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 37. FASCICULUS 1.

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST
1963

ACTA CHIMICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK IDEGEN NYELVŰ KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI
CSŰRÖS ZOLTÁN

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

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

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

A közlésre szánt kéziratok a technikai szerkesztő címére küldendők.

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

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

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

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

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

Acta Chimica
Budapest 502, Postafiók 24.

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

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

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

L. ERDEY, S. MÜLLER, G. SCHAY

AC

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

REDIGIT

Z. CSŰRÖS

TOMUS 37.

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST
1963

INDEX

Tomus 37.

Fasciculus 1. 30. V. 1963.
Fasciculus 2. 10. VI. 1963
Fasciculus 3. 20. VI. 1963.
Fasciculus 4. 5. VII. 1963.

BARCZA, L. s. SCHULEK, E.

BAXA, J. und VESELÝ, V.: Oxidation der Schmieröle, III. Über die Oxidation mittelviskoser Schmieröle aus dem Muchawa-Erdöl 147

BIHARI-VARGA, M. und NYILASI, J.: Über die Hydrolyse des Polymixin-B und seines Kupferkomplexes 117

BOGNÁR, J. and SÁROSI, Sz.: Determination of Iodide by the Method of Simultaneous Comparison on the Basis of its Catalytic Effect in the Reaction of Cerium(IV) with Arsenic(III) 381

Book Reviews 345

Buchbesprechungen 345

CSÁNYI, L. J. and FARAGÓ, J.: Behaviour of Peroxysulphuric Acid on Anion Exchange Columns (Short Communication) 369

CSŰRÖS, Z., DEÁK, GY. and HARASZTHY-PAPP, M.: Investigation of the Correlation between Optical Rotatory Power and Structure of Some New Substituted Derivatives of 1-Benzoyl-β-D-glucose-tetraacetate 467

DEÁK, GY. s. CSŰRÖS, Z.

DÉVAY, J. s. ERDEY-GRÚZ, T.

DISZLER, E. s. BITE, P.

DOLESCHALL, G. s. LEMPERT, K.

DÖRING, C. E. und HAUTHAL, H. G.: Gaschromatographische Untersuchungen an C_6-Kohlenstoffen 125

ERDEY, L. und VÁNDORFFY, M. T.: Hochfrequenztitrationen mit Ascorbinsäuremaßlösung, II. Bestimmung von Eisen(III)ionen 17

ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J. und VAJASDY, I.: Über die Wirkung eines Sinusstroms auf Elektrodenvorgänge, X. Wirkung eines Sinusstroms auf die Wasserstoffüberspannung an der Platinkathode 53

ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J. und SZEGEDI, R.: Über die Wirkung eines Sinusstroms auf Elektrodenvorgänge, XI. Wirkung eines Wechselstroms auf die Korrosion des Metallpaares Hg—Zn bei einem Vorgang mit gemischter Steuerung 65

ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., HORÁNYI, GY. und VAJASDY, I.: Über die Wirkung eines Sinusstroms auf Elektrodenvorgänge, XII. Wirkung eines Sinusstroms auf die Überspannung an der Platinkathode bei großen Stromdichten 251

ERDEY-GRÚZ, T. und DÉVAY, J.: Über die Wirkung eines Sinusstroms auf Elektrodenvorgänge, XIII. Wirkung eines Wechselstroms auf die Verteilung einiger galvanischer Überzüge 405

ERDEY-GRÚZ, T., MAJTHÉNYI, L. und KUGLER, E.: Bestimmung der elektrolytischen Dissoziationskonstante von Fluorwasserstoff bei 25° C auf Grund der Leitfähigkeitsmessung 393

Errata 471

FARAGÓ, J. s. CSÁNYI, L. J.

FÁY, L. s. SZEPESY, L.

FEHÉR, Ö. and VARGHA, L.: Synthesis of New Sugar Derivatives of Potential Antitumour Activity, VI. 1,6-Di-(2-chloroethylamino)-1,6-dideoxy-L-sorbose Dimethanesulphonate 443

FEHÉRVÁRI, A. s. MÓZES, GY.

FÉNYI, M. s. MÓZES, GY.

FÉZLER, GY. s. LENGYEL, S.

FLÓRA, T.: Derivatographische Untersuchung von Kupfer- und Nickelkomplexen 359

FLÓRA, T. s. TÓTH, K.

FÖLDESI, I.: Halogen-containing Aluminium Alcoholates 329

GARBALINSKII, V. A. s. SERGIENKO, S. R.

GARZÓ, G. s. LENGYEL, B.

GÉCZY, I.: Synthetische lineare Polymere, XII. Die Änderung des Brechungsindexes polymerhomologer Verbindungen mit der Molekülgröße 435

GEORGIEVA, K. s. SHOPOV, D.

GUTTMANN, W.: Höhere Nachweisempfindlichkeit von Eisen bei Untersuchungen mit der doppelt rotierenden Funkenstrecke in Argon 27

HARASZTHY-PAPP, M. s. CSŰRÖS, Z.

HAUTHAL, H. G. s. DÖRING, C. E.

HORÁNYI, GY. s. ERDEY-GRÚZ, T.

HORÁNYI, GY. s. NAGY, F.

ILLÉS, V. s. SZEPESY, L.

Иринг, М. и *Тюдёш, Ф.:* Полимеризация стирола, инициированная сульфиновой кислотой, II. Полимеризация в присутствии системы перекись бензоила — металл переменной валентности — п-толуолсульфиновая кислота. — (IRING, M. and TÜDŐS, F.: Polymerisation of Styrene Initiated by Sulphinic Acid, II. Polymerisation in the Presence of the System Benzoyl Peroxide—Metal Compound of Varying Valence — p-Toluenesulphinic Acid) 419

Иринг, М. и *Тюдёш, Ф.:* Полимеризация стирола, инициированнмя сульфиновой кислотой, III. Влияние этилового спирта на полимеризацию стирола, инициированную системой п-толуолсульфиновая кислота — перекись бензола. — (IRING, M. and TÜDŐS, F.: Polymerisation of Styrene Initiated by Sulphinic Acid, III. Effect of Ethanol on the Polymerisation of Styrene Initiated by the System p-Toluenesulphinic Acid — Benzoyl Peroxide) 453

JURCSIK, I. s. UPOR, E.

KÁLMÁN, A.: Determination of Unit Cell and Space Group of Crotocine and Crotocol 313

KISIELOW, W. and MARZEC, A.: Einige Regelmäßigkeiten in der Zusammensetzung polnischer Erdöle und ihre geochemische Bedeutung 163

Корах, М. и *Молдвai, Р.:* Керамическая хроматография — (KORACH, M. and MOLDVAI, R.: Ceramical Chromatography) 261

KOTSEV, N. s. SHOPOV, D.

KUGLER, E. s. ERDEY-GRÚZ, T.

LEMPERT, K. und DOLESCHALL, G.: Hydantoine, Thiohydantoine, Glykocyamidine, XIV. Imidazochinazolindione, I. Über die Kondensation von S-Methyl-2-thiohydantoin mit Anthranilsäure 457

LENGYEL, B., GARZÓ, G. and SZÉKELY, T.: On Some Problems Concerning the Gas Chromatographic Analysis of Methylchlorosilanes 37

LENGYEL, S.: Studies on the Structure of Aqueous Ionic Solutions by Analysis of the Density Against Molarity Curves 87

LENGYEL, S. and FÉZLER, GY.: Studies on the Structure of Aqueous Solutions Containing Two Electrolytes by Density Determinations 319

LENGYEL, S., TAMÁS, J. and VÉRTES, A.: Study of the Diffusion of Iodide Ions 279

MAJTHÉNYI, L. s. ERDEY-GRÚZ, T.

MARZEC, A. s. KISIELOW, W.

MEDZIHRADSZKY-SCHWEIGER, H.: Halbmikro- und Mikrobestimmung der Carbobenzyloxygruppe 239

MESSMER, A. s. MÜLLER, A.

MOHAI, M. s. UPOR, E.

MOLDVAI, R. s. KORACH, M.

MÓZES, GY., FÉNYI, M., FEHÉRVÁRI, A. und VÁMOS, E.: Die rheologischen Eigenschaften von Erdölprodukten 191

NAGY, F., TELCS, I. und HORÁNYI, GY.: Untersuchung der katalytischen Hydrierungskinetik in flüssiger Phase, IV. Die Rolle des Elektrodpotentials am Platinkatalysator in wässerigen Lösungen 295

NAGY, F. s. SCHAY, G.

NAVANEETH, RAO T. s. MUHAMMAD, S. S.

NEUGEBAUER, J.: Flüchtigkeitsanstieg von Oxiden durch Wasserdampf 247

NYILASI, J. s. BIHARI-VARGA, M.

PETHŐ, Á. s. SCHAY, G.

PONGRÁCZ-STERK, L. s. BITE, P.

RAO s. NAVANEETH RAO T.

RETEZÁR, Á.: Investigations on the Oxidation of Coals 339

SÁROSI, SZ. s. BOGNÁR, J.

SCHAY, G., PETHŐ, Á und NAGY, F.: Über die Grundgleichungen der Konversion in stationären Reaktoren 287

SCHEEL, W.-S.: Auswertung von Prüfläufen mit Hilfe chemischer und physikalischer Analyse 203

SCHULEK, E. und BARCZA, L.: Beiträge zur Chemie des Selens und der Selenverbindungen, VII. Änderungen der Oxydationszahl des elementaren Selens auch in seinen Verbindungen in siedender konzentrierter Schwefelsäure 351

Сергиенко, С. Р. и *Гарбалинский, В. А.:* Химизм процесса получения окисленных нефтяных битумов. — (SERGIENKO, S. R. and GARBALINSKII, V. A.: Chemistry of the Oxidation Process of Petroleum Residues to Produce Blown Asphaltic Bitumina) 213

Шопов, Д., Коцев, Н. и *Георгиева, К.:* Идентификация ароматических углеводородов C_7—C_9 в каталитическом бензине с помощью газожидкостной хроматографии. — (Shopov, D., Kotsev, N. and Georgieva, K.: Identification of C_7—C_9 Aromatic Hydrocarbons in Catalytic Gasolines by Gas Liquid Chromatography) 137

Szegedi, R. s. Erdey-Grúz, T.

Székely, T. s. Lengyel, B.

Szepesy, L. Illés, V. and Fáy, L.: Adsorption of Gases and Gas Mixtures, V. Description of the Adsorption Equilibrium on Adsorbents of Inhomogeneous Surface 71

Szynagel, P.: Kohlenwasserstoffindividuen in Benzinen aus den polnischen und Romaschkinoer Rohölen auf Grund der gaschromatographischen Bestimmung, und deren Isolierung 227

Tamás, J. s. Lengyel, S.

Telcs, I. s. Nagy, F.

Тот, К. и *Флора, Т.:* Дериватографическое исследование синтетических цеолитов, I. — (Tóth, K. and Flóra, T.: Derivatographic Investigation of Synthetic Zeolites, I.) 371

Tüdős, F. s. Iring, M.

Упор, Э., Юрчик, И. и *Мохаи, М.:* Опыты анализов бедных торием минералов и быстрое определение тория с помощью арсеназо-III. — (Upor, E., Jurcsik, I. and Mohai, M.: Experiences on Analyzing Rocks of Minute Thorium Content, and Rapid Determination of Thorium on Using Arsenazo III) 1

Vajasdy, I. s. Erdey-Grúz, T.

Vámos, E. s. Mózes, Gy.

Vándorffy, M. T. s. Erdey, L.

Vargha, L. s. Fehér, Ö.

Veselý, V. s. Baxa, J.

Vértes, A. s. Lengyel, S.

Wingerter, K. H.: Die C_9-Aromaten des Reformates eines Romaschkinoer Erdölbenzins 177

ОПЫТЫ АНАЛИЗОВ БЕДНЫХ ТОРИЕМ МИНЕРАЛОВ И БЫСТРОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОРИЯ С ПОМОЩЬЮ АРСЕНАЗО-III.

Е. УПОР, И. ЮРЧИК и М. МОХАИ

(Печ)

Поступило 26 января 1962 г.

Определение содержания малых количеств тория в минералах не легкая задача. Большинство колориметрических реагентов на торий не достаточно чувствительны, не селективны, а разделение от мешающих элементов длительное, поэтому для серийных анализов не пригодное. Выработанные *Кузнецовым* и его сотрудниками реагенты, содержащие азо- и арсон кислотные группы [1, 2], так называемые соединения арсеназо приближаются лучше всего к разрешению вопроса и наконец арсеназо III, созданное *Саввиным* [3] годное для серийных анализов. Это соединение дало возможность выработать такой простой и быстрый способ, который подходит для геохимических определений даже при жестких требованиях чувствительности (0,001%), причем не длительный. Мы испробовали разные рекомендованные в последнее время реагенты после их появления в литературе пока пришли к испытанию реагента *Саввина*.

В нашей работе мы интересовались реагентами с точки зрения возможности их применения для серийных анализов.

Между прочим советские авторы [4] и наши соотечественники, *Алмаши* и *Хадобаш* [5] опубликовали способ для анализа бедных торием руд с помощью торона (бензол-2-арсоновая кислота < 1-азо-1 > 2-оксинафталин-3,6 дисульфонная кислота). Первый способ [4] длительный, не достаточно чувствителен и по мнению авторов не достаточно точный. Другой [5] быстрый, но при отсутствии отделения мешающих элементов для анализа бедных торием руд неподходящий. Полученный результат значительно заниженный чем фактическое содержание. Главная причина этому занижению та, что среда не подходящая для нормального образования комплекса торий-торон, как показал контроль с внутренним стандартом. Количества добавленного тория к проявительному раствору окончательного цвета у разных проб вруде определили стандартной кривой, но получили только максимально половинное, даже часто десятую часть от ожидаемого количества.

Это объясняется тем, что в растворе имелись комплексообразующие с торием анионы (фосфат, сульфат), далее маскирующие цвет комплекса торий-торон катионы [4], например Al^{3+}. По нашим наблюдениям 10 мг Al^{3+} по-

нижает способность светопоглощения 100 γ тория более, чем на половину. Значит предложенная очистка не является разделением от фосфата и алюминия. Полное разделение большого количества сульфатов, полученных после предложенного пиросульфатного разложения не легкая задача из-за встроения в гидроксидный осадок и адсорбции. При вышеуказанном способе по *Кузнецову* могут произойти потери тория [9]. При мешающих комплексообразователях сравнительно меньшего количества тоже наблюдается это явление, так-как комплекс торий-торон мало стабильный. Рекомендованное увеличение концентрации раскрашивания ведет к увеличению способности светопоглощения даже у растворов, содержащих только торий и реагенты, необходимые к фотометрии. Можно предположить что причина, таким результатам и та [6], что выше 0,004% концентрации раскрашивания, имеется некоторое отклонение от закона Ламберта—Берра.

Увеличению концентрации раскрашивания устанавливает границу то, что раствор был бы очень светослабый вследствие сходности адсорбционных спектров раскраски.

Менее детально исследовали возможность применения реагента при оксалатном [4] и очень длительным фосфатно — гексаметилентетраамино-пероксидном разделении [8] в присутствии титана.

Полученные результаты — хотя были лучше вышеупомянутых — все же еще были низкие, кроме того при оксалатном разделении уже появилось мешающее влияние кальция.

Предложенный по *Банерее* реагент *Спаднс* (2-п-сульфофенилазо-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфоновая кислота) [10], сами составили по описанию автора [11]и это отождествляли на основе спектра раскраски и комплекса тория, снятого с помощью спектрофотометра СФ—4, так как другого физического постоянного не нашли в технической литературе. Как об этом раньше [12] сообщили спектр совпал с сообщенным, но другие свойства реагента неожиданно отклонились от сообщенных автором. Нижняя граница, возможно определяемой концентрации тория целым порядком выше; максимум световой абсорбции по нашим определениям не при pH—3, а при pH—4 наблюдается, из-за низкой стабильности комплекса, предложенный автором ацетатный буфер, слабый комплексообразователь тоже мешает. По автору из катионов только цирконий мешает, а в действительности мешает не только соответственно ожидаемые еще UO_2^{++}, U^{+4}, Ti^{+4}, а также Al^{+3}. При всем этом уже сравнительно низкая ионная сила тормозит развитие цвета комплекса тория.

Таким образом реагент для определения тория неприменим даже в присутствии на много меньшего количества ионов.

Часть нами показанных расхождений другой автор [13] одновременно с нами тоже определил. Предложенный *Кузнецовым* и его сотрудниками Арсеназо II (дифенил-4,4'-диарсонная кислота-3,3'-бис <-азо-2>-1,8-диок-

синафталин-3,6-дисульфоновая кислота) реагент [2] для указанного определения более подходящий, чем предыдущие.

