as LEFORT used 35 kV rays for irradiation.

This is quite different at pH values lower than 2, *i. e.* just in the pH range the study of which was intended in this work. Namely, LEFORT extrapolated the obtained $G(I)$ values to pH = 0, but according to our results these yields proved to be erroneous, as at a pH-value of about 1.3 the trend of the curve significantly changes. Therefore, it seemed reasonable to assume,

that a marked change in the mechanism of the oxidation process ensues at high H^+-ion concentrations.

We have attempted to calculate the yields of iodine formation, on the basis of the mechanism considered above, by using accepted values for the yields of the different radical and molecular products initially formed in water radiolysis* [9]. Assuming that the reactions which occur at higher pH values would be (2), (3), and (5), $G(I)$ should be equal to $G_{OH} + G_{H^+} + 2\,G_{H_2O_2}$. However, as reaction (2) is pH-independent, the dependence of the yield on the pH in the region from pH = 1.3 to 3.3 may be interpreted by assuming that the reactivity of H_2O_2 is greatly affected by the H^+-ion concentration. As all OH radicals that escaped recombination are assumed to oxidize one iodide ion according to reaction (2), it is not quite clear, why at low H^+-ion concentrations $G(I)$ is less than $G(OH)$. Our results seem to be consistent with the view that as a result of the accumulation of H_2O_2 molecules, reaction (6) becomes rapid and leads to a competition between the H_2O_2 and the iodide ions for the OH radicals.

$$H_2O_2 + OH \rightarrow H_2O + HO_2 \qquad (6)$$

In the range of high H^+-ion concentrations the sudden rise of $G(I)$ may result from reaction (7) in which H atoms are scavenged by H^+-ions to form H_2^+ molecular ions, by which the iodide ions are oxidized.

$$H + H^+ \rightarrow H_2^+, \qquad H_2^+ + I^- \rightarrow I + H_2 \qquad (7)$$

In this case reaction (5) is negligible and every H atom oxidizes one iodide ion. Therefore, according to reactions (2), (3) and (7) the total yield should be equal to $G_H + G_{OH} + G_{H_2O_2}$. $G(I)$ values obtained by our experiments are significantly higher than the values predicted on the basis of the above consideration. Such high values for $G(I)$ can only be explained by assuming the existence of a chain reaction, but in order to fully understand this mechanism, further investigations seem to be necessary.

In the low H^+-ion concentration region the yield of iodine formation is indifferent to the change of dose rate, whereas at low pH, $G(I)$ markedly decreases as the dose rate is increased (Fig. 2). This fact may be explained by the assumption that at high dose rates a greater part of the radicals will combine with each other, and the number of the H-atoms taking part in the oxidation of iodide ions, should decrease. In the range of low H^+-ion concentrations, iodine formation is only due to reactions (2) and (3), therefore, the relation between the number of OH and H_2O_2 is a less important factor.

*

	G_{H_2}	$G_{H_2O_2}$	G_H	G_{OH}
in neutral water	0.45	0.70	2.75	2.25
0.8 N H_2SO_4	0.45	0.81	3.68	2.96

SUMMARY

Investigations have been carried out to study the effect of H^+-ion concentration on the yield of iodine formed by irradiation in aqueous potassium iodide solutions. Results showed a slight increase in $G(I)$ in the range of pH = 3.3—1.3, whereas with a further decrease in pH a sharp rise was to be observed. Explanations were attempted on the basis of radical theory but in order to fully clarify the oxidation mechanism, further investigations seem to be necessary.

LITERATURE

1. Weiss, J.: Nature **165,** 728 (1950).
2. Schwarz, H. A., Loose, J. P., Allen, A. O.: J. Am. Chem. Soc. **76,** 4693 (1954).
3. Dainton, F. S., Sills, S. A.: Nature **186,** 879 (1960).
4. Jortner, J., Levine, R., Ottolenghi, N., Stein, G.: J. Phys. Chem. **65,** 1232 (1961).
5. Rigg, T., Weiss, J.: J. Chem. Soc., 4198 (1952).
6. Czapski, G., Jortner, J., Stein, G.: J. Phys. Chem. **63,** 1769 (1959).
7. Czapski, G., Jortner, J., Stein, G.: J. Phys. Chem. **65,** 960 (1961).
8. Lefort, M.: J. chim. phys. **47,** 776 (1950).
9. Allen, A. O., Rotschild, W. G.: Rad. Research **7,** 591 (1957).

Untersuchungen über die Radiolyse wässeriger Kaliumjodidlösungen

L. BOTÁR und I. SAFARIK

Zusammenfassung. Untersuchungen wurden durchgeführt, um die Wirkung der Wasserstoffionenkonzentration auf die Ausbeute der Jodbildung bei der Bestrahlung wässeriger Kaliumjodidlösungen zu studieren. Die Ergebnisse zeigten, daß sich der Wert $G(J)$ im pH-Bereich 3,3—1,3 in geringem Maße erhöht, während bei der weiteren Verminderung des pH-Wertes eine scharfe Erhöhung auftritt. Es wurde versucht, auf Grund der Radikaltheorie eine Erklärung vorzulegen, obzwar zur endgültigen Ermittlung des Oxydationsmechanismus noch weitere Untersuchungen benötigt sind.

Изучение радиолиза водных растворов иодистого калия

Л. БОТАР и И. ШАФАРИК

Резюме. Авторы изучали влияние концентрации водородных ионов на количество иода, образовавшегося в водных растворах иодистого калия под действием облучения. Согласно полученным результатам, в диапазоне pH 3,3—1,3 величина $G(J)$ обнаруживает незначительное увеличение, но при дальнейшем снижении pH наблюдается сильное увеличение значения $G(J)$. Делается попытка объяснить данное явление на основании теории радикалов, однако для выяснения механизма окисления требуются дальнейшие исследования.

László Botár
Imre Safarik
Budapest II. Pusztaszeri út 57/69.

ÜBER DIE KATALYTISCHEN EIGENSCHAFTEN DER CER(IV)- UND CER(III)-IONEN IN DER ZERSETZUNGSREAKTION DER CAROSCHEN SÄURE*

L. J. Csányi und L. Domonkos

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Szeged, Ungarn)

Eingegangen am 9. Januar 1962

Wir haben beobachtet, daß die Carosche Säure in gewissen Fällen mit den Cer(IV)-Ionen in Reaktion tritt [1]. Eine ähnliche Reaktion wurde früher von Bach [2] sowie von Baeyer und Villiger [3] wahrgenommen, als die Peroxyschwefelsäure in Anwesenheit von Mangan(II)-Ionen mit Permanganat vermengt wurde. Diese Beobachtungen weisen darauf hin, daß sich die Carosche Säure in einigen Fällen wie das freie Wasserstoffperoxid verhalten kann, was mit den allgemeinen Kenntnissen im Gegensatz steht. Deshalb wurde diese als Ausnahme erscheinende Reaktion näher untersucht.

Versuchsergebnisse und Diskussion

Bei den Orientierungsversuchen wurden Cer(IV)- und Peroxyschwefelsäurelösungen in verschiedenen Konzentrationen zusammengegossen und nach einer Minute die Reaktion durch Zugabe von arseniger Säure und Wasserstoffperoxid abgestellt. Der Verlauf der Reaktion wurde durch die Bestimmung des Überschusses der zugegebenen Reagenzien festgestellt. Nach den so gewonnenen experimentellen Angaben hängt das Ausmaß der Reaktion hauptsächlich vom Verhältnis der Anfangskonzentrationen der Cer(IV)- und Peroxysulfat-Ionen ab. Wenn dieses Verhältnis genügend groß ist, zersetzt sich die Peroxyschwefelsäure schon innerhalb einer Minute fast vollständig, während die Cer(IV)-Ionen kaum reduziert werden. Für die Geschwindigkeit der Reaktion ist es kennzeichnend, daß — selbst wenn das Verhältnis gleich 0,1 ist — die Zersetzung 50% beträgt.

Da sich die vorher erwähnte analytische Methode für die Verfolgung der Zersetzungsreaktion nicht als genügend genau und bequem erwies, wurde die Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung mit Hilfe eines modifizierten Warburg-Apparates gemessen. Unsere Versuchsergebnisse können im folgenden zusammengefaßt werden:

* Vorgetragen auf dem XVII. IUPAC Kongreß (München) am 5. September 1959.

1. Die Ordnung der Reaktion wurde durch die van't Hoffsche Differentialmethode bestimmt. Die Neigung der $\log w - \log c$ Funktionen ergaben in guter Annäherung 1, wo c die Konzentration der Caroschen Säure ist. Dies deutet darauf hin, daß die Reaktion hinsichtlich der Caroschen Säure erster Ordnung ist.

2. Mit der Erhöhung der Konzentration der Cer(IV)-Ionen nimmt die Zersetzungsgeschwindigkeit zu. Eine zehnfache Konzentrationsvergrößerung verursacht eine vierfache Zunahme in der Geschwindigkeitskonstante.

3. Die Geschwindigkeit hängt weitgehend von der Qualität und der Konzentration der angewandten Säuren ab. In Anwesenheit von Salpetersäure verläuft die Zersetzung schneller als in Schwefelsäure. Die Erhöhung der Säurekonzentration erhöht die Geschwindigkeit der Reaktion bei jeder Säure, einen quantitativen Zusammenhang konnten wir jedoch bisher noch nicht feststellen.

4. Die Zersetzungsgeschwindigkeit hängt stark von der Struktur der Cer(IV)-Lösungen ab.

5. Die Aktivierungsenergie der Zersetzung beträgt 8,7 Kcal.

6. Die Geschwindigkeit der Zersetzung wird durch Zugabe von Cer(III)-Ionen stark vermindert.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Cer(IV)-Ionen die Zersetzung der Peroxyschwefelsäure katalysieren, gleichzeitig aber erleiden sie infolge von Nebenreaktionen eine 4—8%ige Reduktion. Die Zersetzung hängt stark von der Struktur der Cer(IV)-Lösungen sowie von der Konzentration der anwesenden Cer(III)-Ionen ab. Da die Lösungsstruktur wegen der verwickelten Hydrolysengleichgewichte schwer reproduzierbar ist, ist die Reproduzierbarkeit der Geschwindigkeitsmessungen nur im Falle derselben Lösungen ausreichend. Deshalb werden die Versuchsergebnisse hier nur qualitativ interpretiert. Die Erklärung lautet folgendermaßen:

Unserer Auffassung nach kommt die Zersetzung der Caroschen Säure dadurch zustande, daß sie mit dem anwesenden Cer(IV)-Komplex eine schnelle Austauschreaktion eingeht. In dem so entstandenen Peroxysulfatokomplex wird die -O.O- Bindung der Caroschen Säure durch die elektronenanziehende Wirkung der zentralen Cer(IV)-Ionen derart aufgelockert, daß die Aufspaltung auch schon in saurer Lösung leicht eintritt. Die bei der Bindungsaufspaltung entstandenen OH- bzw. Komplexradikale können eine starke polymerisierende Wirkung auf Acrylnitryl bzw. Biphthalate ausüben. Die OH-Radikale können auch auf zweierlei Art weiterreagieren. Entweder zersetzen sie sich zu Sauerstoff und Wasser, oder sie bilden Wasserstoffperoxid. Das Wasserstoffperoxid wird natürlich durch Cer(IV)-Ionen zu Sauerstoff oxydiert. Mit dieser letzten Reaktion ist es zu erklären, warum sich mehr Sauerstoff bildet, als die aus der Gleichung $H_2SO_5 \rightarrow 1/2\ O_2 + H_2SO_4$ berechnete Menge. Da die Gleichgewichtskonzentration des Peroxysulfatokomplexes von der Stabilität

des als Katalysator wirkenden Cer(IV)-Komplexes abhängt, ist es leicht zu verstehen, daß die Zersetzung der Caroschen Säure durch die Struktur der Cer(IV)-Lösung bedeutend beeinflußt wird. Es ist bekannt, daß die Qualität der anschließenden Liganden nicht allein bei der Bestimmung der Stabilität des Komplexes, sondern auch bei der Einstellung der Elektronendichte des Zentralions eine Rolle spielt. Dementsprechend ist, da der Abschirmungseffekt der $ClO_4 < NO_3 < SO_4$-Ionen nach SANDERSON [4] in der gegebenen Reihenfolge zunimmt, die Zersetzungsgeschwindigkeit in Anwesenheit von Perchlor- und Salpetersäure größer, als im Falle von Schwefelsäure, welche eine stärkere Abschirmung ausübt.

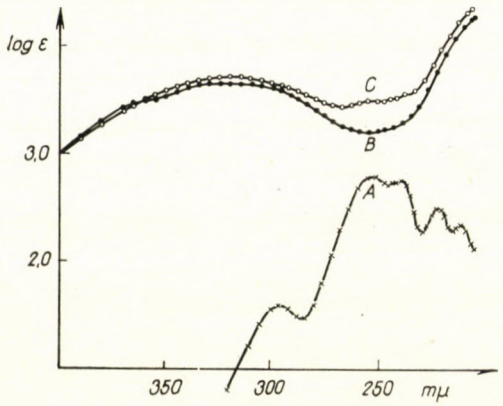


Abb. 1

Die Abhängigkeit der Reaktion von der Säurekonzentration ist ebenfalls einfach zu erklären. Bei niedriger Acidität existieren stabile 2- oder mehrkernige Hydroxokomplexe, die mit dem Peroxysulfat nur in geringerem Maße austauschbar sind. Mit der Erhöhung der Säurekonzentration verwandeln sich die Hydroxokomplexe in Nitrato- bzw. Sulfatokomplexe, deren Stabilität kleiner ist, deshalb nimmt die Zersetzungsgeschwindigkeit zu.

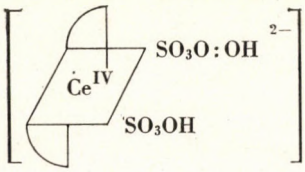
Die Wirkung der Cer(III)-Ionen wird dahin gedeutet, daß die Cer(III)-Ionen mit den Cer(IV)-Ionen in Wechselwirkung treten und sich so zwei- oder mehrkernige Komplexe bilden. In dem Wechselwirkungskomplex kommt eine gleichmäßige Elektronenverteilung dadurch zustande, daß die Elektronendichte des Cer(IV)-Anteiles zu- und die des Cer(III)-Anteiles abnimmt. Wegen der Veränderung der Elektronenverteilung des Katalysators ändert sich auch die Auflockerung der -O.O- Bindung der Caroschen Säure. In Schwefelsäure-Medium verlangsamen die Cer(III)-Ionen die Reaktion, was ohne weiteres zu verstehen ist.

Die Komplexbildung zwischen Cer(IV)- und Cer(III)-Ionen in einem salpetersauren Medium wurde von BLAUSTEIN und GRYDER [5] nachgewiesen,

im schwefelsauren Medium dagegen konnte eine solche Wechselwirkung bisher nicht beobachtet werden. Zur Kontrolle unserer Annahme wurde die Lichtabsorption einer Cer(III)- (Kurve A), Cer(IV)- (Kurve B) und beide Ionen enthaltenden Lösung (Kurve C) in Anwesenheit von Schwefelsäure gemessen (Abb. 1). Wie es gut zu sehen ist, erscheint im Bereich 220—360 mμ eine bedeutende optische Wechselwirkung schon im Falle von Cer(III): Cer(IV) Molverhältnis 1 : 1. Die Struktur der Absorptionskurve des Wechselwirkungskomplexes weist eine wesentliche Abänderung im Gegensatz zu den Spektren der einzelnen Ionen an sich auf, was ein Beweis für die Änderung der Elektronenverteilung ist.

Die hier erörterte qualitative Erklärung kann im folgenden Schema zusammengefaßt werden:

$$\left[Ce^{IV}(SO_4)_3^{2-}\right] + HSO_5^- + H^+ \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}}$$



(1)

$$[Ce(SO_4)_2(SO_3OH)(SO_3OOH)^{2-}] + H_2O \rightarrow [Ce(SO_4)_3^{2-}] + 2\,OH + H_2SO_4 \qquad (2)$$

$$2\,OH \begin{cases} \nearrow \tfrac{1}{2}\,O_2 + H_2O \\ \searrow H_2O_2 \end{cases} \qquad (3)$$

$$H_2O_2 + 2\,Ce^{IV} \rightarrow O_2 + 2\,H^+ + 2\,Ce^{III} \qquad (4)$$

$$[Ce^{IV}(SO_4)_3^{2-}] + [Ce^{III}(SO_4)^+] \overset{K_5}{\rightleftharpoons} [Ce^{IV}(SO_4)_3Ce^{III}(SO_4)^-] \qquad (5)$$

Die Zersetzung der Caroschen Säure auf Einwirkung von Permanganat kann ähnlicherweise erklärt werden. Die Zersetzung kommt nämlich nur in Anwesenheit von Mangan(II)-Ionen zustande, wenn sich infolge der Guyardschen Reaktion Mangan(III)-, eventuell Mangan(IV)-Komplexe bilden können. Diese Mangankomplexe wirken mit Cer(IV)-Ionen in analoger Weise.

Auf Grund des Gesagten ist festzustellen, daß sich die Carosche Säure nicht wie das freie Wasserstoffperoxid verhält. Die durch Cer(IV)- und Mangani-Ionen hervorgerufene Zersetzung ist das Endergebnis von komplexchemischen Faktoren.

Die Verfasser sprechen ihren aufrichtigen Dank Herrn Professor Dr. Z. G. Szabó, korr. Mitglied der Ungarischen Akademie der Wissenschaften für sein stätiges Interesse aus.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde festgestellt, daß die Zersetzung der Caroschen Säure durch Cer(IV)- und Cer(III)-Ionen stark katalysiert wird. Dies kommt deshalb zustande, weil die Cer-Ionen mit Peroxyschwefelsäure einen Komplex bilden, infolgedessen wird die -O.O- Bindung des Substrates wesentlich aufgelockert.

LITERATUR

1. CSÁNYI, L. J., SOLYMOSI, F.: Acta Chim. Hung. **13,** 19 (1957).
2. BACH, A.: Ber. **33,** 1506, 3111 (1900).
3. BAEYER, A., VILLIGER, V.: Ber. **33,** 2489 (1900).
4. SANDERSON, R. T.: J. Chem. Educ. **31,** 2 (1954).
5. BLAUSTEIN, B. D., GRYDER, J. W.: J. Am. Chem. Soc. **79,** 540 (1957).

On the Catalytic Properties of Cerium(IV) and Cerium(III) Ions in the Decomposition Reaction of Caro's Acid

L. J. CSÁNYI and L. DOMONKOS

Summary. It was found that the decomposition of Caro's acid is vigorously catalyzed by cerium(IV) and cerium(III) ions. This takes place in a way that cerium ions form a complex with peroxysulphuric acid, and thus significantly loosen the -O.O- bond of the substrate.

Каталитические свойства ионов церия(IV) и церия(III) в реакции разложения кислоты Каро

Л. Й. ЧАНИ и Л. ДОМОНКОШ

Резюме. Авторы установили, что разложение кислоты Каро в сильной степени катализируют ионы церия(IV) и церия(III). Это происходит таким образом, что ионы церия образуют комплекс с персерной кислотой и в значительной мере расшатывают связь -O.O- субстрата.

Dr. László J. CSÁNYI
László DOMONKOS
Szeged, Beloiannisz tér 7

ÜBER DAS BIS-(N-METHYLSALICYLALDIMIN)-NICKEL(II)

(VORLÄUFIGE MITTEILUNG)

J. CSÁSZÁR

(Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität Szeged)

Eingegangen am 26. Januar 1961

Zahlreiche diamagnetische planar-quadratische Ni(II)-Komplexe weisen in ihrer Lösung — von der Donoreigenschaft des Lösungsmittels abhängig — einen Paramagnetismus auf [1, 2]. Die N-Alkyl-substituierten bis-(Salicylaldimin)Ni(II)-Komplexe sind in festem Zustand diamagnetisch, zeigen aber in Chloroform, Benzol, Pyridin usw. gelöst einen bedeutenden Paramagnetismus [3]. Diese Änderung wurde auf Grund der Ligandfeldtheorie gedeutet [4, 5], wobei nachgewiesen wurde [4], daß der paramagnetische Triplettzustand sowohl bei einer planar-quadratischen als auch bei einer tetraedrischen und oktaedrischen Anordnung möglich ist. So erscheint es unbegründet, diese Erscheinung auf Grund der stereochemischen Umordnung des Moleküls [1, 2] zu behandeln.

Das bis-(N-Methylsalicylaldimin)Ni(II) ($NiSAMA_2$) ist in festem Zustande diamagnetisch [6], in Dibutylphthalat bei 32° mit einem BM-Werte von 1,54 [8], in Benzol mit 2,22 [3], in Dioxan mit 2,28 [3], in Chloroform mit 2,3 [4], in Pyridin mit 3,16 [3] paramagnetisch, wird aber in Diphenyl oder in festem Zustande nach Erhitzen auf etwa 180° mit einem BM-Werte von 3,2 [3] ebenfalls paramagnetisch [6, 7]. Dieser Komplex unterscheidet sich bezüglich seiner magnetischen Eigenschaften erheblich von den anderen Komplexen der Homologenreihe. Schon im Grundzustande muß man mit einem bedeutenden Triplettcharakter (in Benzollösung bei 25° C etwa 40% [9]) rechnen, was auch dadurch bezeugt wird, daß im langwelligen Gebiet des Absorptionsspektrums eine solche Bande geringer Intensität erscheint, welche bei den anderen Alkylimin-Komplexen nicht so ausgeprägt ist.

Die bei 9800 K erscheinende niedrige Bande (Abb. 1, Kurve 1) des in Chloroformlösung ermittelten Absorptionsspektrums des transplanaren [10] (Formel I) diamagnetischen Komplexes ist dem Übergange $^3B_{3g} \rightarrow {}^3B_{1g}$ zuzuordnen, während die Bande bzw. Inflexion bei 16 800 und 19 800 K zu den Übergängen $^3B_{3g} \rightarrow {}^1B_{3g}$ und $^3B_{3g} \rightarrow {}^1B_{1g}$ gehören [4]. Die Struktur des Spektrums blieb in Äthanol, Benzol, Dioxan und Aceton unverändert.

Das Reflexionsspektrum dieser Verbindung (Kurve 2) ist im wesentlichen dem Lösungsspektrum ähnlich. Dies beweist, daß beim Lösen in den genannten

Lösungsmitteln keine wesentliche Änderung der Struktur bzw. des Energiezustandes des Komplexes auftritt. Die im Spektrum befindliche Bande bzw. Inflexion entspricht den Übergängen $^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{3g}$ und $^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$, während die niedrigen Banden im Infraroten den spin-verbotenen Übergängen entsprechen. Im Polarisationsspektrum der monoklinen und orthorhombischen

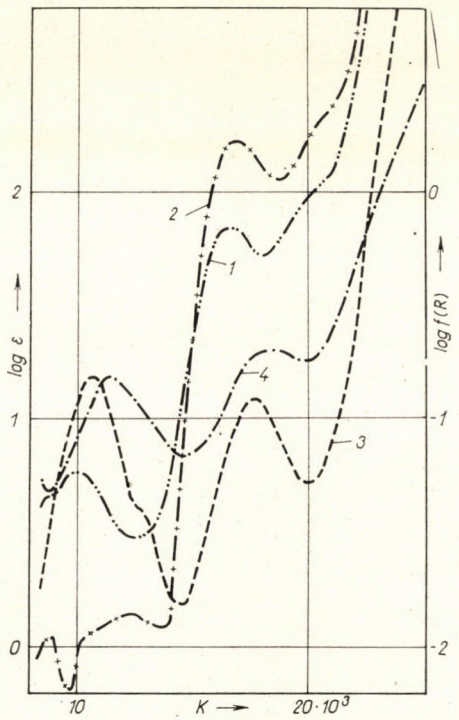


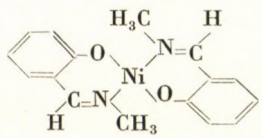
Abb. 1

Form des Komplexes mit der Symmetrie D_{2h} sind bei 16 800 und 20 500 bzw. 16 500 und 19 600 K die Banden derselben Übergänge zu finden [11].

In Lösungsmitteln von starkem Donorcharakter, z. B. Pyridin (Kurve 3), erscheinen die für paramagnetische Ni(II)-Komplexe charakteristischen Banden (Tab. I), die den Übergängen $^3B_{3g} \rightarrow {}^3B_{1g}$ und $^3B_{3g} \rightarrow {}^3B_{2g}$ entsprechen. Bei $NiSAMA_2$ liegen die Energien des niedrigsten Triplett- und Singlettzustandes zueinander sehr nahe und im festen Zustand steht der Komplex nahe dem Schnittpunkte dieser beiden Zustände. In Lösung ist ein Übergang in den Triplettzustand möglich, falls die Kristallfeldstärke abnimmt, aber auch die Perturbationswirkung zweier Lösungsmittelmoleküle entlang der z-Achse übt eine ähnliche Wirkung aus, und der Komplex wird paramagnetisch.

Tabelle I

Komplex	Übergang	K (cm^{-1})
$[NiSAMA_2]$ fest, in Reflexion; BM = 0	$^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{3g}$	16 900
	$\rightarrow {}^1B_{1g}$	20 400
$[NiSAMA_2]$ in Chloroform; BM = 2,2	$^3B_{3g} \rightarrow {}^3B_{1g}$	9 800
	$\rightarrow {}^1B_{3g}$	16 800
	$\rightarrow {}^1B_{1g}$	19 800
$[NiSAMA_2]$ in Pyridin; BM = 3,16	$^3B_{3g} \rightarrow {}^3B_{1g}$	10 600
	$\rightarrow {}^3B_{2g}$	17 600
$[NiSAMA_2]$ fest, in Reflexion; BM = 3,2	$^3B_{3g} \rightarrow {}^3B_{1g}$	11 400
	$\rightarrow {}^3B_{2g}$	18 400



Formel I

Es ist zu bemerken, daß sich in einem Lösungsmittelgemisch von Chloroform-Pyridin ein Para-Dia-Gleichgewicht ausbildet. Für die spektrophotometrisch bestimmten Werte von log K ergaben sich — berechnet mit der Formel $K = [NiSAMA_2 \cdot Py_2]/[NiSAMA_2]\,[Py]^2$ — bei den Temperaturen 293,

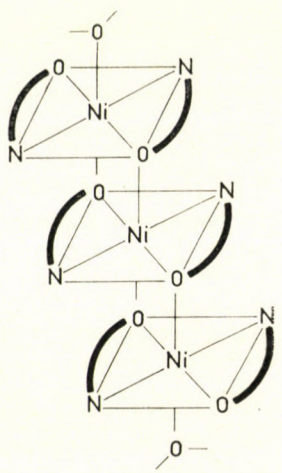


Abb. 2

303 bzw. 313° K die Werte 1,41, 1,35 und 1,30; der Zusammenhang $\log K = 1/T$ ist mit guter Annäherung linear. Die berechneten thermodynamischen Konstanten des Gleichgewichts sind $\Delta H = -2{,}30$ kCal/Mol, $\Delta G = -1{,}87$ kCal/Mol

und $\Delta S = -1{,}46$ Cal/Mol. Grad. Die von CLARK und ODELL[2] auf Grund magnetischer Messungen in reiner Chloroformlösung bestimmten Konstanten des $K = [\text{Dia}]/[\text{Para}]$ Gleichgewichts sind bei $T = 257$, 273, 298 bzw. 316° K 0,25, 0,38, 1,48 und 2,69, während ΔH, ΔG und ΔS bei diesem System die Werte 7,21,—0,36 kCal/Mol und 25 Cal/Mol. Grad besitzen.

Wird der Komplex mehrere Stunden lang auf etwa 180° C erhitzt, ergibt sich ein gelbbraunes paramagnetisches Isomer. Die neue Verbindung ist praktisch unlöslich, deshalb nimmt man an [6], daß sich eine polymere Form mit sechs-koordiniertem Ni(II) bildet (Formel **II**), in der die Bindungskraft zwischen den Molekülen wesentlich größer ist als bei der diamagnetischen α (rhombischen) Modifikation [12]. Wird die Substanz längere Zeit in Pyridin erhitzt, so stimmt das Spektrum der erhaltenen Lösung mit demjenigen der diamagnetischen Form überein, während das durch die KBr-Methode ermittelte UV-Spektrum [7] der festen Probe ebenfalls eine Ähnlichkeit mit dem Spektrum der diamagnetischen Form aufweist. Um so größer ist jedoch die Abweichung im sichtbaren und nahen Infrarot (Kurve 4). Wie bei der Pyridinlösung, erscheinen auch hier die zu den Triplett—Triplett Übergängen gehörigen Banden. Die in thermischem Gleichgewicht befindlichen Triplett- und Singlettzustände [4] werden nach einer wesentlichen Erhöhung der Temperatur gegen den Triplettzustand verschoben. Nach längerem Stehen übergeht aber die paramagnetische Form wieder in die in festem Zustande stabilere diamagnetische Modifikation, obzwar diese Rückbildung sehr langsam verläuft, und das Spektrum nach sechs Wochen noch keine wesentliche Änderung aufweist.

Nach den vorliegenden Ergebnissen ist die Entwicklung einer polymeren Form mit sechs-koordiniertem Ni(II) wahrscheinlich; bei der Annahme der Bildung eines planar-quadratischen Komplexes müßte nämlich in der Lage und Intensität der Banden eine erheblichere Änderung eintreten. Eine tetraedrische Struktur ist weder auf Grund des magnetischen Momentes, noch auf Grund der Struktur des Spektrums wahrscheinlich.

Die Geschwindigkeit der in festem Zustande vor sich gehenden Dia $\rightarrow$ $\rightarrow$ Para Umwandlung ist in bedeutendem Maße temperaturabhängig. Bei 140 und 160° C gemessen, wiesen die Geschwindigkeitskonstanten die Werte von $2{,}2 \cdot 10^{-5}$ bzw. $4{,}6 \cdot 10^{-4}$ auf. Es ist zu bemerken, daß diese Konstanten spektrophotometrisch bestimmt wurden und mehr oder weniger statistische Werte darstellen.

ZUSAMMENFASSUNG

Auf Grund der Untersuchung der Lösungs- bzw. Reflexionsspektren der dia- bzw. paramagnetischen Modifikationen des Bis-(N-Methylsalicylaldimin)Ni(II)-Komplexes wurde festgestellt, daß in paramagnetischen Isomeren die Anwesenheit des sechs-koordinierten Ni(II)-Ions wahrscheinlich ist. Im Reflexionsspektrum der paramagnetischen Form erscheinen die Banden für die normal-paramagnetischen Ni(II)-Komplexe charakteristischen Triplett—Tri-

plett Übergänge. Das sich in einem Gemisch von Chloroform und Pyridin entwickelnde Gleichgewicht sowie die Geschwindigkeit des in festem Zustande stattfindenden Dia → Para Überganges wurde ebenfalls untersucht.

LITERATUR

1. Willis, J. B., Mellor, D. P.: J. Am. Chem. Soc. **69,** 1237 (1947).
2. Clark, H. C., Odell, A. L.: J. Chem. Soc. **1955,** 3431.
3. Sacconi, L., Paoletti, P., Del Re, G.: J. Am. Chem. Soc. **79,** 4062 (1957).
4. Maki, G.: J. Chem. Phys. **29,** 1129 (1958).
5. Ballhausen, C. J., Liehr, A. D.: J. Am. Chem. Soc. **81,** 538 (1959).
6. Harris, C. M., Lenzer, S. L., Martin, R. L.: Austr. J. Chem. **11,** 331 (1958).
7. Sacconi, L., Paoletti, P., Cini, R.: J. Am. Chem. Soc. **80,** 3583 (1958).
8. Sacconi, L., Cini, R., Campolini, M., Maggio, F.: J. Am. Chem. Soc. **82,** 3487 (1960).
9. Clark, H. C., O'Brien, R. J.: Can. J. Chem. **37,** 436 (1959).
10. Frasson, E., Panattoni, E., Sacconi, L.: J. Phys. Chem. **63,** 1908 (1959).
11. Fergusson, J.: J. Chem. Phys. **34,** 611 (1961).
12. Meuthen, B., v. Stackelberg, M.: Z. anorg. allg. Chem. **305,** 279 (1960).

On bis-(N-Methyl-salicylaldimine)-nickel(II)

J. CSÁSZÁR

Summary. On the basis of investigations of the solution spectra and reflexion spectra of the diamagnetic and paramagnetic forms, respectively, of the complex, the presence of six-coordinated nickel in the paramagnetic form of the complex appears probable. The reflexion spectrum of the paramagnetic form contains the bands of triplet—triplet transitions characteristic of the nickel(II) complexes which are normally paramagnetic. Further, the equilibrium formed in a mixture of chloroform and pyridine, and the rate of the dia → para conversion taking place in a solid state were also studied.

О бис-(N-метил-салицилалдимин)-никеле(II)

Й. ЧАСАР

Резюме. Изучая спектр раствора и отражения диа- и парамагнитной формы комплекса, автор считает вероятным наличие в парамагнитном изомере шести-координированного никеля. Спектр отражения парамагнитной формы содержит полосы переходов триплет — триплет, характерных для нормально парамагнитных комплексов никеля(II). Затем автор изучал равновесие, наступающее в смеси хлороформа и пиридина, а также скорость превращения диа → пара, происходящего в твердом состоянии.

Dr. József Császár; Szeged, Rerrich Béla tér, Ungarn

INFRAROTSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN METALLCARBONYLVERBINDUNGEN, II.*

EINWIRKUNG VON LÖSUNGSMITTELN AUF DAS INFRAROTSPEKTRUM DER METALLCARBONYLE

GY. BOR

(Ungarisches Erdöl und Erdgas Forschungsinstitut, Veszprém)

Eingegangen am 13. Dezember 1961

Die mit hoher Auflösung erhaltenen Infrarotspektren, des $Co_2(CO)_8$ und $Co_4(CO)_{12}$ [1, 2, 3], wurden in n-Hexan- bzw. n-Heptanlösung aufgenommen. Es zeigte sich, daß die neu erkannten Einzelheiten der Spektren, die bei der Beurteilung der Molekülsymmetrie eine entscheidende Bedeutung haben, in halogenhältigen, aromatischen, oder polaren Lösungsmitteln nicht bemerkbar sind, infolge einer ungewöhnlich starken Verbreiterung der C—O-Valenzschwingungsbanden in diesen Lösungsmitteln. Dieser Effekt ist an dem Spektrum des Dikobaltoctacarbonyls auf Abb. 1 gezeigt.