Его чувствительность выше ($10\,\gamma\ Th^{+4}$/25 мл). Комплекс более стабилен, и можно им пользоваться в более кислой среде (0,2—0,6 Н), тем самым селективность можно увеличивать до того, что только хорошо гидролизующиеся катионы мешают (Ti, Zr) в существенной мере. Эти в малом количестве можно маскировать, но при пригодном способе для общего случая уже нельзя, оставить их без внимания, обычно присутствующие титан и цирконий, как это разрешается при предложенном *Кузнецовым* способе для анализа монацита [14]. По нашим наблюдениям отвечающий нескольким сотым процента цирконий маскируется винокаменной кислотой, а влияние титана в несколько раз больше тория, можно учесть при расчете. Светопоглощение комплекса титан-арсеназо II прибавляется почти линейно к светопоглощению комплекса торий-арсеназо II и если из части определяемого раствора определяем титан при помощи хромотропной кислоты [15] то созданную титаном величину экстинкции можно вычесть из общей величины экстинкции. Так, как коэффициент молярной экстинкции комплекса титана составляет 1/20 часть коэффициента комплекса тория, при не очень точных определениях, этой коррекцией можно пользоваться, если титан только одним порядком больше тория. Нам не удалось маскировать титан ни винно-каменной ни аскорбиновой кислотой, даже фосфатом. Когда требования по точности определений выше, или большое количество циркония, или титана, тогда нельзя обойти разделения примесей. Лучше всего применяется для этого оксалатное разделение в присутствии оксалата кальция, как носителя [6, 16]. Суть определения коротко заключается в следующем. Тонко измельченную пробу породы разлагаем с гидроокисью натрия и пероксидом натрия (позже еще будем о способе разложения говорить); сплав выщелачиваем, гидроксидный осадок отфильтровываем, добавляем несколько капель конц. HCl, раствора $CaCl_2$ и твердую щавелевую кислоту; таким образом осаждаем оксалат кальция, содержащий торий. Этим способом торий отделили от циркония, титана, алюминия и от главной массы железа (III). Отфильтрованный осадок прокаливаем, затем растворяем в соляной кислоте. К аликвотной части добавляем, аскорбиновую кислоту (для восстановления Fe^{3+}) виннокаменную кислоту (для маскировки следов циркония) и арзеназо II; раствор доводим до 0,4 Н по соляной кислоте и определяем торий фотометром Пульфриха, применяя S-63-светофильтр.

Способ годен для серийных анализов в том случае, если породы содержат торий не менее, чем 0,01%.

В этом случае относительная точность метода около $\pm$ 15%. (Если содержание тория больше, точность повышается.) Если содержание тория порядка в 0,001% то применяется повторное разделение примесей и относительная ошибка будет больше.

Так как среднее содержание тория в земной коре $8.10^{-4}\%$ по Кларку [17], данный способ в общем случае не дает безупречных результатов. Арзеназо-III. (1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфоновая кислота-2,7-бис[-1-азо]-2-фениларсоновая кислота). Свойства реагента, синтезированного *Саввиным* [3] дали нам надежду на то, что проблему анализа всесторонне разрешают. По данным автора стабильность этого комплекса тория во много раз превосходит прежние и таким образом сильные комплексообразующие анионы не мешают. Максимальная стабильность комплекса достигается в 4—10 Н. по соляной кислоте среде. При такой кислотности только U^{4+}, U^{6+}, Ti, Zr и редкоземельные элементы мешают. Цирконий и редкоземельные элементы маскируются щавелевой кислотой, а U^{4+} можно окислять до U^{6+} (молярная экстинкция комплекса U^{6+} соответствует только 1/60 части комплекса тория).

Количество титана в несколько раз больше тория в растворе не мешает. Помимо этого чувствительность реагента очень хорошая так как 0,02 γ / мл тория уже можно определить: реагент практически не имеет светопоглощения при 660 ммк, отвечающий максимальному светопоглощению комплекса.

На основе всего этого реагент дал нам возможность выработать простой метод, имеющий большую чувствительность. Так как этот реагент нельзя было достать, пришлось его получать лабораторно.

Описание способа получения

[*Саввин* (3)] 1,7-(0,0078 моля) О-аминофенил-арсоновой кислоты растворяют в 20 мл воды и 2,5 мл конц. HCl. Охлаждают и диазотируют, добавляя 1.6—1.7 мл 5 М раствора $NaNO_2$. Диазораствор медленно, при хорошем размешивании вносят в охлажденный раствор 1,0 г. (0,0031 моля) хромотроповой к-ты и 2,0 г CaO в 20 мл воды.

Оставляют на ночь или сутки. Кальций отделяют осаждая его в виде гидроокиси добавлением NaOH, фильтрат подкисляют по конго и выпавший арсеназо-III. отфильтровывают. Сырой продукт 3—4 раза перекристаллизовывают, растворяя его в воде и вновь осаждая добавлением NaCl.

Так-как по рецепту *Саввина* после нескольких попыток получили одинарно сцепленный продукт (арсеназо-1) изменили способ так, что одинарно сцепленный продукт в присутствии комплексообразующего Ca еще раз сцепляли орто-аминофениларсоновой кислотой. Так в каждом случае получили арсеназо-III. из которого растворением этиловым спиртом и после осаждения эфиром получили чистый продукт. Так как ортоаминофенилларсоновую кислоту тоже трудно достать в дальнейшем дадим полный синтез исходя из ортонитроанилина.

Экспериментальная часть

Приготовление реагента арсеназо-III.

1. О-нитрофениларсоновая кислота [23].

10. гр. О-нитроанилина тонко измельчаем и прибавляем к нему 50 мл 1:1 HCl. Смесь растираем и дадим отстаиваться, потом охлаждаем ниже 4° С, за 30 мин. прибавляем мелкими порциями к смеси 5,5 гр насыщенного раствора нитрита натрия так, чтобы температура не поднималась выше 4° С. При добавлении О-нитроанилин переходит в раствор.

После прекращения добавления еще 15 мин. охлаждаем и без перемешивания отстаиваем смесь, еще раз хорошо перемешиваем и снова 15 мин. отстаиваем при небольшом вспенивании из раствора удаляются окислы азота. После этого отфильтровываем раствор, температура которого после фильтрации 15° С.

Растворяем в 55 мл. воды 14 гр. NaOH и раствор охлаждаем до —6° С. К заранее полученному раствору соли диазония при охлаждении и при постоянном сильном перемешивании медленно прибавляем раствор NaOH так, чтобы температура осталась между —2° С, +2° С. К желто-рыжему, слегка мутному раствору быстро прибавляем 125 мл. раствора, изготовленного с водой 14 гр. арсенита натрия. (Арсенит натрия приготовили так что 2,3 гр. триоксида арсена в насыщенном водном растворе 8,7 гр. NaOH при нагревании растворили и полученный раствор выпаривали досуха). Во время прибавления раствора арсенита натрия намечается слабое вспенивание. Прекратили охлаждение и в течение часа медленно нагревали раствор до 50—55° С при этом намечалось слабое и равномерное образование окислов азота, при образовании желто-рыжего хлопье-образного осадка. В следующий час дальше нагревали раствор до 75° С, при этом образовавшийся осадок растворялся, а образование окислов азота возрасло. При перегревании происходит осмоление.

Охлажденный до комнатной температуры раствор подкисляем конц. уксусной кислотой до 5,5—6,0 pH. При достижении нужного pH, цвет раствора от темно-коричневого изменяется до светло-желтого и сильное вспенивание прекращается. Затем добавляем костяного угля и горячий раствор фильтруем, pH фильтрата с конц. HCl доводим до 2 (конго дает синий цвет) и ночью в холодильнике охлаждаем до —10° С.

Маточник отфильтровывали через стеклянный фильтр Г—4 от выделившихся лимоно-желтых кристаллов, кристаллы промывали ацетоном и сушили в вакууме.

Из горячего соляно-кислого ацетона перекристаллизовывали. Выход 7,3 гр. 40% от теоретического, Т. пл = 217°.

$C_6H_6NO_5As$ (247,03). Расчитанный: C 29, 17; H 2, 45; N 5,67. Найденный: C 28,96; H 2,51; N 6,00%.

2. О-аминофениларсоновая кислота [24].

Растворяем 50 гр. хлорида натрия в 1000 мл. воды затем суспензируем в этом растворе 200 гр. чугуна микронной крупности. Смесь с несколькими каплями конц. NaOH доводим до pH = 7,2, целый час перемешиваем на холоду, затем за полчаса доводим до точки кипения. При этом начинали добавлять мелкими порциями 100 гр. о-нитрофениларсоновую кислоту без прекращения нагревания. Все количество кислоты добавляем за 3 часа при этом постоянно перемешиваем смесь, поддерживая температуру между 55—75° С, pH раствора между 7,2—8. После заканчивания добавления продолжая перемешивание еще полтора часа держим раствор при той же температуре, затем добавляем 175 мл. 5 н. раствора NaOH к горячей смеси.

Раствор декантировали с осадка железа и фильтровали через стеклянную вату. К темно-желтому раствору дабавляли костяной уголь и снова фильтровали через стеклянную вату и после фильтрации концентрированной HCl подкисляли на конго. Раствор с костяным углем фильтровали через складчатый фильтр получали слегка желтоватый прозрачный раствор.

Воду отгоняли под уменьшенным давлением, получили 162,8 гр. сухой соли серо — красноватого цвета, которая состоит из продукта восстановления и хлористого натрия.

Органическую часть из полученного продукта экстрагировали четырьмя порциями состоящими из 200 мл. горячего, абсолютного этилового спирта.

Экстракт имеет темно-желто-красный цвет, его с костяным углем фильтруют через складчатый фильтр раствор становится прозрачно-желтым, из которого после частич-

ной отгонки спирта и разбавления двойным объемом эфира получали продукт, который отделяли фильтрацией через стеклянный фильтр Г—4.

Перекристаллизовали из алкоголя: выход 62 гр. Т. пл. = 152°.

Литературное [25] Т. пл. = 153°.

$C_6H_8NO_3As$ (217,05). Расчитанный: C 33,20; H 3,71; N 6,45. Найденный: C 32,47; H 3,47; N 5,60%.

3. 1,8-*диоксинафталин-3,6-дисульфоновая кислота-2,7-бис* <—*1-азо-1*>-*2-фениларсоновая кислота. Арсеназо-III.*

20 гр. О-аминофениларсоновой кислоты растворяли в 235 мл. воды и прибавили к ней 30 мл. концентрированной HCl. Смесь охлаждали до 0° C и за 15 мин. маленькими порциями добавляли 20 мл. 5 H. раствора $NaNO_2$ так, что реакционная смесь оставалась

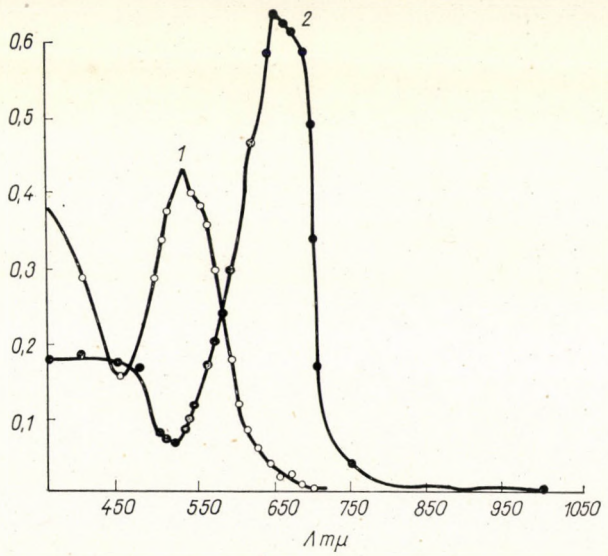


Рис. 1. Абсорбционный спектр комплекса Th-арсеназо III, снятый спектрофотометром СФ—4.

1. Арсеназо III.
2. Спектр комплекса Th-арсеназо III.

между температурами 2°—5° C. Затем давали отстаиваться 1 час при температуре 3—4° C, потом размешивали и добавляли раствор изготовленный из 13,4 гр. натриевой соли хромотропной кислоты и 31,0 гр. гидроокиси кальция в 235 мл. воды. Реакцию присоединения проводили за 10 мин. медленно и при перемешивании. При этом раствор сильно вспенивался, а температура поднялась до 20° C (Охлаждение прекратили вначале реакции).

Темный, красно-синий раствор дальше подогревали на песчаной бане до 35—45° C, в течение часа после этого, приготовленный из 24 гр. зернистого KOH насыщенный водный раствор, прибавили к вышеупомянотому раствору.* После часового отстаивания осаждали раскраски 2,5 объемом конц. HCl, центрифугировали, фильтровали через стеклянный фильтр Г—4 и сушили. Выход 15,5 гр. в основном одинарно-связанный продукт, сине-красного почти черного цвета. Этот продукт вместе с 41,0 гр. $Ca(OH)_2$ в 320 мл. воды растворяли. Затем 6,8 гр. О-Аминофениларсоновой кислоты растворили в 77 мл. воды и в 9,3 мл. кон. HCl.

О-аминофениларсоновую кислоту диазотировали 6,2 мл. 5 H. раствора $NaNO_2$ при вышеописанных условиях и после часового отстаивания прибавили к нему на холоду раствор одинарно связанного продукта в растворе $Ca(OH)_2$.

*При синтезах, которые мы производили в последнее время, придавление KOH уже не делали.

Вспенивающуюся реакционную смесь перемешивали в течение 10 мин., затем держали подогретой при температуре 35° С в течение 1 часа. После этого добавляли к ней насыщенный раствор 30 гр. КОН*, после отстаивания 2,5 объемом конц. HCl осадили, дали отстаиваться пол дня, центрифугировали, осадок синего вцета затем фильтровали через стеклянный фильтр Г—4. Высушенный осадок растворяли в горячем абсолютном этиловом спирте и после охлаждения добавляли 2 объема эфира, осевший светло-синий хлопко-образный осадок отфильтровали, эфиром промывали и сушили. Выход 10,0 гр. $C_{22}H_{18}N_4O_{14}As_2S_2$ (776,37). Расчитанный: С 34,03; Н 2,33; N 7,21. Найденный: С 34,98; Н 2,20; N 7,04%.

Индентификацию реагента в отсутствии других данных проводили на основании цвета, абсорбционного спектра комплексов [3] и аналитических свойств найденных в литературе. Рисунок № 1 (спектр). Аналитические свойства нами произведенного реагента отвечают опубликованным Саввиным свойствам и даже благоприятнее в отношении мешающих свойств титана. Вместо 3 Н. HCl предложенного для анализов пород САВВИНЫМ [18] в среде 5 Н. HCl в объеме 25 мл. 10 мг. Fe^{+3} и 50 мг. Al^{+3}, измеряя фотометром Пульфриха при помощи фильтров S—66 еще совершенно не мешают; в присутствии щавелевой кислоты, предложенной в первую очередь для маскировки циркония (400 мг $H_2C_2O_4$. $2H_2O$) 25 мл 200 γ циркония (IV) показывает светопоглощение равноценное 0,3 γ Th. Светопоглощение комплекса U^{IV}равноценно с комплексом Th, а у U^{VI} в присутствии щавелевой кислоты примерно 1/60 часть; таким образом присутствие U^{VI} в шестикратном количестве больше, чем тория дает ошибку всего + 10%. Редкоземельные металлы в количестве одного мг. маскируются щавелевой кислотой. Созданный нами реагент при 500 γ Ti^{+4} еще не имеет светопоглощения. Таким образом в анализируемых пробах пород присутствие 0,5% Ti допустимо. В общем случае реагент годен для определения Th без разделения. Разделение необходимо только в присутствии большого количества титана или урана, к этому вернемся позже.

Выбор способа разложения

При выборе метода разложения также руководствуемся тем, чтобы метод был пригоден для серийных анализов. Таким образом мы были вынуждены обойти длинный и требующий платиновую посуду метод фтористо водородного разложения и метод пиросульфата калия, который требует также платиновую посуду. Мы выбрали метод разложения гидроокисью натрия с перекисью натрия, который можно быстро и удобно делать, а также упрощается и дальнейший анализ. Разложение ведем в серебрянных тиглях, по надобности разложение можно проводить в никелевом или в других тиглях.

Палей (17) применял фарфоровый тигель. Мы наши фарфоровые тигли применять не могли, потому что материал тигля содержит 0,002% Th, что дает большую ошибку. В случае перекисного разложения, металлические тигли подвергаются коррозии и железо, никель или серебро попадая в сплав отрицательно влияет на анализ. (При щелочно — перекисном разложении этого не происходит, потому, что применяем небольшое количество перекиси натрия и прибавляем ее только в конце разложения.)

Полученный сплав растворяем не в кислоте, а в воде. Таким образом освобождаемся от значительного количества кремневой кислоты, а торий остается в осадке.

По нашим наблюдениям потери тория незначительны даже при использовании реагентов, содержащих карбонаты или при пробах, где содержится

*В синтезах, которые мы осуществлали в последнее время, добавление КОН уже не производили.

повышенное количество карбонатов. После растворения гидроксидного осадка в HCl, проявление цвета комплекса проводим в 5 Н. HCl потому, что по нашим наблюдениям, при такой кислотности мешающие воздействия меньше, чем при 3 Н (18) или 4 Н (19) HCl. Для маскировки циркония применяем предложенную]18] щавелевую кислоту; (которая по нашим наблюдениям при такой кислотности совершенно не влияет на Ti).

Для устранения влияния перекиси на цвет раствора добавляем аскорбиновую кислоту. Из реагента добавляем 2 мл. 0,06% раствора.

Это количество достаточно до границы действия закона Бера — которая 8 γ Th/25 мл, а реагент в меньшем количестве, даже при большой стабильности комплекса дает заниженную экстинкцию.

Измерение интенсивности цвета комплекса ведем на фотометре Пульфриха со светофильтром S-66, где реагент почти не имеет светопоглощения.

Описание способа

Необходимые реагенты:

NaOH	Х. Ч.
Na_2O_2	Х. Ч.
HCl	Х. Ч. (в разбавлении 1:1)
HCl	Х. Ч. конц.
$H_2C_2O_4 . 2H_2O$	Х. Ч. 10%.

Аскорбиновая кислота — 10%
0,06% водный раствор арсеназо-III

Измельченную до 0,1 мм пробу взвешиваем, в зависимости от содержания тория, но максимум 1 гр. в серебрянный тигель и сплавляем примерно

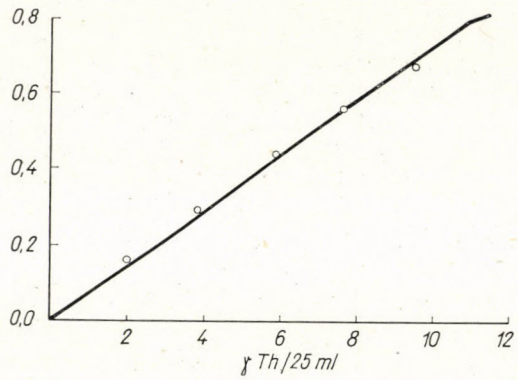


Рис. 2. Калибровочная кривая для определения Th с арсеназо-III

с пятью граммами NaOH над пламенем газовой горелки. После полного сплавления прибавляем примерно 0,5 гр. Na_2O_2 и еще примерно 0,5 мин. сплавляем. Охлажденный сплав примерно 100 мл. горячей дистиллированной водой смываем в химический стакан, прокипятим, затем фильтруем го-

рячий раствор через неплотный фильтр и осадок несколько раз промываем горячей дистиллированной водой. Промытый осадок смываем в первоначальный химический стакан HCl 1:1, потом оттуда в зависимости от ожидаемого содержания тория переносим в 50 мл. или больше мерную колбу с помощью 1:1 HCl и доводим до метки. Из этого 10 мл. аликвотную часть — содержащую в себе не больше 0,1 гр. навески — перенесем в 25 мл. мерную колбу, затем добавляем 4 мл. 10% щавелевой кислоты, 2 мл. 10% аскорбиновой кислоты и столько концентрированной соляной кислоты, чтобы вместе с пробой получилось 10 мл. конц. HCl. В конце добавляем 2 мл. 0,06% раствора арсеназо III и дистиллированной водой доводим до метки. Светопоглощение комплекса измеряем на фотометре Пульфриха со светофильтром S-66 в 5 см. кювете. 25 мл. раствора для сравнения содержат 2 мл. арсеназо III., 10 мл. конц. соляной кислоты и дистиллированной воды (прибавление щавелевой и аскорбиновой кислот не меняет светопоглощения поэтому их прибавлять не нужно). Калибровочную кривую снимаем с торием от 1—8 γ с добавлением вышеописанных реагентов. (Рис. 2.)

Мешающие действия урана при определении тория

Как следует из ранее сказанного в случае проб, содержащих в большем количестве уран, необходимо разделить торий от урана. Желательно применение такого способа, при котором торий остается в водной фазе, по возможности так, чтобы не создались мешающие условия, которые необходимо потом устранить. Из-за малого содержания тория хромотографическое или осаждающее разделение [17] не пригодны, думаем разделить способом экстракции. Провели испытание с три-н-бутил-фосфатом в бензине.

Экстракция из нитратной среды, примененная при обычном разделении урана не привела к успеху, даже при добавлении комплексона III. (Трилон Б.) [20]. Маскировка тория с Трилон Б успешна только в случае чистого раствора тория; по нашим наблюдениям в присутствии железа (III) уже наблюдаются большие потери тория. Между прочим на трудность разделения указали те авторы, которые использовали экстракцию для определения урана [20, 21]. (Нужно здесь отметить и то, что в случае успешной экстракции необходимо было бы найти способ устранения разрушающего действия нитрата на цвет комплекса.)

Была проведена успешная экстракция из соляно-кислой среды с трибутилфосфатом. По данным *Шпеккера* [22] коэффициент распределения на уран с трибутил-фосфатом из 3 Н. раствора HCl 11,9, а из 6 Н. раствора HCl 99,0. Мы сделали опыты с 24% раствором трибутилфосфата и определили зависимость коэфициента распределения от концентрации HCl, точнее от ионов Cl^-.

Нашли следующую зависимость:

Концентрация HCl	Коэффициент распределения	
	UO_2^{+2}	Th^{+4}
2 н	2	0,02
6 н	13	0,02
7 н	14	0,02
8,2 н	—	0,14
2 н + NaCl*	2,3	

* кон. Cl^- вместе 7 н.

Как видно из данных таблицы лучше всего применяется экстракция для разделения из 6—7 Н. соляно-кислой среды. Здесь на уран уже распределения достаточно, а потерь тория практически еще нет. Концентрация ионов хлорида почти не влияет на коэффициент распределения.

Хотя определение не нуждается в полном разделении от урана, (ведь шестикратное количество урана приведет к 10% ошибке). При определении содержания тория в урано-содержащих рудах целесообразна двойная экстракция, точнее однократная промывка соляно кислым раствором органической фазы. Таким образом не наблюдаются потери тория, а остается только около 0,4% первоначального урана. Этот результат мы получили не только из чистых растворов тория, но и при анализировании руд. Мы исследовали экстракцию в присутствии фосфата. На экстракцию 1 мг. U^{VI}, 5 мг PO_4^{-3} еще не влияет.

Влияние на экстракцию 20 мг PO_4^{-3} можно уменьшать прибавлением 50 мг Al^{+3}, таким образом разделение можно успешно применять в случае фосфато-содержащих проб. В случае анализов проб, содержащих много урана, общий способ разделения изменяется следующим образом: Разложение и растворение в соляной кислоте проводим по вышеописанному, потом из соляно-кислого раствора 10 мл переносим в 50 мл разделительную воронку и с 10 мл 24% трибутилфосфата в бензине встряхиваем в течение 2 мин., после разделения фаз нижнюю фазу переносим в другую разделительную воронку и повторяем экстракцию с 10 мл трибутил-фосфата. Соединенные органические фазы промоем 5 мл 1:1 HCl.

Соляно-кислые растворы переносим в 25 мл мерную колбу и доводим до метки с 1:1 HCl. К дальнейшему определению из этого раствора отбираем не больше 10 мл и анализ проводим по вышеописанному методу.

Мешающие действия титана при определении тория

По определениям *Саввина* при анализах тория допустимо 2—5 кратное количество титана [3], а уже 10-кратное количество дает 3—5% ошибки [18]. По нашим опытам 500 γ Ti^{+4}/25 мл еще не дает экстинкцию. В большем количестве уже причиняет некоторое светопоглощение, так 5 мг титана дает 0,23 экстинкции в наших условиях фотометрии. К сожалению из этого не следует, что влияние титана можно принимать в расчет. Экстинкционные величины, торий и титан не слагаются.

По нашим наблюдениям в зависимости от концентрации торий — титан — происходит изменение расцветки, даже обратно-направленное действие, которое в случае повышенной концентрации тория проявляется в уменьшении экстинкции ториевого комплекса. Хотя имеется такая область, в которой не наблюдается влияние титана на экстинкцию, при изменяющихся аналитических условиях, даже внутренним стандартом нельзя обнаружить созданную титаном ошибку или даже отсутствие влияния. При анализах проб, содержащих несколько тысячных процента тория и 1% Ti, необходимо пользоваться разделением. Лучшим методом оказался метод оксалатного разделения, подробно изученный *Стариком* [6] и *Саввиным* [16], без прокаливания оксалатного осадка.

Поэтому анализ изменяется следующим образом. Разложение и фильтрацию гидроксидного осадка проводим по вышеописанному способу. После промывки, осадок перенесем в химический стакан использованный для осаждения и прибавляем 50—100 мл дистиллированной воды и 1 мл 5% раствора $CaCl_2$. После этого прибавляем несколько капель 1:1 HCl (осадок еще не растворяется) потом 5—10 гр твердой щавелевой кислоты. Кипятим, при этом гидроокисной осадок растворяется, а осадок оксалата кальция, содержащий торий, выделяется. pH раствора должен быть около двух; при необходимости в конце осаждения установливаем pH. Несколько минут кипятим, потом после часового отстаивания фильтруем, осадок несколько раз промываем горячей водой, растворяем в 1:1 HCl и переносим в 50 мл мерную колбу.

Дальше анализ ведем по вышеописанному способу.

Оценка способа и собранные опыты, его применение

Можно сказать, что способ быстрый, так как за 6 часов, 15 или в случае проб высоко-содержащих уран или титан можно провести 10 анализов. Так-как арсеназо III является очень чувствительным реагентом тория, способ успешно применяется для анализов пород, содержащих 0,001% тория. Возможности для сравнения с другими методами не имеем, но после определения внутренним стандартом из соляно-кислых растворов можно ска-

зать, что результаты имеют ошибки порядка фотометрического определения. Результаты анализов проб, богатых торием (выше 0,1%) дают 5—10% отклонения по сравнению с результатами, полученными с арсеназо-II и радиометрическими методами.

Результаты, нами проведенных анализов для сравнения общего метода с предложенным на уран и титан, заключены в нижеприведенных таблицах.

Присоединение тория с арсеназо III *к раствору выщелачивания безториевой пробы руды*

Знак пробы	Присоединенный Th (γ)	Полученный Th (γ)	Разница (γ)
1	50	49	— 1
2	25	27	+ 2,0
3	10	10	+ 0
4	25	24	— 1

Добавление тория к раствору выщелачивания на основе исследования пробы, известной по содержанию тория.

Знак пробы	Добавленный Th(γ)	Полученный Th(γ)	Разница (γ)
5	50	52	+ 2
6	80	76	— 4
7	80	83	+ 3
8	10	9,5	— 0,5
9	30	29	— 1,0

Исследование раствора выщелачивания известной по содержанию тория, безурановой пробы после двойной экстракции трибутилфосфатом.

Знак пробы.	Содержание тория в растворах (γ)	Содержание тория после экстракции (γ)
10	8,0	7,8
11	5,5	5,5

К раствору выщелачивания известной по содержанию тория, безурановой пробы добавляли 10 мг урана и экстрагировали трибутилфосфатом.

Знак пробы	Содержание тория в растворе (γ)	Содержание тория после экстракции (γ)	Разница (γ)
12	30	31	+ 1
13	17	18	+ 1
14	82	85	+ 3

Выщелачивали безториевую и безурановую пробу. К полученному раствору прибавляли 1 мг урана. Дважды экстрагировали трибутилфосфатом и после каждой экстракции определяли уран в водной фазе.

Знак пробы	Содержание U^{VI} в растворе после первой экстракции (γ)	Содержание U^{VI} после II-ой экстракции (γ)	Ошибка, созданная остаточным ураном в Th(γ)
15	80	5	0,1
16	78	4	0,1
17	80	6	0,1
18	82	5	0,1

Исследование влияния титана на определение тория.

После разложения известной по содержанию тория, пробы добавляли в раствор 10 мг титана, применяя оксалатное разделение.

Знак пробы	Содержание тория в растворе (γ)	Полученный торий после разделения (γ)	Разница (γ)
19	30	29	— 1
20	35	33	— 2
21	41	43	+ 2
22	51	48	— 3

Полученные результаты удовлетворительные, если проводим анализ проб измененными нами методами.

Результаты, заключенные в вышеприведенных таблицах расходятся на $+ 3$ и $- 4\,\gamma$. Эти самые большие расхождения не превышают релативную $\pm$ 10%.

Повторимость результатов тоже удовлетворительная, в случае тщательной работы отклонения от среднего значения определения параллельной фотометрией не превышает $\pm$ 0,02 экстинкции, что отвечает 0,3 γ **Th**. Если способ используем для серийных анализов, то необходимо очень тонкое измельчение проб. Это особенно важно в случае трудно разлагающихся проб, (титановые минералы, пирит, хромовые минералы и т. д.) так как возможно, что не разложенные частицы багаче **Th**-ем, чем среднее содержанием по **Th**-ию.

Целесообразно еще после разложения, содержащий сплав, серебрянный тигель осторожно опустить в холодную воду, потому что в случае медленного остывания растворение затрудняется. При исследовании урано-содержащих проб целесообразно после разложения к соляно-кислому раствору добавлять несколько мл. перекиси водорода и прокипятить, так как по нашим наблюдениям добавленная в конце разложения Na_2O_2 не всегда обеспечивает окисление U^{IV}. Молярная экстинкция комплекса U^{IV}-арсеназо III комплекс почти совпадает с молярной экстинкцией ториевого комплекса, а это привело бы к значительной ошибке. Если почему либо разложение проводим с **HF**, тогда для связывания случайно оставшегося, имеющего маскирующее действие фтора, целесообразно к раствору добавлять Al^{+3}. По нашим наблюдениям 100 мг Al^{+3} достаточно для маскировки 50 мг **F**. Против разрушающего действия перекисных следов не в каждом случае было бы нужным добавлять аскорбиновую кислоту, но при серийных анализах это не является лишней предосторожностью, (особенно в случае урано-содержащих проб) и с этим стабильность цветов комплекса с аналитической точки зрения можно считать не ограниченной. (Больше, чем 2 часа.) В том случае, если с целью разделения урана необходимо включить трибутил-фосфатную эсктракцию, то очень важно то, чтобы после фильтрации гидроксидный осадок промыть горячей водой 6—8 раз. В противном случае остающаяся в осадке кремневая кислота с трибутилфосфатом дает эмульсию, которая

препятствует полному разделению фаз. Из 6—7 Н соляно-кислой среды, между прочим, Fe^{+3} количественно экстрагируется, (по *Шпеккеру* коэффициент распределения 10^5) это редко применяемое разделение заключает в себе так же возможность применения на другие аналитические цели. Наконец необходимо упомянуть, что арсеназо III в сильно соляно — кислой среде склонно выпадать в осадок. Поэтому к определяемому раствору целесообразно прибавлять реагент после добавления избытка дистиллированной воды. В противном случае получается помутнение, что мешает фотометрии.

Авторы выражают благодарность Г. Тан, Дь. Надь и Дь. Балинт за ценную помощь в работе, Ланг Корнелии за произведенные органические анализы.

РЕЗЮМЕ

Испытывали возможность применения некоторых реагентов для анализов бедных торием минералов.

Из них, для серийных анализов торон не пригоден, а СПАДНС пригоден только в случае чистых растворов тория.

Арсеназо-II. после оксалатного разделения, а арсеназо-III. без разделения пригодны для определения Th из средне — содержащих руд по торию. Если руда содержит 1% Ti или несколько сотых процента урана, то необходимо включить оксалатное или из соляно-кислого раствора трибутилфосфатное разделение.

Метод уже хорошо применяется в случае 0,001% Th в руде. Выработали методику, включающую в себя подробные вопросы изготовления реагента.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кузнецов, В. И.:* Докл. Акад. Наук СССР **31,** 895 (1945).
2. *Кузнецов, В. И.:* Журн. Анал. Хим. **14,** 7 (1959).
3. *Саввин, С. Б.:* Докл. Акад. Наук СССР **127,** 1231 (1959).
4. Методы определения радиоактивных элементов в минеральном сырье. (Госгеолтехиздат. Москва) 1958.
5. **Almássy, Gy., Hadobás, B.: Magyar Tud. Akad. Kémiai Oszt. közl. 11,** 5 (1959).
6. *Старик, И. Е., Старик, Ф. Е., Лазерев, К. Ф.:* Журн. анал. хим. **14,** 306 (1959).
7. *Рябчиков, Д. И., Гольбрайх, Е. К.:* Аналитическая химия тория (Издательство Акад. наук. СССР, Москва) 1960.
8. **Rodden: Analytical Chemistry of the Manhattan Project. (New-York) 1950.**
9. *Кузнецов, В. И., Саввин, С. Б.:* Радиохимия **1959,** 583.
10. **Banerjee, G.: Anal. Chim. Acta. 16,** 56 (1957).
11. **Banerjee, G.: Z. anal. Chem. 146,** 417 (1955).
12. **Jurcsik, I.: Előadás a Baranyai vegyészek első analitikai ankétján** (Доклад в анал. симпозии хим. Бараньа, Венгрии) 1960.
13. **Corsini, A., Graham, R. P.: Anal. Chim. Acta 23,** 248 (1960).
14. *Кузнецов, В. И., Саввин, С. Б.:* Журн. анал. хим. **15,** 175 (1960).
15. **Babko, A. K., Filipenko, A. T.: Kolorimetriás analízis (Akadémiai Kiadó, Budapest) 1953.** (венг. перевод).
16. *Саввин, С. В., Баганец, М. П., Балатов, Ю. А.:* Журн. анал. хим. **15,** 446 (1960).
17. *Каплан, Г. Е., Успенская, Г. А., Заремба, Ю. И., Чирков, И. В.:* Торий, угле-сырьевые ресурсы, химия и технология. (Атомгиздат. Москва) 1960.
18. *Саввин, С. Б., Багреев, Б. В.:* Заводская Лаборатория **26,** 412 (1960).
19. *Палей, П. И. et al.:* Радиохимия **3,** 239 (1961).
20. **Athavale, V., Malrajan, L. M., Thakoor, N. R., Varde, M. S.: Anal. Chim. Acta 21,** 353 (1959).