Da in der Literatur oft Metallcarbonylspektren oder Frequenzangaben veröffentlicht werden, die mit Anwendung verschiedener Lösungsmittel erhalten wurden, schien es wünschenswert, systematische Untersuchungen durchzuführen, um die Gesetzmäßigkeiten des Lösungsmitteleffektes näher kennenzulernen.

Die Einwirkung verschiedener Lösungsmittel auf das in Lösung aufgenommene Spektrum wird in unseren Tagen in weiten Kreisen studiert. Der Lösungsmitteleffekt erfolgt in drei Richtungen: bei verschiedenen Lösungsmitteln können Unterschiede in der Lage des Absorptionsmaximums, in der Intensität der Bande (gemessen in integralen Intensitätseinheiten) und in der Breite der Bande (gemessen bei der Hälfte der Extinktion) bestehen. Die leichter interpretierbaren Fälle der Lösungsmittelwirkung sind jene, in welchen zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Molekül tatsächlich eine chemische Wechselwirkung zustande kommt, z. B. durch Ausbildung einer Wasserstoffbrücke. Die Theorien zur Erklärung des Lösungsmitteleffektes bei jenen Lösungsmitteln, die keine Donoreigenschaften aufweisen (z. B. Dipol-Dipol-Wechselwirkung), sind erst im Ausbau begriffen [4]. Unsere Untersuchungen bezüglich des Lösungsmitteleffektes im Falle der eigentümlichen Verbindungsgruppe der Metallcarbonyle liefern auch von diesem Gesichtspunkt neuartige Daten.

* Mitteilung I.: Acta Chim. Hung. **34**, 315 (1962). Eine zusammenfassende vorläufige Mitteilung dieser beiden Arbeiten erschien inzwischen: Spectrochim-Acta **18**, 817 (1962).

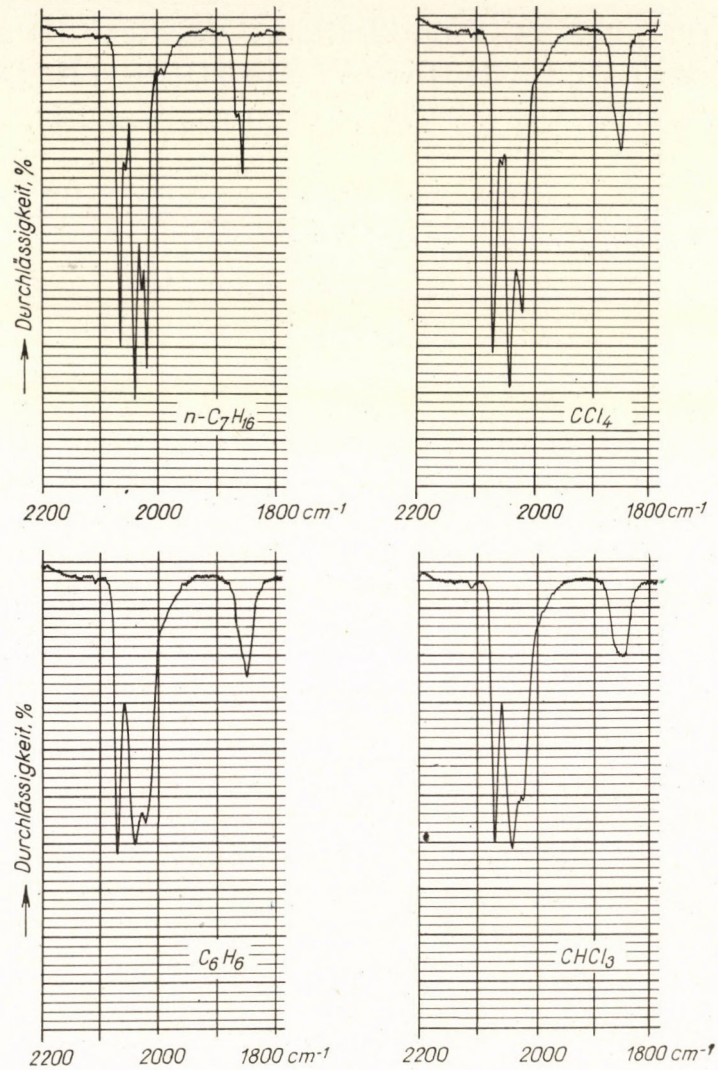


Abb. 1. IR-Spektrum des $Co_2(CO)_8$ im C—O-Valenzschwingungsbereich in verschiedenen Lösungsmitteln

Da die Bestimmung der integralen Intensität der Absorptionsbanden ziemlich umständlich ist, und die Herstellung und Spektrenaufnahme von Lösungen mit genauer Konzentration der luftempfindlichen Metallcarbonyle eine weitere Schwierigkeit bedeutet, wurden Intensitätsmessungen im allgemeinen nicht durchgeführt und nur die Veränderungen der Lage (Frequenz) und Bandenbreite der Absorptionsbanden in verschiedenen Lösungsmitteln

gemessen.* Vom Gesichtspunkt unserer primären Zielsetzung, nämlich der Auswahl jener Aufnahmebedingungen, welche die beste Auflösung gewährleisten, sowie auch von jenem der exakten Bestimmung der Wellenzahl sind diese beiden Daten wichtig.

Als geeignete Modellsubstanz für die quantitative Untersuchung der Lösungsmittelwirkung bot sich das Nickeltetracarbonyl dar, da dieses infolge der tetraedrischen Symmetrie seines Moleküls nur eine einzige infrarotaktive fundamentale C—O-Valenzschwingungsbande besitzt. Im Falle der Verbindungen, bei welchen mehrere, nahe beieinander liegende Absorptionsbanden auftreten, wird die Bestimmung der Bandenbreiten durch die teilweise Überdeckung der Banden, welche im Falle von Lösungsmitteln mit höherer Polarität noch gesteigert wird, unmöglich gemacht. Die Ergebnisse unserer an der C—O-Valenzschwingungsbande des Nickeltetracarbonyls vorgenommenen Messungen wurden in Tab. I zusammengefaßt. Über diese Resultate ist schon früher kurz berichtet worden [5].

Tabelle I

Einwirkung verschiedener Lösungsmittel auf Frequenz und Bandenbreite der infrarotaktiven C—O-Valenzschwingungsbande des $Ni(CO)_4$

Lösungsmittel	C—O-Frequenz, ν_{CO}, cm^{-1}	Frequenzabnahme im Vergleich zur Lösung in Hexan cm^{-1}	Halbwertsbreite, $\Delta\nu_{1/2}^{(a)}$, cm^{-1}
(Dampf)	2057,6	—	—
Cyclohexan	2044,7	1,3	4,6
n-Hexan	2046,0	—	5,0
n-Heptan	2045,7	0,3	5,0
$Cl_2C = CCl_2$	2043,4	2,6	8,5
CCl_4	2044,7	1,3	10,2
Toluol	2041,6	4,4	19,0
Benzol	2041,4	4,6	19,3
Äthylalkohol	2045,4	0,6	20,0
Dioxan	2040,1	5,9	22,0
Chloroform	2043,9	2,1	22,5
Tetrahydrofuran	2042,0	4,0	22,5
Aceton	2043,5	2,5	24,5
Methyläthylketon	2042,9	3,1	25,2

* *Anmerkung bei der Korrektur:* Unlängst hat K. NOACK (Cologny—Genève) an einer Reihe von Metallcarbonylverbindungen, in einigen Fällen auch in verschiedenen Lösungsmitteln eingehende Intensitätsbestimmungen durchgeführt (Privatmitteilung, erscheint demnächst).

Beim Studium der in der Tabelle enthaltenden Daten fällt es auf, daß die Frequenz der untersuchten Bande von den Lösungsmitteln relativ wenig beeinflußt wird. Dies steht im Gegensatz zum Verhalten der C=O-Valenzschwingungsbande der organischen Ketone, bei welchen die Frequenz in polaren Lösungsmitteln stark abnimmt. So ist z. B. die C=O-Frequenz des Acetons in Chloroform um eine Wellenzahl von 12 cm^{-1} niedriger, als in n-Hexan [6].

Die Breite der Absorptionsbande des Nickelcarbonyls, gemessen bei der Hälfte der Extinktion (sog. Halbwertsbreite) ist in halogenhältigen, aromatischen bzw. polaren Lösungsmitteln wesentlich größer, als in gesättigten Kohlenwasserstoffen. Diese Erscheinung bedeutet gleichfalls einen grundlegenden Unterschied den Ketonen gegenüber. Die Halbwertsbreite der C=O-Bande des Acetons in n-Hexanlösung beträgt laut der Angaben von ARCHIBALD und PULLIN [6] 15 cm^{-1}, in Chloroform 13 cm^{-1}, und ist am kleinsten in Benzol und Tetrachloräthylen: 10,5 cm^{-1}. In Tab. I wurden die Lösungsmittel in der Reihenfolge der zunehmenden Bandenbreite eingetragen. Es zeigt sich, daß die Frequenzverschiebung diese Reihenfolge keineswegs einhält, und es läßt sich zwischen den beiden Effekten keinerlei Zusammenhang feststellen.

Die Absorptionsbande des Nickeltetracarbonyls, deren Verhalten in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht wurde, gehört der Schwingungsklasse (Rasse) F_2 an, d. h. einer dreifach entarteten Schwingung. Unsere qualitativen Beobachtungen wiesen darauf hin, daß bei Metallcarbonylen, deren symmetrische Schwingung gleichfalls infrarotaktiv ist, die hiezu gehörige Bande auch in Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol nicht wesentlich breiter erscheint, als in gesättigten Kohlenwasserstofflösungsmitteln. Es erschien deshalb interessant zu untersuchen, wie sich die Banden der totalsymmetrischen oder nur zweifach entarteten Schwingungen derselben Lösungsmittelserie gegenüber verhalten. (Ein solcher Vergleich wurde unseres Wissens mit CO-Verbindungen noch nicht durchgeführt, wahrscheinlich deshalb, weil die Symmetrie der Moleküle organischer Carbonylverbindungen im allgemeinen wesentlich niedriger ist, und daher in diesen entartete Schwingungen meist nicht auftreten.)

Als geeignete Modellverbindung bot sich für diese Messungsserie das Kobaltnitrosylcarbonyl, $Co(CO)_3NO$, dar. Dieses Molekül gehört der Punktgruppe C_{3v} an, und besitzt daher zwei infrarotaktive C—O-Valenzschwingungen, eine symmetrische (Rasse A_1) und eine zweifach entartete (Rasse E). Dieses Molekül steht in sehr naher Verwandtschaft zu dem Nickeltetracarbonyl [7] und seine beiden C—O-Valenzschwingungsbanden liegen weit genug von einander entfernt, um auch die Messungen der Bandenbreiten gut durchführen zu können.

Die in verschiedenen Lösungsmitteln gemessenen Frequenz- und Bandenbreitenwerte des $Co(CO)_3NO$ wurden in Tab. II zusammengefaßt.

Wenn wir die Bandenverschiebung und die Halbwertsbreitenwerte des $Co(CO)_3NO$ zahlenmäßig miteinander, sowie mit jenen der Bande des $Ni(CO)_4$

Tabelle II

Einwirkung von Lösungsmitteln auf Frequenz und Bandenbreite der C—O-Valenzschwingungsbanden des $Co(CO)_3NO$
(alle Werte in cm^{-1})

Lösungsmittel	Bande der A_1-Schwingung					Bande der E-Schwingung				
				Halbwertsbreite					Halbwertsbreite	
	ν_{CO}	$\nu_{Gas}-\nu_{gelöst}$	$\nu_{gelöst}-\nu_{Hexan}$	gemessen $\Delta\nu_{1/2}^{(a)}$	korrigiert $\Delta\nu_{1/2}^{(t)}$	ν_{CO}	$\nu_{Gas}-\nu_{gelöst}$	$\nu_{gelöst}-Hexan$	gemessen $\Delta\nu_{1/2}^{(a)}$	korrigiert $\Delta\nu_{1/2}^{(t)}$
1. Cyclohexan	2100,4	7,6	—0,8	3,5	2,3	2034,1	12,7	—1,3	4,3	3,4
2. n-Hexan	2101,2	6,8	—	3,7	2,6	2035,4	11,4	—	4,8	4,1
3. n-Heptan	2101,1	6,9	—0,1	3,8	2,7	2035,1	11,7	—0,3	5,0	4,3
4. Cyclohexen	2100,2	7,8	—1,0	3,8	2,7	2033,4	13,4	—2,0	7,0	6,5
5. Schwefelkohlenstoff	2098,2	9,8	—3,0	4,1	3,1	2030,8	16,0	—4,6	7,7	7,3
6. Tetrachloräthylen	2100,1	7,9	—1,1	4,0	3,0	2032,8	14,0	—2,6	8,5	8,1
7. Tetrachlorkohlenstoff	2100,8	7,2	—0,4	4,2	3,3	2034,1	12,7	—1,3	9,6	9,2
8. Diäthyläther	2102,8	5,2	+1,6	5,8	5,1	2035,7	11,1	+0,3	16,6	16,3
9. Toluol	2100,7	7,3	—0,5	5,7	5,0	2032,1	14,7	—3,3	19,0	18,8
10. Acetonitril	2104,4	3,6	+3,2	7,8	7,4	2035,0	11,8	—0,4	19,5	19,3
11. Äthylalkohol	2103,0	5,0	+1,8	6,8	6,3	2035,7	11,1	+0,3	19,7	19,5
12. Benzol	2101,1	6,9	—0,1	6,3	5,7	2032,8	14,0	—2,6	20,1	19,9
13. Chloroform	2101,3	6,7	+0,1	6,6	6,1	2034,7	12,1	—0,7	21,9	21,7
14. Tetrahydrofuran	2101,9	6,1	+0,7	7,9	7,5	2032,6	14,2	—2,8	23,1	22,9
15. Aceton	2104,2	3,8	+3,0	7,8	7,4	2035,1	11,7	—0,3	23,5	23,3
16. 1.2-Dichloräthan	2101,3	6,7	+0,1	7,4	7,0	2032,5	14,3	—2,9	23,9	23,7
17. Methyläthylketon	2103,7	4,3	+2,5	8,0	7,6	2035,1	11,7	—0,3	24,5	24,3

vergleichen, können wir folgendes beobachten: die Frequenz der Banden weist verhältnismäßig geringe Schwankungen auf. Bei beiden Verbindungen nimmt die Frequenz der entarteten Bande, im Verhältnis zu der in n-Hexan gemessenen Frequenz, in den übrigen Lösungsmitteln im allgemeinen ab, im Falle des $Co(CO)_3NO$ nimmt sie in Diäthyläther und Äthanol in geringem Maße zu. Im Falle des $Ni(CO)_4$ ist die Frequenzabnahme in Dioxan, bei $Co(CO)_3NO$ ist sie in Schwefelkohlenstoff am größten. Bedauerlicherweise konnten wir gerade mit diesen Lösungsmitteln nicht mit beiden Carbonylverbindungen Messungen vornehmen, da das $Ni(CO)_4$ in Schwefelkohlenstoff binnen weniger Augenblicke zersetzt wurde, während das $Co(CO)_3NO$ in Dioxan eine sehr rasche Zersetzung zeigte. Unter den gemeinsamen Lösungsmitteln stimmte in Cyclohexan, n-Heptan, Tetrachloräthylen und Tetrachlorkohlenstoff die Frequenzverminderung gemessen im Vergleich mit der Lösung in n-Hexan bei den entarteten Banden beider Verbindungen genau überein, und auch die auf die Dampffrequenz* bezogene Frequenzverminderung zeigt eine Abweichung von nur 0,2 cm^{-1}, während die für die beiden Verbindungen gemessenen Frequenzabnahmen in Chloroform, Aromaten und sauerstoffhältigen Lösungsmitteln unsystematische Abweichungen zeigen. Es scheint demnach, als handelte es sich bei den Lösungsmitteln des ersteren Typs: den gesättigten Kohlenwasserstoffen und den chlorierten Lösungsmitteln symmetrischen Aufbaues um irgendeine, für das Lösungsmittel spezifische Wirkung, während beim zweiten Typ die Polarität bzw. der beträchtliche Unterschied der Elektronendichte mit der Orientierung (z. B. bei den Aromaten) in individueller Weise auf die verschiedenen gelösten Carbonyle einwirkt. Im Falle der symmetrischen C—O-Valenzschwingungsbande des $Co(CO)_3NO$ läßt sich sowohl eine Abnahme, als auch eine Zunahme der Frequenz im Gegensatz zu der in n-Hexan gemessenen beobachten, u. zw. zwischen annähernd gleichen Grenzen (—3,0, bzw. +3,2 cm^{-1}). Bei dieser Bande scheinen die polaren Lösungsmittel die Frequenz eher zu steigern, doch verschiebt z. B. das Chloroform (welches, wie schon erwähnt, im Falle der C=O-Verbindungen eine stark frequenzverringernde Wirkung ausübt), die Frequenz dieser Bande nur um 0,1 cm^{-1}.** Auf Abb. 2 zeigen wir die Frequenzen der zur symmetrischen (A_1) und zur entarteten (E) Schwingung gehörigen Banden des $Co(CO)_3NO$ im Vergleich miteinander, in den angewandten Lösungsmitteln, zugleich mit den in Dampfphase gemessenen Frequenzen. Ein sehr interessantes Ergebnis dieser Darstellung ist, daß die in Lösungen mit gesättigten Kohlenwasserstoffen und Schwefelkohlenstoff bestimmten Frequenzen auf einer, aus dem Punkte der in der Dampfphase

* Siehe Mitt. I.

** *Anmerkung bei der Korrektur:* Es wurde neuerdings gezeigt, daß im Falle der mit o-Phenylen-bis-dimethylarsin substituierten Metallcarbonylderivate die Frequenzverschiebung in Chloroformlösung einen viel höheren Wert erreichen kann. Dies sollte mit dem erhöhten Doppelbindungscharakter der CO Liganden in diesen Verbindungen verbunden sein. [BARRACLOUGH, C. C., LEWIS, J., NYHOLM, R. S.: J. Chem. Soc. **1961**, 2582].

bestimmten Frequenzen ausgehenden Geraden liegen, daß also bei diesen Lösungsmitteln das Verhältnis der Frequenzverminderung der entarteten und der symmetrischen Bande übereinstimmt:

$$\frac{(\nu_g - \nu_{sol})_E}{(\nu_g - \nu_{sol})_{A_1}} = 1{,}67 \qquad (1)$$

Verhältnismäßig nahe bei dieser Geraden liegen die Punkte des Cyclohexans, Tetrachlorkohlenstoffes und Chloroforms, während die Punkte der polaren und

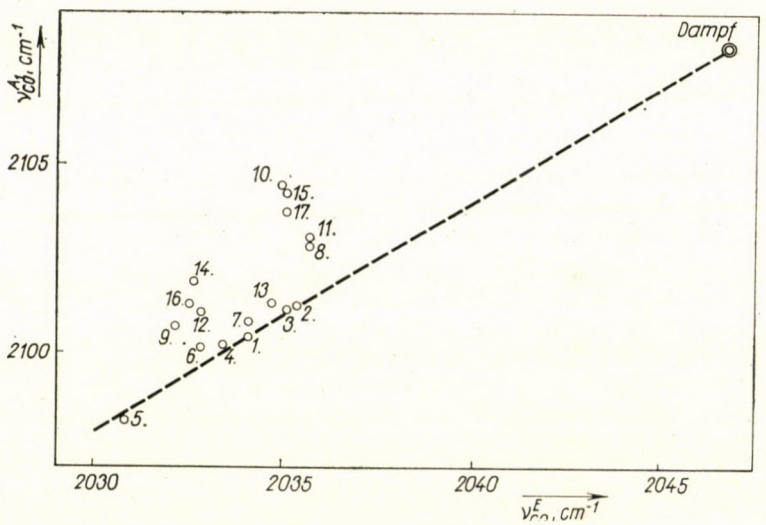


Abb. 2. Frequenzwerte der totalsymmetrischen (A_1) und entarteten (E) C—O-Bande des $Co(CO)_3NO$ in verschiedenen Lösungsmitteln

Bezifferung der Lösungsmittel:
1. Cyclohexan, 2. n-Hexan, 3. n-Heptan, 4. Cyclohexen, 5. Schwefelkohlenstoff, 6. Tetrachloräthylen, 7. Tetrachlorkohlenstoff, 8. Diäthyläther, 9. Toluol, 10. Acetonitril, 11. Äthanol, 12. Benzol, 13. Chloroform, 14. Tetrahydrofuran, 15. Aceton, 16. 1,2-Dichloräthan, 17. Methyläthylketon

der aromatischen Lösungsmittel, sowie des Dichloräthans in kleineren Gruppen oberhalb dieser Ebene liegen, d. h. bei diesen ist die Frequenzverminderung der symmetrischen Bande relativ geringer, als jene der entarteten. Auf den Vergleich der Werte des mit der Gleichung (1) definierten Frequenzverminderungsquotienten mit den Werten der Bandenbreiten kehren wir später noch zurück.

Im Verhältnis zu den relativ geringen Frequenzverschiebungen lassen sich in den Bandenbreiten wesentlich größere Veränderungen beobachten. Außerordentlich groß ist der Unterschied zwischen dem Verhalten der zur symmetrischen und jenem zur entarteten Schwingung gehörigen Bande. Die Bande der A_1-Schwingung ist selbst in gesättigten Kohlenwasserstofflösungs-

mitteln schmäler als die Bande der E- oder F_2-Schwingung, und im Fortschreiten gegen die stärker polaren Glieder der Lösungsmittelserie nimmt die Differenz sehr rasch zu: die Breite der A_1-Bande wächst viel langsamer als jene der entarteten Banden. Die Bandenverbreiterung der F_2-Bande des $Ni(CO)_4$ und der E-Bande des $Co(CO)_3NO$ verlaufen vollkommen parallel, und auch die Verbreiterung der A_1-Bande und der E-Bande des $Co(CO)_3NO$ erfolgt in praktisch identischer Reihenfolge der Lösungsmittel (Abb. 3). Auf Grund einiger

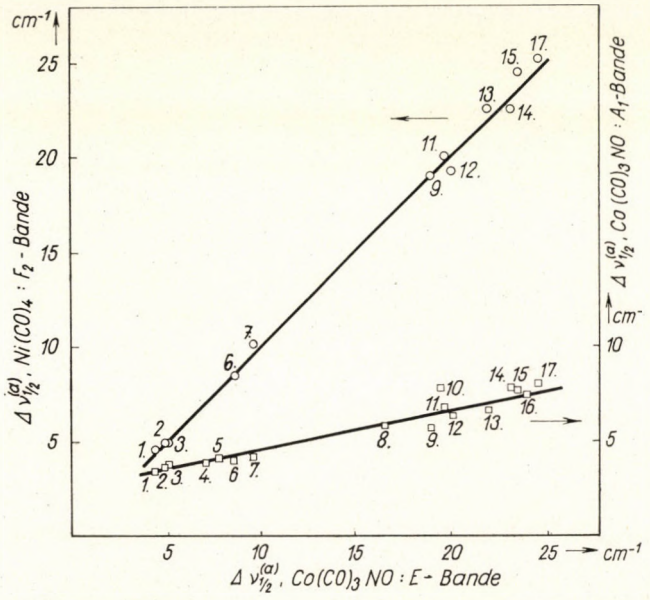


Abb. 3. Bandenbreite der C—O-Banden des $Ni(CO)_4$ und $Co(CO)_3NO$ in verschiedenen Lösungsmitteln. (Bezifferung wie bei Abb. 2)

Aufnahmen konnten wir eine dem $Co(CO)_3NO$ qualitativ ähnliche Wirkung im Falle des — bezüglich des Metallcarbonylteiles — gleichfalls der Symmetriegruppe C_{3v} angehörigen Cyclopentadienyl-Mangantricarbonyls $(C_5H_5)Mn(CO)_3$ feststellen, während die dreifach entartete C—O-Valenzschwingungsbande des oktaedrischen Chrom-, Molybdän- und Wolframhexacarbonyls ein der entarteten Bande des $Ni(CO)_4$ und $Co(CO)_3NO$ ähnliches Verhalten zeigte (siehe Tab III).

Auch der Versuch, zwischen der bandenverbreiternden Wirkung und irgendeiner physikalischen Charakteristik des Lösungsmittels, z. B. der dielektrischen Konstante, einen eindeutigen Zusammenhang zu finden, führt zu keinem Ergebnis. Es wurde auch ein Vergleich mit der von BELLAMY und Mitarbeitern [8, 9], vom Gesichtspunkt der Lösungsmittelwirkung festgestellten Lösungsmittelreihe durchgeführt.

Tabelle III

Frequenzverschiebung und Bandenbreite der Hexacarbonyle der VI-b Gruppe (cm^{-1})

	$Cr(CO)_6$	$Mo(CO)_6$	$W(CO)_6$
$\nu_{Gas} - \nu_{Hexan}$	13,1	13,6	14,1
$\Delta\nu_{1/2}^{(t)}$ in n-Hexan	2,6	3,0	2,6
$\Delta\nu_{1/2}^{(t)}$ in CCl_4	8,6	9,4	9,3
$\Delta\nu_{1/2}^{(t)}$ in $CHCl_3$	17,6	19,0	18,7

Diese Autoren, die sich in den letzten Jahren am intensivsten mit der Untersuchung der Lösungsmittelwirkung auf dem Gebiete der Infrarotspektroskopie befaßten, beobachteten — in Ermangelung einer befriedigenden Theorie — die interessante empirische Gesetzmäßigkeit, daß die Valenzschwingungsfrequenzen der zweiwertig gebundenen Gruppen C=O, S=O, C=S usw. einer gegebenen Lösungsmittelserie gegenüber, eine Verschiebung ähnlicher Tendenz aufweisen. Wenn wir die in verschiedenen Lösungsmitteln gemessenen Frequenzen (ν_{sol}) in Form des Ausdrucks

$$\Delta\nu/\nu = \frac{\nu_{hex.} - \nu_{sol.}}{\nu_{hex.}} \qquad (2)$$

auf die Frequenz der Lösung in Hexan beziehen, und diese Werte im Zusammenhang mit den identischen Ausdrücken der C=O-Frequenzen des als Referenz gewählten Acetophenons darstellen, so erhalten wir mit guter Annäherung eine Gerade. Die Richtungstangenten dieser Geraden fanden sie für die einzelnen Funktionsgruppen bzw. deren Polarität charakteristisch. BAYLISS, COLE und LITTLE [10] fanden an Hand der Untersuchung der Lösungsmittelwirkung bezüglich der integralen Intensität der C≡N-Valenzschwingungsbande einiger Aliphaten- und Aromatennitrile, daß die Intensitätssteigerung in der angewandten Lösungsmittelserie in ihrer Reihenfolge und ihrem Ausmaß in großen Zügen den Feststellungen BELLAMY's bezüglich der Frequenzverschiebung entspricht.

Das Resultat eines Vergleiches der Bandenverbreiterung mit der Bellamyschen Frequenzverschiebungsserie gestaltet sich wie folgt: Den Anfang der Reihe machen in beiden Fällen die gesättigten Kohlenwasserstoffe, während Chloroform und Acetonitril bei den Metallcarbonylen zu den am stärksten bandenverbreiternden, bei den durch BELLAMY untersuchten Doppelbindungsgruppen zu den am stärksten frequenzverringernden Lösungsmitteln gehören. Bei den übrigen Gliedern der Serie bestehen dagegen wesentliche Unterschiede. Auf Abb. 4 haben wir die $\Delta\nu_{1/2}^{(a)}$-Werte der E-Bande des $Co(CO)_3NO$ in Gegenüberstellung mit den Bellamyschen, auf Acetophenon bezüglichen, in den gemeinsamen Lösungsmitteln gemessenen $\Delta\nu/\nu$ Werten dargestellt. Die Abbildung zeigt den überraschenden Zusammenhang, daß die Punkte des Cyclohexans, C_2Cl_4, CCl_4 und $CHCl_3$ auf einer Geraden liegen, während durch die Punkte des Diäthyläthers, Benzols, Dioxans und Dichloräthans eine zweite, wesentlich höher liegende Gerade gezogen werden kann. Die Punkte des CS_2 und des Acetonitrils liegen außerhalb beider Geraden. Eine im wesentlichen ähnliche Verteilung der Punkte zeigt auch Abb. 5, auf welcher dieselben Bandenbreitenwerte in Gegenüberstellung mit den von BAYLISS und Mit-

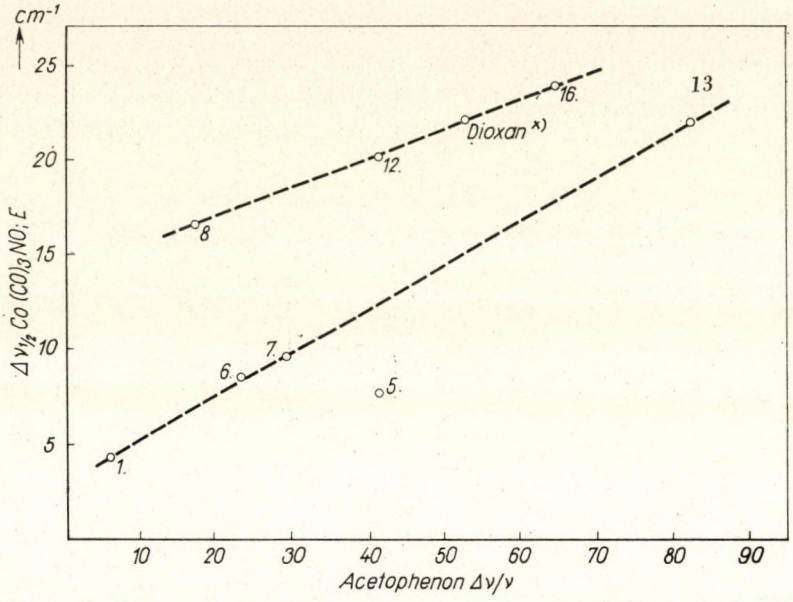


Abb. 4. Gegenüberstellung der Bandenbreite der entarteten C—O-Bande des $Co(CO)_3NO$ und der $\Delta\nu/\nu$ Werte des Acetophenons. (Bezifferung der Lösungsmittel wie bei Abb. 2)

*Der in Dioxanlösung gemessene Wert wurde mit $Ni(CO)_4$ bestimmt

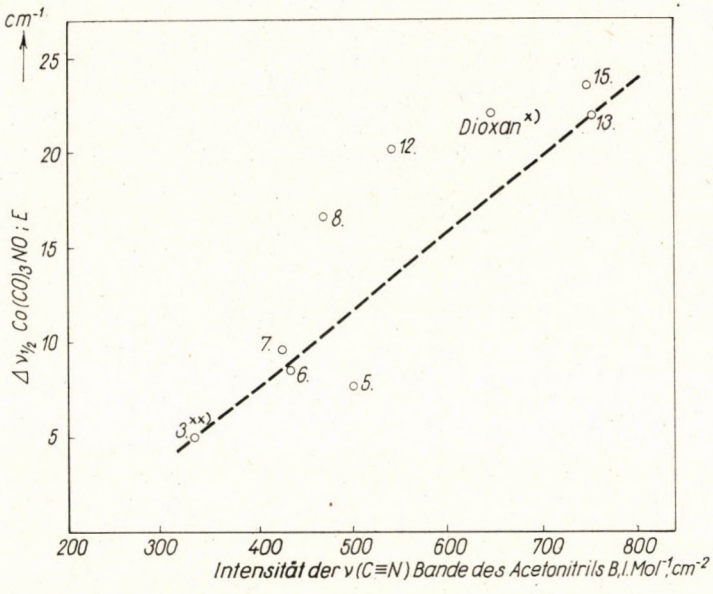


Abb. 5. Gegenüberstellung der Bandenbreite der entarteten C—O-Bande des $Co(CO)_3NO$ und der Intensität der C≡N-Bande des Acetonitrils in verschiedenen Lösungsmitteln (Bezifferung wie bei Abb. 2)

*Der in Dioxanlösung gemessene Wert wurde mit $Ni(CO)_4$ bestimmt

**Intensität gemessen in Isooktanlösung

arbeitern für die integrale Intensität der ν (C≡N)-Bande des Acetonitrils bestimmten Werten (für die Fälle der gemeinsam angewandten Lösungsmittel) gezeigt wurden. (Im vorhin besprochenen Falle können natürlich die Ketone, und hier das Acetonitril nicht vorkommen). Aus diesen Abbildungen muß der Schluß gezogen werden, daß im Falle von Lösungsmittelmolekülen, welche Sauerstoffatome mit Donoreigenschaften oder π-Bindungen enthalten, eine wesentlich tiefer gehende Lösungsmittelwirkung mit den gelösten Metallcarbonylmolekülen zustandekommt, und daher diese Lösungsmittel die C—O-

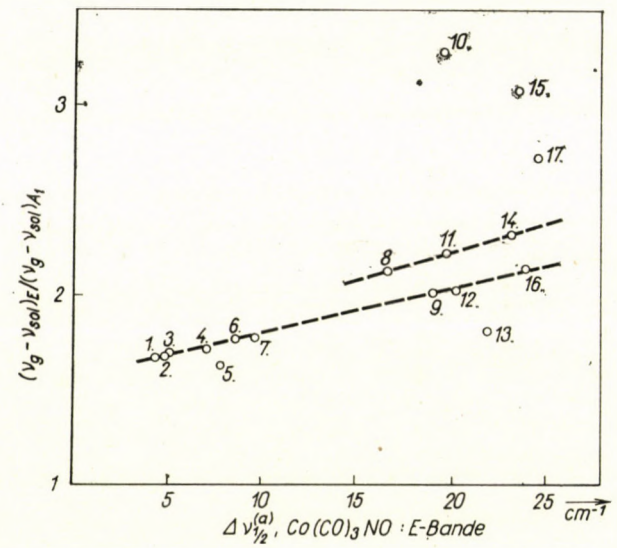


Abb. 6. Gegenüberstellung des Frequenzverminderungsquotienten der C—O-Banden des $Co(CO)_3NO$ und der Bandenbreite der entarteten Bande (E) in verschiedenen Lösungsmitteln (Bezifferung wie bei Abb. 2)

Valenzschwingungsbanden stärker verbreitern, als sie sonst auf die Frequenz bzw. Intensitätswerte anderer Typen von Funktionsgruppen einwirken.

Es wurde auch die Breite der entarteten Bande des $Co(CO)_3NO$ und der Quotient der Frequenzverschiebung der beiden Banden verglichen. Der Zusammenhang, welchen Abb. 6 zeigt, ist wieder sehr interessant. Mit den gesättigten Kohlenwasserstoffen, dem Cyclohexan und den perchlorierten Lösungsmitteln ergeben die Aromaten und das Dichloräthan eine Gerade. In eine andere Gerade fallen die -O- enthaltenden Lösungsmittel, der Diäthyläther, das Äthanol und Tetrahydrofuran, während sich das Acetonitril, die Ketone, das Chloroform und — in geringerem Maße — das CS_2 eigenartig verhalten.

Erwähnenswert ist, daß bei den Kohlenstoff—Halogen-Schwingungen für die zu entarteten Schwingungen gehörigen Banden eine der hier beschriebenen

ähnliche, oder annähernd ähnliche starke Verbreiterung durch Einwirkung einiger Lösungsmittel beobachtet wurde.

WHIFFEN [11] untersuchte das Verhalten der zweifach entarteten Bande des Chloroforms in der Gegend von 760 cm^{-1}. Die Frequenzwerte und die scheinbaren Halbwertsbreitenwerte (also ohne Korrektion für die Spaltweite) zeigt Tab. IV.

Tabelle IV

Frequenz- und Halbwertsbreitenwerte der entarteten Valenzschwingungsbande (E) des $CHCl_3$ in verschiedenen Lösungsmitteln nach WHIFFEN [11]

Lösungsmittel	ν, cm^{-1}	$\Delta\nu_{1/2}^{(a)}$, cm^{-1}
n-Heptan	765,0	7,6
Cyclohexan	763,5	7,8
Kohlendisulfid ...	760,0	9,0
Benzol	760,0	12,8
Nitromethan	761,5	14,2
Methylacetat	760,0	14,8
Aceton	759,5	15,1
Dioxan	758,0	16,9

Wir sehen, daß die Frequenzabnahme (vor allem auf die Frequenz selbst bezogen) wesentlich größer ist, als bei den von uns untersuchten entarteten Banden der Metallcarbonyle, während die Bandenverbreiterung geringer ist, doch erhalten wir für die gemeinsamen Lösungsmittel annähernd eine Gerade, wenn wir die Bandenbreitenwerte im Diagramm darstellen. Nach WHIFFEN hängen die Veränderungen der Bandenbreiten wahrscheinlich mit schwachen molekularen Wechselwirkungen zusammen, welche mit dem Lösungsmittel zustandekommen: grob gerechnet, scheint es, als verursachten die stärkst polaren Lösungsmittel die breitesten Banden, doch zeigt sich mit keiner einzelnen Eigenschaft des Lösungsmittels ein zahlenmäßiger Zusammenhang.

YOSHINO [12] untersuchte das Verhalten der C—Br-Valenzschwingungsbande des Tetrabromkohlenstoffes bei 670 cm^{-1} in einigen Lösungsmitteln und nahm eine im wesentlichen ähnliche Wirkung wahr (Tab. V). Die Werte der Bandenbreiten nähern sich noch mehr den Werten für die entarteten Banden der Metallcarbonyle, als im Falle des $CHCl_3$. (Der mit n-Heptan gemessene Wert dürfte wegen der größeren optischen Spaltbreite höher sein).

Tabelle V

Frequenz- und Halbwertsbreitenwerte der entarteten C—Br-Valenzschwingungsbande (F_2) des CBr_4 *in einigen Lösungsmitteln nach* YOSHINO [12]

Lösungsmittel	ν, cm^{-1}	$\Delta\nu_{1/2}^{(a)}$, cm^{-1}
n-Heptan	672,5	8,1
Tetrachlorkohlenstoff ...	671,8	10,3
Dioxan	674,8	23,4
Äthylacetat	672,9	24,5

Die vom Verfasser vergleichsweise untersuchten C—Br-Valenzschwingungsbanden des cis-1,4-Dibromcyclohexans, welche selbstverständlich nicht entartet sind, verbreitern sich beim Übergang vom Cyclohexan auf Dioxan- oder Chloroformlösung von 5,3 cm^{-1} nur auf 7,6 cm^{-1} bzw. von 5,8 cm^{-1} auf 7,3 cm^{-1}. Gleichzeitig ist die Frequenzverschiebung in jedem der Fälle verhältnismäßig gering, und nicht gleichen Ausmaßes mit der Bandenverbreitung.

Ein Vergleich der mitgeteilten Literaturangaben und unserer eigenen Messungen läßt es wahrscheinlich erscheinen, daß es sich im Falle einfacher Moleküle mit verhältnismäßig symmetrischem Aufbau um eine allgemein auftretende Wirkung handelt, welcher bisher wenig Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Im Falle der entarteten Schwingungen kann vorausgesetzt werden, daß unter der Einwirkung der polaren bzw. der je nach der Orientierung eine stark abweichende Elektronenverteilung aufweisenden Lösungsmittelmoleküle eine verschieden starke Spaltung der Entartung eintritt. Dadurch setzt sich die beobachtete Bande aus vielen Banden mit in geringem Grade abweichenden Frequenzen zusammen, und das Ergebnis ist eine breite, »Hüllkurven«-artige Bande (envelope). Diese Annahme wird auch durch die Beobachtung unterstützt, daß in einzelnen Fällen neben der Verbreiterung auch ein Asymmetrischwerden der Bande auftreten kann.

Das verschiedene Verhalten der den entarteten und symmetrischen Schwingungen zugehörigen Banden unter Einwirkung der Lösungsmittel gibt uns eine Methode zur Unterscheidung der Symmetriegruppe (Rasse) der zu den einzelnen Banden gehörigen Schwingungsart in die Hand, was bei einzelnen strittigen Fragen der Zuordnung eine wichtige Hilfe bedeuten kann.

Zur Feststellung von Zusammenhängen allgemeiner Gültigkeit bedarf es selbstverständlich der eingehenden Untersuchung der Absorptionsbanden noch weiterer Metallcarbonylverbindungen.

Aus unseren Untersuchungen kann vom Gesichtspunkt der Spektrenaufnahmetechnik der Schluß gezogen werden, daß es zweckmäßig ist, bei Spektrenaufnahmen der Metallcarbonyle in Lösungen, gesättigte Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel anzuwenden. Im Falle des Normalhexans und -heptans kann die Schichtdicke bis zu 1 mm gesteigert werden, und mit Rücksicht auf die außerordentliche Intensität der Carbonylbanden lassen sich mit dieser Schichtdicke selbst die Spektren schlecht löslicher Stoffe meist noch aufnehmen. Das Cyclohexan besitzt in diesem Spektralbereich mehrere verhältnismäßig starke Absorptionsbanden, welche im Falle größerer Schichtdicken die Lösungsmittelkompensation erschweren. Selbstverständlich gibt es auch Metallcarbonylderivate, welche in gesättigten Kohlenwasserstoffen vollkommen unlöslich sind und bei diesen sind wir gezwungen andere Lösungs- bzw. Einbettungsmittel anzuwenden. In solchen Fällen müssen wir uns jedoch die aus den im vorangehenden mitgeteilten Untersuchungen gewonnene Erkenntnis vor Augen halten und dürfen nicht aus der Zahl der auftretenden Banden strukturelle Schlüsse ziehen.

Beschreibung der Versuche

Die Spektrenaufnahmen wurden mit einem Doppelstrahlspektrometer vom Typ UR—10 der Fa. VEB Carl Zeiss, Jena, mit Anwendung der in der vorangehenden Mitteilung angegebenen Bedingungen durchgeführt. Die Bestimmung der Wellenzahlwerte der Absorptionsmaxima, mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}1$ cm^{-1} erfolgte gleichfalls nach der dort angegebenen Methode.

Die Reproduzierbarkeit der Halbwertsbreiten ist etwas schlechter als jene der Wellenzahlwerte, sie kann mit $\pm 0{,}2$—$0{,}3$ cm^{-1} angegeben werden.

Zu den Lösungsspektrenaufnahmen wurden Flüssigkeitsküvetten von einer Schichtdicke zwischen 0,07 und 0,4 mm benützt. Im Vergleichsstrahlengang wurde mit den reinen Lösungsmitteln von gleicher Schichtdicke kompensiert. Die Konzentrationen wurden nicht bestimmt, doch sie wurden so eingestellt, daß die Absorptionswerte zwischen 25 und 75% lagen.

Verfasser ist Dr. L. Markó für die Überlassung des Nickeltetracarbonyls, Dr. A. Hegedüs (Budapest) für die Hexacarbonyle der Chromgruppe, und Frau Ing. K. Bélafi für die Mitwirkung bei den Spektrenaufnahmen sehr zu Dank verpflichtet.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Einwirkung von Lösungsmitteln auf die Frequenz- und Halbwertsbreitenwerte der C—O-Valenzschwingungsbanden einiger Metallcarbonylkomplexe wurde untersucht. Die Ergebnisse zeigen, daß die halogenhältigen, aromatischen bzw. polaren Lösungsmittel eine verbreiternde Wirkung auf diese Absorptionsbanden ausüben. Die Verbreiterung der Banden, die zu zweifach oder dreifach entarteten Schwingungen gehören, ist viel größer als jene der Banden der totalsymmetrischen C—O-Valenzschwingungen. Die Frequenzverschiebungen sind unregelmäßig, und von viel geringerem Ausmaß, als jene der C=O-Valenzschwingungsbanden der Ketone.

LITERATUR

1. Bor, G., Markó, L.: Spectrochim. Acta **15,** 747 (1959).
2. Cotton, F. A., Monchamp, R. R.: J. Chem. Soc. **1960,** 1882.
3. Bor, G., Markó, L.: Spectrochim. Acta **16,** 1105 (1960).
4. Thompson, H. W.: Proc. Roy. Soc. **255A,** 80 (1959).
5. Bor, Gy.: Vortrag am »Symposium über Koordinationsverbindungen«, Prag, Sept. 1960.
6. Archibald, L. B.; Pullin, A. D. E.: Spectrochim. Acta **12,** 34 (1958).
7. Bor, Gy., Mohai, B.: Z. anorg. allg. Chem. **293,** 84 (1957).
8. Bellamy, L. J., Williams, R. L.: Trans. Faraday Soc. **55,** 14 (1959).
9. Bellamy, L. J., Williams, R. L.: Proc. Roy. Soc. **255A,** 22 (1960).
10. Bayliss, N. S., Cole, A. R. H., Little, L. H.: Spectrochim. Acta **15,** 12 (1959).
11. Whiffen, D. H.: Trans. Faraday Soc. **49,** 878 (1953).
12. Yoshino, T.: Bull. Chem. Soc. Japan **27,** 592 (1954).

Infrared Spectrometric Investigations in the Field of Metal Carbonyl Compounds, II.

Effect of Solvents on the Infrared Spectra of Metal Carbonyls

GY. BOR

Summary. The effect of solvents on the frequency values and half band width of the C—O stretching bands of some metal carbonyl complexes was investigated. The results proved that halogen-containing, aromatic, and, respectively, polar solvents disclose a broadening effect on these absorption bands. In the case of bands pertaining to doubly or triply degenerated vibrations, this broadening was of a much greater extent than in the case of symmetric C—O stretching vibrations. Frequency shifts proved to be unsystematic and of a much smaller extent than those of the C=O stretching bands of ketones.

Инфракрасные спектрометрические исследования в области металлокарбонильных соединений, II.

Действия растворителей на инфракрасные спектры металлокарбонильиых соединений

ДЬ. БОР

Резюме. Автор изучал действие растворителей на величину частоты и величину ширины полувеличины полосы колебания валентности C—O нескольких металлокарбонильных комплексов. Полученные результаты показывают, что галогеносодержащие ароматические или полярные растворители оказывают усиливающееся действие на эти абсорпционные полосы. Расширение тех полос, которые принадлежат к дважды или три раза дегенерированным колебаниям, значительно большее, чем расширение полос колебаний полностью симметрических валентностей C—O. Сдвиги частоты неправильные, и значительно меньшие, чем у полос колебания валентности C—O кетонов.

Dr. György Bor; Veszprém, Wartha Vince u. 2—6, Ungarn

NORMAL VIBRATIONS AND NORMAL FREQUENCIES OF VINYL CHLORIDE, I.

INFRARED BAND CONTOURS OF VINYL CHLORIDE

GY. VARSÁNYI, S. SZŐKE and T. FARAGÓ

(Institute of Physical Chemistry, Technical University, Budapest)

Received March 16, 1962

Introduction

The shape of the bands in the infrared spectrum of vinyl chloride is determined by the rotational structure of the bands. The vinyl chloride molecule is an asymmetric top in respect to its rotational movement. In our previous paper on dihalogenobenzenes [1] we dealt with the shape of the infrared bands of asymmetric top molecules. A theoretical calculation similar to the Badger and Zumwalt method [2] was given for the band shapes. The terms as well as the wave number and intensity values of the lines were determined by an approximation method. In computing the term values, the terms corresponding to the prolate and oblate tops constructed on the basis of the real values of the rotational constants A and C were weighted by the constants B and averaged. Since there is no fine structure in the spectra of the dihalogenobenzenes, owing to the large moments of inertia or to the small rotational constants, the errors of this method were negligible even at J values over 100. On calculating the intensities, the formulae elaborated for the symmetric top and given by RANDALL, DENNISON and co-workers [3] were applied, and the value of the quantum number K corresponding to the transition from prolate to oblate top was determined according to KRAMERS and ITTMAN [4]. By giving each subbranch a uniform correction factor determined on the basis of data relating to the quantum numbers J still available, all intensities calculated for the symmetric top were corrected by using the Schwendeman and Laurie Tables [5].

Considering that the studied molecules belong to the C_s point group the bands in the spectra were of a more or less hybrid character instead of being pure A and B bands. Some hybrid band shapes were also constructed from the shapes of pure A and B bands by assuming different angles between the transition moment and the rotational axis of the minimum moment of inertia. It was possible to approximately determine the direction of the transition moments in the different normal vibrations by comparing the theoretical hybrid contours with the real ones found in the spectrum.

Geometrical data of vinyl chloride

The vinyl chloride molecule also belongs to the C_s point group. The internuclear distances and bond angles were taken from the data of BROCKWAY, BEACH and PAULING [6]. If the centre of the co-ordinate system is chosen to coincide with the carbon atom bound covalently to the chlorine then the co-ordinates of the chlorine atom given in Å units will be: $x = 0.896$ and $y = -1.433$. The co-ordinates of the gravity centre of the molecule are: $x = 0.184$ and $y = 0.795$. The angle between the C=C bond direction and the axis of the

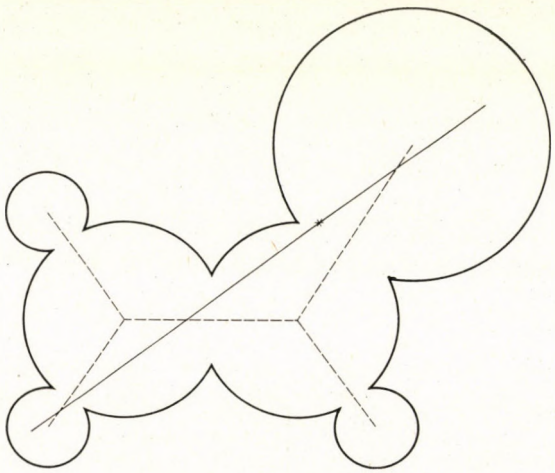


Fig. 1

minimum moment of inertia obtained by extreme value calculations [1] is 36.29°. This axis intercepts with the C—Cl, C=C bonds and the C—H bond which involves the trans-hydrogen as related to chlorine. The intercept is fairly close to the chlorine and the hydrogen atoms (see Fig. 1). The computed moments of inertia are $I_A = 1.495 \cdot 10^{-39}$ gcm^2, $I_B = 13.77 \cdot 10^{-39}$ gcm^2 and $I_C = 15.27 \cdot 10^{-39}$ gcm^2. The corresponding rotational constants are as follows: $A = 1.873$ cm^{-1}, $B = 0.2033$ cm^{-1} and $C = 0.1834$ cm^{-1}. The approximate ratio of the three rotational constants is 1 : 1.1 : 10.2. This fact proves the nearly symmetric prolate top character of the vinyl chloride molecule.

Computation of the places and intensities of the lines

The minimum value of rotational constant is greater by an order of magnitude than the corresponding constant of dihalogenobenzene molecules [1]. This difference should present itself in the fine structure of some bands in the vibrational spectrum recorded on a prism spectrometer. If the resolving power

is large enough to separate the line bundles of the Q branches, the Q branch will be multiplied in the perpendicular bands of the symmetric top according to the various possible values of quantum number K. In the case of the nearly symmetric top bands B and C will have the perpendicular character. The fine structure is easily recognizable in the C bands and in one hybrid band resembling B type.

First the places of the lines were determined by the branch formulae given in our previous paper. As wave number unit the minimum rotational

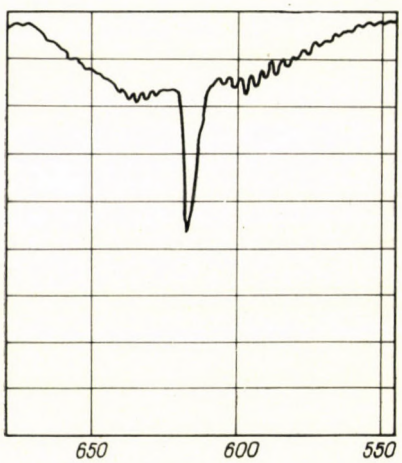


Fig. 2a

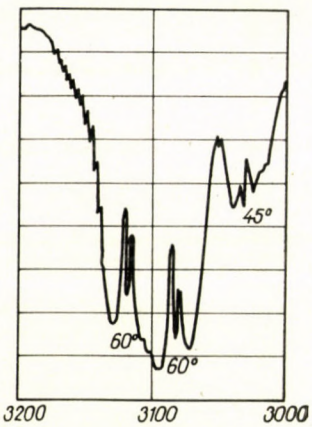


Fig. 2b

constant C was again chosen. Taking the fine structure into consideration it was necessary to proceed more carefully when computing the line intensities. For this reason the procedures given below were followed.

1. The line intensities computed by the formulae of symmetric top for each line were multiplied by individual correction factors "q" instead of using the previously designated correction factor Q which is an average value for a whole subbranch.

2. Those lines were also taken into consideration which would have been forbidden in the case of symmetric top but they have considerable intensity for an asymmetric top characterized by a given asymmetry parameter.

According to the existing rule, however, the correction factors q were taken as being independent of J and were considered to depend solely on S ($S = K/J$). The fact that the value obtained for s_k is 0.07 and correspondingly the value for s_L is 0.93 shows the very prolate character of the top. In order to interpolate between the data in the Schwendeman—Laurie Tables the value for K was also determined and found to be —0.977. As the difference

between the two successive K values in the Tables is 0.1, and since the intensities are substantially changing in the interval between $K = -1$ and $K = -0.9$ a graphic interpolation of the values was needed. Therefore, the intensities of the Schwendeman—Laurie Tables for each line and for each subbranch were plotted against K in the interval $K = -0.7$ and $K = -1$ and the intensities according to $K = -0.977$ were established. The factors "q" of each line were obtained on dividing these intensity values by intensities belonging to the symmetric top.

As even the vinyl chloride molecule does not have a satisfactorily low inertia value, the lines pertaining to $J = 100$ had also to be taken into consideration. For this reason the factors "q" already obtained for $J = 12$ had to be extrapolated up to $J = 100$. The extrapolation was carried out by plotting the q—S diagrams for each subbranch and drawing three curves on each diagram according to the three maximum J values in the Tables. (These were 10, 11, 12 for some and 9, 10, 11 for the other subbranches.) It can be seen in Fig. 3 that the curves generally superposed each other well proving that, in fact, "q" is mostly independent of J and only depends on S. It is also evident that in the subbranches of the prolate top "q" is equal to unity from as low an S value as 0.2 up to the upper limit. Therefore, the use of the intensity formulae for the symmetric top without any factor is absolutely sufficient for these subbranches and over this range.

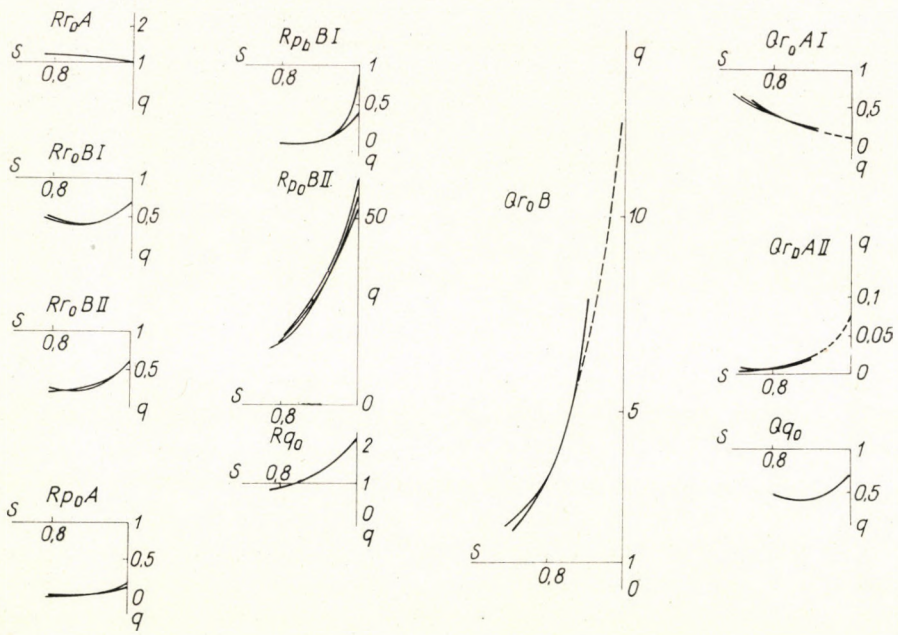


Fig. 3a

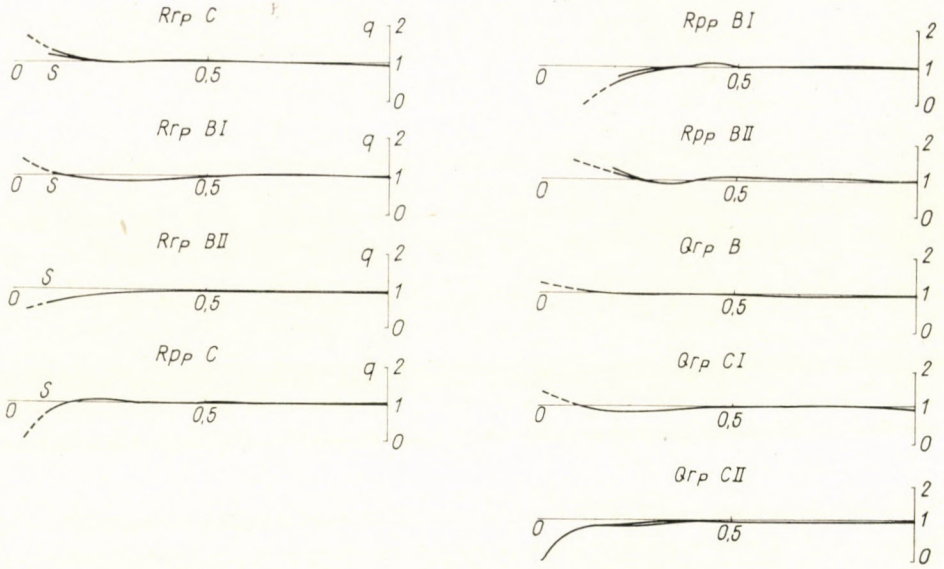


Fig. 3b

Construction of band shapes

In establishing the subbranch envelopes, the fact was utilized that on the ground of the branch formulae deducted by linear averaging of the terms of the symmetric top the lines were equidistant with changing K and fixed J or with changing J and fixed K. Accordingly each subbranch was separated into components of different J or K values (depending on which quantum number being held as constant provided smaller spacings), the components were plotted as continuous curves, thereafter the summing up of the components gave the subbranch envelope. As the line spacings were different in various subbranch components, on plotting the values as continuous curves made it was necessary to normalize the curves to a uniform spacing. Our wave number unit: 0.1834 cm^{-1} was chosen as spacing value. Thus, for example, the wave numbers of the lines in the Rr_PC subbranch changed by 2.2 units with fixed K and increasing J then the intensities pertaining to curve components for the same K value were divided by a factor of 2.2. The wave number value of the lines in some subbranches proved to be dependent only of one type of quantum number, thus the places of the lines in the Qr_PCI, Qp_P, Qr_OAI and Qq_O subbranches were independent of J. There is a difference, however, in the spacing values, because in the Qq_P and Qr_OAI subbranches the spacing is 0.215 wave number unit with J values fixed and the corresponding figure for Qr_PCI and Qq_O subbranches is 18.21 unit. A prism spectrometer is unable to resolve lines separated by 0.215 wave number unit (0.04 cm^{-1}) but does sepa-

rate ones with spacing of 18.21 unit (3.34 cm^{-1}). For the above reason it was not necessary to separate the former two subbranches into components, instead the intensities of the lines belonging to all J values with given K were summed up and the sums belonging to different K values were plotted as continuous curves, the intensities divided by 0.21 according to normalization. The compo-

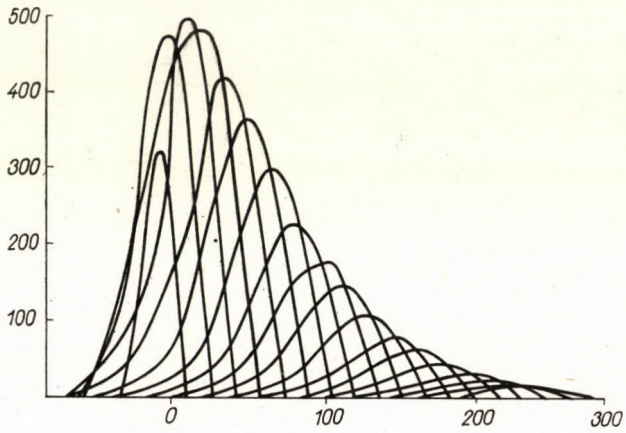


Fig. 4a

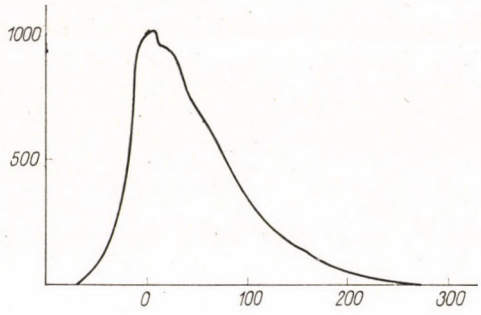


Fig. 4b

nents in the two latter subbranches could not be summed up due to the separation of lines belonging to various K numbers. The special structure of the C band derives from these separated line bundles. Fig. 4 illustrates the components and envelope of one of the subbranches (Rp_PC subbranch). Here the spacing is 1.8 unit and K is constant for each component. With regard to the large rotational constants and contrary to the method described in our previous paper [1] the line places of those subbranch pairs, which were shifted every-

where by a constant value were not averaged but calculated individually (Rr_PC, Rp_PC, Qr_PB, Rq_P, Rr_OA, Rp_OA, Qr_OB and Rq_O subbranches), Having constructed the thirty subbranches their summation produced the three pure band types. Thus the I and II components of the Rq_P, Qq_P, Rr_OA, Rp_OA and Qr_OA subbranches gave A band, the components of the Rr_PB, Rp_PB, Qr_PB, Rr_OB, Rp_OB and Qr_OB produced B band and finally the components of the Rr_PC, Rp_PC, Qr_PC, Rq_O and Qq_O resulted in C band. Since there is no component of the P branch to be found among the aforementioned subbranches they produce, of course, only half of the band. If, as in the first approximation, the variation of the rotational constants in the excited vibrational state is neglected, then it is quite enough to add the halfband by reflection to itself at the vibrational zero line. The line places of the P branch are, namely, the same with opposite signs as those in the R branch, though in the ground state there is a difference of one unit in the rotational quantum number between the corresponding lines in the P and R branches. This means some difference in the line intensities, but as the range of the quantum numbers extends to about 100 in the present case, a difference of one quantum does not have great influence on the intensities. In any case, the use of the mirror image of the R branch in the calculations in place of computing the P branch intensities appears in practice to be a smaller negligence than leaving the change of the rotational constants in the vibrations out of consideration.

Having constructed the theoretical band shapes one must take into account the change in the shape due to the finite resolving power of the spectrometer. Because of the symmetrical optics of the spectrometer (Zeiss UR—10) a theoretically sharp line is recorded as an isosceles triangle [1]. The spectral resolution of the instrument on recording the spectrum of gaseous vinyl chloride was as follows: 2—3 cm^{-1} between 1000 and 1500 cm^{-1}, 1.5 cm^{-1} between 750 and 900 cm^{-1} and 2—3 cm^{-1} between 450 and 700 cm^{-1}. For the sake of simplifying the computations three resolution values were chosen: 3.85 cm^{-1}, 2.75 cm^{-1} and 1.65 cm^{-1}. These three values are twenty-one, fifteen and nine times the chosen wave number unit value, resp. The weighting factors which may be applied to the places in the neighbourhood of the point in study, were in the first case: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1; in the second case: 1, 2, 3, 4, 5, 4, 3, 2, 1; and in the third case: 1, 2, 3, 2, 1. In all three cases the places considered were separated by three wave number units. The only thing requiring some attention in the course of the considerations about spectral resolution was to subsequently normalize the sharp lines of the Qr_PCI and Qq_O subbranches by three. By this it was ensured that every line bundle had been taken into account in computing the triangular characteristic, and that this had happened but once for each bundle. The contours of bands A, B, C are shown in Fig. 5 with respect to the spectral resolution. C band was computed for two values of spectral resolution.

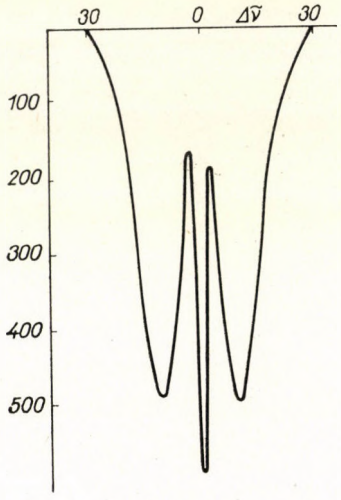


Fig. 5a

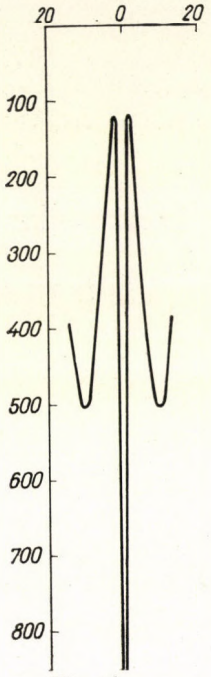
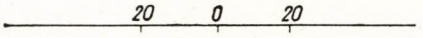


Fig. 5b



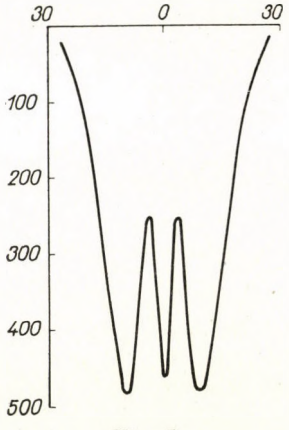


Fig. 5c

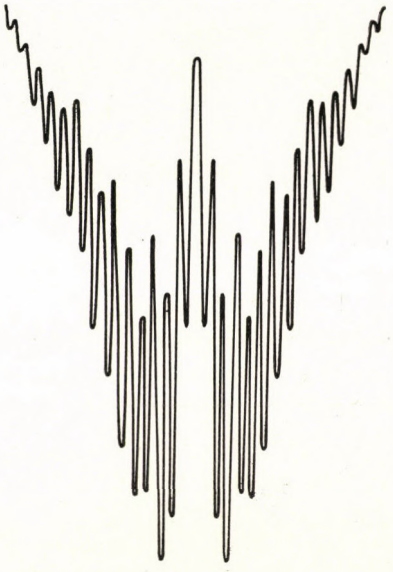


Fig. 5d

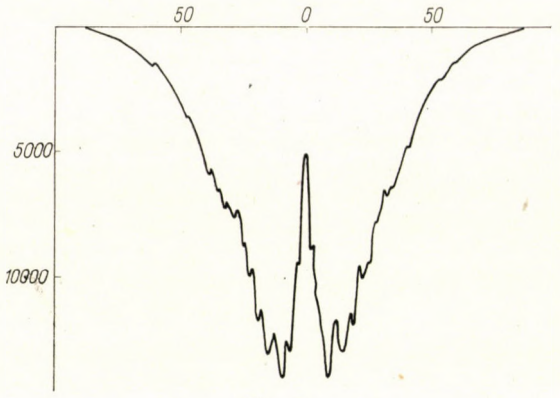


Fig. 5e

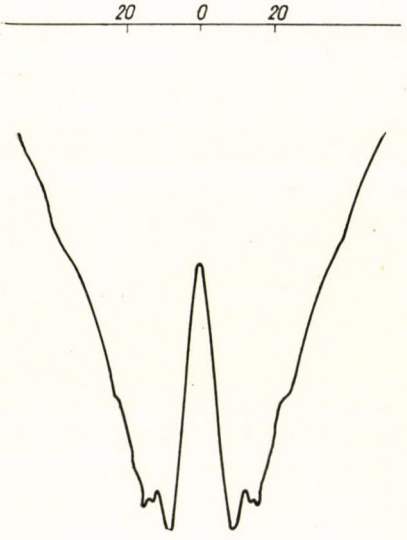


Fig. 5f

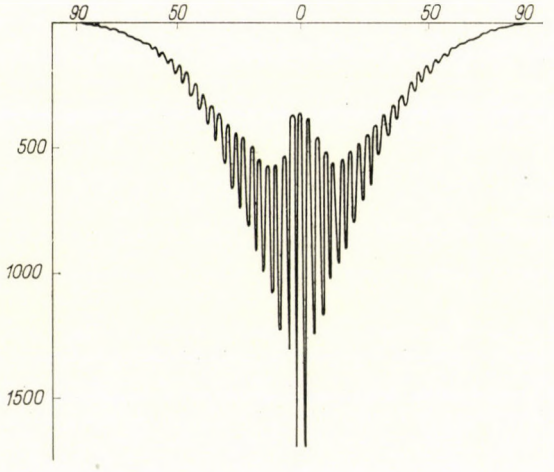


Fig. 5g

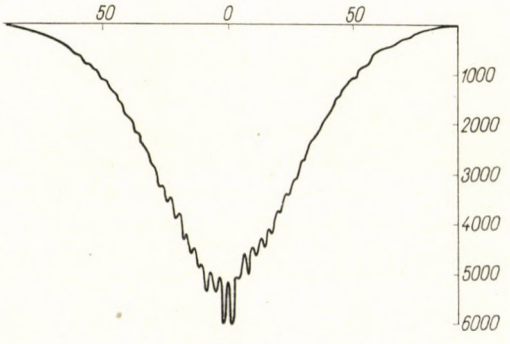


Fig. 5h

Second approximation of the terms of asymmetric top

When comparing the theoretical contour of C band with the shape of the band experimentally found (see Fig. 2) some fair accordances and certain discrepancies are to be noted. The accordances are represented by the equidistant maxima and further by the fact that the half band width is 90 cm^{-1} for both the theoretical and experimental bands. There is, however, a marked difference in the vicinity of the vibrational frequency, for at the zero line of the experimental band there exists a very strong maximum around which the equidistant maxima become indistinct. This significant difference cannot be explained by the neglection made when the change of the rotational constants in the excited vibrational state were not taken into consideration, but should be attributed to the insufficiency of the approximate branch formulae or the approximate term formula. In the case of the vinyl chloride molecule $x = 0.99$ (see formula (2) in our paper referred to [1]), therefore, the K dependent part of the approximate term formula is: $0.99(A—C)K^2 = 1.67\ K^2\ cm^{-1}$. In the case $L = J$ the value of K is 0 or 1, so the splitting of the term is just equal to 1.67 cm^{-1}. For the case $L=J$, however, the rotational character of the molecule approaches that of an oblate top and, on the other hand, the terms belonging to the same rotational quantum number in the oblate top are degenerated, so there is no term splitting at all. Consequently a strong Q branch, that is a strong maximum presents itself at the zero line of the parallel band corresponding to a C band of the oblate top. This error in the approximate term formula did not occur in the case of larger molecules because the line bundles of the branch in question, being packed much more closely, merged into each other so that a maximum also emerged at the zero line of the bands computed by the approximate term formula.