21. EBERLE, N.: Anal. Chem. **29,** 1134 (1957).
22. SPECKER, H., CREMER, M., JACKWERT, E.: Angew. Chem. **71,** 492 (1959).
23. ADAMS, R.: Organic Reactions. II, 423 (Wiley. New York) 1949.
24. *Розина, Д. Ж.:* Журн. прикл. хим. **23,** 1110 (1950).
25. BENDA: Ber. **44,** 3306 (1962).

Erfahrungen bei der Analyse von Gesteinen niedriges Thoriumgehaltes und Schnellbestimmung des Thoriums mittels Arsenazo III

E. UPOR, I. JURCSIK und M. MOHAI

Zusammenfassung. Die Anwendbarkeit einiger zur Analyse von Gesteinen niedriges Thoriumgehaltes vorgeschlagener Reagenzien wurde untersucht. Von diesen Reagenzien war das Toron für Serienanalysen ungeeignet, während SPADNS nur in reinen Thoriumlösungen verwendet werden konnte. Das Arsenazo II war nach einer vorangehenden Trennung mit Oxalat, und das Arsenazo III ohne Trennung zur Bestimmung des Thoriumgehaltes von Gesteinen durchschnittlicher Zusammensetzung anwendbar. Im Falle von Gesteinen, die 1% Titan oder einige Hundertstelprozente Uranium enthalten, ist eine vorangehende Trennung mit Tributylphosphat in einem Oxalat- bzw. Salzsäuremedium nötig. Die Methode ist schon bei einem Thoriumgehalt von 0,001% anwendbar. Die Herstellungsweise des Reagens wird ausführlich beschrieben.

Experiences on Analyzing Rocks of Minute Thorium Content and Rapid Determination of Thorium on Using Arsenazo III

E. UPOR, I. JURCSIK and M. MOHAI

Summary. The suitability of certain reagents suggested for use in the analysis of rocks of minute thorium content was investigated. Of these, toron appeared to be unsuited for serial tests and SPADNS could only be used for analyzing pure thorium solution. Arsenazo II lends itself to use, after an adequate separation while arsenazo III without any previous separation, to the use in the determination of the thorium content in rocks of conventional composition. In the case of rock samples which contain 1% of titanium or some hundredth per cent of uranium, a previous separation with tributil phosphate in an oxalate or hydrochloric acid medium is necessary. The suggested method can be reliably used in the case of thorium contents of 0.001%. The mode of preparation of the reagent is also discussed in detail.

Endre UPOR, Pécs, Hajnóczi J. u. 25/a.
István JURCSIK; Pécs, József u. 19.
Mrs. M. MOHAI; Pécs III. 39-es Dandár út 4/1.

HOCHFREQUENZTITRATIONEN MIT ASCORBINSÄURE-MASSLÖSUNG, II.

BESTIMMUNG VON EISEN(III)IONEN

L. ERDEY und M. T.-VÁNDORFFY

(Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest)

Eingegangen am 2. Juli 1962*

Die Hochfrequenztitration von Eisen(III)ionen führten japanische Forscher mit Hilfe von organischen Komplexbildern, Phenylendiamin [1], α-α'-Dipyridyl [2], Glycin [3] bzw. Kaliumcyanid [4] aus. Komplexometrisch titrierten das Eisen außer japanischen Verfassern [5] HARA und WEST [6], weiterhin HOCHMANN und BAYER [7]. Italienische Forscher [8] wandten zur Bestimmung von Eisen(III)ionen Kupferron an. Von den Redoxverfahren wurde bloß über die Bestimmung von Eisen(II)ionen von JENSEN und PARRACK [9], weiterhin von japanischen Verfassern [10] berichtet.

Die ascorbinometrische Titration von Eisen(III)ionen wurde von ERDEY und BODOR [11] ausgearbeitet. Zur Endproduktsindikation verwendeten sie Rhodanid.

Die Reaktion zwischen Eisen(III)ionen und Ascorbinsäure verläuft nach folgender Gleichung:

$$2\,Fe^{3+} + C_6H_8O_6 = 2\,Fe\,C_6H_6O_6 + 2\,H^+$$

Bei der mit Farbindikatoren erfolgenden Endpunktsanzeige sind am Endpunkt nur mehr Eisen(II)ionen zugegen, folglich verschwindet hier die rote Farbe des Eisen(III)rhodanids.

Die Eisen(III)ionen können bei Hochfrequenztitrationen mit Ascorbinsäuremaßlösung auf verschiedenen Wegen bestimmt werden. Eisen(III)ionen lassen sich in 0,01 n salzsaurer Lösung direkt, weiterhin auch in Anwesenheit von Essigsäure, Oxalsäure, o-Phenanthrolinhydrochlorid, Ammoniumrhodanid und Natriumfluorid titrieren. In Gegenwart dieser Komplexbildner verläuft die Reaktion zwischen Eisen(III)ionen und Ascorbinsäure quantitativ [11].

Wir bestimmten bei sämtlichen Methoden die untersten und obersten Grenzkonzentrationen der zu titrierenden Eisen(III)ionen, die optimale Menge der anwesenden Komplexbildner, sowie die maximale zuläßliche Fremdionenkonzentration. Während die Konzentration der Fremdionen bei der direkten

* Mitteilung I: Acta Chim. Hung. **35**, 381 (1963).

Titration höchstens die vierfache der der Eisen(III)ionen betragen darf, kann sie bei den komplexometrischen Verfahren sogar 10—30 fach sein.

Die Empfindlichkeitskurven bzw. der Einfluß der Fremdionenkonzentration auf die Empfindlichkeit sind auf Abb. 1 und 2 dargestellt.

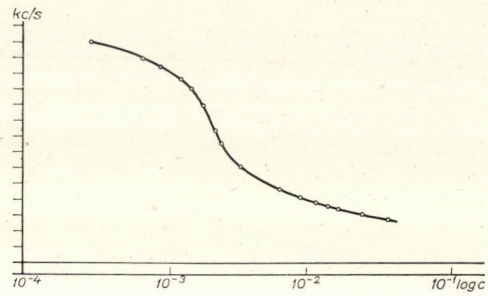


Abb. 1. Mit Hilfe des 5 MHz-Gerätes ermittelte Empfindlichkeitskurve der Eisen(III)ionen

Obwohl mit Hilfe sämtlicher Methoden — unter Einhalten der gegebenen Versuchsumstände — gute Ergebnisse erzielt werden können, bewährten sich die Komplexbildner anwendenden Ammoniumrhodanid- und Natriumfluoridverfahren als besonders genaue Titrationsverfahren.

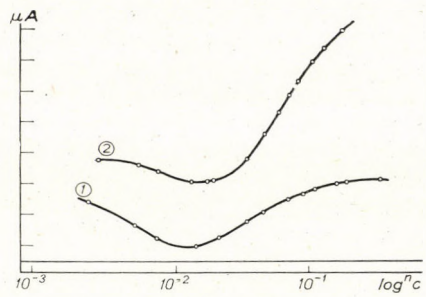


Abb. 2. Mit Hilfe des 130 MHz-Gerätes ermittelte Empfindlichkeitskurve der Eisen(III)ionen 1. in fremdionenfreier Lösung, 2. in Anwesenheit von zwanzigfacher Fremdionenmenge

1. Eisenbestimmung durch direkte Titration

Der Endpunkt der ascorbinometrischen Eisen(III)ionenbestimmung wird mit Hilfe zweier verschiedener Geräte angezeigt, u. zw. mit einem 5 MHz-Hochfrequenztitriergerät, System Heterodynbeat, von E. Juhász und K. Tarnay, und mit einem, auf dem Prinzip der Messung von Gitterstromänderung beruhenden 130 MHz-Radiofrequenztitrimeter des Typs Pungor. In beiden Fällen dienen Kapazitätszellen als Meßzellen. Über die Konstruktion der Geräte berichteten wir in einer früheren Mitteilung ausführlich [12].

Bei der im 5 MHz-Hochfrequenztitriergerät durchgeführten Titration kann sich die Konzentration der Eisen(III)ionen zwischen 0,56 und 5,6 mg/15 ml bewegen. Die Konzentration der Fremdionen darf dabei 15 mg/15 ml nicht überschreiten.

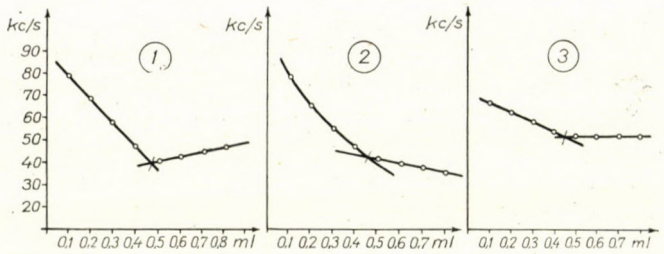


Abb. 3. Direkte Titration von Eisen(III)ionen mit Ascorbinsäuremaßlösung

1. Titration von 0,1 m Eisen(III)ionenlösung mit 0,1 n Ascorbinsäuremaßlösung in Abwesenheit von Fremdionen. 2. Titration von 0,1 m Lösung in Anwesenheit von Fremdionen in 12 mg/15 ml Konzentration. 3. Titration von 0,01 m Eisen(III)ionenlösung mit 0,01 n Ascorbinsäuremaßlösung

Die engen Grenzen der Bestimmungsmöglichkeit lassen sich auch theoretisch erklären, falls man die geringfügige Differenz in der Leitfähigkeit der Eisen(II)-Eisen(III)ionen in Betracht nimmt. Die Differenz ist sogar in einer unendlich verdünnten Lösung blos $\Lambda = 16/\text{cm}^2\ \Omega^{-1}$ g. äqu.$^{-1}$), die im Ver-

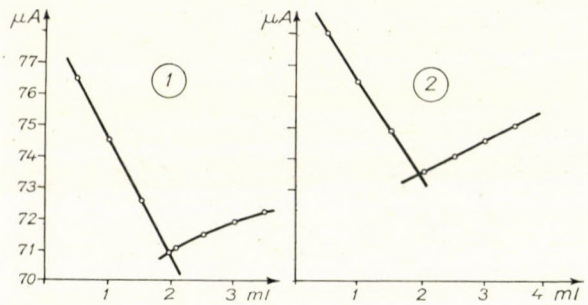


Abb. 4. Direkte Titration von Eisen(III)ionen mit Ascorbinsäuremaßlösung im 130 MHz-Gerät unter Anwendung der 40 ml Titrierzelle

1. Titration von 0,1 m Lösungen in Abwesenheit von Fremdionen. 2. Titration von 0,1 m Lösungen in Anwesenheit von 0,005 m Kaliumnitratlösung

hältnis zur äquivalenten Leitfähigkeit der ganzen Lösung (etwa 500/cm^2 Ω^{-1} g. äqu.$^{-1}$) einen äußerst geringen Wert beträgt. Die Richtung der Leitfähigkeitsänderung ist der leitfähigkeitszunehmenden Wirkung der im Laufe der Reaktion entstehenden Wasserstoffionen entgegengesetzt und demzufolge kommt als Resultante der beiden Effekte bloß eine derartige Änderung zustande, die nur unter den erwähnten Versuchsumständen die mit unserem Gerät erfaßbare Leitfähigkeitsänderung bewirkt. Wie aus Abb. 3 ersichtlich, zeigen unter den

gegebenen Konzentrationsgrenzen die Titrationskurven einen gut definierbaren, scharfen Endpunkt.

Die direkte Titration der Eisen(III)ionen läßt sich im 130 MHz-Gerät, falls die 200 ml Meßzelle gebraucht wird, überhaupt nicht durchführen, bei dem Gebrauch der 40 ml Meßzelle können dagegen die Eisen(III)ionen zwischen 10—20 mg/30 ml Konzentrationsgrenzen mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden (Tab. III).

Abb. 4 stellt einige Titrationskurven der bezüglichen Bestimmungen dar.

2. Bestimmung von Eisen(III)ionen in Anwesenheit von Komplexbildnern

Die Titration läßt sich zwischen Konzentrationsgrenzen von 0,19—9,3 mg Eisen(III)ionen/15 ml ($2{,}10^{-4}$ — $1{,}1 \cdot 10^{-2}$ m) bzw. 3,0—30 mg Eisen(III)-ionen/30 ml in Anwesenheit einer 10—30 fachen Fremdionenmenge durchführen. Die Reaktion geht rasch vor sich, das Gleichgewicht stellt sich schnell

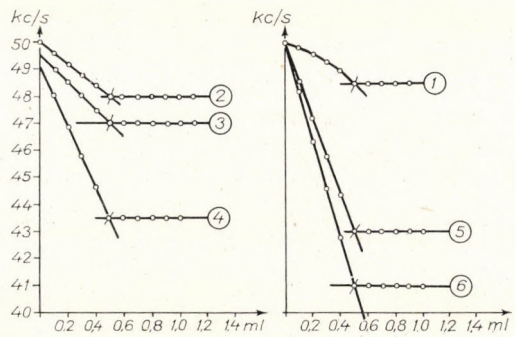


Abb. 5. Titration von 0,1 m Eisen(III)ionenlösung mit 0,1 n Ascorbinsäuremaßlösung im 5 MHz-Gerät in Anwesenheit von

1. Essigsäure, 2. Oxalsäure, 3. o-Phenanthrolinhydrochlorid, 4. Natriumfluorid, 5. Ammoniumrhodanid und zwanzigfacher Fremdionenmenge, 6. Ammoniumrhodanid in fremdionenfreiem Medium

ein, sodaß nach Zugabe der einzelnen Maßlösungsanteile bloß einige Sekunden abzuwarten sind.

Sämtliche Methoden liefern genaue Ergebnisse, jedoch wie aus den entsprechenden Kurven der Abb. 5 ersichtlich ist, bewirken Essigsäure (Kurve 1) und Oxalsäure (Kurve 2) ganz flache, o-Phenanthrolinhydrochlorid (Kurve 3) steilere Titrationskurven, während in Anwesenheit von Ammoniumrhodanid (Kurven 5 und 6) und Natriumfluorid (Kurve 4) ein scharfer und eindeutig definierbarer Endpunkt erzielt werden kann. Der Fehler der im 130 MHz-Gerät in Anwesenheit von Essigsäure, Oxalsäure und o-Phenanthrolinhydrochlorid durchgeführten Titrationen beträgt etwa 1—2%. Dies stimmt mit dem

Fehler der direkten Titration überein. In Gegenwart der übrigen Komplexbildner kann man auch im 130 MHz-Gerät verlässliche Ergebnisse erzielen. Dieses Gerät is übrigens zur Titration von konzentrierteren Lösungen geeigneter als das 5 MHz-Gerät.

Das obenerwähnte Verhalten der Komplexbildner läßt sich folgendermaßen erklären: Werden die Eisen(III)ionen vor der Titration oder die im

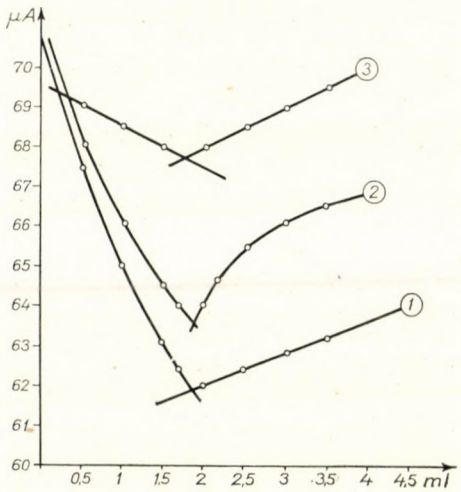


Abb. 6. Titration von 0,1 m Eisen(III)ionen mit 0,1 n Ascorbinsäuremaßlösung im 130 MHz-Gerät in Anwesenheit von
1. Natriumfluorid, 2. Natriumfluorid und zwanzigfacher Fremdionenmenge, 3. o-Phenanthrolinhydrochlorid

Laufe der Titration entstehenden Eisen(II)ionen komplex gebunden, so mißt man während der Bestimmung nicht mehr die Leitfähigkeitsdifferenz der Eisen(II)-Eisen(III)ionen, sondern die des Eisen(III)komplexes und freien Eisen(II)ions, bzw. Eisen(III)ions und Eisen(II)komplexes. Die Leitfähigkeit des komplex gebundenen Eisens ist geringer als die der freien Ionen. Im Laufe der Titration entsteht daher eine zur Messung vorteilhafte Änderung in den Leitfähigkeitsdifferenzen. In der Ausbildung der Leitfähigkeitsdifferenzen kommt auch der Stabilität der anwesenden Eisenkomplexe eine Rolle zu, da die Leitfähigkeit der stabileren Komplexe zufolge der geringfügigen Dissoziation

Tabelle I

Stabilitäskonstanten einiger Eisenkomplexe

Eisen(III)oxalatkomplex	pK_l	4,21
Eisen(II)-o-phenanthrolinkomplex	pK_l	4,80
Eisen(III)fluoridkomplex	pK_l	5,50

des Komplexes geringer ist, wodurch die Differenz in Bezug auf die Wechselstromleitfähigkeit des freien Ions erhöht wird. Um die Reihenfolge der erhaltenen Ergebnisse zu unterstützen, faßt Tab. I die Stabilitätskonstanten einiger Eisenkomplexe zusammen.