One had to apply, therefore, some better approximation of formulating the terms of asymmetric top. By solving the greater powered equations given by WANG [7] or NIELSEN [8] and DENNISON [9] it is possible to calculate the terms up to $J = 11$ with the help of implicite formulae. WANG's formula is as follows:

$$T_r = \frac{1}{2}(B + C)\,J\,(J + 1) + \left[A - \frac{1}{2}(B + C)\right] W \tag{1}$$

where W is equal to the roots of the higher powered equations. The sum of the orders of the equations or the total number of the roots pertaining to a given J is $2J + 1$. It can be deduced from the explicit term formula applied earlier [previous paper, equations (2)] that the two formulae go over to each other if:

$$W = K^2 + b\,[K^2 + 2L^2 - J(J + 1)] \tag{2}$$

where b is the Wang asymmetry parameter: $b = \frac{C-B}{2A-B-C}$. Let us start from the linearly interpolated term formula, substituting the value of x:

$$T_r = \frac{A-B}{A-C}[CJ(J+1) + (A-C)K^2] + \frac{B-C}{A-C}[AJ(J+1) + (C-A)L^2] \quad (3)$$

Let us multiply the first member by $(A—B)$ and the second by $(B—C)$, then:

$$T_r = \frac{1}{A-C}[ABJ(J+1) - BCJ(J+1)] + (A-B)K^2 + (C-B)L^2 \quad (4)$$

Redistributing the members for $BJ(J+1)$ in the square brackets and dividing by $(A—C)$, we obtain:

$$T_r = BJ(J+1) + (A-B)K^2 + (C-B)L^2 \quad (5)$$

Now the expression has to be transformed into one containing the Wang b asymmetry parameter. To achieve this let us add to and subtract from the above equation $\frac{1}{2}(B-C)J(J+1) - \frac{1}{2}(B-C)K^2$.

Then:

$$T_r = \frac{1}{2}(B+C)J(J+1) + \left[A - \frac{1}{2}(B+C)\right]K^2 + \frac{1}{2}(B-C)J(J+1) - \\ - \frac{1}{2}(B-C)K^2 + (C-B)L^2 \quad (6)$$

Redistributing the members except for the first one with respect to $\left(A - \frac{1}{2}(B+C)\right)$ and taking into consideration that the b asymmetry parameter can be written in the form:

$$b = \frac{1}{2}\frac{C-B}{A - \frac{1}{2}(B+C)}$$

we obtain:

$$T_r = \frac{1}{2}(B+C)J(J+1) + \left[A - \frac{1}{2}(B+C)\right]\{K^2 + b[K^2 + 2L^2 - J(J+1)]\} \quad (7)$$

On comparing this equation with (1) we find that the expression between the figure brackets is really equal to W which means that formula (2) is correct. Formula (2) rigorously applies to the symmetric top as a limiting case, as well as to some more simple terms of asymmetric top, therefore, equation (3) which is the term formula of the first approximation, is exact in these cases.

The W values were calculated in the case of $J=11$ for various asymmetry parameters and the curves expressing the derivation from the values calculated

by formula (2) were plotted. For slightly asymmetric prolate top the data were extended up to $J = 25$ on the basis of the calculation of JANUZZI and PORTO [10]. The deviation curves (Fig. 6) are related to those terms for which $K + L = J$. Those $T_{K,L}$ terms for which $K + L = J + 1$ fall among the

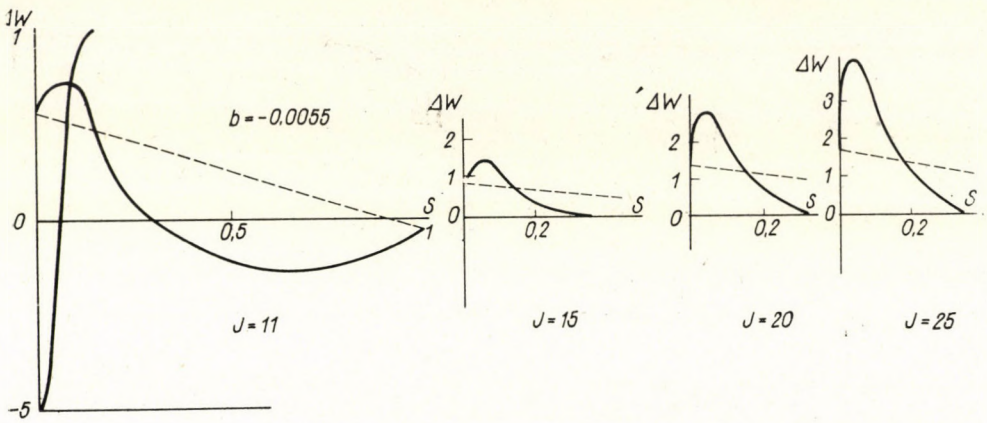


Fig. 6a

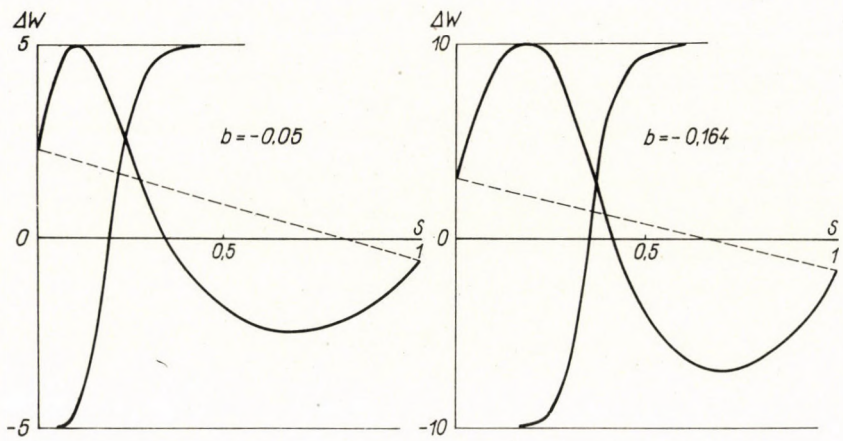


Fig. 6b

$T_{K-1,L}$ and $T_{L,L-1}$ terms. If the rotation of the molecule resembles the oblate top for a given combination of quantum numbers then the $T_{K,L}$ term approaches the former terms. If the rotation resembles that of a prolate top, the $T_{K,L}$ term approaches the latter. (In the former case it is L, in the latter it is K which is identical.) The ordinate value of the steep curves intercepting the deviation curves is:

$$\Delta_{\text{rel}} = \frac{W_{K\,L} - W_{K-1,L}}{W_{K,L-1,} - W_{K-1,L}}$$

The curves themselves show the transition of the terms as a function of $S = K/J$. The upper and lower horizontal asymptotes correspond to the $T_{K,L-1}$ and $T_{K-1,L}$ terms. The transition point corresponds in all cases to $S = s_K$ where s_K is identical to the quantity defined in the KRAMERS—ITTMAN paper [4]. (See formula 15a in our previous paper [1].)

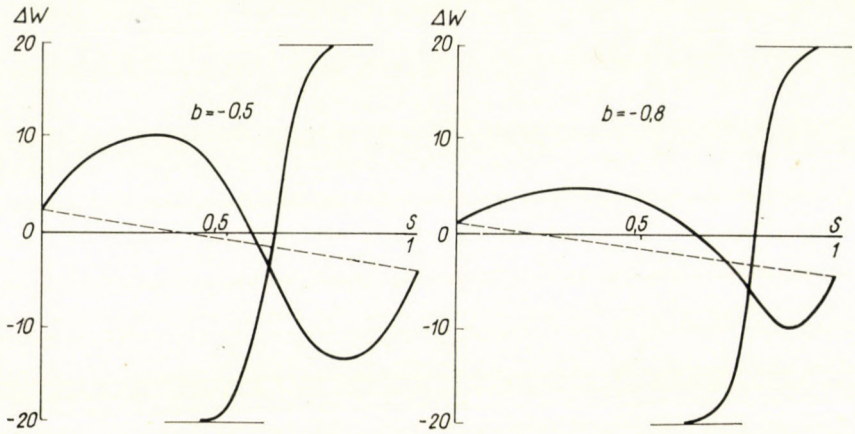


Fig. 6c

For describing the deviation curves an interpolation formula was evolved. Having added it to the expression of W in equation (2) a new explicit term formula was obtained as a second approximation:

$$W = K^2 + Db - \frac{a}{a^*} b\,(1+b)\left[(J+1-K-L)\,E_K + \frac{1}{2}(K+L-J)\,F\right] \qquad (8)$$

where $D = K^2 + 2L^2 - J(J+1)$ so that the first two members of the expression are the same as (2). The trend of the deviation curves in Fig. 6 is described by the third member. The quantity between square brackets is equal to E_K or $\frac{1}{2}F$ because $K+L$ is equal to J or $J+1$, therefore, either the first quantity between round brackets is equal to 1 and the second is equal to 0 or vice versa. The value of the other constants:

$$a = J + K - L - 3, \text{ but } \geqq 0$$

$$a^* = J + K - L - 3, \text{ on the other hand } \geqq 1$$

This means that $\frac{a}{a^*}$ is equal either to 1 or 0. If formula (3) obtained from the linear interpolation holds rigorously then the 0 value is effective. It is the case only for some simple terms, as for example: $1_{0,1}$; $1_{1,1}$; $1_{1,0}$; $2_{1,2}$; $2_{2,2}$; $2_{2,1}$ and $3_{2,2}$.

$$E_K = C(1-S) - \frac{K}{\sqrt{1+b}+\delta} + J^2\left[\left(1 + \frac{s'_K - S}{|s'_K - S|}\right)G - \left(1 - \frac{s'_K - S}{|s'_K - S|}\right)G'\right]$$

where δ is a negligibly small number as compared to all finite quantities. It can be seen that the coefficients of the two members in square brackets are equal either to 2 or 0, but if one is equal to 2 the other is equal to 0 and vice versa. Thus, it is always possible to calculate with only one of them. If $s'_K < S$ the first, if $s'_K > S$ the second is which matters. The oblique straight lines drawn to the deviation curves are represented by the first two members of E_K. The intercept produced by the curve and the oblique line lies at the point where $s'_K = S$. Consequently before the intercept it is the first member, and after it, the second one which counts. Further constants involved in the E expression:

$$c = \frac{0.0735}{\sqrt{-b}}\left[(J-1) + \frac{900\,(J-1)^2}{900 + (J-1)^2}\right]$$

$$s'_K = \frac{2}{\pi}\,\text{arc tg}\,\sqrt[3]{\frac{B-C}{A-B}}$$

$$G = d \sin\left[\pi\left(\frac{S}{s'_K}\right)^e\right]$$

$$G' = f \sin\left(\pi\,\frac{S-1}{1-s'_K}\right)$$

where:

$$d = 0.4\,(1 - s'_K)$$

$$e = \sqrt[6]{\frac{B-C}{A-C}}$$

$$f = \frac{1}{7\sqrt[7]{b(1+b)} + \delta}$$

The value of the variable F in W in expression (8) is the following:

$$F = (1+H)\left(E_{K-1} + \frac{2K-1}{b+\delta}\right) + (1-H)\left(E_K + 2\,\frac{2L-1}{1+b+\delta}\right)$$

This member describes the behaviour of the steep curves and is essentially a weighted average of the preceding and the following terms. The corresponding weights are the $1 + H$ and $1 - H$ factors in which the value of variable H may range between $+1$ and -1. The sum of the two weighting factors is equal to 2 corresponding to the fact that F has a multiplying factor of $^1/_2$ in the expression of W

$$H = \frac{|s_K - S_\tau|\,(s_K - S_\tau)}{(s_K - S_\tau)^2 + g}$$

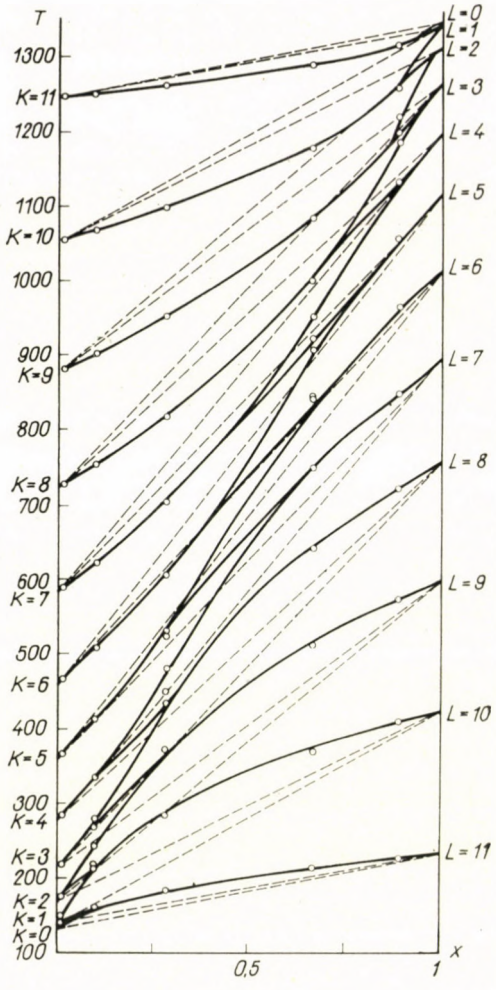


Fig. 7

Here s_K is Kramers and Ittman's limiting value [4] and the two variables left to be explained are:

$$S_\tau = \frac{\sqrt{K(K-1)+\frac{1}{2}}}{J}$$

$$g = \frac{\sqrt[4]{-b(1+b)}}{100\,J}$$

In the numerator of S_τ the expression under the square root is an arithmetical mean of $(K-1)^2$ and K^2.

This term formula, though very complicated, agreed excellently with the exact term values. This is shown by Fig. 7, too. The terms of the prolate top

are to be found on the left-hand ordinate, whereas the term values at right refer to the oblate top. In both cases $J = 11$. The curves were calculated by the explicit term formulae and the small circles designate the exact term values. The dotted lines go through the values obtained from the linear averaging pro-

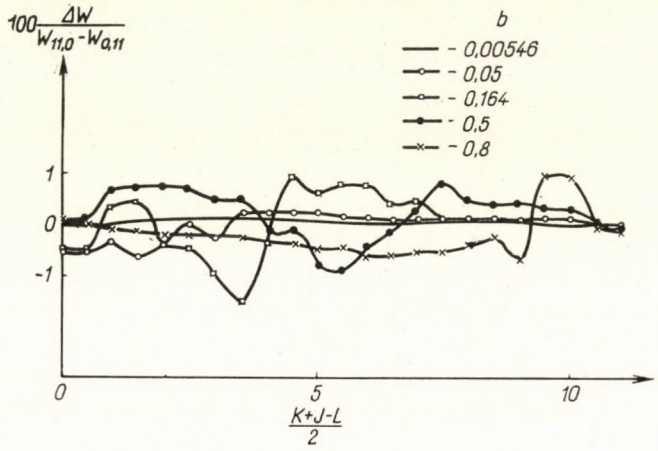


Fig. 8a

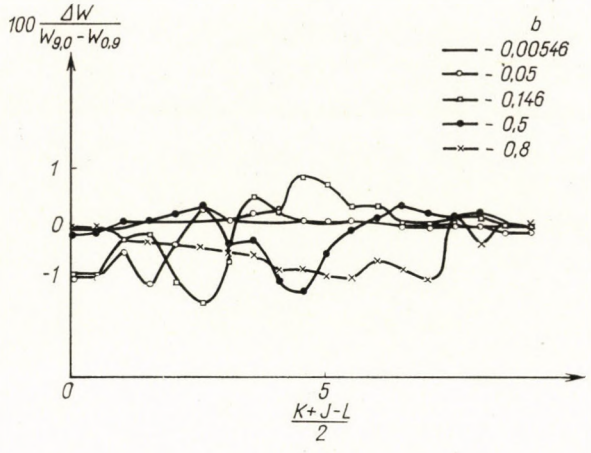


Fig. 8b

cedure (formula [3]). Fig. 8 discloses the percentage of the difference between the values computed by the above explicit term formula and those obtained by the non-explicit quantum mechanical method. The percentage refers to the total interval of the W values at a given J. The percentage deviations are given in Fig. 8a and Fig. 8b for $J = 11$ and $J = 9$ resp. The different curves relate to different asymmetry parameters. It can be seen that the maximum deviation

is 1.5%, while in the case of vinyl chloride which represents a nearly symmetric top, the maximum deviation value is 0.15%. Fig. 8c refers exclusively to vinyl chloride. The three curves belong to $J = 15$, $J = 20$ and $J = 25$.

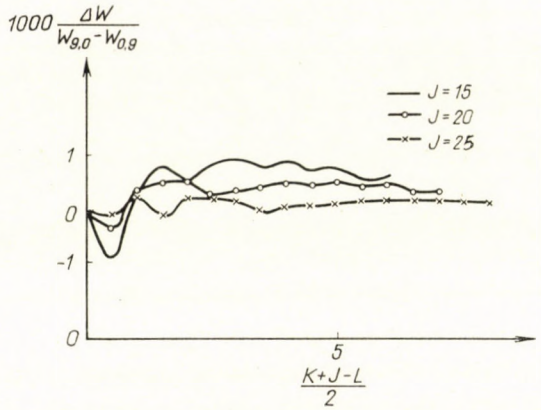


Fig. 8c

Theoretical contour of C band

By means of the explicit formula it was possible to establish the Fortrat-diagrams of the subbranches Qr_PCI and Qq_O belonging to $\Delta J = 0$, $\Delta L = 0$, $\Delta K = 1$ (see Fig. 9). At first approximation the diagram appeared to consist of equidistant perpendicular lines, but according to the second approximation it is quite evident that the curves bend towards $\Delta W = 0$ at large J values and that the crowding of the lines near to the zero line, of course, gives rise to a sharp maximum.

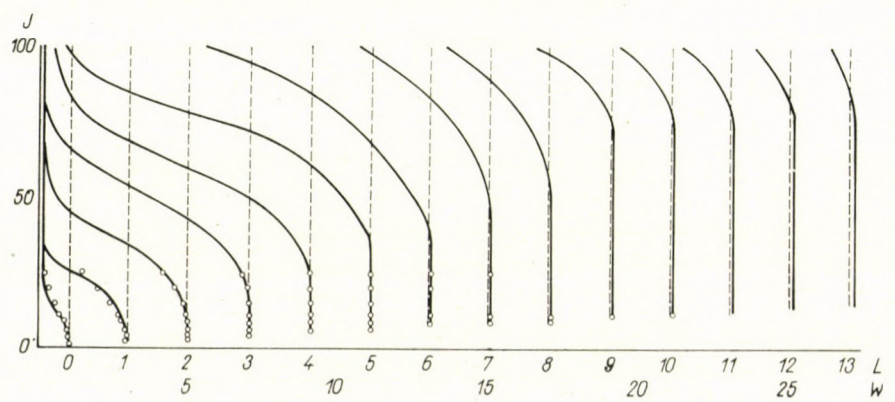


Fig. 9

On the basis of the Fortrat diagram it was then possible to draw the contour of C band. The individual lines of the diagram pertain to $K = J$, $K = J - 1$, $K = J - 2$, etc. quantum numbers. In order to plot the envelopes of the Qr_PCI and Qq_O subbranches it was established for each wave number unit which J values belong to the individual curves in the corresponding elementary wave number intervals and then the sum of their intensities was coupled with the given wave number interval. The envelope curve obtained in this way was added to the envelope curves of the other subbranches building

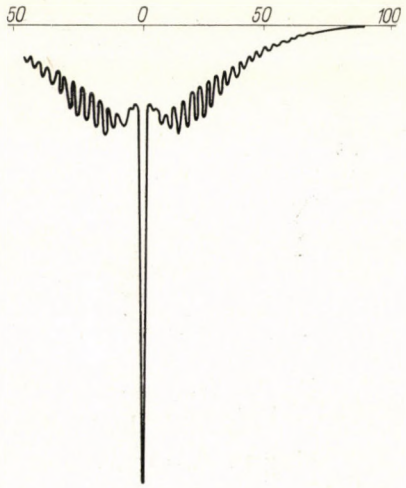


Fig. 10a

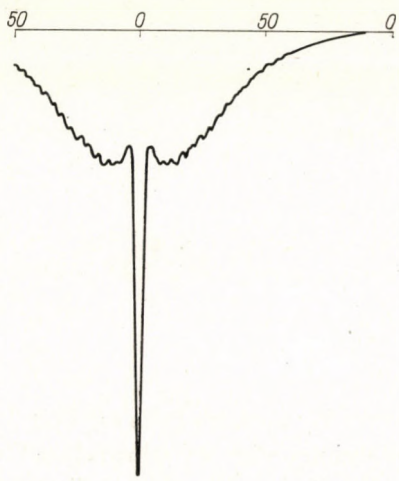


Fig. 10b

up C band, then the halfband thus produced was calculated to finite slit width. Here again two sorts of slit width were taken into account; 1.65 cm^{-1} and 2.75 cm^{-1}. The calculated theoretical contour was practically in quantitative agreement with the measured band shape in the infrared spectrum (see Fig. 10). Finally it is to be examined whether it were enough to use the second approximation for constructing the $Qr_PCI - Qq_O$ branch only and to consider the other branches as for which the first approximation is sufficient. This decision is all the more important because the second approximation requires a great deal of calculation. For illustrating the problem Fig. 11 shows details of the various subbranches computed on the basis of the first and second approximations. All figures refer to two sorts of J value, J'' is equal to 23 and 24 for the R branches and $J'' = 24$ and 25 for the Q branches. The interval of the quantum number K on the figure extends from 0 to 7 for the r branches and from 0 or 1 to 8 for the q and p branches, resp. As the figures show, considerable deviations are observable only at small quantum numbers K, but the places of the lines pertaining to the same K shift with different J values and for this

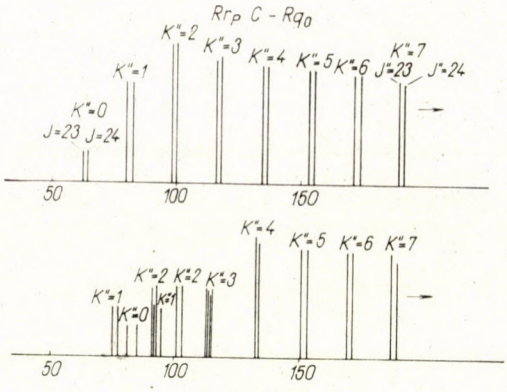


Fig. 11a

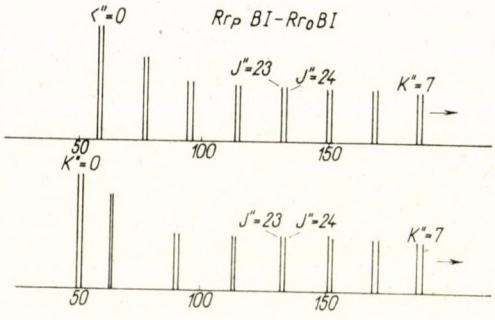


Fig. 11b

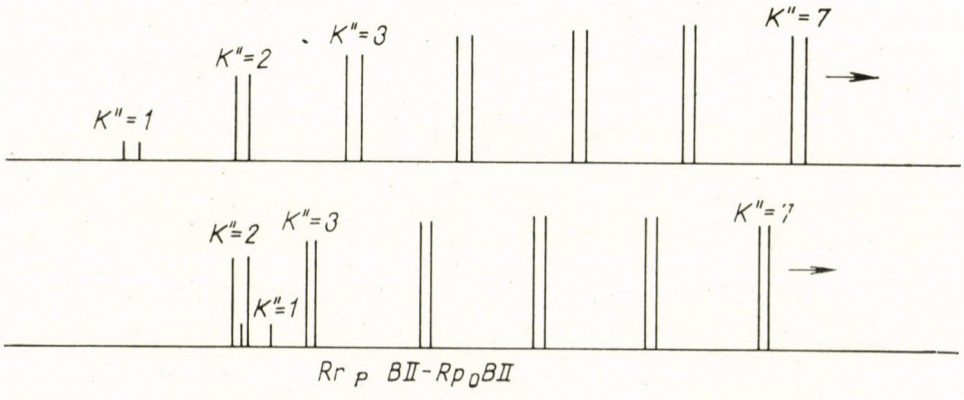


Fig. 11c

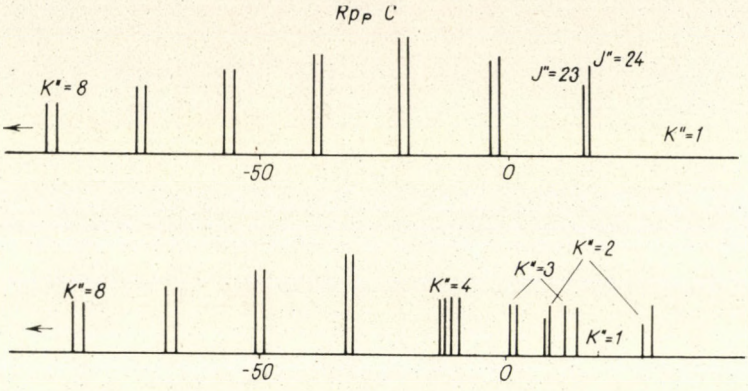


Fig. 11d

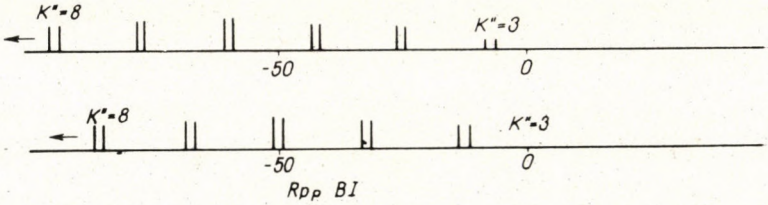


Fig. 11e

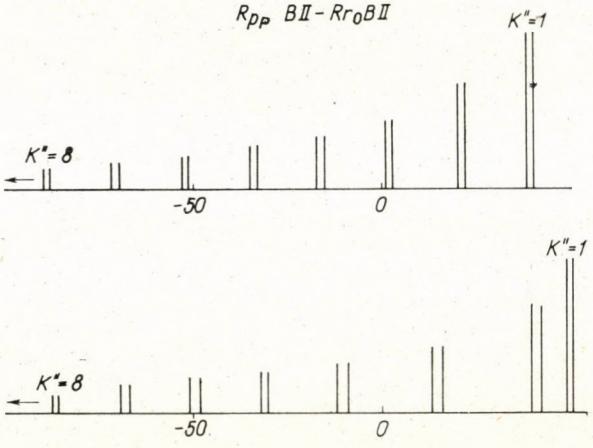


Fig. 11f

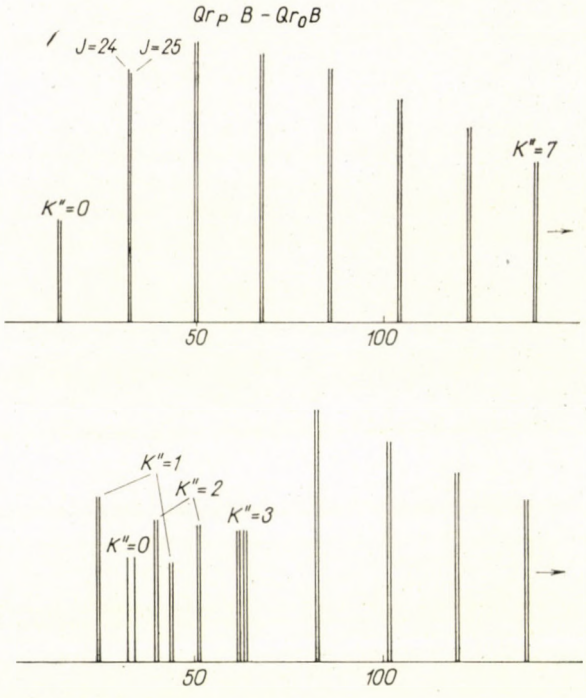


Fig. 11g

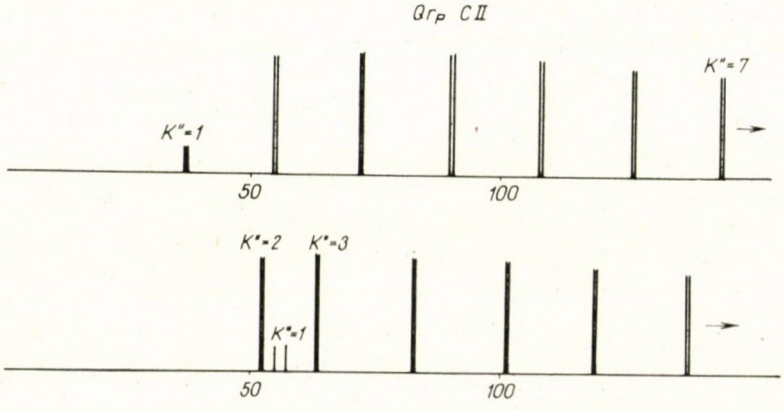


Fig. 11h

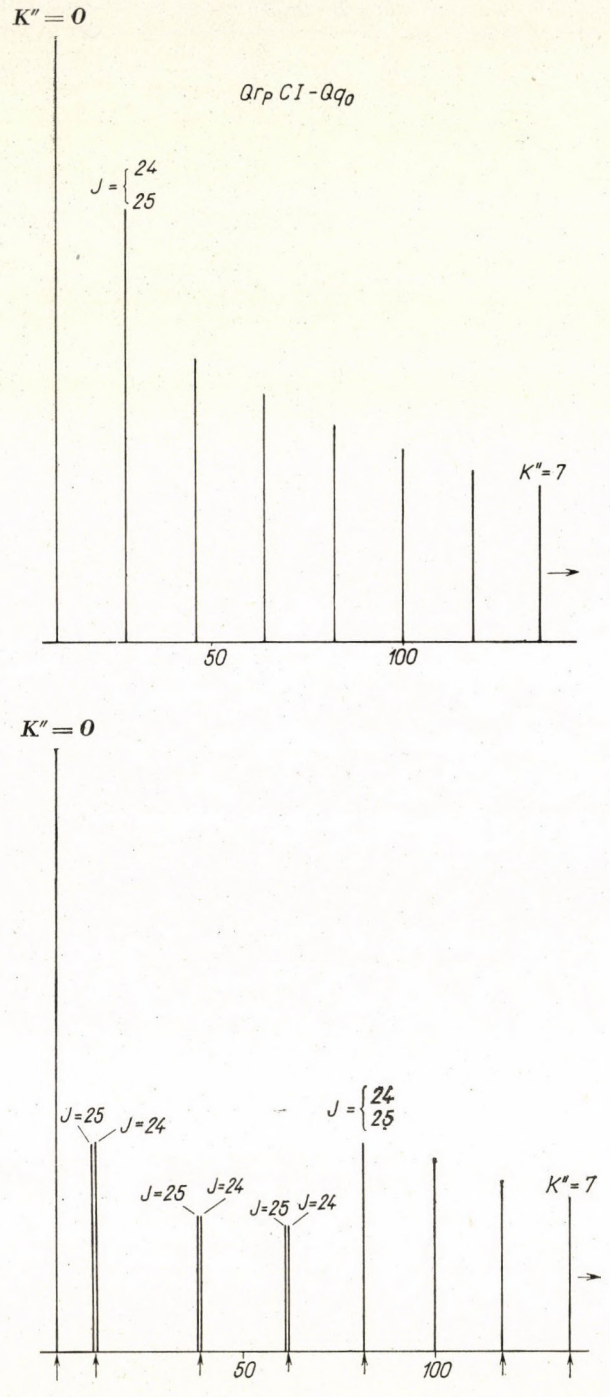

K″ = 0
Qrp CI - Qq0
J = 24
25
K″= 7
50
100
K″ = 0
J=25
J=24
J=25
J=24
J=25
J=24
J = 24
25
K″= 7
50
100

Fig. 11i

reason the differences fade away in the whole range of J values. This latter statement holds for most subbranches such as: $Rr_PC - Rq_O$, $Rr_PBI - Rr_OBI$, $Rr_PBII - Rp_OBII$, Rp_PC, Rp_PBI, $Rp_PBII - Rr_OBII$, $Qr_PB - Qr_OB$ and Qr_PCII. As to the $Qr_PCI - Qq_O$ subbranch it is, however, to be seen that the calculation according to the first approximation results in line places which are generally independent of J and that the distance of the first line from the vibrational zero line is a nine abscissa unit, so that it is separated from its mirror image in the Qp branch by eighteen units. Eighteen abscissa units correspond to 3.3 cm^{-1}. This line spacing could be clearly resolved into two maxima by the given resolving power of the spectrometer as is seen in Fig. 5c. Using the second approximation this gives one abscissa unit for the separation between the zero and the first lines, that is, two units as to the mirror image. This distance corresponds to 0.37 cm^{-1} only which cannot be resolved even by a spectral slit width of 1.65 cm^{-1} and thus gives rise to a strong central maximum. Fig. 10 shows this case. At the same time it can also be seen that the line places of the lines belonging to small quantum numbers K depend on J with the second approximation, which fact manifests itself in the dimness of the originally sharp lines in the neighbourhood of the strong central maximum. The arrows below the abscissa axis point to the line places calculated according to JANUZZI—PORTO [10] and the lines of which pertain to $J = 25$. Figure does not show the $Rq_P - Rr_OA$, $Qq_P - Qr_OAI$, Rp_OA, Rp_OBI and Qr_OAII subbranches. The reason for this is that the lines of the first two subbranches are very close to each other, either as a function of J or K so that the wave number differences are irrelevant. As for the last three subbranches they are unimportant being of low intensity. The data of the first two subbands appear below:

$Rq_P - Rr_OA$ subbranch

	first approximation		second approximation	
K	$J'' = 23$	$J'' = 24$	$J'' = 23$	$J'' = 24$
0	48.1—	50.1—	49.0—	51.1—
1	48.3—48.1	50.3—50.1	50.9—49.0	53.0—51.0
2	48.5—48.3	50.5—50.3	51.1—50.6	53.2—52.1
3	48.7—48.5	50.7—50.5	50.9—50.7	53.1—52.9
4	48.9—48.7	50.9—50.7	50.1—50.1	52.1—52.1
5	49.1—48.9	51.1—50.9	50.1—50.1	52.1—52.0
6	49.3—49.1	51.3—51.1	50.0—50.0	52.4—52.4
7	49.5—49.3	51.5—51.3	50.1—50.2	52.2—52.2
8	49.7—49.5	51.7—51.5	50.3—50.4	52.5—52.5

	$Qq_P - Qr_O AI$ subbranch			
K	$J = 24$	$J = 25$	$J = 24$	$J = 25$
1	4.7	4.9	31.0	33.0
2	4.5	4.7	12.0	13.1
3	4.3	4.5	1.4	1.6
4	4.1	4.3	0.5	0.5
5	3.9	4.1	0.3	0.4
6	3.7	3.9	0.2	0.2
7	3.5	3.7	0.1	0.1
8	3.3	3.5	0.1	0.1

In the case of the latter subbranch it can easily be seen that both the first and the second approximations give a strong maximum at the vibrational zero line. When considering the slit characteristics this causes no difference, for *e.g.* $J = 25$ whether the line bundle extends to 4.9 unit (0.90 cm^{-1}) or only to 1.6 unit. According to the second approximation when $K = 1$ and $K = 2$ the lines fall away from the bundle, but it should be kept in mind that these are just the weakest lines for the same J value. (The subbranch in question is a component of A band in which case the transition moment lies parallel to the axis of least moment of inertia but in the states characterized by small quantum numbers K the angular momentum is almost perpendicular to this axis. For these cases the intensity of the Q branch is practically negligible as compared to those of the P and R branches.)

Contours of hybrid bands

All these studies together provided ample support to come to conclusions about the orientation of the transition moment by taking the band shapes into account. First, as is customary, three types of hybrid band contours were drawn according to the three positions of the transition moment against the axis of least moment of inertia, that is, when the angles enclosed are: 30°, 45° and 60°. Fig. 12 gives the theoretical contours of these hybrid bands. Several experimental bands can be seen in Fig. 13 together with the information as to which type of theoretical band contour is approached by the band in question.

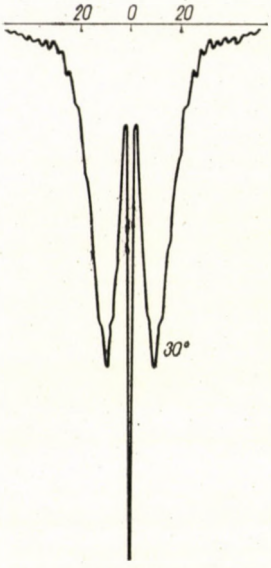


Fig. 12a

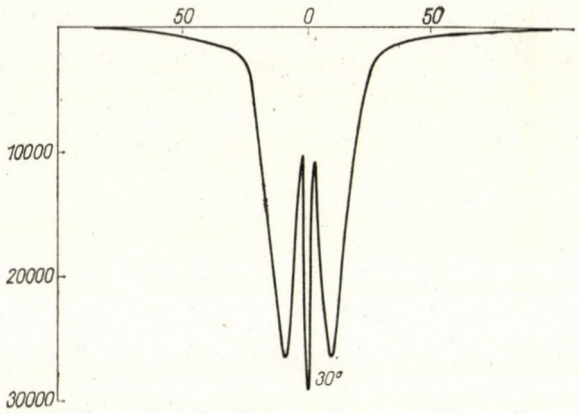


Fig. 12b

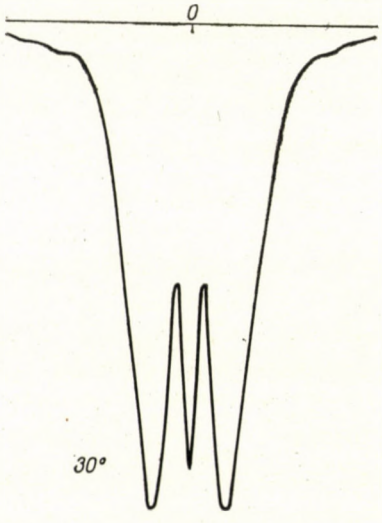


Fig. 12c

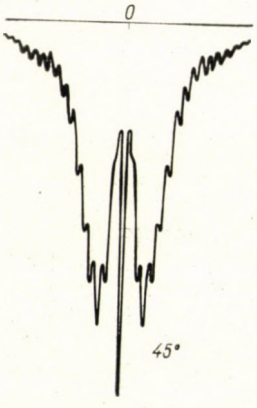


Fig. 12d

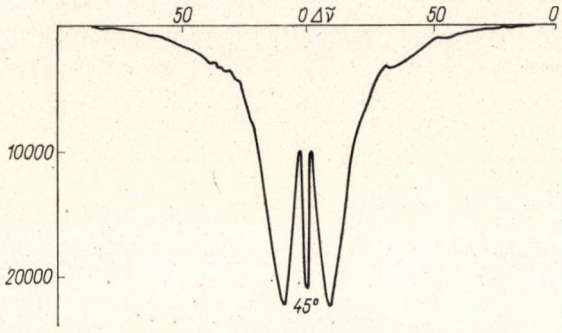


Fig. 12e

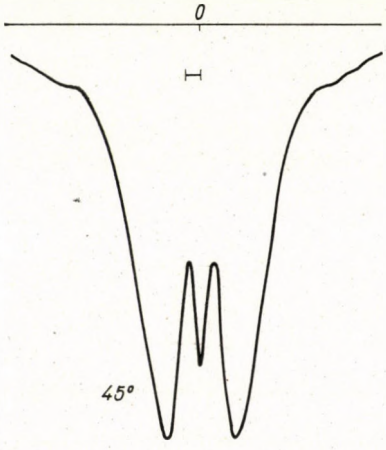


Fig. 12f

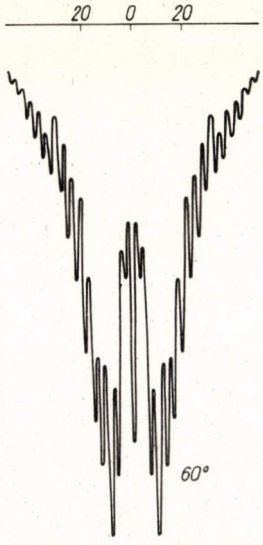


Fig. 12g

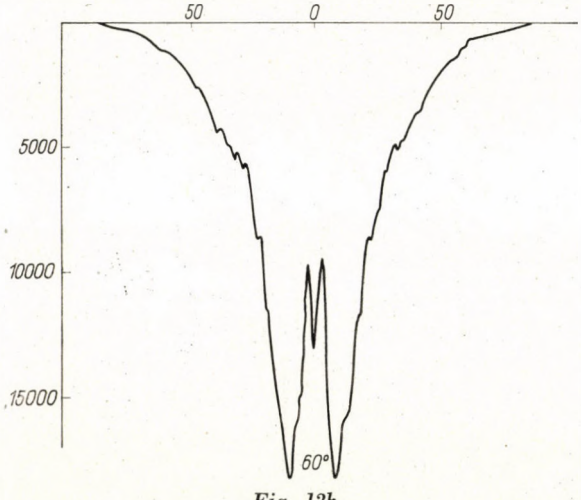


Fig. 12h

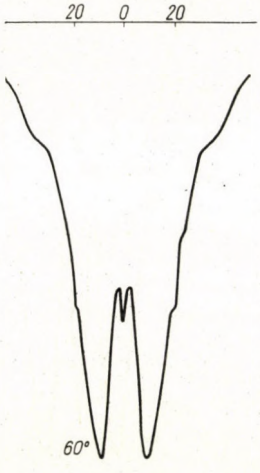


Fig. 12i

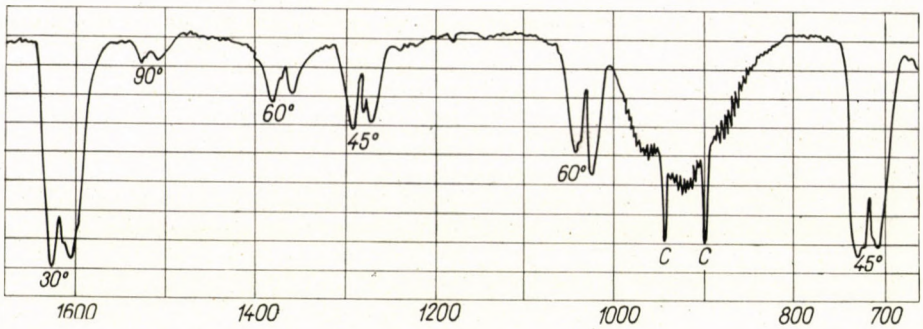


Fig. 13

SUMMARY

The vinyl chloride molecule is a very prolate, nearly symmetric top. On establishing the theoretical band shapes on the basis of the method evolved in our previous paper, essential differences were found between the theoretical and experimental *C* bands which have complicated structure. This difference arises from the approximate character of the applied term formula, therefore, a more exact but explicit formula was worked out for the terms of the asymmetric top. By means of this formula *C* band could be excellently reproduced together with its fine structure. It is emphasized that the second approximation is needed for establising only the so-called Qr_PCI-Qq_Q subbranch in the case of molecules which have comparatively low moments of inertia. The hybrid band shapes established on the basis of the theoretical band contours were compared with those of the spectral record and the direction of the transition moment in the vibrational transition in question was determined in this way.

LITERATURE

1. VARSÁNYI, GY.: Acta Chim. Hung. **25,** 255 (1960).
2. BADGER, R. M., ZUMWALT, L. R.: J. Chem. Phys. **6,** 711 (1938).
3. RANDALL, H. M., DENNISON, D. M., GINSBURG, N., WEBER, L. R.: Phys. Rev. **52,** 160 (1937).
4. KRAMERS, H. A., ITTMAN, G. P.: Z. Phys. **58,** 217 (1929).
5. SCHWENDEMAN, R. H., LAURIE, W. V.: Tables of Line Strengths for Rotational Transitions of Asymmetric Rotor Molecules (Pergamon Press, London).
6. BROCKWAY, L. O., BEACH, L. Y., PAULING, L.: J. Am. Chem. Soc. **57,** 2693 (1935).
7. WANG, S. C.: Phys. Rev. **34,** 243 (1929).
8. NIELSEN, H. H.: ibid. **18,** 1432 (1931).
9. DENNISON, D. M.: Rev. Mod. Phys. **3,** 280 (1931).
10. JANUZZI, N., PORTO, S. P. S.: J. Mol. Spectra **4,** 459 (1960).

Über die Normalschwingungen und Normalfrequenzen des Vinylchlorids, I.

Infrarote Bandenkonture des Vinylchlorids

GY. VARSÁNYI, S. SZŐKE und T. FARAGÓ

Zusammenfassung. Das Vinylchloridmolekül ist ein stark ausgedehnter, beinahe symmetrischer Kreisel. Bei der Ermittlung der theoretischen Bandengestalten mittels der in einer früheren Mitteilung beschriebenen Methode ergaben sich bedeutende Unterschiede zwischen den theoretischen und experimentellen C-Banden komplizierter Struktur. Dieser Unterschied ist der annähernden Natur der angewendeten Termformeln zuzuschreiben. Daher wurde für die Terme der asymmetrischen Spitze eine genauere aber explizite Formel entwickelt. Mittels dieser

Formel konnte Bande C mit ihrer Feinstruktur vorzüglich reproduziert werden. Es wird betont, daß die zweite Annäherung für die Ermittlung des sogenannten Qr_PCl-Qq_Q Nebenarms nur bei solchen Molekülen nötig ist, die über ein niedriges Trägheitsmoment verfügen. Die auf Grund der theoretischen Bandenkonturen ermittelten Hybridbandgestalten wurden mit den spektral erhaltenen verglichen, und die Richtung des Übergangsmomentes bei dem untersuchten Schwingungsübergang wurde auf diese Weise bestimmt.

Нормальные колебания и нормальные частоты хлорвинила, I.

Контуры инфракрасных полос хлорвинила

ДЬ. ВАРШАНИ, Ш. СЁКЕ и Т. ФАРАГО

Резюме. Молекула хлорвинила сильно вытянутая, обладает формой почти симметрического волчка. На основании приближенного метода, разработанного авторами ранее, построили теоретические формы полос и обнаружили, что в сильно конститутивной полосе C имеются значительные отличия между формой теоретических и экспериментальных полос. Это отличие обуславливается приближенностью применяемой формулы терма, поэтому для термов асимметрического волчка авторы разработали более точную приближенную, но явную формулу. При помощи этой формулы полоса C — вместе с ее емкой структурой — была отлично воспроизводима. Авторы показали, что второе приближение требуется только для построения т. н. дополнительной ветки Qr_PCl-Qq_Q и только у молекулы, обладающих относительно небольшим моментом инерции. Провели сравнение форм гибридных полос, построенных на основании теоретических контуров полос, с полосами, имеющимися в регистрированном спектре и на основании этого определили в данном колебательном переходе направление переходного момента.

Prof. Dr. György VARSÁNYI
Sándor SZŐKE
Teréz FARAGÓ

Budapest XI. Budafoki út 8

PREPARATION OF C_2-SUBSTITUTED DERIVATIVES OF 3-(β-DIETHYLAMINO-ETHYL) INDOLES

K. LÉNÁRD and J. BORSY

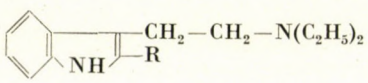
(Research Institute of Pharmaceutical Industry, Budapest)

Received October 14, 1961

In recent years, an ever growing number of authors became interested in the physiological effects of simple indole derivatives. The group of dialkyl triptamine derivatives with a psychotropic effect proved to be of particular significance. This group includes, among others, bufotenine (5-hydroxy-3-[β-diethylaminoethyl]indole) [1], a substance discovered in 1954 which belongs to toad toxins, and also the active substances of the so-called "Aztec magic drugs" [2]. The hallucinogenic effect of dimethyl and diethyl triptamine was investigated by Hungarian authors [3].

In connection with the researches carried out in this field in this country, the investigations, conducted by us, aimed at establishing the effect of structural changes in the molecule on the pharmacological activity of the compound.

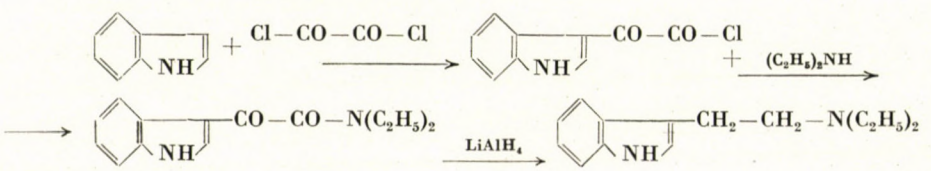
In the present communication, the synthesis of C_2-substituted derivatives of 3-(β-diethylamino-ethyl) indoles will be described.



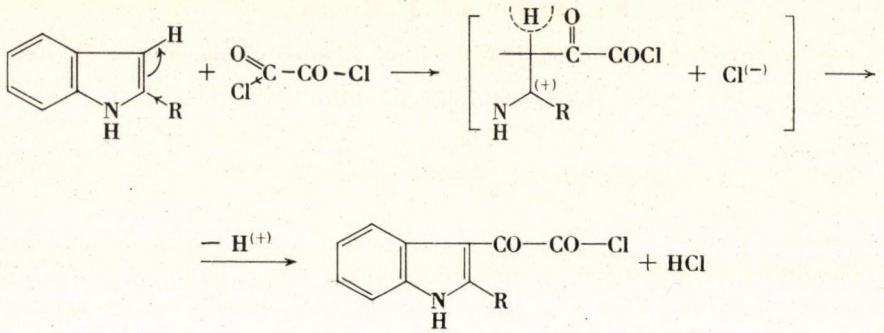
where R = alkyl, aryl.

C_2-substituted indoles served here as initial substances. These were prepared from phenylhydrazine and the corresponding methyl ketone, by condensation with polyphosphoric acid, by a modified E. Fischer synthesis [4].

The β-diethylamino-ethyl side chain was introduced into position 3 by the Speeter-Anthony method [5]. During our investigations, we desired to establish also the field of application of this method. In essence, the synthesis consists in converting the indole derivative with oxalyl chloride into an indolyl-3-glyoxalyl chloride derivative, in an apolar solvent, treating the product with amine, and reducing the obtained amide with lithium aluminium hydride to the corresponding triptamine derivative.



The reaction of indole and of its derivatives with oxalyl chloride is an electrophilic reaction with a mechanism presumably similar to that of aromatic halogenations:



Thus, the expected yield will be the higher, the greater is the electron density of position 3. This density, in turn, depends on the nature of the radical *R* in position 2. Electron density in position 3 increases when *R* is an electron delivering group (*e. g.* alkyl), while it decreases when *R* is an electron attracting group (such as p-nitrophenyl). Similarly, the electron density in position 3 increases in the case of an *R* of a satisfactorily strong $+T$ effect (*e. g.* phenyl).

The results obtained in our experiments are in fair accordance with the above presented considerations. Namely, 2-phenyl, 2-p-tolyl, 2-p-methoxyphenyl, 2-diphenylyl and 2-naphthyl indoles ($+T > -I$) actually reacted with oxalyl chloride in good yields, while the 2-p-nitrophenyl and 2-(4′-pyridyl) derivatives did not react. The lower yield of the 2-methyl derivative may be attributed to the lability of the compound.

The p-halogen aryl derivatives are known to possess an $-I > +T$ effect, and the $-I$ effect increases with the atomic number. Thus, while chlorophenyl indole gave a 3-glyoxalyl chloride derivative in a yield of 61%, the same derivative was obtained from 2-p-bromophenyl indole in a yield of only 34%.

On reducing acid amides with lithium aluminiumhydride, on the whole, the general prescriptions in literature were followed, though the use of significantly higher excesses of lithium aluminium hydride was necessary. The methods suitable for the purification of the formed derivatives of 3-(-β-diethylamino-ethyl) indole were established separately in each case.

On examining the field of application of the Speeter—Anthony snythesis, we found that the reaction with lithium aluminium hydride gives satisfactory yields only at the preparation of dialkylamino-ethyl derivatives. When preparing monoalkylamino-ethyl or even more sharply, aminoethyl derivatives, the reduction of acid amides with lithium aluminium hydride can be carried out only in a very poor yield, or under extremely brutal conditions.

SPEETER and ANTHONY originally applied ether as a medium. In our experiments, however, we were obliged to carry out the reaction with oxalyl chloride, instead of an ethereal medium, in a benzene medium, in case of most C_2-substituted aromatic derivatives. 2-Diphenylyl indole, in turn, proved to be rather insoluble in benzene or ether. Thus, the reaction could only be conducted a nitrobenzene medium, with fair yield.

For the purposes of pharmacological investigations, it was necessary to prepare water-soluble salts of the triptamine derivatives. In the majority of cases, it was impossible to prepare the conventional chlorohydrate, even under strictly anhydrous conditions, due just to the extremely high sensitivity of indoles against acids. The preparation of salts was attempted with a number of inorganic and organic acids. Lastly, ethane sulphonic acid successfully applied in the case of ergot alkaloids proved to be suitable.

The pharmacological investigation of the prepared substances proved that diethyl triptamine of hallucinogenous effect suffers a significant change in respect to pharmacological activity on introducing an aromatic substituent in position 2. Namely, the psychotoxic effect of the substance is completely suspended while its analgetic action becomes markedly weaker. As a new effect, however, an adrenolytic and noradrenolytic action appears, and, in the case of the majority of compounds, the neurotoxic effect is replaced by a sedative one. The new compounds obtained by substitution proved to disclose *in vitro* and *in vivo* an antiserotonine effect appreciably exceeding that of the basic compound.

Experimental

2-Veratryl indole (I)

It was not possible to prepare 2-veratryl indole by condensation with zinc chloride. Thus, polyphosphoric acid was applied.

A mixture of 13.5 g of acetoveratrole (75 mmoles), 8.10 g of phenylhydrazine (75 mmoles) and 10 ml of anhydrous ethanol was heated 1 hour on the water bath. On cooling the mixture, the phenylhydrazone solidified as white needle crystals which were filtered, washed with ethanol and dried in vacuum; yield 85%.

The phenylhydrazone was then mixed with 75 g of polyphosphoric acid and the mixture slowly heated to 100° on the water bath. A vigorous exothermic reaction followed, and the temperature of the mixture rose to 175°, whereas the water bath was instantaneously removed. No cooling was necessary. The reaction was completed in 3—4 minutes. On pouring 150 ml of water to the reaction mixture, the decomposed substance was filtered, washed with water, dried and extracted with 700 ml of benzene. The benzene solution was evaporated till crystals began to precipitate. On cooling the mass, the crystals were filtered and washed with some benzene. Yield: 8.0 g (42% referred to the initial ketone) of a slightly greyish crystalline substance of m. p. 190—192°.

$C_{16}H_{15}NO$ (253.29). Calcd.: OCH_3 24.5. Found: OCH_3 24.1%.

2-(4-Chlorophenyl) indole (II)

The mixture of 21.56 g (0.14 mole) of p-chloroacetophenone and 15.10 g (0.14 mole) of phenylhydrazine was treated with 1.0 ml of glacial acetic acid. After 2—3 minutes of a vigorous exothermic reaction, the mixture converted into a stone-hard yellowish mass. This product (the phenylhydrazone) was pulverized, mixed with 100 g of zinc chloride, slowly heated to

180° on the oil bath, and kept 15 minutes at this temperature when the mass liquified and white smoke appeared. On pouring at about 100° 400 ml of water and 10 ml of concentrated hydrochloric acid to the reaction mixture, it was heated on the water bath till the originally brown sticky mass fell completely to pieces. The crude product was filtered, washed with water, and without any drying dissolved in 350 ml of 96% ethanol, clarified with bone black and crystallized: 10.0 g of 2-p-chlorophenyl indole, m. p. 203—204°. On processing the mother liquor, further 5.3 g of substance were obtained which were recrystallized from 75% ethanol. Yield: 14.0 g (43%), m. p. 202—204°.

$C_{14}H_{10}NCl$ (226.78). Calcd.: Cl 15.5. Found: Cl 15.1%.

2-(β-Naphthyl) indole (III)

The mixture of 17.0 g (10 mmoles) of β-acetonaphthalene, 10 ml (10 mmoles) of phenylhydrazine base and 40 g of polyphosphoric acid was heated in a 500 ml round-bottom flask to 100° on the water bath. After about 10 minutes of heating, an exothermic reaction took place, and the temperature rose to 165°. The mixture was kept about 5 minutes at this temperature. On cooling, 200 ml water was poured to the mixture, the precipitated product was filtered, washed with water and dried. The obtained crude 2-(β-naphthyl) indole was recrystallized from 80 ml of benzene. Yield 8.10 g (40%), m. p. 201—202°. 2-(β-Naphthyl) indole was prepared also by condensation with zinc chloride.

2-Methyl-indolyl-3-glyoxylic diethylamide (IV)

The suspension of 7.8 g (60 mmoles) of 2-methyl indole in 60 ml of anhydrous benzene was reacted with 6.2 g (72 mmoles) of oxalyl chloride dropwise added under cooling with ice. The dark violet precipitate was filtered after half an hour, washed with anhydrous benzene and dried by suction in air, yielding 6.3 g of a sticky substance which when kept in a solution of 20 ml of diethylamine in 20 ml of water fell to a yellow powder. On filtering, washing with water, drying and recrystallizing from 14 ml of methanol, 2-methyl-indolyl-3-glyoxylic diethylamide was obtained in white needle crystals. Yield 4.6 g, m. p. 173—174°.

$C_{15}H_{18}N_2O_2$ (258.29). Calcd.: C 69.70; H 6.90; N 10.80. Found: C 69.83; H 6.97; N 10.79%

2-Methyl-3-(β-diethylaminoethyl) indole (V)

The solution of 5.05 g (20 mmoles) of 2-methyl-indolyl-3-glyoxylic diethylamide in 70 ml of anhydrous tetrahydrofuran was dropwise added, under cooling and stirring, to the suspension of 2.70 g (70 mmoles) of lithium aluminium hydride in 80 ml of anhydrous tetrahydrofuran, and the reaction mixture kept boiling three hours. On allowing the mixture to stand overnight, the precipitated lithium aluminium hydroxide was filtered and washed with tetrahydrofuran. The filtrate was dried on potassium carbonate and evaporated to dryness in vacuum, yielding a yellow gum (2.4 g). On dissolving this latter in 30 ml of anhydrous ether, 2.0 ml of 18% ethanolic hydrochloric acid was dropwise added under cooling. The precipitated slightly pinkish crystals were filtered and washed with anhydrous ether. Yield: 2.4 g (46%) of 2-methyl-3-(β-diethylaminoethyl) indole chlorohydrate, m. p. 207—208°.

$C_{15}H_{22}N_2 \cdot HCl$ (266.811). Calcd.: C 67.52; H 8.68; N 10.82. Found: C 67.48; H 8.58; N 10.82%.

2-Phenyl-indolyl-3-glyoxylic diethylamide (VI)

19.0 g (13 ml) (0.15 mole) of oxalyl chloride was dropwise added, under cooling and stirring, to the suspension of 19.3 g (0.1 mole) of 2-phenyl indole [6] in 200 ml of anhydrous benzene. During the complete dissolution of 2-phenyl indole, the solution turned dark, and shortly 2-phenyl-indolyl-glyoxylic chloride appeared as a yellow precipitate. On allowing the mixture to stand half an hour at 0°, the yellow precipitate was filtered, washed with anhydrous benzene, and dried by suction in air for a few minutes. The humid acid chloride was instantaneously further processed, and poured into 30 ml of diethylamine diluted with 30 ml of water. The originally sticky mass fell to crystals. On allowing the substance to stand overnight, they were filtered, washed with water and dried, yielding 19.5 g of crude product. On recrystallizing from methanol, needle crystals of m. p. 154—155° were obtained. Yield 18.4 g (58%) of 2-phenyl-indolyl-3-glyoxylic diethylamide.

$C_{20}H_{20}N_2O_2$ (320.38). Calcd.: C 74.97; H 6.28; N 8.74. Found: C 75.05; H 6.18; N 8.63%.

2-Phenyl-3-(β-diethylamino-ethyl) indole (VII)

The solution of 18.4 g (0.058 mole) of 2-phenyl-indolyl-glyoxylic diethylamide in 200 ml of anhydrous tetrahydrofuran was dropwise added, under cooling and stirring, to the suspension of 8.74 g (0.023 mole) of lithium aluminium hydride in 200 ml of anhydrous tetrahydrofuran. The mixture was kept boiling three hours and allowed to stand overnight. Excess lithium aluminium hydride was then decomposed by dropwise adding 25 ml of water under ice cooling, the precipitated lithium aluminium hydroxide filtered and washed with tetrahydrofurane. The filtrate was dried 1 hour on potassium carbonate and evaporated to dryness in vacuum. The residue was rubbed with petroleum ether whereas 14.4 g of a white crystalline substance was obtained. On recrystallizing from 80% methanol, yield 13.0 g (75%), m. p. 125.5—126°.

$C_{20}H_{24}N_2$ (292.41). Calcd.: C 82.14; H 8.28; N 9.54. Found: C 82.16; H 8.28; N 9.43%.

Chlorohydrate

4.0 ml of 18% ethanolic hydrochloric acid was dropwise added at 0° to the suspension of 4.65 g of the base in 50 ml of anhydrous ether. On rubbing, in a few minutes a crystalline substance appeared which, after filtering and washing with anhydrous ether, afforded 4.0 g of chlorohydrate.

Calcd.: Cl 10.8. Found: Cl 10.7%.

Ethane sulphonate

The solution of 1.50 of base in 10 ml of anhydrous acetone was treated, under cooling, with 0.45 ml of ethane sulphonic acid. The ethane sulphonate instantaneously precipitated. On filtering, washing with anhydrous ether and drying in vacuum, yield 2.0 g (100%), m. p. 210—211°.

$C_{22}H_{30}N_2O_3S$ (402.41). Calcd.: S 7.95. Found: S 7.80%.

2-(p-Tolyl)-indolyl-3-glyoxylic diethylamide (VIII)

Prepared as compound **VI**, starting from 2-p-tolyl indole [8]. The acid amide can be crystallized from methanol, m. p. 125—127°.

$C_{21}H_{22}N_2O_2$ (334.40). Calcd.: C 75.42; H 6.63; N 8.37. Found: C 75.82; H 6.93; N 8.16%.

2-(p-Tolyl)-3-(β-diethylamino-ethyl) indole (IX)

Prepared as compound **VII**. The product obtained on reduction was rubbed with gasoline and crystallized from 80% ethanol, m. p. 90—92°.

$C_{21}H_{26}N_2$ (306.42). Calcd.: C 82.31; H 8.50; N 9.10. Found: C 82.06; H 8.86; N 8.90%.

Ethane sulphonate, m. p. 193—194°.

Calcd.: S 7.60. Found: S 7.26%.

2-(p-Methoxyphenyl)-indolyl-3-glyoxylic diethylamide (X)

Prepared as compound **VI**, starting from 2-p-methoxyphenyl indole [9]. The acid amide was crystallized from 80% ethanol, m. p. 148—150°.

$C_{21}H_{22}N_2O_3$ (350.40). Calcd.: C 71.98; H 6.32; N 8.00; OCH_3 8.83. Found: C 71.89; H 6.41; N 8.10; OCH_3 9.20%.

2-(p-Methoxyphenyl)-3-(β-diethylamino-ethyl) indole (XI)

Prepared as compound **VII**; **XI** showed m. p. 110—111°.

$C_{21}H_{26}N_2O$ (322.44). Calcd.: OCH_3 9.7; N 8.7. Found: OCH_3 9.8; N 8.6%.

Ethane sulphonate: m. p. 178—179°.

2-Veratryl-indolyl-3-glyoxylic diethylamide (XII)

Prepared as compound **VI**; m. p. 145—147°.

$C_{22}H_{24}O_4N_2$ (380.43). Calcd.: N 7.3; OCH_3 16.3. Found: N 7.1; OCH_3 15.8%.

2-Veratryl-3-(β-diethylamino-ethyl) indole (XIII)

The syrup obtained on reduction was crystallized from petroleum ether; m. p. 118—120°.
$C_{22}H_{28}O_2N_2$ (352.47). Calcd.: OCH_3 17.60. Found: OCH_3 17.60%.

Ethane sulphonate, m. p. 162—164°.
Calcd.: S 6.90; OCH_3 13.50. Found: S 7.00; OCH_3 13.70%.

2-Diphenylyl-indolyl-3-glyoxylic diethylamide (XIV)

4.7 ml (7.0 g) (55 mmoles) of oxalyl chloride were dropwise added, under cooling, to the suspension of 4.5 g (16.5 mmoles) of 2-diphenylyl indole [8] in 60 ml distilled nitrobenzene. Diphenylyl indole completely dissolved. After a few minutes, a yellow precipitate appeared. This was filtered after half an hour, washed with gasoline and dried in air by suction. Subsequently, the acid chloride was poured into 5 ml of diethylamine diluted with 5 ml of water. On allowing the mixture to stand overnight, nitrobenzene contamination was removed by steam distillation, the acid amide was filtered, washed with gasoline and dried. Yield: 4.05 g, m. p. 235—236°.
$C_{26}H_{24}N_2O_2$ (396.48). Calcd.: C 78.70; H 6.10; N 7.05. Found: C 78.56; H 6.42; N 6.97%.

2-Diphenylyl-3-(β-diethylamino-ethyl) indole (XV)

The reduced product was rubbed with gasoline, then crystallized from benzene; m. p. 108—110°, yield 70%.
$C_{26}H_{28}N_2$ (368.50). Calcd.: C 84.73; H 7.50; N 7.50. Found: C 84.70; H 7.99; N 7.66%.