Reagenzien:

1. Zur Bereitung der *0,1 m Eisen (III)chloridstammlösung* wurden 28 g kristallines Eisen(III)chlorid und 20 ml 2 n Salzsäurelösung auf 1 Liter gelöst. Das *p*H der erhaltenen Lösung war etwa 1 und der Eisen(III)ionengehalt betrug 6,20 mg/ml. Der Eisen(III)ionengehalt der Lösung wurde auf drei verschiedenen Wegen bestimmt u. zw.

a) gravimetrisch, wobei die Eisen(III)ionen mit Ammoniumhydroxid als Hydroxid gefällt und als Eisen(III)oxid gewogen wurden,

b) mit 0,1 n Ascorbinsäuremaßlösung gegen Rhodanidionen titriert [11] und schließlich

c) nach Zimmermann—Reinhard permanganometrisch.

2. *0,1 bzw. 0,01 n Ascorbinsäuremaßlösung* [11]. Der Titer der Lösung wurde auf 0,1 n Kaliumjodatlösung eingestellt. Die 0,01 n Maßlösung wurde durch entsprechende Verdünnung der 0,1 n Lösung bereitet, deren Titer entweder durch Berechnung oder mit 0,01 n Kaliumjodatlösung überprüft wurde.

3. Der Titer der *1 n Salzsäurelösung* wurde auf Kaliumhydrogencarbonat eingestellt. Die Lösung wurde zur Ermittlung der obersten Konzentrationsgrenze der Fremdionen herangezogen.

4. *0,1 n Ammoniumrhodanidmaßlösung*, deren Titer auf 0,1 n Silbernitratmaßlösung in Anwesenheit von Eisen(III) als Indikator eingestellt wurde.

5. *0,1 n Essigsäurelösung.*

6. *0,1 m o-Phenanthrolinhydrochloridlösung.*

7. *0,1 m Oxalsäurelösung.*

8. *0,1 m Natriumfluoridlösung.*

9. Zu den Bestimmungen bzw. zur Bereitung der Lösungen wurde ausschließlich in Glasapparatur destilliertes, metallionenfreies Wasser angewandt. Die Lösungen wurden aus eisen(III)ionenfreien Chemikalien bereitet.

Arbeitsvorschrift

1. Titration im 5 MHz-Gerät

Die 0,15—9,30 mg Eisen(III)ionen enthaltende etwa 0,09—0,9 ml Stammlösung wird in der Eprouvetten-Meßzelle mit destilliertem Wasser auf 15 ml verdünnt, wodurch die Lösung über die Ringelektrode reichen wird. Sollte man die Titration in Anwesenheit von Komplexbildnern durchführen, so fügt man der eingewogenen Eisen(III)stammlösung auch die optimale Menge des gewünschten Komplexbildners zu (Tab. II) und verdünnt die Lösung erst danach auf 15 ml. Man setzt sodann das magnetische Rührwerk in Betrieb und wartet ab, bis das Gleichgewicht eintritt, d. h. bis der Zeiger des Frequenzmessers in keiner Richtung mehr ausschlägt. Sodann titriert man mit 0,1 bzw. 0,2 ml Anteilen der 0,1 n Ascorbinsäuremaßlösung. Nach Zugabe der einzelnen Maßlösungsanteile wartet man das Eintreten des Gleichgewichtes ab und zeichnet den abgelesenen Wert auf.

Der Endpunkt wird meist dadurch bekanntgegeben, daß auf Zugabe kleinerer Maßlösungsanteile die Ausschläge des Gerätes unterbleiben. Auf ver-

lässliche Weise läßt sich jedoch der Endpunkt auf Grunde des Knickpunktes der ermittelten Titrationskurve bestimmen.

Tabelle II

Die zu den einzelnen Bestimmungen nötige optimale bzw. maximale Menge von Komplexbildnern

Komplexbildner	Im 5 MHz-Gerät		Im 130 MHz-Gerät
	opt. ml	max. ml	opt. ml
0,1 n Essigsäure	1,5	2,0	3—4
0,1 n Oxalsäure	1,0	3,0	3—5
0,1 n o-Phenanthrolinhydrochloride	1,0	1,5	3
0,1 n Ammoniumrhodanid	0,5—1	3,0	3—3,5
0,1 n Natriumfluorid	1,0—1,5	2,0	3—4

2. Titration im 130 MHz-Gerät

Die etwa 9,00—20,00 mg Eisen(III)ionen enthaltende, 1,5—3,0 ml Stammlösung wird in das 40 ml Becherglas, also in die Meßzelle des Gerätes gebracht, mit der optimalen Menge von Komplexbildner (Tab. II) versetzt und auf etwa 30—35 ml verdünnt. Nach Einschalten des magnetischen Rührwerkes tritt das Gleichgewicht praktisch sofort ein. Man titriert mit 0,2—0,5 ml Anteilen der 0,1 n Ascorbinsäuremaßlösung und zeichnet nach Zugabe jedes einzelnen Anteiles den jeweiligen Gerätausschlag auf. Der Verlauf der Titrationskurve ändert sich den Fremdionenkonzentrationen gemäß. Der Endpunkt der Titration wird durch den Knickpunkt angezeigt.

Unsere Meßergebnisse sind in Tab. III—VII zusammengefaßt.

Tabelle III

Direkte Titration von Eisen(III)ionen mit Ascorbinsäuremaßlösung

Eisen(III) Einwaage, mg	Eisen(III) gefunden, mg		Abweichung vom Sollwert, mg		Abweichung vom Sollwert, %	
	5 MHz	130 MHz	5 MHz	130 MHz	5 MHz	130 MHz
0,56	0,56		0,0		0,0	
0,62	0,62		0,0		0,0	
3,10	3,10		0,0		0,0	
4,96	4,97		+0,01		0,2	
5,58	5,57		−0,01		0,18	
9,30		9,42		+0,12		1,3
12,63		13,02		+0,39		3,0
18,60		18,76		+0,16		0,8

Tabelle IV

Titration von Eisen(III)ionen mit Ascorbinsäuremaßlösung in Anwesenheit von Komplexbildnern

Eisen(III) Einwaage, mg	In Anwesenheit von Essigsäure		In Anwesenheit von Oxalsäure		In Anwesenheit von o-Phenanthrolin-hydrochlorid		In Anwesenheit von Ammonium-rhodanid		In Anwesenheit von Natrium-fluorid	
	Fe^{3+} gefunden mg	Abweichung vom Sollwert, %	Fe^{3+} gefunden, mg	Abweichung vom Sollwert, %	Fe^{3+} gefunden, mg	Abweichung vom Sollwert, %	Fe^{3+} gefunden, mg	Abweichung vom Sollwert, %	Fe^{3+} gefunden, mg	Abweichung vom Sollwert %
					Im 5 MHz-Gerät					
0,190	0,187	−1,5	0,192	−1,0	0,191	−0,5	0,190	±0,0	0,190	±0,0
0,620	0,610	−1,6	0,622	−0,3	0,620	±0,0	0,62	±0,0	0,62	±0,0
1,860	—	—	1,855	−0,26	1,856	−0,2	—	—	1,863	+0,15
3,10	3,07	−0,96	3,088	−0,4	3,09	−0,3	3,09	−0,3	—	—
6,20	6,195	−0,08	—	—	6,19	−0,16	—	—	6,21	+0,15
9,30	9,29	−0,1	9,28	−0,2	9,32	+0,2	9,31	+0,1	9,31	+0,1
					Im 130 MHz-Gerät					
3,10									3,09	−0,3
3,35					3,22	−1,0	3,33	−0,6	—	—
6,20					—	—	6,21	+0,2	—	—
9,30	9,37	+0,7	9,46	+1,6	9,39	+0,9	—	—	—	—
12,63	12,84	+1,7	12,40	−1,8	12,39	−1,9	12,60	−0,24	12,62	−0,08
18,60	18,41	−1,0	18,61	+0,05	18,62	+0,1	—	—	—	—
25,26							25,25	−0,04	25,25	−0,04

Tabelle V

Titration von 10^{-4} m Eisen(III)ionenlösung mit Ascorbinsäuremaßlösung im 5 MHz-Gerät

Sollwert, mg	Gefunden, mg in Anwesenheit von				
	Essigsäure	Oxalsäure	o-Phenanthrolin-HCl	NH^4SCN	NaF
0,50	0,47	0,515	0,505	0,505	0,50
0,50	0,50	0,505	0,50	0,50	0,505
0,50	0,505	0,50	0,505	0,48	0,505
0,50	0,47	0,49	0,50	0,51	0,505
0,50	0,50	0,49	0,475	0,50	0,495
0,50	0,51	0,50	0,49	0,48	0,495
0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,51
0,50	0,49	0,501	0,50	0,50	0,50

Tabelle VI

Titration von 10^{-3} m Eisen(III)ionenlösungen mit Ascorbinsäuremaßlösung

Sollwert, mg	direkt	Essigsäure	Oxalsäure	o-Ph-HCl	NH_4SCN	NaF
	im 5 MHz-Gerät ermittelte Werte, mg					
5,00	4,91	4,95	4,99	5,01	5,00	5,01
5,00	5,00	4,94	5,03	4,97	4,93	5,01
5,00	5,08	5,04	4,97	5,00	5,00	5,01
5,00	4,95	5,00	5,01	4,99	5,01	4,99
5,00	4,95	5,03	4,96	5,00	4,98	5,02
5,00	5,03	4,94	4,90	4,91	5,00	5,02
5,00	4,85	4,93	5,02	5,04	5,08	5,00
5,00	5,04	5,01	5,01	4,90	5,00	5,01
5,00	5,00	4,95	4,99	4,97	5,00	5,00
5,00	4,95	4,95	4,99	5,00	5,08	4,97
	im 130 MHz-Gerät ermittelte Werte, mg					
10,00	10,32	9,85	9,95	10,05	9,88	10,02
10,00	10,14	9,84	9,87	9,95	10,00	9,99
10,00	10,19	10,06	10,11	10,11	9,94	9,99
10,00	9,87	9,85	10,06	9,86	10,07	9,98
10,00	10,42	10,37	9,70	9,82	10,02	9,87
10,00	10,29	9,84	9,89	9,75	9,97	10,07
10,00	10,39	10,13	9,64	10,11	9,98	10,00
10,00	10,14	10,31	10,16	10,05	9,99	10,02
10,00	10,11	9,89	10,21	10,11	10,02	9,98
10,00	10,07	10,22	10,21	9,85	10,02	9,96

Tabelle VII

Prozentuelle Streuung ($\sigma\%$) und Streuung der Mittelwerte ($\sigma_K\%$) der im Laufe der Eisen(III)ionenbestimmung ermittelten Ergebnisse

Methode	Im 5 MHz-Gerät			Im 130 MHz-Gerät		
	10^{-4} m $\sigma\%$	$\sigma_K\%$	10^{-3} m $\sigma\%$	$\sigma_K\%$	$\sigma\%$	$\sigma_K\%$
Direkte Titration			0,78	0,17	1,3	0,33
mit Essigsäure	2,6	0,9	0,69	0,19	1,9	0,55
mit Oxalsäure	2,8	0,98	0,58	0,17	1,9	0,56
mit o-Phenanthrolinhydrochlorid	3,4	1,2	0,49	0,13	1,2	0,3
mit Ammoniumrhodanid .	2,1	0,58	0,86	0,27	1,3	0,33
mit Natriumfluorid	0,65	0,19	0,18	0,05	0.46	0,15

ZUSAMMENFASSUNG

Eine hochfrequenztitrimetrische Methode wurde zur Bestimmung von Eisen(III)-ionen mit Ascorbinsäuremaßlösung entwickelt. Die Titration läßt sich direkt, bzw. in Anwesenheit von Komplexbildnern (Essigsäure, Oxalsäure, o-Phenanthrolinhydrochlorid, Ammoniumrhodanid und Natriumfluorid) in 10^{-4}—10^{-3} m Eisen(III)ionenkonzentrationen durchführen. Der Fehler der Bestimmung beträgt in 10^{-4} m Konzentration 1—2%, in 10^{-3} m Konzentration 0,5%.

LITERATUR

1. HARA, R.: J. pharm. Soc. Japan **71,** 1134 (1951).
2. HARA, R.: J. pharm. Soc. Japan **71,** 1128 (1951).
3. OKABAYASHI, H., NAKANO, K., FUJIWARA, S.: Report Radiation Chem. Research **4,** 23 (1949).
4. GOTO, H., HIRAYAMA, T., SUZUKI, S.: J. chem. Soc. Japan, pure chm. Sect. **74,** 216 (1953).
5. NOGANI, H., WAKAGAWA, F.: J. Pharm. Soc. Japan **75,** 1289 (1955).
6. HARA, R., WEST, P. W.: Anal. Chim. Acta **11,** 264 (1954).
7. HOCHMANN, K., BAYER, J.: Z. anal. Chem. **166,** 88 (1959).
8. BERTOGLIE RIOLO, C., SOLD, T.: Ann. Chimica **48,** 422 (1958).
9. JENSEN, F. W., PARRACK, A. L.: Anal. Chem. **18,** 595 (1946).
10. MUSHA, S., ITO, M., TAKADA, M.: J. Chem. Soc. Japan **73,** 482 (1952).
11. ERDEY, L., BODOR, E.: Magyar Kém. Folyóirat **56,** 123 (1950).
12. ERDEY, L., GEGUS, E., VÁNDORFFY, T. M.: Magyar Kémikusok Lapja 277 (1962).

High Frequency Titrations with a Standard Solution of Ascorbic Acid, II.

Determination of Iron (III) Ions

L. ERDEY and M. T. VÁNDORFFY

Summary. A high frequency titration method was evolved for the determination of iron(III) ions, using a standard solution of ascorbic acid as titrant. This titration can be carried out directly or in the presence of complex forming agents such as acetic acid, oxalic acid, o-phenanthrolene hydrochloride, ammonium thiocyanate and sodium fluoride, in iron(III) ion concentrations of 10^{-4} to 10^{-3} *M*. The error of this determination ranged 1—2% in a concentration of 10^{-4} *M* and 0.5% in that of 10^{-3} *M*.

Применение высокочастотного обозначения конечной точки в аскорбинометрии, II.

Определение ионов железа(III)

Л. ЭРДЕИ и М. Т. ВАНДОРФФИ

Резюме. При аскорбинометрическом определении ионов железа(III) авторы применяли высокочастнотное обозначение конечной точки. Определение выполнимо непосредственно, или в присутствии комплексообразователей (уксусной и щавелевой кислот, о-фенантролингидрохлорида, роданистого аммония, фтористого натрия) при концентрации ионов железа(III) в 10^{-4}—10^{-3} м. Погрешность метода в общем при концентрации 10^{-4} м равна 1—2%, а при концентрации 10^{-3} м — 0,5%.

Prof. Dr. László ERDEY
Frau Mária TÉSY-VÁNDORFFY
} Budapest XI. Gellért tér 4.

HÖHERE NACHWEISEMPFINDLICHKEIT VON EISEN BEI UNTERSUCHUNGEN MIT DER DOPPELT ROTIERENDEN FUNKENSTRECKE IN ARGON

W. GUTTMANN

(Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für Ernährung, Potsdam-Rehbrücke)

Eingegangen am 27. September 1962*

Im September 1960 berichteten wir auf der III. Ungarischen Tagung für Emissionsspektralanalyse in Veszprém über das Entwicklungsmodell der doppelt rotierenden Funkenstrecke, während im September 1961 auf dem Polnischen Kongreß für Spektrographie in Jelitkowo über die Weiterentwicklung des Gerätes und seine Einrichtung für Mikrobestimmungen. In den vergangenen Monaten dieses Jahres wurde das Labormuster konstruktiv überarbeitet und für die Serienproduktion die endgültige Form gefunden.

Es wurde Wert darauf gelegt, daß das Gerät nicht nur für Lösungsanalysen, sondern auch für die Untersuchungen mit festen Elektroden verwandt werden kann. Zu diesem Zwecke sind die Einsatzspindeln, die für die Halterung der Elektrodenkappen zur Durchführung der Lösungsspektralanalyse vorgesehen sind, gegen andere austauschbar. Sie weisen dann eine Vorrichtung zur Aufnahme von Festelektroden auf.

Die Justierung der Festelektrode wird in der Spindel (Abb. 1) derart bewirkt, daß ein federnder Dreheinsatz, bestehend aus einem Führungsstift (7), einer Druckfeder (8), einem Druckstück (9) und einem Rohr (10), mit einer Arretierung versehen ist. Dieser Dreheinsatz endet mit einer Phase. In die Spindel wird die Festelektrode eingebracht, deren Spitze auf einen Durchmesser von 3 mm abgedreht ist und auch mit einer Phase in den unbearbeiteten Teil übergeht. Letztere wird in der Spindel durch den federnden Dreheinsatz gegen einen Absatz gedrückt.

Die Festelektrode muß vor jeder Analyse im Labor vorgerichtet werden. Mit einem Schneidekopf** bearbeitet man die in einen Maschinenschraubstock eingespannte Festelektrode, so daß die soeben beschriebene erforderliche Form erreicht wird. Da der Schneidekopf automatisch arbeitet, kann nur die vorgesehene Gestalt erzielt werden. Dieser Schneidekopf wird mit der doppelt rotie-

* Vorgetragen auf der V. Ungarischen Konferenz für Emissionsspektralanalytik, Miskolc, August 1962.

** Der Schneidkopf wurde von Werkmeister DICKMANN in der Werkstatt des Spektrallaboratoriums des Instituts für Ernährung, Potsdam-Rehbrücke, entwickelt und kann auf eine Bohrmaschine aufgesetzt werden.

renden Funkenstrecke mitgeliefert, und so ist sie auf diese Weise geeignet, sowohl für Lösungs- wie Festanalysen verwendet zu werden. Es können nunmehr die Vorteile, die bisher die doppelt rotierende Funkenstrecke nur für die Lösungsanalyse brachte, auch für die Festanalyse in Anspruch genommen werden.

Abb. 2 demonstriert die endgültige Form der doppelt rotierenden Funkenstrecke. Im Vordergrund des Bildes sind die Einsatzspindeln für die Festelektroden wie auch die Einsatzspindeln für die Elektrodenkappen für Lösungs-

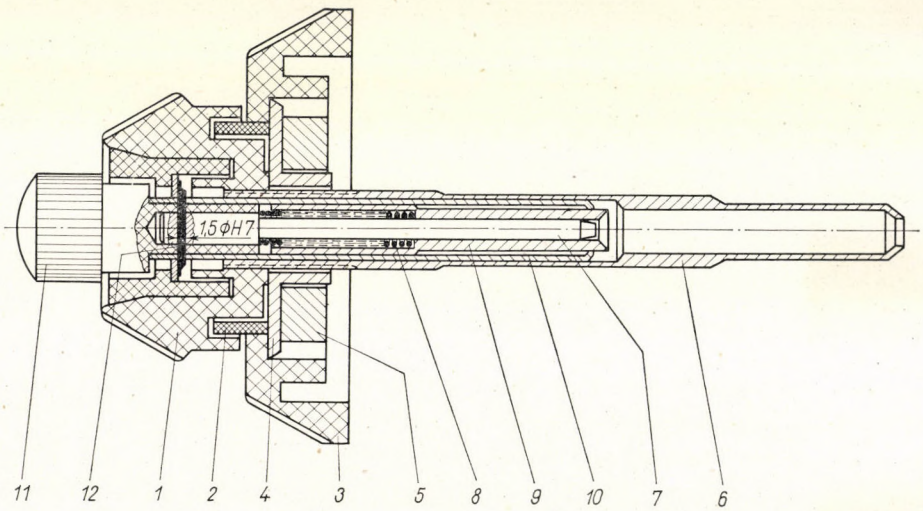


Abb. 1. Aufbau der Spindel

1: Drehgriff, vollst.; 2: Ring; 3: Griffscheibe; 4: Mutter; 5: Ringmagnet; 6: Spindel; 7: Führungsstift; 8: Druckfeder; 9: Druckstück; 10: Rohr; 11: Drehknopf; 12: Zylinderstift

analysen zu sehen. Abb. 2 zeigt weiter die Dosiervorrichtung mit Wechselgetriebe und eingesetzter Kapillarspitze in Fassung. Das Getriebe ist auf Geschwindigkeiten von 3, 6 und 12 mm umschaltbar. An der Vorderwand der Dosiervorrichtung befindet sich eine Schraube, die eine so feste Verbindung mit dem Gehäuse der Funkenstrecke bewirkt, daß bei der Arbeit Lageveränderungen der Sprühdüse ausgeschlossen sind. Eine drehbare Platte trägt ein Quarzglasfenster zum Lichtdurchtritt sowie ein Fenster aus dunklem Glas zur Justierung des Spiegels, der in der Rückwand der Funkenstrecke eingelassen ist. Der Spiegel bringt — wie die Untersuchungen gezeigt haben — eine wesentliche Erhöhung der Empfindlichkeit. Um den Sprühvorgang dauernd zu kontrollieren, wurde in die Vorderwand des Gerätes eine Lupe eingesetzt, durch die die Arbeit der Sprühdüse jederzeit beobachtet werden kann.

In Abb. 3 ist die Vorderwand des Gerätes abgenommen und die Adapterplatte, auf die die Dosiervorrichtung montiert ist und die die Sprühdüse trägt,

ist ebenfalls entfernt. Somit erhält man Einblick in die Sprühkammer. Nach Entfernung der Einsatzspindel kann die Gaskammer eingesetzt werden. Ihr zapfenförmiger Unterteil wird in das Absaugrohr der Funkenstrecke eingepaßt. Die plane Oberfläche der Gaskammer hat Kontakt mit der im Bilde entfernten Adapterplatte. Die Einsatzspindeln werden durch Wellendichtringe geführt und dadurch eine Vakuumdichte erreicht. Die Sprühdüse wird mit einem Rund-

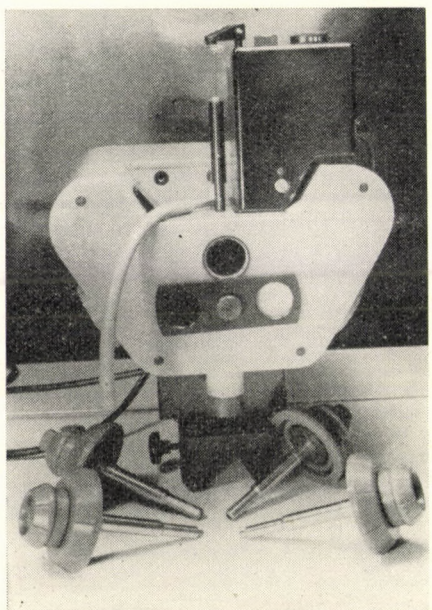


Abb. 2. Doppelt rotierende Funkenstrecke

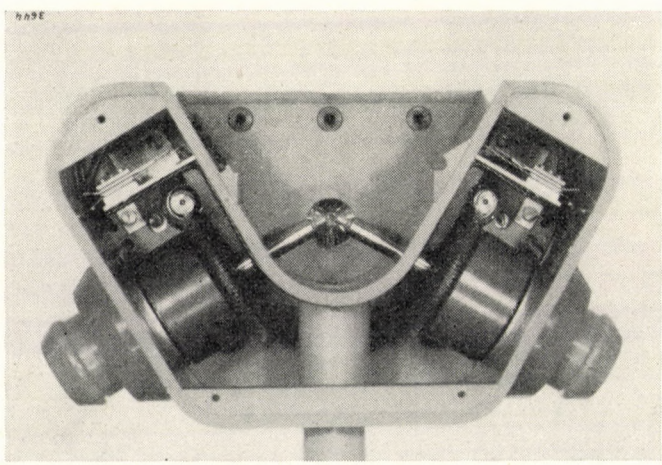


Abb. 3. Einblick in die Sprühkammer

ring in die Adapterplatte ebenfalls vakuumdicht eingepasst. Die Vorderwand der Gaskammer trägt ein Quarzglas-Abschlußfenster, die schon erwähnte Beobachtungslupe und ein Präzisionsvakuummeter. Da der Gasdurchfluß durch die Druckminderer und den Strömungsmesser reguliert und konstant gehalten wird, sind die Eigenschaften des Gases in dieser Kammer in ihren physikalischen Daten fixiert.

An der Decke des Gasraumes befindet sich das Ausströmventil für das Argon. Es ist vorgesehen, daß auch Kammern für andere Edelgase eingesetzt

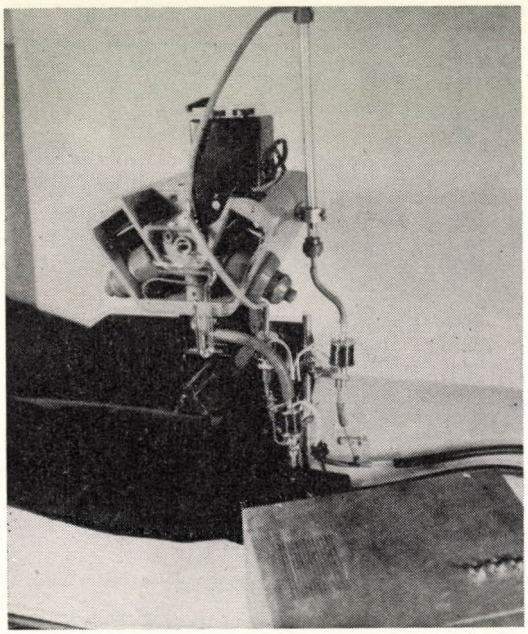


Abb. 4. Aufbau der Kammer mit den drei Ventilen, die von Hand bedient werden Es kann der Absog durch die Vakuumpumpe (Ventil 1 links unten) mittels eines Überlaufs noch erfolgen, wenn schon der Zustrom durch die Düse (Ventil 2, mitten, hinter der gekrümmten Rohrleitung) und der ungedrosselte Zulauf (Ventil 3, rechts) freigegeben ist

werden können, die, wenn sie leichter als Luft sind, ihr Ausströmventil dann am Boden der Kammer haben.

Mit der beschriebenen Vorrichtung haben wir unsere Untersuchungen an Eisenlösungen vorgenommen, um nachzuprüfen, ob wir in Argon eine wesentliche Empfindlichkeitssteigerung erreichen können. Die in der Literatur sich findenden Angaben, es könne eine Zehnerpotenz an Empfindlichkeitssteigerung gewonnen werden, wurde bestätigt.

Die von uns verwandten Strömungsmesser der Firma VEB Prüfgeräte Medingen/Dresden entsprechen in ihrer Konstruktion denen der im Entladungsstativ des Vakuum-Polychromators der Firma Hilger, London, verwandten

und sind beide auf Grund ihres Aufbaues sehr lageempfindlich. Ein elektrischer Strömungsmesser, wie er z. B. bei der Gaschromatographie Verwendung findet und der exakter arbeitet, ist sehr kostspielig. In der Kombination Strömungsmesser-Präzisionsvakuummeter erübrigt sich ein solcher.

Auf dem schon erwähnten Kongreß in Jelitkowo wurde eine Eichkurve einer Eisenlösung demonstriert, die Eisen in abgestuften Konzentrationen von 600—60 μg enthielt. Die damals verwandten im Kupfersulfat-Bad galvanisierten Kupferkappen wurden — um sichere Eisenfreiheit zu gewährleisten —

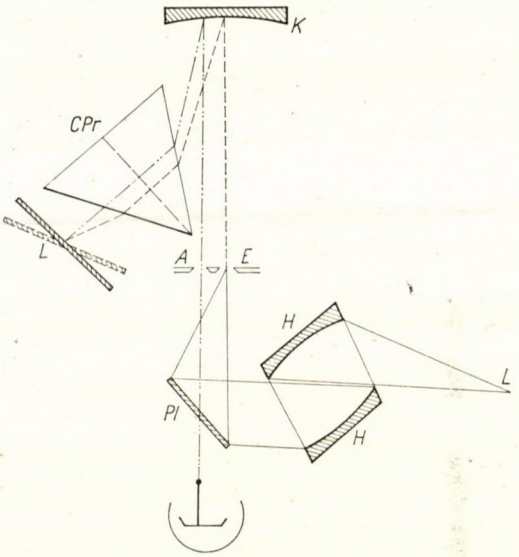


Abb. 5. Schematische Skizze des Strahlenganges des Duplometers

auch bei unseren gegenwärtigen Versuchen benutzt. Sämtlichen Lösungen war Magnesium in steigenden Konzentrationen bis zu 2000 μg beigesetzt.

In Abb. 4*a* und 4*b* sind die Eichkurven der abgestuften Eisenlösungen ersichtlich; das eine Mal mit Argon zerstäubt in Argonatmosphäre, das andere Mal in Preßluft zerstäubt in Luftatmosphäre. Die Bilder zeigen, daß die untere Empfindlichkeitsgrenze bei Aufnahme mit dem *Q* 24 mit Spektralblauhart-Platten tatsächlich um eine Zehnerpotenz niedriger liegt. Durch den Empfindlichkeitsgewinn in Argon können nunmehr biologische Probleme gelöst werden, die bisher spektrographisch noch nicht zu behandeln waren. So ist es möglich, Eisenuntersuchungen in verschiedenen Körperflüssigkeiten auf spektrographischem Wege durchzuführen, so z. B. am Serum, am Liquor, an der Innenohrflüssigkeit.

Die verschiedenen Gaskammern wurden einmal geschaffen, um in unserem Grundlagenforschungslabor orientierende Arbeiten über die Empfindlichkeitssteigerung bei einem Schutzgas durchzuführen und um andererseits an

den Problemen interessierten Labors die Möglichkeit zu geben, mit der doppelt rotierenden Funkenstrecke einmal in Luft, dann aber auch mit Edelgasen arbeiten zu können.

Für laufende Arbeiten in einem Edelgas wird die doppelt rotierende Funkenstrecke, die gegenwärtig einen Halbautomat darstellt, zu einem Vollautomat noch weiter entwickelt. Bei letzterem brauchen dann die Spindeln zum Auswechseln der Kappen nicht mehr aus der Halterung herausgezogen zu werden; der durch das Auswechseln entstehende Edelgasverlust kommt damit zum Wegfall.

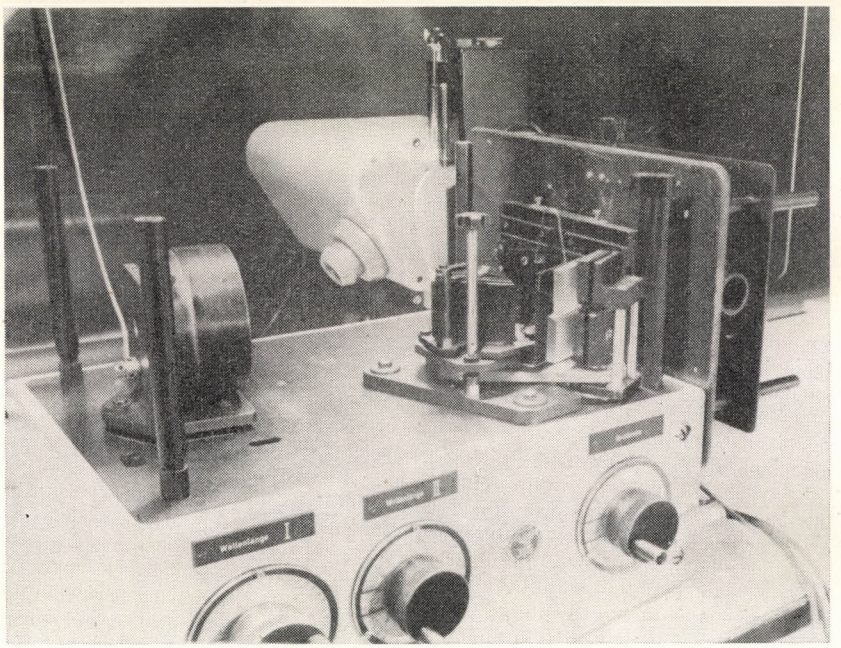


Abb. 6. Duplometer (geöffnet)

Die doppelt rotierende Funkenstrecke wurde bisher mit einem Spektrographen — in unserem Labor mit dem *Q* 24 — zusammen eingesetzt. Für biologische Untersuchungen indessen, bei denen in kurzer Zeit zahlreiche gleichartige Proben auf wenige Elemente untersucht werden müssen, wäre der Einsatz eines kleinen Quantometers zweckmäßiger. In diesem Falle koppeln wir die doppelt rotierende Funkenstrecke mit einem Monochromator, dem in dem Institut für Gerätebau, Berlin, entwickelten Duplometer.