Ethane sulphonate, m. p. 203—204°.
Calcd.: S 6.6. Found: S 6.2%.

2-(β-Naphthyl)-indolyl-3-glyoxylic diethylamide (XIV)

Prepared as compound **VI**, starting from 2-(β-naphthyl) indole. The acid amide was crystallized from methanol, m. p. 182—184°.
$C_{24}H_{21}O_2N_2$ (270.43). Calcd.: C 77.80; H 6.05; N 7.60. Found: C 77.60; H 6.38; N 7.81%.

2-(β-Naphthyl)-3-(β-diethylamino-ethyl) indole (XVII)

The reduced product was crystallized from methanol; m. p. 114—118°, yield 66%.
$C_{24}H_{26}N_2$ (342.46). Calcd.: C 84.16; H 7.65; N 8.18. Found: C 84.28; H 7.69; N 7.98%.

Ethane sulphonate, m. p. 175—177°.
Calcd.: S 7.0. Found: S 6.8%.

2-(p-Chlorophenyl)-indolyl-3-glyoxylic diethylamide (XVIII)

Prepared as compound **VI**, starting from p-chlorophenyl indole (**II**). The acid amide can be crystallized from 80% ethanol.
$C_{20}H_{19}N_2O_2Cl$ (354.83). Calcd.: C 73.48; H 7.09; N 8.57; Cl 10.0. Found: C 73.20; H 7.10; N 8.41; Cl 10.1%.

2-(p-Chlorophenyl)-3-(β-diethylamino-ethyl) indole (XIX)

M. p. 116—117°; ethane sulphonate, m. p. 183—184°.
$C_{20}H_{23}N_2Cl$ (326.857). Calcd.: Cl 10.8; N 8.56. Found: Cl 10.05; N 8.40%.

2 -(p-Bromophenyl)-indolyl-3-glyoxylic diethylamide (XX)

Prepared as compound **VI**, starting from 2-(p-bromophenyl) indole [9]. The acid amide was crystallized from methanol; m. p. 174—176°, yield 36%.
$C_{20}H_{19}O_2N_2Br$ (399.28). Calcd.: Br 20.0; N 7.1. Found: Br 19.80; N 7.3%.

2-(p-Bromophenyl)-3-(β-diethylamino-ethyl) indole (XXI)

The syrup obtained on reduction was rubbed with gasoline, and crystallized from acetone; m. p. 124—125°, yield 73%.
Calcd.: Br 21.60; N 7.55. Found: Br 21.80; N 7.78%.

Ethane sulphonate, m. p. 192—193°.
Calcd.: Br 16.6. Found: Br 16.4%.

Reaction of indole-2-carboxylic chloride with oxalyl chloride

The solution of 3.2 g (13.14 ml) (20 mmoles) of indole-2-carboxylic acid in 50 ml of anhydrous benzene was reacted with 13.4 g (5.0 ml) (110 mmoles) of distilled thionyl chloride, added dropwise in 15 minutes during stirring and introduction of nitrogen. Stirring was continued at 45° for 90 minutes, then the mixture was evaporated in vacuum to one third of the original volume, 30 ml of anhydrous benzene and 3.5 g (2.5 ml) (28 mmoles) of oxalyl chloride were dropwise added. On allowing the reaction mixture to stand an hour, a part of benzene, together with oxalyl chloride were removed by distillation in vacuum, and 30 ml of benzene, followed by 15 ml of diethylamine were added. On allowing the mixture to stand overnight, 15 ml of water were added, the precipitated needle crystals filtered and washed with water. The substance proved to be insoluble in water or alkali. On drying, yield: 2.6 g (64%), m. p. 162—163°. On recrystallization from 96% ethanol, white needle crystals, m. p. 163—164°.

Indole-2-carboxylic diethylamide, $C_{13}H_{16}N_2O$ (216.27). Calcd.: C 72.1; H 7.45; N 12.95. Found: C. 72.2; H 7.5; N 12.56%.

Subsequently, the experiment was carried out in the following way. Acid chloride was prepared from indole-2-carboxylic acid as previously, and then the chloride was reacted directly with diethylamine, omitting oxalyl chloride. The obtained product was completely identical with the product of the previous experiment and on admixture, gave no depression of m. p.

Reaction of indole-2-carboxylic acid and 2-pyridyl indole with oxalyl chloride

On reacting either indole-2-carboxylic acid or 2-pyridyl indole with oxalyl chloride in the way described above, the initial substances were recovered unchanged.

SUMMARY

Some new, C_2-substituted 3-(β-diethylamino-ethyl) indoles were prepared.

The C_2-substituted indoles were prepared by synthesis according to E. FISCHER, while their 3-(β-diethylamino-ethyl) derivatives were synthesized according to SPEETER and ANTHONY. The field of application of the latter synthesis was examined.

The synthesized compounds disclosed interesting pharmacological properties which will be reported elsewhere. Dimethylamino-ethyl indoles carrying aromatic substituents in position C_2 showed no neurotoxic effects, quite in contrast to unsubstituted diethylamino-ethyl indole.

LITERATURE

1. STROMBERG, V. L.: J. Am. Chem. Soc. **76,** 1707 (1954);
EVARTS, E.: Med. Chem. Symposium, Syracuse, N. Y. (1954).
2. HOFMANN, A., CERLETTI, A.: Deutsche Med. Wochenschr. **86,** 885 (1961);
HOFMANN, A., HEIM, R.: Helv. Chim. Acta **42,** 1557 (1959).
3. SZÁRA, I.: Experientia **11,** 441 (1956);
GLÁZ, E., GYERMEK, L., NÓGRÁDI, T.: Arch. Int. Pharmacodyn. **108,** 420 (1956);
BÖSZÖRMÉNYI, Z., BRUNECKER, GY.: Internat. Congress of Psychiatry, Milan, 1957.
4. FISCHER, E.: Ber. **16,** 2241 (1883); **17,** 559 (1884); **19,** 1563 (1886);
Org. Syntheses **22,** 98 (1942);
KISSMANN, H. M., FARNSWORTH, D., WITKOP, B.: J. Am. Chem. Soc. **74,** 3948 (1952).
5. SPEETER, M. E., ANTHONY, W. C.: J. Am. Chem. Soc. **76,** 6208 (1954);
SPEETER, M. E.: U. S. P. 2 804 462 (1957).
6. Org. Syntheses, **22,** 98 (1942).
7. FISCHER, E., DEGEN, J.: Ann. **236,** 116, 126, 137, 184 (1886).
8. BROWN, F., MANN, F. G.: J. Chem. Soc. 1948, 847.
9. KAJI, K., NAGASHIMA, H.: J. Pharm. Soc. Japan **72,** 1589 (1952).
10. WOODWARD, R. B.: J. Am. Chem. Soc. **76,** 4779 (1954).
11. BRUNCK: Ann. **272,** 204.
12. SUGASAWA, S., TERASHIMA, M., KANAOKA, Y.: Pharm. Bull. Japan **4,** 16 (1956).
13. ROBINSON, R., CORNFORTH, R. H.: J. Chem. Soc. 1942, 680.
14. SCHINDLER, W.: Helv. Chim. Acta **40,** 2156 (1957).

Über die Herstellung der C_2-substituierten Derivate von 3-(β-Diäthylamino-äthyl)-indol

K. LÉNÁRD und J. BORSY

Zusammenfassung. Es wurden einige C_2-substituierte 3-(β-Diäthylamino-äthyl)-indole hergestellt.

Die C_2-substituierten Indole wurden mittels Synthese nach E. FISCHER, während ihre 3-(β-Diäthylamino-äthyl)derivate mittels der Speeter—Anthony-Synthese bereitet. Das Anwendungsgebiet der letzteren Synthese wurde eingehend untersucht.

Die hergestellten Verbindungen wiesen wertvolle pharmakologische Eigenschaften auf, von denen auf anderer Stelle berichtet wird. Im Gegensatz zu Diäthylaminoäthyl-indol, sind die am C_2 ein aromatisches Substituent enthaltenden Diäthylaminoäthyl-indole neurotoxisch wirkungslos.

Получение замещенных при втором углеродном атоме производных 3-(β-диэтиламино-этил)-индолов

К. ЛЕНАРД и И. БОРШИ

Резюме. Авторы получили несколько новых производных 3-(β-диэтиламино-этил)-индола, замещенных при втором положении.

2-замещенные индолы получили Э. Фишер, а их 3-(β-диэтиламиноэтил)-производные Спитер—Энтони синтезом, и изучали область применяемости последнего синтеза.

Полученные соединения обнаруживали интересное фармакологическое действие, о котором авторы детально сообщают в другом месте. Диэтиламиноэтилиндолы, содержащие при 2-ом положении ароматические заместители, напротив диэтиламиноэтилиндолу не обладают невротоксическим действием.

Dr. Kató LÉNÁRD
Dr. József BORSY
Budapest VII. Rottenbiller u. 26.

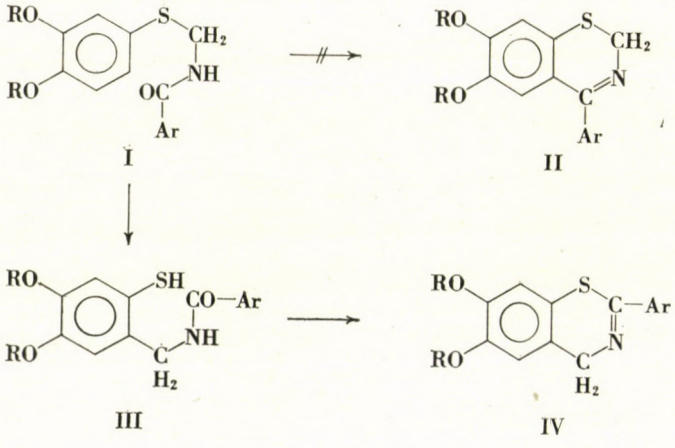
MECHANISM OF THE REARRANGEMENT OF N-(3,4-DIALKOXYPHENYL-MERCAPTO-METHYL)-BENZAMIDE DERIVATIVES TO BENZO-(e)-1:3-THIAZINE DERIVATIVES

J. Szabó and E. Vinkler

(Institute of Pharmaceutical Chemistry of the Medical University, Szeged)

Received February 6, 1962*

In our previous communications [1, 2] we proved that N-(3,4-dialkoxyphenyl-mercapto-methyl)-benzamide derivatives (**I**) afford on ring closure 2-aryl derivatives (**IV**), instead of the expected 4-(aryl)-6,7-dialkoxy-benzo-(e)-1 : 3-thiazine (**II**):



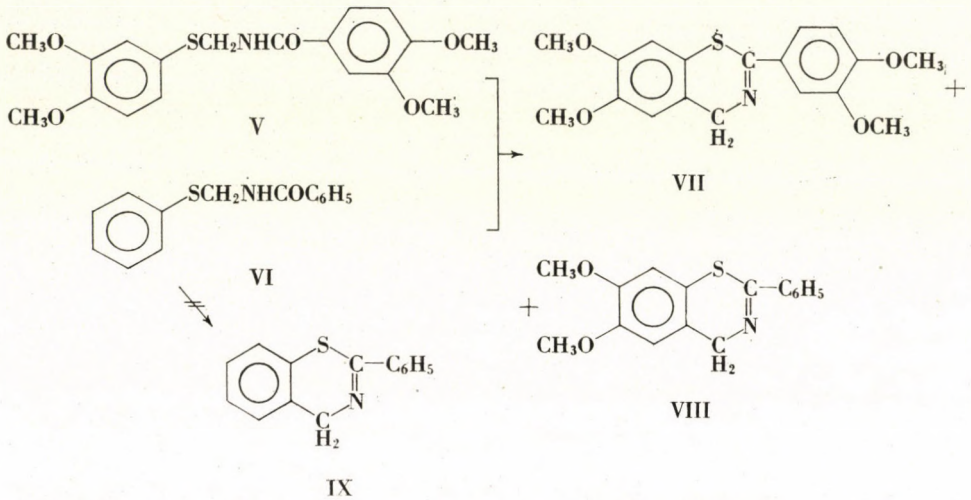
It was presumed that this rearrangement takes place through the intermediary 2-(aroylaminomethyl)-4,5-dialkoxy-thiophenol (**III**) since the ring closure of **III**, prepared in another, well-defined way, to a 2-(aryl)-6,7-dialkoxy-benzo-(e)-1 : 3-thiazine derivative (**IV**) could be carried out in an excellent yield.

The present communication deals with the mechanism of the rearrangement reaction which occurs on ring closure.

In order to establish whether an intramolecular or an intermolecular rearrangement takes place, concurrent ring closure reactions were carried out.

* Presented at the Conference of the Hungarian Chemical Society, Debrecen, 1961.

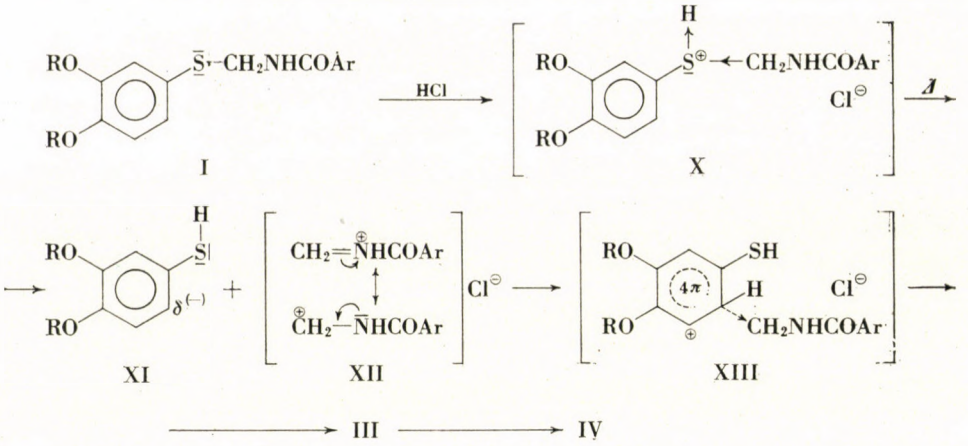
Thus, the combined ring closure of N-(3,4-dimethoxy-phenyl-mercapto-methyl)-veratric acid amide(**V**) and N-(phenyl-mercapto-methyl)-benzamide(**VI**) gave 2-(3′,4′-dimethoxyphenyl)-6,7-dimethoxy-benzo-(e)-1 : 3-thiazine (**VII**) and 2-(phenyl)-6,7-dimethoxy-benzo-(e)-1 : 3-thiazine (**VIII**) identical nearly yield:



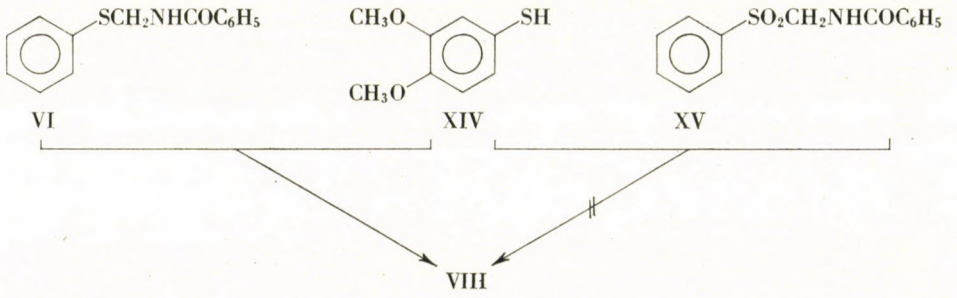
This observation supported the intermolecular nature of the rearrangement reaction and also proved the cleavage of the S—CH_2 bond. Further, it verified that thioether **VI**, heated in a phosphorus oxychloride solution, cleaves like the dialkoxy derivatives (**I**), the failure of a subsequent ring closure being due to the absence of electron-donating alkoxy groups.

It was further observed that the ring closure of N-(3,4-dialkoxyphenyl-mercapto-methyl)-benzamide derivatives (**I**) in a phosphorus oxychloride medium does not take place in the presence of pyridine, pointing to a process of proton-induced ionic mechanism.

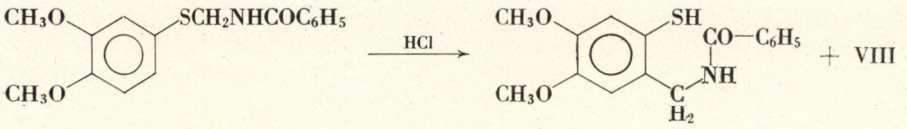
It was assumed that this reaction is preceded in an anhydrous medium by the reaction of **I**-acid amide thioether with acids, *e. g.* with hydrochloric acid, present in the reaction mixture. This reaction leads to an intermediate sulphonium salt (**X**). Owing to the proton bond, the S—CH_2 bond is polarized to an extent that on heating it suffers a heterolytical fission. The next step is a substitution reaction where the stabilization of the mesomerism of the formed aroyl-amino-methyl-carbonium-immonium cation (**XII**) obviously plays an important role. This cation, as an electrophilic agent, first attacks 3,4-dialkoxythiophenol (**XI**) converting it through the intermediate **XIII** into a mercapto-derivative **III**. On the effect of phosphorus oxychloride, **III** suffers ring closure, yielding 2-(aryl)-6,7-dialkoxy-benzo-(e)-1 : 3-thiazine (**IV**):



As according to the data of literature available [3], the acid cleavage of thioethers generally proceeds in a way like similar ether reactions, this mechanism can also be presumed in the case of compound **I**. Accordingly, the carbonium cation derived from the acidolysis of acid amide thioether **I** enters into reaction with the simultaneously formed dialkoxy-thiophenol **XI**. This concept seemed to be supported, on the one hand, by the observation that N-(phenyl-mercapto-methyl)-benzamide (**VI**) and 3,4-dimethoxy-thiophenol (**XIV**), when heated in a medium of phosphorus oxychloride, converted into 2-(phenyl)-6,7-dimethoxy-benzo-(e)-1 : 3-thiazine (**VIII**). On the other hand, when treating (benzoylaminomethyl)-phenyl sulphone (**XV**) [4] under similar experimental conditions, the formation of **VIII** was not observed because in **XV**-sulphone, the sulphur atom has no unshared electron pairs, consequently no carbonium cation could form on acidolysis:

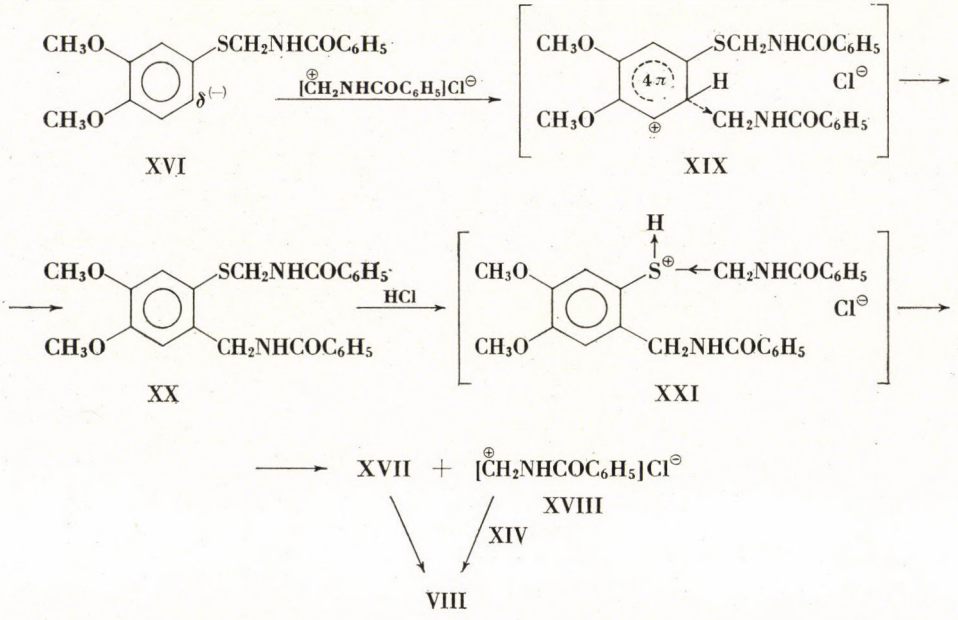


Then the cleavage of N-(3,4-dimethoxyphenyl-mercapto-methyl)-benzamide (**XVI**) with hydrochloric acid was attempted. On applying an aqueous or ethanolic hydrochloric acid solution, any attempts at cleavage failed. However, on using gaseous hydrogen chloride in large excess in an anhydrous medium, the cleavage was successful, and 2-(benzoylaminomethyl)-4,5-dimethoxy-thiophenol (**XVII**) and 2-(phenyl)-6,7-dimethoxy-benzo-(e)-1 : 3-thiazine (**VIII**) could be isolated from the reaction mixture:



XVI XVII

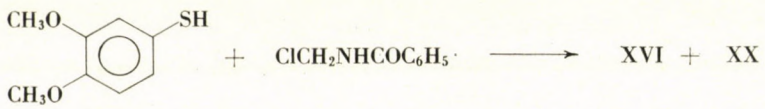
Under milder experimental conditions, *e. g.* on introducing gaseous hydrogen chloride into the boiling benzene solution of **XVI**-thioether, we succeeded in isolating, besides the initial substance (**XVI**), also 3,4-dimethoxythiophenol (**XIV**), 2-(benzoylaminomethyl)-4,5-dimethoxythiophenol (**XVII**) and N-(benzoyl)-S-(benzoylaminomethyl)-4,5-dimethoxy-2-mercapto-benzylamine (**XX**) from the reaction mixture. Compound **XX** presumably forms under the conditions of the ring closure reaction proper. The carbonium cation (**XVIII**) formed on the acid cleavage of acid amide thioether **XVI** possibly enters into reaction with the still unchanged acid amide thioether **XVI**, affording, through intermediate **XIX**, compound **XX** according to the scheme:



During the rearrangement reaction, compound **XX** perhaps forms by a side reaction but it may also be an intermediate. Compound **XX**, prepared by the condensation of N-(3,4-dimethoxyphenyl-mercapto-methyl)-benzamide with N-(methylol)-benzamide, proved in a ring closure experiment in phosphorus oxychloride convertible into benzthiazine derivative **VIII** in an excellent yield. When compound **XX** was subjected to a ring closure reaction together with an equivalent amount of 3,4-dimethoxythiophenol (**XIV**), the yield

referred to compound **XX** increased with 40%. Under the conditions of ring closure, the intermediate sulphonium salt (**XXI**) formed from compound **XX** on cleavage by acid decomposes into thiophenol derivative **XVII**, and this latter, as described previously, closes the benzthiazine ring **VIII**. The carbonium cation **XVIII** formed from compound **XX** on acidolysis similarly forms with 3,4-dimethoxy-thiophenol (**XIV**) the benzthiazine derivative **VIII**.

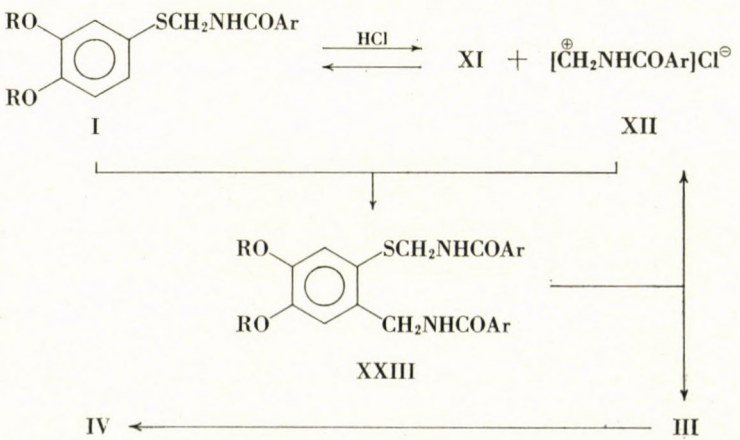
From this latter experiment it follows that in the rearrangement reaction compound **XX** may also occur as an intermediate. In order to verify this presumption, N-(chloromethyl)-benzamide (**XXII**) (5) was reacted with 3,4-dimethoxy-thiophenol (**XIV**) at room temperature:



XIV XXII

Besides unchanged 3,4-dimethoxythiophenol (**XIV**), we succeeded in isolating from the reaction mixture also N-(3,4-dimethoxyphenylmercapto-methyl)-benzamide (**XVI**) and N-(benzoyl)-S-(benzoylaminomethyl)-4,5-dimethoxy-2-mercapto-benzylamine (**XX**). Carrying out the reaction at room temperature, the acid cleavage of compound **XX**, *i. e.* the formation of thiophenol derivatives **XVII**, did not take place in this way. The experience that in this reaction compound **XVII** is not formed, seems to prove that this compound is formed only from the intermediate compound **XX** during the rearrangement reaction.

Summarizing the results obtained, so far the rearrangement reaction of N-(3,4-dialkoxyphenyl-mercapto-methyl)-benzamide derivatives (**I**) proceeds in the following way:



Of the acid cleavage products of thioether **I**, carbonium cation **XII** enters a substituting reaction with unchanged thioether **I** during the formation of compound **XXIII**. The thiophenol derivative **III**, formed on the acid cleavage of compound **XXIII** gives the 2-aryl-benzthiazine derivative **IV**.

Experimental

(Melting points are not corrected)

1. Combined ring closure of N-(3,4-dimethoxy-mercapto-methyl)-veratric acid amide (V) and N-(phenyl-mercapto-methyl)-benzamide (VI)

1.82 g (0.005 mole) of N-(3,4-dimethoxyphenyl-mercapto-methyl)-veratric acid amide and 1.22 g (0.005 mole) of N-(phenyl-mercapto-methyl)-benzamide were heated with 5 ml phosphorus oxychloride in a boiling water-bath for 15 minutes. Having cooled the reaction mixture was decomposed with ice, made alkaline by adding solid sodium carbonate and extracted with ethyl acetate. The ethyl acetate solution was washed with water, dried over anhydrous sodium sulphate and distilled. The residue was dissolved in 10 ml of ethanol and the basic compounds were separated by adding 5 ml of a saturated ethanolic picric acid solution. The precipitated yellow crystals were filtered, washed with ethanol and dried. Yield 0.85 g. Then the obtained picrate was decomposed with an excess of hot 10% sodiumcarbonate solution, the free base solved in ethyl acetate and the obtained solution dried over anhydrous sodium sulphate, then distilled. From the residual ethanolic solution 0.19 g 2-(3′,4′-dimethoxyphenyl)-6,7-dimethoxy-benzo-(e)-1 : 3-thiazine (**VII**), m. p. 122—123°, and 0.23 g 2-(phenyl)-6,7-dimethoxy-benzo-(e)-1 : 3-thiazine (**VIII**), m. p. 99—100°, were obtained by fractional crystallization. These compounds did not show melting point depression with an authentic [2] sample.

2. Combined ring closure of N-(phenyl-mercapto-methyl)-benzamide (VI) and 3,4-dimethoxy-thiophenol (XIV)

2.43 g (0.01 mole) of N-(phenyl-mercapto-methyl)-benzamide and 1.73 g (0.01 mole) of 3,4-dimethoxythiophenol were heated with 6 ml of phosphorus oxychloride in a boiling water-bath for 15 minutes. The reaction mixture was treated as in the preceding experiment. Yield 0.22 g of 2-(phenyl)-6,7-dimethoxy-benzo-(e)-1 : 3-thiazine, m. p. 99—100°. It did not give a melting point depression with an authentic [2] sample.

3. Cleavage of N-(3,4-dimethoxyphenyl-mercapto-methyl)-benzamide (XVI) by hydrochloric acid

1.52 g (0.005 mole) of N-(3,4-dimethoxyphenyl-mercapto-methyl)-benzamide was dissolved in 15 ml of benzene. While cooling with liquid air, 2 g of dry hydrochloric acid gas were passed over the solution. The sealed bomb tube containing the frozen reaction mixture was heated for 36 hours in a 80° water-bath. After cooling, ice-water was added to the reaction mixture. On making the mixture alkaline with sodium carbonate solution, it was extracted with benzene. Having kept it for two days in air the crystals formed from the benzene solution were filtered and crystallized from glacial acetic acid. Yield 0.1 g of 2.2′-bis-(benzoyl-amino-methyl)-4,4′,5,5′-tetramethoxydiphenyl-disulphide, m. p. 193—195°, colourless needles.

$C_{32}H_{32}O_6N_2S_2$ (604.42). Calcd. N 4.63%. Found N 4.68%.

The benzene mother liquors obtained previously were chromatographed on an alumina column, yielding 0.5 g 2-(phenyl)-6,7-dimethoxy-benzo-(e)-1 : 3-thiazine (**VIII**), m. p. 99—100°. It did not give melting point depression with an authentic (2) sample.

4. Hydrochloric acid cleavage of N-(3,4-dimethoxyphenyl-mercapto-methyl)-benzamide (XVI) by introducing gaseous hydrochloric acid

The solution of 1.52 g (0.005 mole) of N-(3,4-dimethoxyphenyl-mercapto-methyl)-benzamide in 50 ml of benzene was refluxed for 6 hours in a carbon dioxide atmosphere and on introducing dry gaseous hydrogen chloride in a slow current. Then the solvent was distilled, the residue dissolved in a mixture of benzene (25 ml) and pyridine (1 ml) and on adding 0.5 ml benzoyl chloride it was allowed to stand for 2 hrs. The reaction mixture was poured in ice-cold diluted sulphuric acid and extracted with benzene, washed with water and dried over anhydrous sodium sulphate. The benzene solution was chromatographed on an alumina column, and the following substances were isolated:

0.42 g of unchanged N-(3,4-dimethoxyphenyl-mercapto-methyl)-benzamide, m. p. 116—117°. It did not give a melting point depression with an authentic [2] sample.

0.21 g of S-(benzoyl)-3,4-dimethoxythiophenol, m. p. 85—86°. It did not give a melting point depression with authentic [2] sample.

0.1 g of 2-(benzoylaminomethyl)-S-(benzoyl)-4,5-dimethoxy-thiophenol, m. p. 165—166°. It did not give a melting point depression with the authentic [2] sample.

0.54 g of N-(benzoyl)-S-(benzoylaminomethyl)-4,5-dimethoxy-2-mercapto-benzylamine (**XX**), m. p. 173—174°, from ethanol colourless radial needles.

$C_{24}H_{24}O_4N_2S$ (436.51) Calcd. N 6.28%. Found N 6.38%.

5. N-(benzoyl)-S-(benzoylaminomethyl)-4,5-dimethoxy-2-mercapto-benzylamine (XX)

3.03 g (0.01 mole) of N-(3,4-dimethoxyphenyl-mercapto-methyl)-benzamide (**XVI**) and 1.5 g (0.01 mole) of N-(methylol)-benzamide were dissolved in phosphorus oxychloride (10 ml) by slight warming.

On allowing the reaction mixture to stand an hour, it was decomposed by pouring on ice. The formed crystals were filtered, washed with water and dried. From ethanol, colourless radial needles, m. p. 173—174°. It did not give a melting point depression with the substance obtained in experiment 4. Yield 3.6 g (82.6%).

6. Ring closure of N-(benzoyl)-S-(benzoylaminomethyl)-4,5-dimethoxy-2-mercapto-benzylamine (XX)

1.09 g (0.0025 mole) of N-(benzoyl)-S-(benzoylaminomethyl)-4.5-dimethoxy-2-mercapto-benzylamine was heated with 10 ml of phosphorus oxychloride in a boiling water-bath. The reaction mixture was treated as in the first experiment for 30 minutes. Yield: 0.91 g of 2-(phenyl)-6,7-dimethoxy-benzo-(e)-1 : 3-thiazine (**VIII**) picrate, m. p. 178—179°. It did not give a melting point depression with authentic [2] sample.

7. Combined ring-closure of N-(benzoyl)-S-(benzoylaminomethyl)-4,5-dimethoxy-2-mercapto-benzylamine (XX) and 3,4-dimethoxythiophenol (XIV)

1.09 g (0.0025 mole) of N-(benzoyl)-S-(benzoylaminomethyl)-4,5-dimethoxy-2-mercapto-benzylamine and 0.43 g (0.0025 mole) of 3,4-dimethoxythiophenol were heated with 10 ml of phosphorus oxychloride in a boiling water-bath for 30 minutes. Treating the reaction mixture as described in the first experiment, the yield was 1.43 g of 2-(phenyl)-6,7-dimethoxy-benzo-(e)-1 : 3-thiazine (**VIII**) picrate, m. p. 178—179°. It did not give a melting point depression with authentic [2] sample.

8. Reaction of N-(chloromethyl)-benzamide (XXII) with 3,4-dimethoxythiophenol (XIV)

1.73 g (0.01 mole) of 3,4-dimethoxythiophenol and 1.7 g (0.01 mole) of N-(chloromethyl)-benzamide [5] were dissolved in 20 ml of anhydrous benzene and allowed to stand at room temperature for 12 hours. The solvent was removed by distillation in vacuum at room temperature and then the residue dissolved in a mixture of benzene (15 ml) and pyridine (1 ml). On allowing the solution to stand for two hours with 0.5 ml benzoylchloride, in order to benzoylate the thiophenol derivatives, the reaction mixture was treated as described in experiment 4 and the following compounds were isolated:

S-(benzoyl-3,4-dimethoxythiophenol (0.18 g), m. p. 85—86°, it did not give a melting point depression with an authentic [2] sample.

N-(3,4-dimethoxyphenyl-mercapto-methyl)-benzamide (**XVI**), (2.01 g), m. p. 116—117°. It did not give a melting point depression with an authentic [2] sample.

N-(benzoyl)-S-(benzoylaminomethyl)-4,5-dimethoxy-2-mercapto-benzylamine (**XX**) (0.44 g), m. p. 173—174°. It did not give a melting point depression with the substance obtained in experiment 4.

SUMMARY

It was proved that the rearrangement of N-(3,4-dialkoxyphenyl-mercapto-methyl)-benzamide derivatives to 2-(aryl)-6,7-dialkoxy-benzo-(e)-1 : 3-thiazines is an intermolecular reaction taking place with proton catalysis. This reaction is introduced by the acid cleavage of N-(3,4-dialkoxyphenyl-mercapto-methyl)-benzamides, then the aroylaminomethyl-carbonium ion, present among the reaction products, enters a substitution reaction with the

still unchanged N-(3,4-dialkoxyphenyl-mercapto-methyl)-benzamide derivative, leading to the formation of N-(aroyl)-S-(aroylaminomethyl)-4,5-dialkoxy-2-mercapto-benzylamine derivatives. This latter compound also undergoes acidolysis, and 2-(aroylamino-methyl)-4,5-dialkoxy-thiophenol derivatives form, which, on the effect of phosphorus oxychloride, convert into 2-(aryl)-6,7-dialkoxy-benzo-(e)-1 : 3-thiazines.

LITERATURE

1. Vinkler, E., Szabó, J.: Vegyipari Kutató Intézetek Közleményei **1954**, 272.
2. Vinkler, E., Szabó, J.: Acta Chim. Hung. **6**, 323 (1955).
3. Burwell, R. L.: Chem. Revs. **54**, 615 (1954).
4. Hellmann, H., Haas, G.: Ber. **90**, 444 (1957).
5. Böhme, H., Brese, R., Dick, A., Eiden, F., Schunemann, D.: Ber. **92**, 1599 (1959).

Über den Mechanismus der Umlagerung der N-(3,4-Dialkoxyphenyl-mercapto-methyl)-benzamid-Derivate zu Benzo-(e)-1:3-thiazin-Derivate

J. SZABÓ und E. VINKLER

Zusammenfassung. Es wurde festgestellt, daß die Umlagerung der N-(3,4-Dialkoxyphenyl-mercapto-methyl)-benzamid-Derivate zu 2-(Aryl)-6,7-dialkoxy-benzo-(e)-1 : 3-thiazinen eine durch Protonen katalysierte intermolekulare Reaktion ist. Diese Reaktion wird durch die Spaltung der N-(3,4-Dialkoxyphenyl-mercapto-methyl)-benzamide durch Säure eingeleitet, nachher substituiert die bei dieser Spaltung entstandene Aroylaminomethyl-carbonium-ion das noch unveränderte Ausgangssubstanz unter Bildung von N-(Aroyl)-S-(aroylaminomethyl)-4,5-dialkoxy-2-mercapto-benzylamin-Derivaten. Letztere Verbindung erleidet auch eine Acidolyse und es entstehen 2-(Aroylaminomethyl)-4,5-dialkoxy-thiophenol-Derivate, die sich unter Einwirkung von Phosphoroxychlorid zu 2-(Aryl)-6,7-dialkoxy-benzo-(e)-1 : 3-thiazinen umsetzen.

Механизм перегруппировки производных N-(3,4-диалкоксифенил-меркапто-метил)-бензамида в производные бензо-[e]-1:3-тиазина

Я. САБО и Э. ВИНКЛЕР

Резюме. Авторы установили, что перегруппировка производных N-(3,4-диалкоксифенил-меркапто-метил)-бензамида в 2-(арил)-6,7-диалкокси-бензо-[e]-1:3-тиазины является междумолекулярной реакцией, происходящей с протоновым катализом. Эта реакция начинается кислотным расщеплением N-(3,4-диалкоксифенил-меркапто-метил)-бензамидов, а затем присутствующий между продуктами расщепления ион ароил-аминометил-карбония вступает в реакцию замещения с находящимся еще без изменения производным N-(3,4-диалкоксифенил-меркапто-метил)-бензамида, при чем образуются производные N-(ароил)-S-(ароиламинометил)-4,5-диалкокси-2-меркапто-бензиламина. Последнее соединение тоже перетерпевает ацидолиз и образуются производные 2-(ароиламино-метил)-4,5-диалкокситиофенола, которые при действии хлорокиси фосфора превращаются в 2-(арил)-6,7-диалкокси-бензо-[e]-1:3-тиазины.

Dr. János Szabó
Doc. Dr. Elemér Vinkler } Szeged, Révai u. 6/b.

ELECTROCHEMICAL STUDIES ON THE CORROSION OF COPPER IN AQUEOUS HYDROGEN SULPHIDE ENVIRONMENTS, I.

INTERPRETATION OF ELECTRODE POTENTIAL AND POLARIZATION DATA ON THE BASIS OF THE POTENTIAL—pH EQUILIBRIUM DIAGRAM OF THE TERNARY SYSTEM Cu—S—H_2O

J. Horváth and M. Novák

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

Received November 20, 1961

Introduction

Electrochemical model experiments were carried out with copper electrodes immersed into aqueous hydrogen sulphide solutions. Liquid Starkey culture solutions were used as corrosive media. Culture solutions were inoculated with sulphate-reducing bacteria, thus hydrogen sulphide was produced by microbiological sulphate-reduction. In order to interpret the experimental results and to study the domains of thermodynamic stability of copper sulphides, a simplified potential—pH equilibrium diagram for the ternary system Cu—S—H_2O was developed. Correlations between the changes of electrode potentials in time, the shape of anodic and cathodic polarization curves and the mechanism of corrosion are discussed in this paper.

1. Theoretical bases of the electrochemical corrosion of copper

Electrochemical corrosion and the rise of the potential of the metal above its equilibrium potential can only occur if electrons liberated in the anodic dissolution reaction are used up continually by a system with a still higher potential, *e. g.* a chemical oxidizing system. The potential of a corroding metallic surface, *i. e.* its corrosion potential, in the presence of an oxidizing agent ranges between the equilibrium potential of the metal and that of the oxidizing agent. If the corrosive solution contains no oxidizing agents and hydrogen ions are the only reducible components present — thus the metal can only corrode by the liberation of hydrogen — corrosion occurs if the potential of the metal is more negative than that of the hydrogen electrode and no corrosion can be observed if the metal has a potential more positive than that of the hydrogen electrode.

It is usually stated that metals standing above hydrogen in the Table of Normal Potentials are incapable of liberating hydrogen gas when placed in acid, whereas metals standing below it can do so. This statement, however,

is not always valid, and there are exceptions under certain conditions. For the sake of greater accuracy, the above statement, according to EVANS [1], should be reworded as follows: "If a metal is placed in acid of normal activity containing cations of that metal at normal activity, free from oxygen but saturated with hydrogen at one atmosphere pressure, then corrosion is impossible for a metal standing above hydrogen in the Table of Normal Potentials and possible for a metal below it if the surface is free from film."

Thus if copper is placed *e. g.* in a pure dilute solution of sulphuric acid free from oxygen and hydrogen, it should displace a small quantity of hydrogen

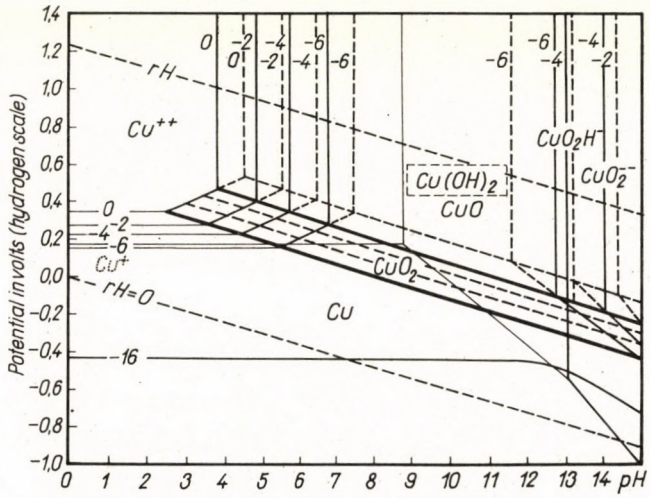


Fig. 1. Detailed potential—pH equilibrium diagram of the binary system Cu—H_2O (according to POURBAIX)

at first, but as soon as quantity of molecular hydrogen and ionic copper in the solution reaches such a level that the potential established for the equilibrium:

$$H_2 \rightleftharpoons 2\,H^+ + 2\,e^-$$

is equal to that established for the equilibrium:

$$2\,Cu^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,Cu$$

the EMF disappears and corrosion ceases. In other words, when the acid starts to corrode copper, Cu^+ ions and H_2 molecules form, thus the potential Cu/Cu^+ rises with time in positive direction, whilst the potential H_2/H^+ falls with time in negative direction. When potentials become equal, the driving EMF becomes zero and corrosion must stop unless hydrogen can continually escape from the liquid into the gas phase. The compensation of potentials, however, happens long before the liquid becomes saturated with hydrogen so

that no hydrogen evolution can be observed. Thus for all practical purposes it may be said that copper does not corrode in non-oxidizing medium in the absence of oxygen. The attack of a non-oxidizing medium on copper will only continue if molecular hydrogen and/or cationic copper are both removed as quickly as they are formed, so that equilibrium is never attained.

The above correlations are conspicuously shown by the potential—pH equilibrium diagram of the binary system Cu—H_2O developed by POURBAIX [2]. Fig. 1 shows that the corrosion of copper generally occurs only under

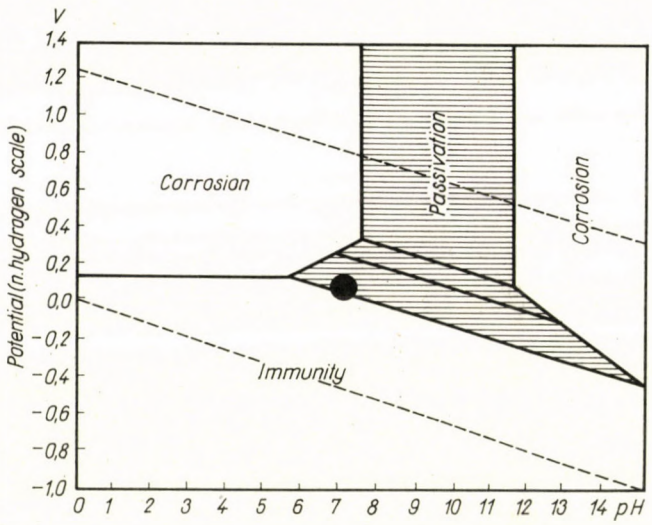


Fig. 2. Schematic potential—pH diagram of the system Cu—H_2O showing domains of corrosion, immunity and passivation

The sign ● which at the boundary line of Cu_2O/Cu transformation falls into the domain of passivation corresponds to the mean value of electrode potentials of copper measured in the first stage of the experiments, under hydrogen sulphide-free conditions

oxidizing conditions. Its corrosion domain consists of two regions, which refer to acid and neutral media and to alkaline media, respectively. In acidic media with a pH value below about 5.4, the boundary of the corrosion domain is a horizontal straight line at a potential of approximately 0.15 V. At pH values above 5.4, the boundary line changes in direction and in this region the metal is covered with Cu_2O which shields the metallic surface from the action of the solution and protects it from destruction, provided that an adherent and non-porous layer forms. In such cases passivation entails complete absence of corrosion, but if Cu_2O occurs in the form of a porous or cracked layer, the metal may continuously convert into Cu_2O. Fig. 1 shows that at about pH 7.5 for $Cu(OH)_2$ and 6.8 for CuO the boundary of the corrosion domain intersects the lines corresponding to the $Cu(OH)_2/Cu_2O$ and CuO/Cu_2O transforma-

tions, respectively. Beyond these points which correspond to rH values 25.6 and 22.7, respectively, Cu_2O may convert into $Cu(OH)_2$ or CuO. The metal is then coated by successive layers of Cu_2O and $Cu(OH)_2$ or CuO. In many alkaline media $Cu(OH)_2$ and CuO are no longer stable and tend to dissolve again, in the form of CuO_2H^- or CuO_2^{2-} ions. The domains of corrosion, immunity and passivation are shown schematically in Fig. 2. A detailed discussion of the potential—pH diagram of the system $Cu—H_2O$ can be found in POURBAIX's book [2].

It is evident that the stability domains shown in Figs. 1 and 2 are no longer valid if copper exists in the solution as an ionic species other than those considered in the construction of Figs. 1 and 2, namely, Cu^+, Cu^{2+}, CuO_2H^- and CuO_2^{2-}. If the solution contains substances which react with the above ions to form complexes or solid precipitate, the extent of the domains alters.

2. Potential—pH equilibrium diagram of the ternary system $Cu—S—H_2O$

On the basis of the Pourbaix-diagram of the system $Cu—H_2O$ it can be concluded that copper does not corrode generally in acidic, neutral or alkaline media, provided that no strong oxidizing agents are present since its normal potential (see line O in horizontal line series in Fig. 1) is more positive than that of the hydrogen electrode (line rH = O). If, however, the corrosive solution contains compounds which (for example NH_3 or H_2S) by forming either soluble complexes or an insoluble precipitate with the cations of the metal, use up anodically produced cations continually as fast as they form, the potential of the corroding metal surface falls in a negative direction below the normal potential of the hydrogen electrode. (*e. g.* horizontal line —16 in Fig. 1). In this case copper, even under reducing conditions, may corrode with hydrogen evolution over the whole pH scale. Corrosion of copper, according to the above considerations, may be of hydrogen evolution type if the solution contains hydrogen sulphide.

If hydrogen sulphide is introduced into the system $Cu—H_2O$, new reactions will be possible which may cause considerable changes in the extent of the stability domains of components of the systems $Cu—H_2O$ and $S—H_2O$ as well.

For the development of a simple potential—pH equilibrium diagram of the ternary system $Cu—S—H_2O$ the following new reactions were taken into consideration: formation of Cu_2S and CuS, their dissolution in acid, conversion of Cu_2S into CuS and oxidation of CuS to give Cu^{2+} and elementary sulphur.

Calculations necessary for the construction of this ternary diagram were carried out on the basis of general formulae discussed in a previous paper [3]. For the following calculations all standard chemical potential values were

obtained from LATIMER's book [4]. Equations for the different reactions are written in the direction of reduction and calculations were carried out accordingly. Fig. 3 has been constructed on the basis of the following data:

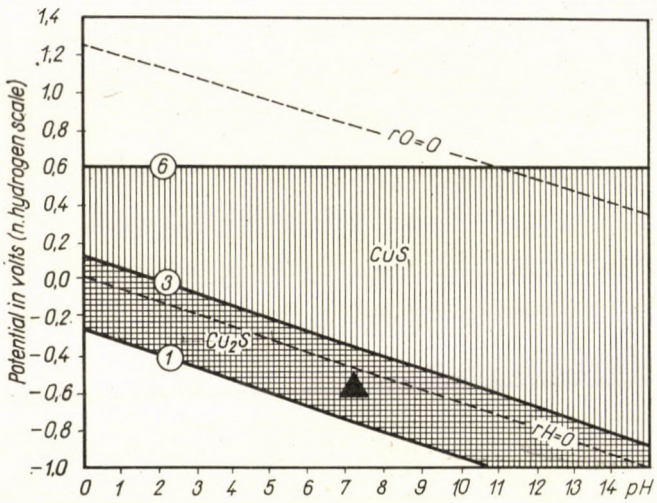


Fig. 3. Simple potential—pH equilibrium diagram of the ternary system Cu—S—H_2O showing the stability domains of Cu_2S and CuS

The sign ▲ falling into the stability domain of Cu_2S corresponds to the mean value of electrode potentials of copper measured in the first stage of the experiments in solutions inoculated with sulphate-reducing bacteria and containing hydrogen sulphide

For copper sulphides

1 $Cu_2S + 2\,H^+ + 2\,e^- = 2\,Cu + H_2S$

$E = -0.27 - 0.0591\,pH$

2 $CuS + 2\,H^+ + 2\,e^- = Cu + H_2S$

$E = -0.084 - 0.0591\,pH$

3 $2\,CuS + 2\,H^+ + 2\,e^- = Cu_2S + H_2S$

$E = 0.1 - 0.0591\,pH$

4 $Cu_2S + 2\,H^+ = 2\,Cu^+ + H_2S$

$\log a_{Cu^+} = -13.6 - pH$

5 $CuS + 2\,H^+ = Cu^{++} + H_2S$

$\log a_{Cu^{++}} = -14.52 - 2\,pH$

6 $Cu^{2+} + S + 2\,e^- = CuS$

$E = 0.6$

For water

line $rH = 0$ $2\,H^+ + 2\,e^- = H_2$

$E = -0.0591\,pH - 0.0295 \log p_{H_2}$

line $rO = 0$ $2\,H_2O = O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^-$

$E = 1.229 - 0.0591\,pH + 0.0149 \log p_{O_2}$

E is the equilibrium potential in volt and a is the activity of the ions. The above equations are valid at 25° C. Numbers and signs in Fig. 3 refer to the above equations.

The solubility of Cu_2S and CuS is very small. Solubility products for Cu_2S and CuS are $2.5 \cdot 10^{-50}$ and $4 \cdot 10^{-38}$, respectively [5]. Accordingly, in an aqueous solution saturated with copper sulphides and hydrogen sulphide, the activity of Cu^+ and Cu^{2+} cations in the neighbourhood of the corroding copper surface will be very small. For Cu_2S and CuS the activity of Cu^+, Cu^{2+} and S^{2-} ions as a function of pH is shown in Fig. 4. Numerical data are presented in Table I.

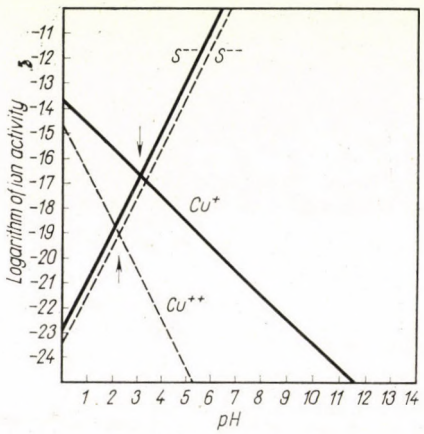


Fig. 4. Changes in the activity of Cu^+, Cu^{2+} and S^{2-} ions as a function of pH in aqueous solutions saturated with hydrogen sulphide and copper sulphides

Owing to the formation of copper sulphides, the copper ion content of the solution decreases to a very low level, which in turn causes a fall in the electrode potential of the corroding copper surface to such a negative value, that in the case of a constant H_2S supply the potential of the Cu/Cu^+ electrode remains constantly below the potential of the H_2/H^+ electrode, *i. e.* remains below the line rH=O on the potential—pH equilibrium diagram of the system Cu—S—H_2O. Thus, in aqueous solutions of hydrogen sulphide the electrochemical corrosion of copper may be of hydrogen evolution type as long as the copper cations produced anodically form a solid precipitate of Cu_2S and CuS with sulphide ions. In this case a constant potential difference is maintained between the potentials established for the equilibria:

$$H_2 \rightleftarrows 2\,H^+ + 2\,e^-$$

and

$$2\,Cu^+ + 2\,e^- \rightleftarrows 2\,Cu$$

Table I

Changes in the activity of cuprous, cupric and sulphide ions as a function of pH in an aqueous solution saturated with copper sulphides and hydrogen sulphide

Cu_2S — Solubility product $L = 2.5 \cdot 10^{-50}$; $\log a_{Cu^+} = -13.6 - pH$		
pH	$\log a_{Cu^+}$	$\log a_{S^{--}}$
0	—13.6	—22.8
1	—14.6	—20.8
2	—15.6	—18.8
3	—16.6	—16.8
4	—17.6	—14.8
CuS — Solubility product $L = 4 \cdot 10^{-38}$; $\log a_{Cu^{2+}} = -14.5 - 2pH$		
pH	$\log a_{Cu^{++}}$	$\log a_{S^{--}}$
0	—14.5	—23.5
1	—16.5	—21.5
2	—18.5	—19.5
3	—20.5	—17.5
4	—22.5	—15.5

As Fig. 3 shows, the formation of Cu_2S represents a higher reducing power than that of CuS. The potential corresponding to the formation of Cu_2S from metallic copper remains below that corresponding to the formation of CuS with 0.19 V throughout the whole pH scale. Therefore, under highly reducing conditions, the primary corrosion product is Cu_2S and the formation of CuS, *i. e.* the conversion of Cu_2S to CuS is only a secondary process. This conversion, however, takes place only at higher oxidation-reduction potentials, above the line rH = O.

The dissolution of Cu_2S and CuS in acids takes place at very high hydrogen ion concentrations which would be expressed only with negative pH values. Accordingly, in Fig. 3 the shaded area between pH 0 and 14 corresponds to the domain of thermodynamic stability of copper sulphides. Comparing the potential—pH equilibrium diagram of the ternary system Cu—S—H_2O with that of the binary system Cu—H_2O it appears that in the presence of hydrogen sulphide a considerable decrease in the immunity domain of metallic copper may occur, *i. e.* the boundary line of the stability of metallic copper over the whole pH scale shifts towards the negative potential region.

To verify the validity of the above theoretical considerations laboratory model experiments were carried out with copper electrodes immersed into culture solutions inoculated with sulphate-reducing bacteria.

3. Electrochemical model experiments

The experimental method and technique used for the study of the anaerobic microbiological corrosion of copper was substantially the same as described for iron and steel in a previous paper [6]. Liquid Starkey culture medium [7] was used as corrosive solution. At different days of the experiments, electrode potentials of copper strips and in a few parallel cells anodic and cathodic polarization curves were measured against normal calomel electrode. Measurements were made under sterile, hydrogen sulphide-free conditions and in solutions inoculated with sulphate-reducing bacteria. The free surface of copper electrodes was 0.5 sq. dm. The back and edges of the electrodes were sealed with a mixture of beeswax and piceine. Prior to use, electrode surfaces were cleaned with emery paper, polished and degreased with acetone. Time of the experiments was fifteen days, incubation temperature 25° C. In this paper, data obtained during the first seven days are presented.

4. Experimental results

Changes in the potential of copper electrodes with time in sterile and inoculated culture solutions are shown in Fig. 5. Values plotted in Fig. 5 are

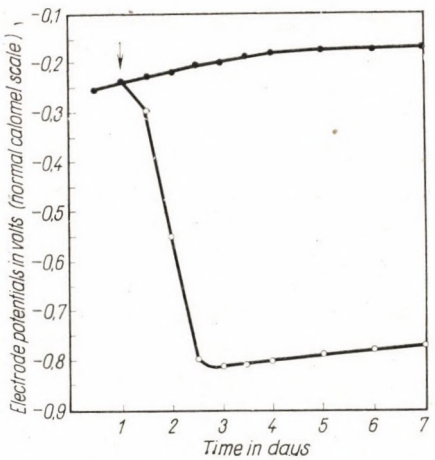


Fig. 5. Potential-time curves of copper electrodes immersed into liquid Starkey culture media ● — in sterile, hydrogen sulphide-free solutions, ○ — in solutions inoculated with sulphate-reducing bacteria, ↓ — time of bacterial inoculation

mean values of potentials measured in three parallel cells. It is seen that under sterile, hydrogen sulphide-free conditions no significant changes occur in the electrode potential of copper. Accordingly, on the electrode surfaces no alterations can visually be detected except a weak interference tint due to oxides at the last stage of experiments. The more characteristic was the change of electrode potentials of copper strips immersed into culture solutions inoculated with sulphate-reducing bacteria. After the start of bacterial growth and hydrogen sulphide production, the electrode potential of copper quickly fell towards the negative potential region and simultaneously with the precipita-

tion of copper sulphides fell below the potential of the H_2/H^+ electrode, *i. e.* below the line rH = 0 at about pH 7 on Fig. 3. Electrode surfaces were covered by a thin, adherent layer of copper sulphides. Analytical data referring to the quantity of metal destroyed by corrosion show that corrosion of copper in hydrogen sulphide solutions is more intense than that observed in hydrogen sulphide-free solutions but much less intense than the anaerobic microbiological corrosion of iron and steel [6]. For the sake of a more exact interpretation of

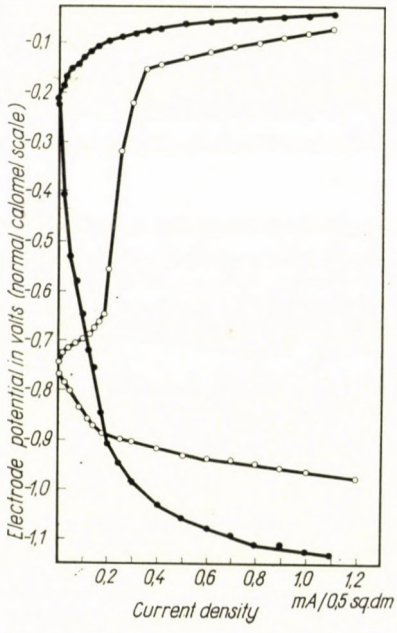


Fig. 6. Anodic and cathodic polarization curves obtained for copper electrodes immersed into liquid Starkey culture media
● — in sterile, hydrogen sulphide-free solutions, ○ — in solutions inoculated with sulphate-reducing bacteria

the changes in electrode potentials and of the mechanism of the corrosion process, anodic and cathodic polarization curves were measured at different stages of experiments. Two pairs of polarization curves measured in sterile and inoculated solutions at the third day of experiments are shown in Fig. 6.

5. Interpretation of the experimental results

In the case of polarization curves measured in sterile-media a rather strong cathodic polarization and a very weak anodic polarization can be observed. The steepness of the slope of cathodic polarization curve may be

due to the relatively high hydrogen overvoltage on copper [5]. The weak anodic polarization may be interpreted as follows. Since in sterile media the electrode potential of copper is much more positive than the normal potential of hydrogen electrode, copper cannot corrode with hydrogen evolution. At the same time, however, the oxygen content of the solution is too low to cause considerable corrosion on copper. The copper surface is covered with a very thin (a few Å thick) layer of Cu_2O which can provide no barrier against the metal dissolving action of the externally applied direct current. Thus, anodic polarization is very weak. In sterile media, the corrosion potential of copper ranges about 20 mV against normal hydrogen electrode. This value, plotted on the potential pH diagram of the system Cu—H_2O, corresponds closely to the boundary line of Cu_2O/Cu transformation at pH 7 (see Fig. 2). This suggests that in sterile media the copper surface is covered by a very thin layer of Cu_2O which shields it from the action of the solution and protects it from destruction.

In the cells inoculated with sulphate-reducing bacteria, after the start of bacterial growth and saturation of the solution with hydrogen sulphide and copper sulphides, the electrode potential of copper against normal hydrogen electrode falls to —470 mV. This value, in turn, falls between the boundary line of the conversion Cu_2S/Cu and line $rH = 0$ at pH 7 if plotted on the potential—pH diagram of the system Cu—S—H_2O. The steepness of anodic and cathodic polarization curves is in sharp contrast to that observed under sterile conditions. The slope of the curve of anodic polarization, except a short slightly sloping section at low current densities, is much steeper than that of the curve of cathodic polarization. It is suggested that the steep section of the anodic polarization curve at higher current densities may be due to concentration polarization caused by the layer of copper sulphide which in spite of its defect structure forms a barrier against ion migration. From Fig. 4 it may be concluded that since the point of intersection of the lines representing the activity of copper and sulphide ions falls into the acidic pH region, copper ions entering the solution anodically meet in neutral media a much higher number of sulphide ions diffusing towards the copper surface. Thus at pH 7, copper sulphides may be precipitated close to the metallic surface to form an adherent layer. This is proved by the fact that the corrosion potential of copper, measured in the solution inoculated with sulphate-reducing bacteria and by their action saturated with hydrogen sulphide and copper sulphides, falls nearer to the line $rH = 0$ than to the boundary line corresponding to the conversion Cu_2S/Cu. According to the electrochemical principles of metallic corrosion taking place in aqueous solutions, in cases where the electrochemical corrosion process is under "anodic control", the corrosion potential of the metal surface is nearer to the open circuit potential of the cathodic areas than to that of the anodic areas. It is suggested that the slight slope of cathodic polarization curve may

be due to the depolarizing action of sulphate-reducing bacteria which use up molecular or atomic hydrogen for the microbiological reduction of sulphate.

6. Conclusions

According to analytical and weight-loss data regarding to the quantity of corroded metal, it may be concluded that copper in aqueous hydrogen sulphide solutions suffers considerable corrosion compared to that observed in hydrogen sulphide-free media. The intensity of this corrosion is, however, much lower than that of iron and steel in similar media. This can be attributed partly to the fact that the potential difference between the line rH = 0 and the boundary line of the conversion Cu_2S/Cu is much smaller than that between line rH = 0 and the boundary line of the conversion FeS/Fe [3]. For copper, this potential difference ranges 270 mV while for iron it is 340 mV, thus the driving EMF of the corrosion process is lower in the case of copper. On the other hand, in aqueous hydrogen sulphide solutions of pH values above 3, the primary corrosion product Cu_2S may precipitate, as discussed before, close to the metal surface. The adherent Cu_2S layer, similarly to other metal sulphides, is of a defect structure and contains a high number of cation vacancies. In spite of its porous or cracked nature it may, to some extent, form a barrier against ion migration and thus it may decrease corrosion rates even in acidic media above pH 3, in contrast to FeS which can produce adherent layers only in the alkaline pH region. It was discussed in a previous paper [3] that in aqueous solutions saturated with hydrogen sulphide and ferrous sulphide the activity of ferrous and sulphide ions is equal at pH 6.72. Below pH 6.72 ferrous ions while above this pH value sulphide ions are present in the solution in great excess. In the case of copper the activity of cuprous and sulphide ions is equal at about pH 3 (see Fig. 4). In solutions of pH values above pH 3, sulphide ions are in great excess over cuprous ions and thus any cuprous ions entering the solution from the metallic phase meet a much greater number of sulphide ions. Thus the zone of Cu_2S precipitation is very close to the metal surface and the formation of an adherent layer of copper sulphides is possible. This is another reason of the lower corrosion rate for copper in hydrogen sulphide solutions. If the presence of hydrogen sulphide can be attributed to the activity of sulphate-reducing bacteria, some cathodic depolarizing effect must also be taken into consideration.

On the basis of Figs. 3 and 4 the practical experience that steels containing copper as alloying constituent have greater resistance against hydrogen sulphide corrosion than ordinary steel, can also be interpreted. Experimental results of HOAR and HAVENHAND [7] prove that sulphide inclusions in steel definitely stimulate corrosion in acids while copper definitely retards

it. The probable reason is that hydrogen sulphide, formed by the action of acid on sulphide inclusions in steel is a stimulant of the anodic reaction for iron, but if copper is also present in steel, sulphides will quickly precipitate as copper sulphide. Thus, different corrosion rates are due to the different solubilities of copper and iron sulphides. The protective effect of copper as alloying constituent in steel also exists when hydrogen sulphide is present in the solution.

Data in respect to the exact analysis of polarization curves, the corrosion rate of copper and the thickness and composition of corrosion product layers on copper surface will be discussed in a next paper.

SUMMARY

In order to study the corrosion of copper in aqueous hydrogen sulphide solutions, electrochemical model experiments were carried out. Liquid Starkey culture media were used as corrosive solutions, with and without inoculation by sulphate-reducing bacteria. Thus, hydrogen sulphide was produced by the microbiological reduction of sulphate.

It was found that the electrochemical corrosion of copper in hydrogen sulphide environments is of hydrogen evolution type, and that the primary corrosion product is Cu_2S. In order to establish the domains of the thermodynamic stability of copper sulphides, a simple diagram of potential—pH equilibrium was evolved for the ternary system Cu—S—H_2O. By comparing this diagram with the curves of electrode potential against time and polarization, the mechanism of the corrosion process was interpreted.

LITERATURE

1. Evans, U. R.: The Corrosion and Oxidation of Metals (Edward Arnold, London) 1960.
2. Pourbaix, M. J. N.: Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions (Edward Arnold, London) 1949.
3. Horváth, J., Novák, M.: Acta Chim. Hung. **33,** 221 (1962).
4. Latimer, W. M.: The Oxidation States of the Elements and their Potential in Aqueous Solutions (Prentice Hall, New York) 1938.
5. Uhlig, H. H.: The Corrosion Handbook (John Wiley and Sons, New York) 1948.
6. Horváth, J.: Acta Chim. Hung. **25,** 65 (1960).
7. Hoar, T. P., Havenhand, D.: J. Iron St. Inst. **133,** 283 (1936).

Elektrochemische Untersuchungen über Kupferkorrosion in wässerigen schwefelwasserstoffhaltigen Medien, I.

Deutung der Angaben des Elektrodenpotentials und der Polarisation im ternären System Cu—S—H_2O auf Grund des Potential-pH Gleichgewichtsdiagramms

J. HORVÁTH und M. NOVÁK

Zusammenfassung. Es wurden elektrochemische Modellversuche durchgeführt, um die Korrosion des Kupfers in wässerigen Schwefelwasserstofflösungen zu studieren. Flüssige Starkeysche Kulturmedien wurden als korrodierende Lösungen nach Impfen mit sulfatreduzierenden Bakterien oder ohne Impfen angewandt. Auf solche Weise wurde Schwefelwasserstoff durch mikrobiologische Sulfatreduktion hergestellt.

Es wurde festgestellt, daß die in einem schwefelwasserstoffhaltigen Medium stattfindende elektrochemische Korrosion des Kupfers vom Wasserstoffentwicklungstyp ist, und daß sich dabei Cu_2S als primäres Korrosionsprodukt bildet. Um die thermodynamische Stabilität der Kupfersulfide zu ermitteln, wurde ein einfaches Potential—pH Gleichgewichtsdiagramm über das ternäre System Cu—S—H_2O bereitet. Auf Grund des Vergleichs dieses Diagramms

mit den Kurven über Elektrodenpotential—Zeit und Polarisation wird eine Erklärung des Korrosionsvorganges vorgelegt.

Электрохимическое изучение коррозии меди в водной сероводородной среде, I.

Истолкование электродпотенциальных и поляризационных данных на основании диаграммы равновесия потенциал — pH тройной системы $Cu—S—H_2O$

Й. ХОРВАТ и М. НОВАК

Резюме. С целью изучения коррозии меди в водных сероводородных растворах, авторы провели электрохимические модельные опыты. В качестве коррозийного раствора применяли жидкие питательные среды Стерки с сульфат-восстанавливающими бактериями или без них. Таким образом сероводород получали путем микробиологического восстановления сульфатов.

Установили, что в сероводородной среде электрохимическая коррозия меди представляет собой коррозию, сопровождающуюся выделением водорода, и что Cu_2S является первичным коррозионным продуктом. С целью установления термодинамической стабильности сульфидов меди, изготовили диаграмму равновесия потенциал — pH для тройной системы $Cu—S—H_2O$. Механизм коррозионного процесса объясняют на основании сравнения этой диаграммы с кривыми электродного потенциала и времени, собственно поляризации.