In Abb. 5 ist in einer schematischen Skizze der Strahlengang eines solchen Duplometers zu sehen. Vom Eintrittsspalt geht der Strahl über den Kollimatorspiegel durch das Cornuprisma zum Littrowspiegel, der geteilt ist. Vom Littrowspiegel geht der Lichtstrahl zum 2. Mal durch das Cornuprisma und wird von dem Kollimatorspiegel zum Austrittsspalt gelenkt. Durch die Teilung des

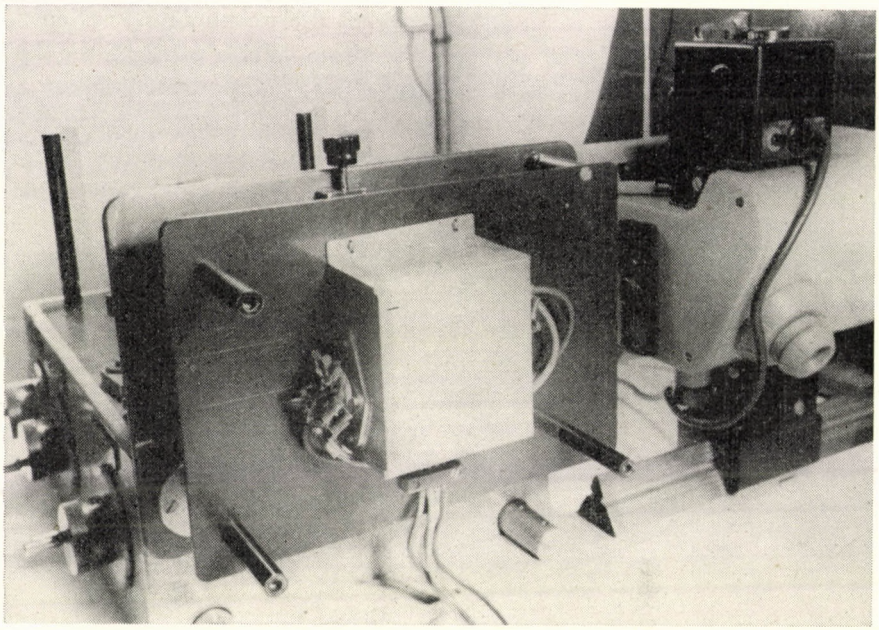


Abb. 7. Rückseite des Duplometers

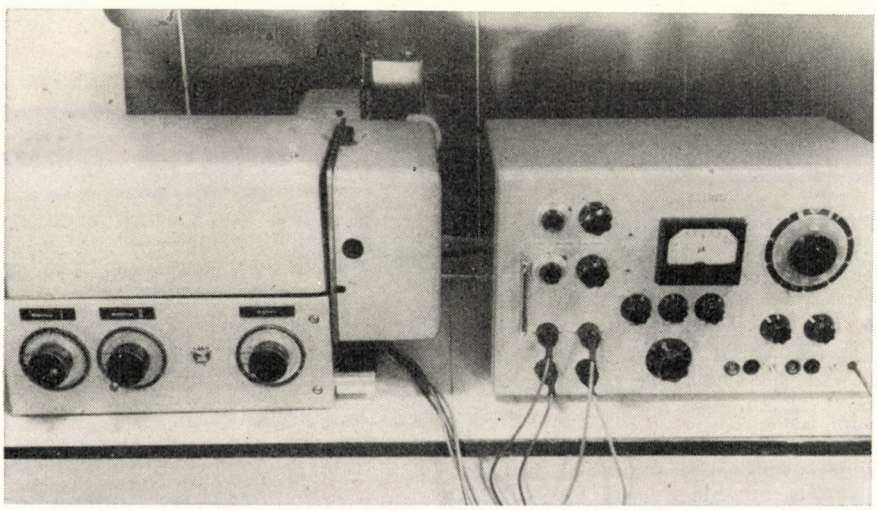


Abb. 8. Gesamtansicht des Spektralphotometers
Mitten, hinten: Doppelt rotierende Funkenstrecke,
links: Duplometer, rechts Röhrenvoltmeter

Littrowspiegels kann der obere Teil des Spektrums gegen den unteren Teil verschoben werden, und zwar so, daß Spaltbilder, die nebeneinander liegen, im Austrittsspalt untereinander kommen. Auf diese Weise können die beiden Wellenlängen-Trommeln des Littrow-Spiegels so eingestellt werden, daß Analysen- und innere Standard-Linie gleichzeitig im Austrittsspalt erscheinen.

Abb. 6 zeigt den Duplometer geöffnet, in Abb. 7 einen an der Rückseite des Duplometers angebrachten Adapter für 2 SEV. Als Auswertgerät dient der Röhrenvoltmeter des Präzisions-Geräte RSV Hechendorf/Pilsensee. Abb. 8 zeigt die Gesamtansicht des Spektralphotometers, bestehend aus doppelt rotierender Funkenstrecke, Duplometer und Röhrenvoltmeter. Als Optik in dem Duplometer verwenden wir die Prismensätze des Spiegelmonochromators von VEB Zeiss Jena, und wie in diesem kann das Quarzprisma gegen ein Glasprisma ausgewechselt werden.

Über die Messungen an dem beschriebenen Gerät, die Aufschluß geben über die Empfindlichkeit sowie Streulicht — alles bezogen auf den Q 24 —, wird auf der Arbeitstagung Emissionsspektroskopie in der DDR berichtet werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Die doppelt rotierende Funkenstrecke wird in ihrer endgültigen Form mit Einsatzspindeln geliefert, die es ermöglichen, auch Untersuchungen mit Festelektroden durchzuführen.

Für Arbeiten in Argon wird in die Funkenstrecke eine Gaskammer eingebaut. Aufbau der Gaskammer wird beschrieben. Die in der Literatur sich findenden Angaben über die Empfindlichkeitssteigerung in Argon haben sich bei unseren lösungsspektralanalytischen Untersuchungen bestätigt.

Die Funkenstrecke — bisher mit einem Spektrographen kombiniert — läßt sich gut mit einem Monochromator zusammen einsetzen. Der Aufbau eines solchen Kleinquantometers wird beschrieben. Hierdurch lassen sich zahlreiche biologische Fragen spektroskopisch lösen.

Higher Sensitivity of Iron Detection in Investigations in Argon, Using the Doubly Rotating Spark Gap

W. GUTTMANN

Summary. In the final form of the doubly rotating spark gap apparatus, exchangeable spindles are applied. These make possible to carry out investigations also with fixed electrodes.

For the purposes of investigations in argon, the spark gap is built up into a gas chamber. The structure of this gas chamber is described in detail. Data of literature in respect to the increase of sensitivity in argon were confirmed by own investigations (with solution spectral analysis).

The spark gap, which has been thus far combined with a spectrograph, may also be combined with a monochromator. Also the structural details of a quantometer of such a small size are given. This device lends itself to the solving a number of biological problems by spectroscopy.

Большая чувствительность обнаружения железа в аргоне при испытаниях, проводимых при помощи дважды вращающегося искрового промежутка

В. ГУТТМАНН

Резюме. Прибор с дважды вращающимся искровым промежутком, в конечном виде изготавливается с вложными шпинделями, которые позволяют выполнение испытаний также с неподвижными электродами.

Для испытаний с аргоном искровой промежуток устанавливают в газовую камеру. Автор детально описывает строение газовой камеры. Имеющиеся в литературе данные относительно повышения чувствительности в аргоне, автор подтверждает собственными исследованиями (спектральным анализом растворов).

Искровой промежуток, который до сих пор был комбинированным с спектрографом, может быть присоединен к монохромату. Приводится описание строения квантометра небольшого размера, при помощи которого возможно решение многих биологических вопросов спектроскопическим путем.

Dr. med. W. GUTTMANN, Potsdam-Rehbrücke, Arthur-Scheunert-Allee 114—116, DDR

ON SOME PROBLEMS CONCERNING THE GAS CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF METHYLCHLOROSILANES

B. LENGYEL, G. GARZÓ and T. SZÉKELY

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

Received September 30, 1961

Methylchlorosilanes are known to be the principal monomer basis in the preparation of organopolysiloxanes (silicones) of industrial importance. As each synthesis leading to monomers is accompanied with the formation of a monomeric mixture of different functionality ($SiHCl_3$, b.p. 31.8°; CH_3SiHCl_2, b.p. 41.0°; $SiCl_4$ = Q, b.p. 57.6°; $(CH_3)_3SiCl$ = *M*, b.p. 57.7°; CH_3SiCl_3 = *T*, b.p. 66.1°; $(CH_3)_2SiCl_2$ = *D*, b.p. 70.2°), the qualitative and quantitative analytical determination of the different components is of outstanding importance. One of us (G.G.) [1] suggested for this purpose the method of gas—liquid partition chromatography (denoted further as GLPC). An apparatus was developed by her and co-workers and the property of chlorosilanes to hydrolize quickly under the formation of hydrochloric acid was utilized for the detection of each separated component that left the chromatographic column, together with the carrier gas, at different times. Consequently, the gas, while passing a cell containing an aqueous solution (diluted potassium chloride) increased the conductivity of the cell liquid to an extent depending on the quantity of chlorosilane present. This served as a basis for the quantitative determination.

The gas chromatograph evolved by the mentioned authors [1] consisted of an analysing unit including also the detector of simple construction operating according to the above-described principle, of a bridge indicating changes in resistance caused in the detector, and further of an integrator which served for integration of the differential chromatograms obtained from the data supplied by the bridge. (Concerning the details and complete literature of this problem see the above cited communication.)

The suggested method proved to be suitable for the convenient and rapid analysis of chlorosilane mixtures. However, besides solving various routine analytical problems, it became also possible to investigate some theoretical problems in the gas chromatographic analysis of methylchlorosilanes with the help of the apparatus. Investigations in this field will be reported in the present communication.

Solid supports*

Support materials generally used in practical GLPC are solid substances characterised in terms of surface-morphology by "large pores" possessing a specific surface of 3 to 20 sq. m./g at a grain diameter of 150 to 600 μ.

On solving a given problem with the aid of GLPC, the decisive aspect in choosing an adequate support material is its inert behaviour against the components to be separated. Namely, if absorption of the components of the substance to be separated may take place at the interface of the solid support and the liquid phase, this would affect the equilibrium distribution between gas and liquid phases. Not only the development of equilibrium partitions would be retarded this way, but the shape of the band formed in the column would appreciably be altered as well, due to fundamental differences in absorption and adsorption phenomena (capacity, isotherm).

Considering these aspects, the following support materials were tested to find the best one for the GLPC analysis of methylchlorosilanes.

1. The fraction of grain size 0.1—0.3 mm separated by screening from Celite 545 (Light & Co.), and, respectively, "Celite for Gas chromatography" (BDH).

2. Fragments of similar dispersity grade of the Hungarian fire brick "Termalite".

3. Sterchamol (German) was used in orientative experiments.

Column packings were prepared of Celite (0.1—0.3 mm grain diameter) and of termalite (0.1—0.2 mm grain diameter) which contained the same stationary liquid (nitrobenzene) in various ratios to the solid support. The azeotropic mixture $Q—M$ (molar ratio 54 : 56) applied in nearly identical amounts was chromatographed with each type of packing and the elution volumes of the components were measured (V_Q, V_M; $V = tv$; t refers to the time interval from sample introduction to the appearance of chromatographic peak maximum in the detector belonging to a given component *i.e.* the elution period and v volume rate of the carrier gas).

The value of V depends, in addition, on the chemical nature of the component and that of the stationary liquid phase, further on the thickness of the stationary phase layer, and to certain extent on the amount of the introduced sample and moreover on construction features of the apparatus.

As in the course of our experiments samples of identical composition and in amounts nearly identical have passed the same column, it seemed to be justified to accept the values V_q and V_M, respectively, for characterizing

* After the termination of our present experiments, a communication dealing in general with this problem was published by J. BOHEMEN (J. Chem. Soc. **1960,** 2444). The data of our measurements concerning chlorosilanes are supported in several respects by his statements.

layer thickness, and surface properties of the support material. The values V_Q are given only in Table I, presenting the data of our measurements, as the correlation between values V_M and the amount of stationary phase showed the same trend as that of V_Q values. In each case examined complete separation of both components was achieved.

Table I

Grams of nitrobenzene/ 100 g of celite	Celite			Termalite			
	v ml/min	t_Q min.	V_Q ml	grams of nitrobenzene/100 g of termalite	v ml/min.	t_Q min.	V_Q ml
				23	30	29	870
				23	45	19	850
35	50	11	550	12	45	12	540
35	80	7	560	12	75	7.5	560
20	50	5.5	275	8.6	40	8	320
5	50	3.8	190	8.6	30	11.5	345
5	25	7.2	180	6.5	60	8	480

It is evident from the data of Table I that the elution volume Q was approximately the same both in the case of a Celite packing containing 35% of nitrobenzene and of a termalite packing containing 12% of nitrobenzene.

As the volume weight of termalite (the weight of support per unit volume of the column) is about 2.5-times higher than that of Celite at an identical degree of dispersity, identical volumes of the two different support materials are covered by nearly the same amount of nitrobenzene in the cases mentioned. As the packings were placed in the same glass tube spiral, *i.e.* the volume of column was the same, the total weight of nitrobenzene contained in the column was identical in both cases. This circumstance explains however the identical values of V_Q only if the stationary phase is extended in both cases on a surface of similar size and nature. The same amount of liquid on a carrier of smaller specific surface represents a higher layer thickness, but a smaller surface. Similarly, the surface of liquid decreases and the liquid layer becomes thicker at the same time when the same amount of liquid is transferred to a carrier of "tight pores" but of a specific surface identical with that of a carrier of "wide pores" serving as a basis of comparison.

Both the surface size of the stationary phase and its main layer thickness are factors affecting the value of the elution volume. Consequently, if identical V_Q values were observed on both carriers under the conditions mentioned this pointed to the fact that no essential differences existed between the specific surfaces of Celite and termalite, and further termalite, similarly to Celite, is a carrier of "wide pores".

Data of measurements showed as well that on reducing the quantity of nitrobenzene, the decrease of V_Q values was monotonous with Celite while in the case of termalite a minimum appeared at a nitrobenzene content of about 8.6% (between 12 and 6.5%).

The difference in the behaviour of the two adsorbents may be explained in the following way. On reducing the quantity of the stationary phase on the surface of an inactive support, this means at first a decrease in the thickness of the liquid layer and then the gradual diminution of coatedness. The value V_Q diminishes too, due to the decay in the sorption capacity of the column, *(i.e.* the quantity of substance bound per unit amount of column filling). When in turn, the solid support is active with regard to the components to be separated, the value of V_Q must increase below a certain quantity of stationary liquid with the further decrease of the latter. There are two possible assumptions in this case:

1. the appearance of a free surface site on the support,

2. increase of the adsorption effect on the solid phase — liquid phase boundary if the thickness of the liquid layer covering the adsorbent diminishes to a certain characteristic level. As the adsorption capacity exceeds in general that of absorption, the increasing effect of the former on V_Q values will be dominating in systems of the mentioned type.

The aim of further experiments was to prove the adsorptive inactivity of Celite in contrast to the adsorptive activity of termalite from another aspect as well. For this purpose, the glass tube spiral was packed with uncoated Celite free of nitrobenzene, and its behaviour against *Q*, further against mixtures of six different chlorosilanes ($SiHCl_3$, CH_3SiHCl_2, *Q*, *M*, *T* and *D*) was investigated at a nitrogen flow rate of 50 ml/min. Chlorosilane left the column in both cases after the elapse of 70 seconds, and in the case of the mixture of six components a single thin peak similar to that of *Q* was observed. From this it was concluded that Celite had no adsorption activity with regard to chlorosilanes.

The elution volume of chlorosilanes calculated from data mentioned above was 58.4 ml. On calculating the free volume ("dead space") of the chromatographic column used in our experiments, considering the real density (3.1 g/ml) of Celite, which appears to be the most probable value according to our measurements, and the volume of the empty glass tube spiral (61.3 ml), a value of 57.1 ml is obtained.

These values may be accepted as identical ones due to the possibility of experimental errors, *i.e.* the vapours of chlorosilanes being inactive with regard of adsorption have an elution volume identical with the free volume ("dead space") of the column packed with dry Celite.