Dr. József Horváth
Mihály Novák
Szeged, Rerrich Béla tér, Hungary

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE REICHWEITE DES AUF VERSCHIEDENEN WEGEN HERGESTELLTEN AKTIVEN WASSERSTOFFES BEI ATMOSPHÄRENDRUCK

J. NEUGEBAUER, L. IMRE und T. MILLNER

(Forschungsinstitut für Technische Physik der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 4. März 1962

Man findet einzelne Stellen in der Literatur, die darüber berichten, daß sich Photoplatten in der Nähe von gewissen (nicht strahlenden) Metallen schwärzen, wenn sie sich in einer feuchten Gasatmosphäre befinden. Es wird zur Erklärung dieser Erscheinung angenommen, daß in solchen Fällen die Feuchtigkeit auf das Metall einwirkt und bei dieser Wechselwirkung aktiver (atomarer) Wasserstoff entsteht, welcher dann durch den Gasraum die etwa 1—2 mm weit liegende Photoplatte erreicht und sie schwärzt [1].

Andere Autoren berichten weiterhin darüber, daß sie in strömendem Wasserstoff bei Atmosphärendruck, viele cm von dem Entstehungsort des chemisch entstandenen aktiven Wasserstoffes entfernt, denselben nachgewiesen und damit z. B. Hydrierungsprozesse hervorgerufen haben [2].

Diese Mitteilungen beschreiben also beträchtliche, unerwartet lange Reichweiten von aktivem Wasserstoff irgendeiner Art (bei Atmosphärendruck).

Da sämtliche übrigen Angaben, bei welchen die Reichweite bzw. die Lebensdauer von aktivem Wasserstoff bestimmt wurde, der aus reinem H_2 (ohne Wasserdampf oder Sauerstoff) hergestellt war, damit im Widerspruch stehen, haben wir einige solche Erscheinungen näher untersucht.

Im folgenden teilen wir unsere Untersuchungen mit, welche den Zweck hatten, die Reichweiten und Eigenschaften des an amalgamiertem Al, weiterhin am Beta-W aus Wasserdampf erzeugten und am Pd aus H_2 entstehenden aktiven Wasserstoffes bei Atmosphärendruck zu studieren.

Untersuchungen über den »aktiven Wasserstoff«, der an einer amalgamierten Aluminiumoberfläche entsteht

Wenn man über eine amalgamierte Aluminiumoberfläche, die sich in feuchter Luft in rascher Oxydation befindet, in einem kleinen Abstand einen Streifen Jodstärkepapier legt [1], entsteht oberhalb der Stelle, wo sich die rasche Oxydation abspielt, ein weißer Fleck auf dem blauen Papierstreifen. Es wird angenommen [1], daß gemäß einer Bruttoreaktion

$$Al + 3\ H_2O = Al(OH)_3 + 3\ H$$

atomarer Wasserstoff entsteht, welcher dann durch Jodreduktion (HJ-Bildung) das Ausbleichen verursacht.

Bei der Nachprüfung dieser Erscheinung haben wir folgendes gefunden. Eine nur zur Hälfte amalgamierte Aluminiumplatte wurde in feuchter Luft zur Oxydation gebracht. Darüber befand sich auf einem verstellbaren Rahmen in einer Entfernung von etwa 1 mm Jodstärkepapier. Das blaue Papier entfärbte sich allmählich überall, also nicht nur gegenüber der amalgamierten Stelle. Man erhielt den Eindruck, daß die Entfärbung durch das Verdampfen des Jodes entstanden sei. Bei mehrfachem Wiederholen dieses Versuches mit verschiedenen Papierabständen hat sich aber einigemale die amalgamierte Fläche abgebildet. Man konnte feststellen, daß in allen diesen Fällen das fadenartige Gebilde von $Al(OH)_3$ das Reagenzpapier erreichte und das Verschwinden der Blaufärbung — vielleicht durch Jodübernahme — hervorrief.

Da wir auf den entfärbten Gebieten des Jodstärkepapiers in keinem einzigen Fall Jodidionen nachweisen konnten, müssen wir behaupten, daß wir in unseren Versuchen kein Anzeichen einer Wirkung von atomarem Wasserstoff fanden.

Statt des Jodstärkepapiers haben wir dieselben Versuche auch mit Papierstreifen, die mit angesäuerter 5%iger Natriummolybdatlösung [3] getränkt waren, durchgeführt. Eine Blaufärbung, die durch die Einwirkung von atomarem Wasserstoff hätte stattfinden müssen, trat in keinem Fall auf.

Analoge Versuche haben wir auch in feuchtem Wasserstoff angestellt und fanden ebenfalls keine Jodidbildung auf dem Jodstärkepapier.

Um auch die reagierende Oberfläche selbst auf das Entstehen von aktivem Wasserstoff zu prüfen, vermischten wir schließlich amalgamierte Aluminiumspäne mit Schwefelpulver in strömendem trockenem Wasserstoff. Nachher ließen wir sofort feuchten Wasserstoff über die Probe strömen und prüften auf das Entstehen von aktivem Wasserstoff durch den Nachweis von H_2S mittels Bleiacetatpapier. Durch die Schwärzung desselben konnte mit Sicherheit eine H_2S Bildung nachgewiesen werden. Mit trockenem Wasserstoffstrom fiel derselbe Nachweis negativ aus.

Unsere Versuche beweisen hiermit, daß wenn auch in der oben angeführten Reaktion atomarer (aktiver) Wasserstoff entsteht, seine Wirkung bei Atmosphärendruck nicht so weit reicht, daß man damit die in der Literatur beschriebenen Erscheinungen erklären könnte.

Untersuchungen über den »aktiven Wasserstoff«, der aus Beta-Wolfram in feuchtem Wasserstoff entsteht

Zu unseren diesbezüglichen Versuchen stellten wir das nötige Beta-Wolfram durch Reduktion von WO_3 mittels trockenen Wasserstoffes her [4].

0,4—0,5 g Beta-Wolfram wurde in einem Rohrofen mit verschiebbarem

Ofenteil in trockenem Wasserstoff bei 450° C frisch nachreduziert und durch Verschieben des Ofens im gleichen Gasstrom abgekühlt. Dann wurde der Wasserstoff bei 20° C mit 2,5 Vol.% H_2O gesättigt und die Beta-Wolfram Einwaage mit diesem Gasstrom bei Zimmertemperatur 90 Minuten behandelt.

Mit der Thermowaage nach Chevenard konnte parallel festgestellt werden, daß 0,4 g nachreduziertes Beta-Wolfram aus einem Wasserstoffstrom von 14 ml/sec mit 2,5 Vol% H_2O Gehalt eine Sauerstoffmenge aufnimmt, die einer stationären H-Entwicklung von 0.04 ml/sec entspricht. Dies würde bedeuten, daß im Gasstrom auf etwa 340 H_2 Moleküle ein H Atom entfällt. Würde die volle Einwaage zu $W_{20}O_{58}$ oxydiert, dann müßten insgesamt 283 ml H entstehen. In 90 Minuten würden mit dem Tempo von 0,04 ml/sec 216 ml H gebildet. Man sieht daraus, daß die im Ofenexperiment durch das Beta-Wolfram erzeugte Menge aktiven Wasserstoffes ausreichen müßte, um diesen auf chemischem Wege nachzuweisen[4].

Unsere Versuche erstreckten sich auf den Nachweis des auf diese Weise entstandenen aktiven Wasserstoffes:

a) Durch Reduktion von Natriummolybdatlösung in einer Entfernung von 15 cm vom Entstehungsort (in Zeit ausgedrückt ungefähr 1 sec). Es konnte nach 90 Minuten keine Wirkung festgestellt werden.

b) Durch Reaktion mit Schwefelpulver am Entstehungsort und Nachweis des H_2S mittels Bleiacetatlösung. Es konnte H_2S nachgewiesen werden. Mit Alfa-Wolfram und Schwefelpulver blieb die Entstehung von H_2S erwartungsgemäß aus.

c) Durch Reaktion mit Arsenpulver am Entstehungsort und Nachweis des AsH_3 mit der Bettendorfschen Reaktion. Es konnte eine schwache, aber positive Reaktion festgestellt werden.

d) Eine Bildung von NH_3 aus einem N_2-haltigen Gasgemisch von 5 Vol% H_2, 92 Vol% N_2 und 3 Vol% H_2O konnte bei 20°, 100°, 200° oder 300° C nicht nachgewiesen werden.

e) Durch die Reduktion von WO_3 oder MoO_3 und Beobachtung der Blaufärbung unter dem Mikroskop. Diese Versuche zeigten folgendes:

Für den Nachweis des aktiven Wasserstoffes können diese Oxide sehr vorteilhaft verwendet werden, da sie bei Zimmertemperatur durch molekularen Wasserstoff nicht, durch aktiven Wasserstoff aber leicht reduziert werden und dabei einen scharfen Farbumschlag von gelb in blau zeigen. Diese Reduktion kann man unter dem Mikroskop sehr gut beobachten und von Körnchen zu Körnchen in situ verfolgen.

Schichtet man in einem trockenen Wasserstoffstrom gut nachreduziertes Beta-Wolfram und gelbe Wolframsäure (WO_3) in einer Dicke von ungefähr 1 mm derart nebeneinander, daß sie sich eben berühren und zwischen ihnen sich eine scharfe Trennungslinie ausbildet und beobachtet man dann diese Trennungslinie unter dem Mikroskop (z. B. in der gasgespülten Kammer eines

Hochtemperaturmikroskops, aber bei Zimmertemperatur) so sieht man folgendes:

Solange über die Pulverschicht trockener Wasserstoff strömt, ändert sich nichts. Wird aber der Wasserstoff mit Wasserdampf gesättigt, so bildet sich an der Trennungslinie im gelben WO_3 ein blauer Streifen von 40—60 Mikronen Breite aus. Bei genauerer Beobachtung sieht man, daß dieser blaue Streifen nicht gleichmäßig beschaffen ist. Dort, wo sich die Körnchen von Beta-Wolfram und WO_3 nicht eng berühren, bleibt die Blaufärbung aus. Eine Lücke von ungefähr 10 Mikronen verhindert schon die Blaufärbung. (Kleinere Lücken konnten mit unserer Einrichtung nicht mehr genau beobachtet werden.) Nach Zusammenpressen der Schicht bildet sich ein gleichmäßig beschaffener Streifen, offenbar infolge innigerer Berührung.

Legt man auf die gelbe WO_3-Schicht ein kleines Häufchen von Beta-Wolfram und leitet darüber feuchten Wasserstoff, so entsteht rings um das Beta-Wolframhäufchen ein blauer Ring. Die Breite dieses Ringes beträgt ebenfalls 40—60 Mikronen. Seine Lage ist völlig unabhängig von der Strömungsrichtung des Wasserstoffes.

Alldies weist darauf hin, daß sich der durch Beta-Wolfram erzeugte Wasserstoff nicht mit dem Gasstrom bewegt, sondern seine Wirkung entlang der Körnchenoberflächen entfaltet. Damit eine Taubildung und das Entstehen einer kondensierten Wasserschicht in den Körnchen ausgeschlossen sei, wiederholten wir unsere Versuche auf die Weise, daß wir den Wasserstoff mit Wasserdampf bei 20° C sättigten, das Muster aber auf 70° C erwärmten. Es hat sich dadurch nichts geändert: es spielten sich genau dieselben Erscheinungen ab wie zuvor.

Es entsteht also durch Einwirkung von Wasserdampf auf Beta-Wolfram aktiver Wasserstoff, dieser übt aber seine Wirkung nur in den Oberflächenschichten aus und hat keine meßbare Reichweite im Gasraum.

Über den aktiven Wasserstoff, der an Palladium entstanden ist

Den an Palladiumpulver aus molekularem Wasserstoff in bekannter Weise entstehenden aktiven Wasserstoff haben wir ebenfalls mit Hilfe von WO_3-Pulver (und MoO_3-Pulver) im Heizmikroskop untersucht. Palladiumpulver und Wolframsäurepulver wurden auf einem Objektträger eng nebeneinander geschichtet und in der Kammer eines Hochtemperaturmikroskops bei Zimmertemperatur, oder bei 50° C der Einwirkung eines Wasserstoffstromes ausgesetzt. Überraschenderweise entstand mit trockenem Wasserstoff auch in diesem Fall keine Reduktion. Mit feuchtem Wasserstoff konnte der gleiche blaue Streifen von 40—60 Mikronen Breite beobachtet werden, wie das bei den Versuchen mit Beta-Wolfram der Fall war. Da der aktive Wasserstoff

an Palladium aus H_2 Molekülen und nicht aus H_2O Molekülen entsteht, war es uns nicht ganz klar, warum in trockenem Wasserstoff keine Reduktionserscheinungen stattfinden. Deshalb setzten wir der Einwirkung eines trockenen Wasserstoffstromes ein Präparat aus, das aus einem mit $PdCl_2$-Lösung impregnierten und geglühten WO_3-Pulver bestand, also aus einem Pulver, das WO_3 und Pd in direkter Berührung enthielt. Dieses Präparat wurde auch von trockenem Wasserstoff reduziert. Der Wasserdampfgehalt des Wasserstoffes beschleunigt aber auch in diesem Falle die Reduktion.

Der an Palladium entstehende aktive Wasserstoff kann ebensogut auch mit Schwefelpulver (als H_2S) identifiziert werden. Diese empfindliche Reaktion erfolgt mit sehr feinkörnigem Schwefelpulver auch in trockenem Wasserstoff, gewinnt aber beträchtlich an Intensität, wenn der Wasserstoff feucht ist.

Es ist bemerkenswert, daß die kleinsten Lücken zwischen den Körnern die Reduktionsreaktionen aufheben.

Besprechung

Unter unseren Versuchen kann man keinen Einzigen finden, in welchem der aktive Wasserstoff seine Wirkung über den Gasraum hinweg ausgeübt hätte. Die Wirkung war in jedem Fall entweder auf direkte Berührung beschränkt, oder entfaltete sich in einer Adsorptionsschicht und erreichte in dieser eine Entfernung von 50—60 μ, aber nur in Gegenwart von Wasserdampf.

Es ist sehr auffallend, daß die Anwesenheit von Wasserdampf die Wirkung der H-Atome auch im Falle von Palladium erheblich steigert, oder sogar erst zum Vorschein bringt. Wie bekannt, bleibt auch in der Woodschen Entladung die Emission der von den H-Atomen stammenden Balmer-Serie in Abwesenheit von H_2O Molekülen aus.

Wir sind geneigt anzunehmen, daß die Adsorptionsschichten in Gegenwart von Wasserdampf an H_2O-Molekülen derart angereichert werden, daß dadurch die Stabilität der H-Atome — z. B. durch Herabsetzung der Rekombination — gesteigert wird, oder daß sich in der Adsorptionsschicht in Gegenwart von H_2O nicht aktiver Wasserstoff sondern ein stabileres »aktives Produkt« befindet. Der aktive Wasserstoff oder das »aktive Produkt« ist bei Atmosphärendruck offenbar nur in der H_2O enthaltenden Adsorptionsschicht wirksam. Verwendet man bei Reduktionen mittels Wasserstoffes derartige Katalysatoren, an denen aktiver Wasserstoff entsteht, dann bedeuten unsere Feststellungen, daß die katalytische Wirkung sowohl durch einen hohen Dispersitätsgrad des Katalysators als auch durch die Gegenwert von Wasserdampf erhöht werden kann.

*

Die Verfasser danken Herrn G. SZIGETI, Direktor des Forschungsinstitutes für Technische Physik der Ungarischen Akademie der Wissenschaften für das ständige, dieser Arbeit entgegengebrachte, fördernde Interesse und für die Erlaubnis der Veröffentlichung.

ZUSAMMENFASSUNG

An Beta-Wolfram entsteht durch Einwirkung von feuchtem Wasserstoff aktiver Wasserstoff, der Schwefel, Arsen, MoO_3 und WO_3 zu reduzieren vermag.

Der bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck an amalgamiertem Aluminium, an Beta-Wolfram und an Palladium entstandene aktive Wasserstoff wirkt auf die oben erwähnten Substanzen in Pulverform in Gegenwart von Feuchtigkeit bis auf eine Entfernung von 40—60 Mikronen reduzierend, wenn die Pulverkörnchen einander berühren. Eine Lücke von 10 Mikronen verhindert bereits die Ausbreitung der Wirkung. In Abwesenheit von Wasserdampf liegt die Wirkungsweite unterhalb der Beobachtungsgrenze (d. h. unterhalb 10 μ).

Es wird angenommen, daß der aktive Wasserstoff bei Atmosphärendruck nicht in der Gasphase, sondern überwiegend in einer an der Oberfläche des Körpers, der den aktiven Wasserstoff produziert (des »Katalysators«), sich bildenden Adsorptionsschicht wirksam ist. Diese »Adsorptionsphase« kann offensichtlich mit Wassermolekülen derart erweitert werden, daß sie die reduzierende Wirkung auf die benachbarten nichtkatalytischen Körner weiterleitet.

Bei Reduktionen von pulverförmigen Substanzen mit aktivem Wasserstoff sind dementsprechend die Anwesenheit von Feuchtigkeit und ein hoher Dispersitätsgrad des »Katalysators« von entscheidender Bedeutung.

LITERATUR

1. GOLD, J.: Dissertation, Budapest, 1929.
2. COLLENBERG, O., SANDBERG, B.: Svensk Kemisk Tidskrift **53**, 192 (1941).
3. FRESENIUS—JANDER: Handb. d. Anal. Chem. Bd. II. (Berlin) 1944.
4. MILLNER, T., HEGEDŰS, A. J., SASVÁRI, K., NEUGEBAUER, J.: Z. anorg. allg. Chem. **289**, 288 (1957).

Investigations on the Range of Activity of Active Hydrogen Prepared by Different Methods at Atmospheric Pressure

J. NEUGEBAUER, L. IMRE and T. MILLNER

Summary. Activated hydrogen proved to form in the reaction of moist hydrogen with beta-tungsten from the water content of moist hydrogen. Pulverized WO_3 or MoO_3 was used to detect the range of activity of the activated hydrogen. It was found, that under atmospheric pressure the activated hydrogen produced on beta-tungsten or amalgamated aluminium from water vapour and on palladium from molecular hydrogen, has a range of activity not exceeding the adsorption layer of the powder particles. The adsorption layer may be extended by means of water molecules so that activated hydrogen reaches particles in a distance of 60 μ from the catalyst. Action through the gaseous space could not be detected.

Исследование дальности действия полученного различным путем активного водорода при обычном давлении

Й. НЕЙГЕБАУЕР, Л. ИМРЕ и Т. МИЛЛНЕР

Резюме. При реакции бета-вольфрама с содержанием воды влажного водорода образуется активный водород. Для испытания дальности действия последнего авторы применяли пыль WO_3 или MoO_3. Установили, что при обычном давлении дальность действия активного водорода, образующегося из водного пара на бета-вольфраме или амальгамированном алюминии, собственно из молекулярного водорода на палладии, не превосходит толщину адсорпционного слоя пылинки окислов металлов. Этот адсорпционный слой можно увеличить молекулами воды, вследствие чего активный водород может еще действовать на пылинки, расположенные от катализатора на 60 μ. Через газовое пространство нельзя было обнаружить действия.

Jenő NEUGEBAUER
László IMRE
Dr. Tivadar MILLNER
Budapest II. Pusztaszeri út 57/69.

BUCHBESPRECHUNGEN — BOOK REVIEWS — РЕЦЕНЗИИ КНИГ

J. HEYROVSKÝ: *Polarographisches Praktikum*, Zweite Auflage. Springer Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1960. 116 Seiten, 5 Tabellen.

Die erste Auflage des »Polarographischen Praktikums« von HEYROVSKÝ wurde im Jahre 1948 eigentlich als eine praktische Ergänzung zu seinem früher erschienenen grundlegenden Werke »Polarographie« (Wien, 1941) herausgegeben. Während der seither verflossenen 12 Jahre hat sich die Polarographie sowohl in theoretischer wie auch in praktischer Hinsicht sehr stark entwickelt, so daß neben den klassischen polarographischen Methoden auch neuere entstanden. Die jetzt vorliegende Auflage — obwohl sie gewissermaßen auch dieser Entwicklung Rechnung trägt — behält dennoch die ursprüngliche Zielsetzung des Buches, die darin besteht, daß der Leser auf Grund der recht eingehenden, doch leichtverständlichen Beschreibung der polarographischen Technik imstande ist, polarographische Messungen ohne Schwierigkeiten selbständig auszuführen. Einzelne Vorschriften zur Bestimmung konkreter Bestandteile enthält das Buch im allgemeinen nicht; in dieser Beziehung wird auf das Fachschrifttum verwiesen, die behandelten Beispiele sind jedoch alle so lehrreich und charakteristisch, daß der Leser ohne weiteres zur Arbeit schreiten kann, um so mehr, da der Verfasser als Schöpfer der Polarographie keine Mühe scheute, seine reichen, fast 40jährigen Erfahrungen mit vollendeter Didaktik weiterzugeben.

Das Buch besteht aus zwei Hauptteilen. Im ersten Teil (1—53. S.) wird die Meßeinrichtung und anknüpfend daran die Meßtechnik behandelt, um dann den Leser mit den Grundsätzen der qualitativen, sowie quantitativen polarographischen Analyse vertraut machen zu können. — Im zweiten Teil (54—96. S.) werden die verschiedenen Haupttypen polarographischer Bestimmungen gezeigt. — Zum Schluß folgen die Tabellen der wichtigsten Depolarisationspotentiale und ein Verzeichnis der Reagenzien sowie die Liste der für das Praktikum erforderlichen Laboratoriumsgeräte und eine kurze Zusammenstellung der wichtigsten einschlägigen Literatur.

Theoretische Beziehungen werden in diesem Werke naturgemäß nur in dem Maße berührt, als diese zum Verständnis der praktischen Details notwendig sind. — Das Buch kann jedoch nicht nur jenen empfohlen werden, die sich mit der Praxis der polarographischen Analyse vertraut machen und diese berufsmäßig ausüben wollen, sondern auch denen, die diese vielseitig verwendbare Methodik zur wissenschaftlichen Forschung verschiedenster Probleme gebrauchen wollen.

J. PROSZT

Structure of Glass. Vol. 2. Proceedings of the Third All-Union Conference on the Glassy State, Leningrad, 1959. Edited by E. A. PORAI-KOSHITS. Consultants Bureau, New York 1960. XII + 480 pp.

Since the early work of LEBEDEV (1921) Soviet researchers were always greatly interested in the structure of glass. The crystallite theory, which was propagated by RANDALL, ROOKSBY and COOPER and particularly by VALENKOV and PORAI-KOSHITS, served as a starting point for many investigations in the Soviet Union. On the other hand, the theory of the three-dimensional, nonperiodic network of ZACHARIASEN and WARREN was preferred in the Western countries, and it has been used as an explanation of many properties of glass.

As an outcome of the widespread experimental and theoretical work, three conferences had been held in Leningrad (1939, 1953 and 1959) on the glassy state; they led to very lively discussions between the supporters of the above-mentioned (and other) theories. Today it seems that no single theory is able to elucidate all properties of the immensely broad field of different glasses; several structural interpretations are used, for example the combinations network-crystallite, submicroheterogeneous, etc.

The large volume contains 97 papers which are divided into the following sections:

General problems of the glassy state:
- Principal Methods and Results on Studies of Glass Structure
- Relationship between the Structure and the Properties of Glass
- Nature of the Chemical Bond and the Structure of Glass
- Crystal Chemistry of Glass

Silicate Melts — Mechanism of Glass Formation:
- Silicate Melts
- Mechanism of Glass Formation

Optical Properties and Structure of Glass

Electrical Properties of Glass

Physicochemical Properties of Glass
- Dependence of Properties on Composition
- Coloration of Glass and Action of Radiation
- Mechanical and Certain Technical Properties of Glass
- Chemical Properties of Glass

Some Vitreous Systems of Special Character:
- Semiconductor Glass
- Sodium Borosilicate Glass

Conclusion

The vast amount of work presented here shows that the Soviet researcher lays great emphasis on the understanding of glass structure, since this is the only way for making further progress in the manufacture of this ancient and still always remodelled material, glass.

I. NÁRAY-SZABÓ

G. BRAUER, u. a.: *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie.* Zweite umgearbeitete Auflage. Bd. I.
Ferdinand Enke, Stuttgart 1960. 884 S.

Dieses vorzügliche Handbuch erscheint nach verhältnismäßig kurzer Zeitspanne in zweiter Auflage. Der Umfang ist derart vergrößert worden, daß eine Aufteilung in zwei Bände erforderlich war. Zahlreiche neue oder verbesserte Vorschriften sind gegeben und der ganze Text wurde eingehend überarbeitet. Siebenundzwanzig bekannte Fachleute haben das mit 280 Abbildungen und zahlreichen Tabellen illustrierte Handbuch auf Grund ihrer eigenen Erfahrungen im Laboratorium geschaffen. Ganz neue Stoffklassen (wie die neuen Schwefel-Stickstoff-Wasserstoffverbindungen, Sulfimide, Borverbindungen usw.) werden besprochen. Die einzelnen Artikel sind aber nicht gleichmäßig bemessen, so stehen z. B. über Borazol nur einige Zeilen (allerdings mit Literaturangaben), dagegen werden dem roten Phosphor mehr als drei Seiten gewidmet. Die Sulfate werden auf zehn Seiten besprochen, alle Silicate zusammen beanspruchen dagegen kaum zwei Seiten. Bei einigen Elementen bzw. Verbindungen werden physikalische Konstanten angegeben, so bei H_2S deren 9 und bei O_2 deren 6, bei S dagegen keine.

Die neue chemische Orthographie wurde nicht angewendet.

Besonders gut ist das einleitende Kapitel »Präparative Methoden« von P. W. SCHENK und G. BRAUER gelungen.

Alles in allem ist dieses Werk ein modernes und unentbehrliches Hilfsmittel für alle anorganischen Chemiker, die präparativ arbeiten wollen.

I. NÁRAY-SZABÓ

DIETER WALDI: *Chromatographie unter besonderer Berücksichtigung der Papierchromatographie.* 198 Seiten, 41 Bilder, 10 Tabellen, 12 farbige Tafeln, 613 Literaturzitate.
Darmstadt, 1961.

Ein besonders lebensfähiger Zweig des sich stürmisch entwickelnden Gebietes der Chromatographie ist die Papierchromatographie. Sie steht zur Zeit noch immer im Mittelpunkt der mikroanalytischen und biochemischen Forschung. Es sind auf diesem äußerst

verzweigten Gebiet der chemischen Wissenschaft bisher noch wenige zusammenfassende Mitteilungen erschienen. Zu diesen gehören z. B. das Buch von F. CRAMER: »Papierchromatographie« und die umfangreiche Monographie von K. MAČEK und J. M. HAIS: »Handbuch der Papierchromatographie«. Es können noch einige Bücher, die neben anderen Methoden auch die Papierchromatographie eingehend behandeln, erwähnt werden, z. B. die Bücher von E. LEDERER und M. LEDERER (Chromatography), R. J. BLOCK, E. L. DURRUM und G. ZWEIG (Manual of Paper Chromatography and Paper Electrophoresis) sowie das Buch von VÁMOS und Mitarbeitern (Kromatográfia).

Angesichts der verhältnismäßig beschränkten zusammenfassenden Literatur auf einem so großen Gebiet, kann die Arbeit von D. WALDI mit Freude begrüßt werden. Dieses Buch ist durch die zweckmäßige Auswahl der Gesichtspunkte ein nützliches und bedeutsames Werk für die Forscher und Praktiker der Chromatographie.

Das Buch befaßt sich vor allem kurz mit den Methoden der Säulenchromatographie, also der Adsorptions-, Verteilungs- und Ionenaustauschchromatographie. Hierauf folgt je ein Kapitel über Gaschromatographie, Dünnschichtchromatographie und schließlich über Papierelektrophorese. Diese Fragen werden aber nur kurz und sofern behandelt, als sie zur Beurteilung der Grundprinzipien, der Anwendungsgrenzen und des Verhältnisses zur Papierchromatographie nötig sind.

Im weiteren befaßt sich das Werk eingehend mit den Fragen der Papierchromatographie. Die wichtigeren Papiersorten und Lösungsmittelgemische werden besprochen. Dieser Abschnitt des Buches behandelt die Methodik der Vorbereitung der Papiere, der chromatographischen Prozesse und der Durchführung der Trennung, sowie die bezüglichen Meßgeräte und Einrichtungen. Darauf folgt eine prinzipielle Behandlung der Entwicklung der Papierchromatogramme, sowie der qualitativen und quantitativen Bewertung der Ergebnisse.

Nach Besprechung der Grundsätze folgt eine eingehende Beschreibung der Methoden zur Trennung verschiedener Verbindungsgruppen. Es wird vor allem auf die Papierchromatographie der biologisch wirksamen und bedeutsamen Stoffgruppen eingegangen. Dieser Abschnitt enthält Zusammenfassungen über die Papierchromatographie der Eiweißstoffe' Aminosäuren, Oligopeptide, Zucker und anderer Kohlenhydrate, Alkaloide, Arzneimittel und Drogen, Glycoside, Steroide, Gallensäuren, organischer Basen, wasserlöslicher Vitamine, fettlöslicher Vitamine, organischer Säuren und Phospholipoide.

Im nächsten Abschnitt folgt die Besprechung der Papierchromatographie von wichtigen Grundstoffen der organisch-chemischen Industrie. Hierzu gehören die aromatischen Kohlenwasserstoffe, die Nitroverbindungen, die Alkohole, Aldehyde und Ketone, sowie die Phenole, Farbstoffe, Schädlingsbekämpfer und die Hilfsmittel der Textil- und Lebensmittelindustrie.

Der angewandte Teil wird durch die Beschreibung der Papierchromatographiie anorganischer Stoffe abgeschlossen. Besonders wertvoll ist in diesem Kapitel die Besprechung der papierchromatographischen Methoden des systematischen Nachweises von Ionen.

Es müssen außerdem besonders drei hochinteressante Ergänzungskapitel hervorgehoben werden. Im ersten befindet sich ein Wörterbuch der papierchromatographischen Begriffe, im zweiten die Beschreibung der Herstellung und Anwendung von 139 Entwicklungsmitteln und im dritten die Liste der wichtigsten chromatographischen Chemikalien und Hilfsmittel. Schließlich soll noch das besonders sorgfältig ausgewählte Literaturmaterial erwähnt werden. Es wird nicht eine Vollständigkeit angestrebt, sondern eine übersichtliche Zusammenfassung der wichtigsten Originalarbeiten dem Praktiker in die Hand gegeben. 12 besonders schöne Farbentafeln ergänzen das Buch.

Im Gegensatz zu den meisten bisher erschienenen Büchern über die Papierchromatographie wird nicht nur auf die Möglichkeit der Trennung auf Grund von Literaturzitaten hingewiesen. Der Verfasser gibt eine ausführliche Beschreibung der sorgfältig ausgewählten und bewährtesten Methoden. Der Leser erhält also konkrete Daten und kann in den meisten Fällen auch ohne ein eingehendes Studium der Originalliteratur auf Grund des Buches chromatographische Analysen durchführen. Eines der größten Vorzüge des Buches ist, daß unter den vieltausenden von Originalveröffentlichungen die charakteristischsten und elegantesten ausgewählt, und dadurch dem Praktiker ein unmittelbar anwendbares Material in die Hand gegeben wurde. Diese Arbeit, die in deutscher und englischer Sprache erschienen ist, wird von Freunden der Papierchromatographie hochgeschätzt und bedeutet einen wichtigen Beitrag und eine wertvolle Ergänzung des chromatographischen Schrifttums.

E. VÁMOS

Printed in Hungary

A kiadásért felelős az Akadémiai Kiadó igazgatója — Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor

A kézirat nyomdába érkezett: 1962. IX. 10. — Terjedelem: 10 (A/5) ív, 75 ábra

62.55947 — 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 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.

28,— Ft

INDEX

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

PRYSZCZEWSKA, M.: Amperometrische Bestimmung der Metalle unter Anwendung von Thioacetamid, III. Untersuchungen über die CdS-Fällungsgeschwindigkeit mittels Thioacetamids in ammoniakalischen Cd^{2+}-Lösungen 365

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

BOTÁR, L. and SAFARIK, I.: Studies on the Radiolysis of Aqueous Potassium Iodide Solutions 377

CSÁNYI, L. J. und DOMONKOS, L.: Über die katalytischen Eigenschaften der Cer(IV)- und Cer(III)-Ionen in der Zersetzungsreaktion der Caroschen Säure 383

CSÁSZÁR, J.: Über das bis-(N-Methylsalicylaldimin)-Nickel(II). (Vorläufige Mitteilung).. 389

BOR, GY.: Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Metallcarbonylverbindungen, II. Einwirkung von Lösungsmitteln auf das Infrarotspektrum der Metallcarbonyle.. 395

VARSÁNYI, GY., SZŐKE, S. and FARAGÓ, T.: Normal Vibrations and Normal Frequencies of Vinyl Chloride, I. Infrared Band Contours of Vinyl Chloride 411

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY — ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

LÉNÁRD, K. and BORSY, J.: Preparation of C_2-Substituted Derivatives of 3-(β-Diethylamino-ethyl) Indoles 439

SZABÓ, J. and VINKLER, E.: Mechanism of the Rearrangement of N-(3,4-Dialkoxyphenylmercapto-methyl)-benzamide Derivatives to Benzo-(e)-1:3-thiazine Derivatives.. 447

CHEMISCHE TECHNOLOGIE — CHEMICAL ENGINEERING — ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

HORVÁTH, J. and NOVÁK, M.: Electrochemical Studies on the Corrosion of Copper in Aqueous Hydrogen Sulphide Environments, I. Interpretation of Electrode Potential and Polarization Data on the Basis of the Potential—pH Equilibrium Diagram of the Ternary System $Cu—S—H_2O$ 455

NEUGEBAUER, J., IMRE, L. und MILLNER, T.: Untersuchungen über die Reichweite des auf verschiedenen Wegen hergestellten aktiven Wasserstoffes bei Atmosphärendruck 469

Buchbesprechungen — Book Reviews — Рецензии книг 475

22. XII. 1962.