The behaviour of uncoated termalite (free of nitrobenzene) was investigated too. Termalite was boiled prior to use with concentrated hydrochloric acid, washed out of chloride ions and dried. Without this treatment, chloro-

silanes are bound in an irreversible way on the surface of termalite. Pre-treated and uncoated termalite was placed into the column. Q appeared about 20 minutes after its feeding at the end of the column, and the descending branch of the chromatographic peak did not attain the basic resistance value corresponding to the carrier gas free of silane even in the 75th minute. This observation proves the strong adsorption activity of termalite surfaces. The curve in Fig. 1a shows the chromatogram of Q on Celite coated with 35% nitrobenzene while the curve in Fig. 1b is the chromatogram of Q on termalite coated with 12% nitrobenzene. Retention volumes were identical in both cases (cf. Table I), and as it turned out from the afore-going considerations, calculations with an identical mean layer

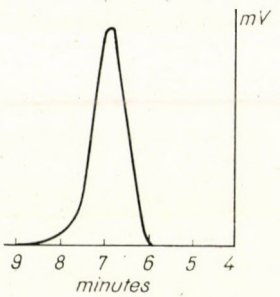


Fig. 1a. Chromatogram of Q on a Celite column containing 35% nitrobenzene

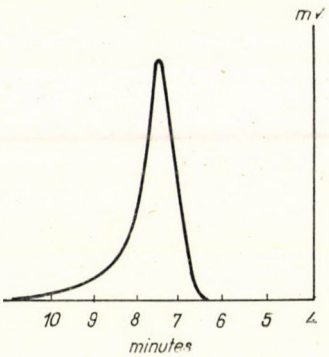


Fig. 1b. Chromatogram of Q on a Termalite column containing 12% nitrobenzene

thickness of nitrobenzene are justified too. Nevertheless the chromatogram of Q was conspicuously asymmetric in the termalite column unlike to that observed on Celite. This phenomenon can be similarly attributed to the adsorption activity of termalite, particularly considering that the non-linearity of the adsorption isotherm is always resulting in asymmetric adsorption chromatograms while the absorption isotherm can be generally taken as a linear one, and thus the peaks formed in GLPC are symmetrical to a satisfactory extent.

Accordingly, Celite is an inactive support material with regard to chlorosilanes while termalite shows a marked adsorption activity. This activity is affecting the development of the chromatogram in various degrees depending on the layer thickness of the stationary phase, but even in the case of relatively thick layers. This effect is detrimental in chromatographic practice from various reasons. Only two of these are mentioned here:

a) It can be seen already from Table I that in the case of Celite, the elution period necessary for Q was successfully reduced to 3.8 minutes, while the minimum elution period attainable on termalite lasted for 7.5 minutes. Consequently, the reduction of time required for analysis is limited by the adsorption activity

b) The asymmetry of the peak due to the adsorptive effect raises partly difficulties in the quantitative evaluation of chromatograms and partly deteriorates the possibilities of a complete separation in the case of a given stationary phase.

In respect to the suitability of Sterchamol, the following experiences were gained. The mixture of six chlorosilanes gave three well discernible peaks on uncoated Sterchamol with the elution periods of $t_1 = 2^{15}$, $t_2 = 4^{35}$, $t_3 = 6^{00}$ in a column of 160 cm length and at a flow rate of 50 ml/min. nitrogen. On feeding pure components, the maximum of peak M was observed in about the fourth minute while that of peak D in about the sixth minute. Consequently, Sterchamol possesses an adsorption activity markedly lower than that of termalite and it is different against the various components.

The chromatographic peaks on Sterchamol coated with 15% nitrobenzene (at this ratio of solid support to stationary liquid, the total amount of nitrobenzene in the column was the same as that of the 23% Celite—nitrobenzene packing) were broader than in the case of a 23% Celite—nitrobenzene packing. However, their symmetry was satisfactory, and separation of the four mentioned types of chlorosilanes was complete.

II. Stationary liquids

The separation of components by gas chomatographic methods is determined by the dissolution equilibria between the investigated gases or in the case of liquids, between their vapours and the liquid of low tension chosen as stationary phase. These equilibria are typical vapour—liquid phase equilibria which in general are said to obey the Henry law. Thus, the direct measure of the selectivity of a chromatographic column in separating components A and B, is — similarly to fractioned distillation — the quotient of the Henry coefficients:

$$\frac{k_A}{k_B} = \frac{\gamma_A p_A^\circ}{\gamma_B p_B^\circ}$$

where k_A and k_B are the Henry coefficients of components A and B, p_A° and p_B° the tensions of components A and B, and γ_A and γ_B the activity coefficients of components A and B. The latter may be considered as the measure of the intermolecular forces acting between the molecules of each component and of those of the liquid applied as stationary phase. The quotient k_A/k_B may be substituted by the quotient of the elution times established experimentally [2, 3].

This latter and readily available value is widely used for the characterization of the selectivity of a gas chromatographic column containing a definite stationary liquid phase.

The extent to which the chromatographic peaks of the same two components A and B are separated on a stationary phase of given selectivity (t_A/t_B) depends actually on the separating efficiency (Trennleistung) of the column, expressible in theoretical plate numbers (n). A particularly conspicious and illustrative term of a chromatographic column is its resolution (Trennvermögen, ϑ) [4] which characterizes at the same time both its efficiency and its selectivity.

In the case of complete separation $\vartheta_{A,B} = 100\%$, and if the peaks of the components coincide completely, $\vartheta_{A,B} = 0\%$.

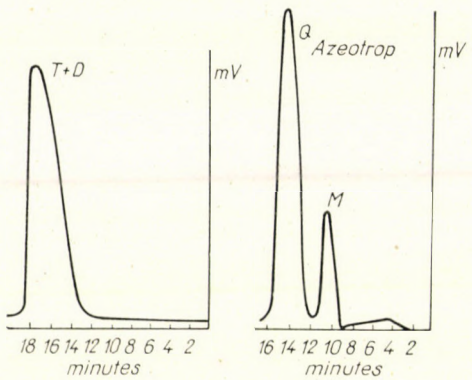


Fig. 2. Chromatogram of Q, M, T and D on a Celite column containing 25% paraffine oil

On the basis of the theory of liquids, no unequivocal quantitive correlation is known between the properties of the stationary phase and components, and the characteristic gas chromatographic data previously defined. Nevertheless some qualitative orientation is still possible provided that the dipole moments and polarizability of the compounds in question are known.

Thus *e.g.* it can be easily understood that on using a non-polar stationary phase for the separation of a mixture consisting of non-polar molecules, the process resembles fractionated distillation to a great extent and the components leave the column in the sequnece of their boiling points $(t_A/t_B = p_A^\circ/p_B^\circ)$. These conditions may not be altered by varying the quality of the stationary phases unless the components differ, at least from the aspect of their polarizability. However, on choosing the polarity of the stationary phase adequately it is possible to vary the t values within wide limits of vapours consisting of molecules having a dipolar character. Namely, these vapours will pass above the non-polar stationary phase much more rapidly than non-polar vapours of the same tension. On increasing the polarity of the stationary phase, the exit of the more polar molecules from the column will be retarded.

All the molecules with the exception of silicium tetrachloride, were of polar character in the present separation problem. The dipole moment of

$SiHCl_3$ is $0.85 \cdot 10^{-18}$ e.s.u. No exact data are available with respect to the dipole moments of methychlorosilanes. However, knowing the dipole moment values of ethyl, phenyl, chloro- and bromosilanes [5, 6] the corresponding values for methylchlorosilanes are certainly higher than $2 \cdot 10^{-18}$ e.s.u., and D possesses the highest dipole moment among them. The boiling points of the substances to be separated must be taken into account as well for the interpretation of our experimental results. It stands clear that the separation of Q and M, further that of T and D is the most difficult problem provided that the interaction between the stationary liquid and the components (which manifests itself in the values of γ) is not adequately utilized. The following liquids

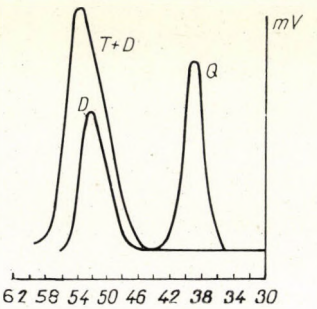


Fig. 3. Chromatogram of Q, T and D on a Celite column containing 25% silicone oil

were tested as stationary phases: liquid paraffin, silicone oil (DC 703, methyl silicone oil of straight and closed chains, Hungarian product), α-chloronaphthalene, dibutyl phthalate and nitrobenzene, listed here in the order of increasing polarity. The results attained with respect to separation are presented in Figs. 2—6 and Tables II and III, where X stands for $SiHCl_3$, Q, CH_3SiHCl_2, M or D.

Table II

Stationary phase	$V_t = t_T v$	t_X/t_T					
		$SiHCl_3$	Q	CH_3SiHCl_2	M	T	D
Dibutyl phthalate	1150	0.25	0.38	0.47	0.56	1.00	1.27
α-Chloronaphthalene	986	0.34	0.56		0.63	1.00	1.19
Nitrobenzene	1100	0.32	0.39	0.53	0.62	1.00	1.30

In the case of liquid paraffin as an entirely non-polar stationary phase (Fig. 2), the molecules of M of higher polarity leave the column according to expectations earlier than the non-polar Q molecules of identical boiling point. It is for the same reason, that the molecules of T and D leave the column earlier too and in spite of considerable differences in boiling points T and D together with Q form one single peak on the chromatogramm.

Table III

Stationary phase	Resolution of separating, %				
	$SiHCl_3-Q$	$Q-CH_3SiHCl_2$	CH_3SiHCl_2-M	$M-T$	$T-D$
Dibutyl phthalate up to 6 mg	100	91.5	89	100	100
Dibutyl phthalate 10.6 mg	99	85.5	79	100	98
α-Chloronaphthalene, up to 3 mg	100	0	100	100	100
α-Chloronaphthalene, up to 7.2 mg ...	100	0	98	100	93
Nitrobenzene up to 5 mg	100	100	100	100	100
Nitrobenzene, 8.2 mg	92.5	100	79	100	100

In the case of silicone oil (Fig. 3) the polarity of which exceeds slightly that of liquid paraffin, the separation of Q and T, and further that of Q and D is satisfactory, due to the significant differences in boiling points and polarities. However, even these differences are too small for the separation of T from D.

Using α-chloronaphthalene (Fig. 4) of a dipole moment of $1.65 \cdot 10^{-18}$ e.s.u. it became possible to separate all components to a satisfactory degree with the only exception of hydrogen methyl dichlorosilane.

Finally in the case of dibutyl phthalate (of a dipole moment of about $2 \cdot 10^{-18}$ e.s.u.) and of nitrobenzene (of a dipole moment of about $4 \cdot 10^{-18}$

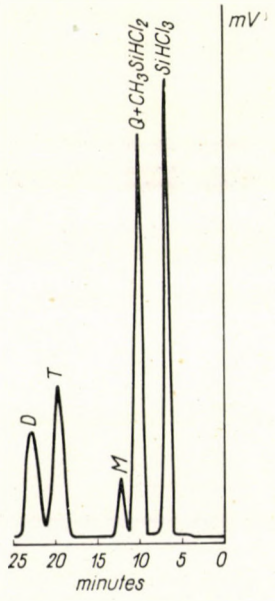


Fig. 4. Chromatogram of a six component mixture, stationary phase: α-chloronaphthalene

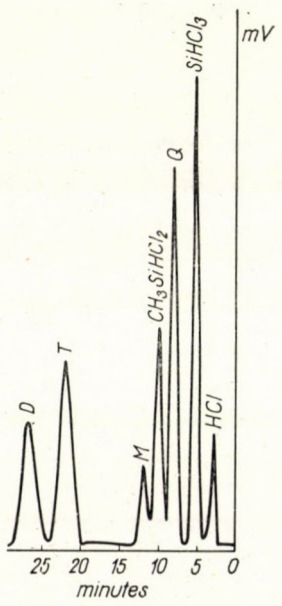


Fig. 5. Chromatogram of a six component mixture, stationary phase: dibutyl phthalate

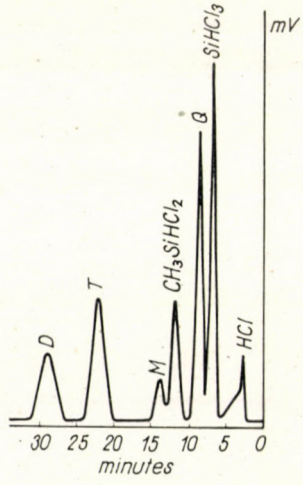


Fig. 6. Chromatogram of a six component mixture, stationary phase: nitrobenzene

e.s.u.), all the six components proved to appear in the form of individual and well distinguished peaks (cf. Figs. 5 and 6).

It can be seen from the presented experimental data that the selectivity of the individual stationary liquid phases with regard to chlorosilanes was improved with the increase of their dipole moments. The separation of silicochloroform—*Q* was the only exception in this respect, which as disclosed by Table III, was improved when using a less polar stationary phase. This can be understood on considering that the retardation of *Q*, which is increased when using a less polar phase, promotes the separation of $SiHCl_3$ and *Q*, but at the same time as it is also apparent from our published data, deteriorates the separation of *Q* and hydrogen methyl dichlorosilane.

Chromatograms presented in Figs. 4—6, which served as a basis for data given in Tables II and III, were all established in a column of 160 cm length packed with Celite of 0.1—0.3 mm grain size containing 20—25% of the stationary phase, nitrogen was used as a carrier gas at a flow rate of 54—56 ml/ /minute. Time needed for analysis: 25 to 35 minutes.

All these given conditions are very favourable from the aspect of analysis. Thus, in general, α-chloronaphthalene, dibutyl phthalate and nitrobenzene may be regarded as suitable stationary liquid phases. There are only two points of view from which the difference in the selectivity of these substances is significant.

1. α-Chloronaphthalene is entirely unsuitable for use in the case of chlorosilane mixtures (prepared by direct synthesis) which contain hydrogen methyl dichlorosilane. This circumstance might have been neglected in the present case, as mixtures of chlorosilanes produced with the aid of alumino-organic compounds, have been the main objects of investigation, because these mixtures did not contain any hydrogen methyl dichlorosilane.

2. A 100% resolution of the various components becomes an absolute prerequisite when the chromatogram is quantitatively evaluated with the aid of an electronic integrator. As this method represents the most convenient and most accurate one, and was available in this laboratory, nitrobenzene was preferred despite its toxicity, to both other types of stationary phases.

III. Quantitative analysis

The main problem from the aspect of quantitative analysis is the determination of the correlation between the magnitude of areas belonging each separate chromatographic peak and the amount of the corresponding silanes. In order to elucidate this correlation, a mixture of chlorosilanes of known composition was prepared from the four components occurring most frequently (*Q*, *T*, *D* and *M*) and transferring various amounts of this mixture on the column the mg values versus areas were adequately plotted.

The curves shown in Fig. 7 prove, on the one hand, the satisfactory reproducibility of the method, as all data of the same components from samples of two different standard solutions (Standard I and II) were situated along the same curve, and on the other hand, it is demonstrated that the flow rate of gas has no influence on the shape of curves.

The shape of the curves showed the following pecularities. With the decrease of functionality, the starting period of the curves lies on the ordinate (axis of mg values) gradually further from the zero point. This means that if small amounts of substance are analysed the observed areas are generally

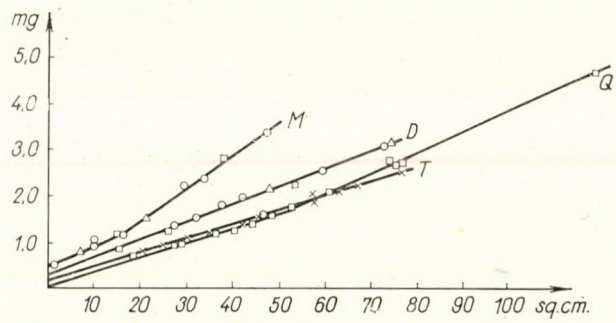


Fig. 7. Correlation between mgms of silanes versus corresponding peak areas □□□Standard I, 85 ml/min. N_2; ○○○ standard II; 50 ml/min. N_2; △△△standard I; 36 ml/min. N_2; ×××T

smaller than that expected on basis of ideal behaviour. Moreover, the curves of Q and M deviate from linearity.

This behaviour may be interpreted, at least from a qualitative aspect, by the following considerations. The observed deviations can be presumed to be connected partly with the method of measurement and partly with the actual operation of the measuring apparatus proper. The electronical integration method following just from the principle of automatic operation does not registrate changes of conductance below a definite, however low level, *i. e.* this threshold value is so to say subtracted from the measured data (integrator threshold). When in the course of measurements the maximum of a given peak does not exceed this value, it is not possible to determine this component with the apparatus. This limit of detection, which may be expressed in moles of silane, is obviously the higher, the smaller is the amount of hydrochloric acid set free during hydrolysis (thus, the maximal threshold value appears in the case of M). The increase of retention volume results similarly in a rise of losses as the error caused by the integrator threshold is proportional to the period during which the component leaves the column (*i. e.* to the broadth of the peak), and as it is known the peak of a component which leaves the column later is

always flattened. This may explain the deviations observed in the case of small amounts of substance.

It is obvious that the only circumstance under which the areas belonging to the conductivity curves may be proportional to the amount of the silane component to be determined is realized in the case when the solution of hydrochloric acid formed during hydrolysis is still dilute enough, so that the conductivity should increase proportionally to the HCl concentration. If the concentration of hydrochloric acid arising through the hydrolysis of one of the components exceeds a critical level (this corresponds to a value of about $5 \cdot 10^{-4}$ N HCl), then some lag appears between conductance and concentration. A hydrochloric acid level exceeding this critical value may occur momentaneously when the weighed amount is too large, if the silane to be measured develops excessively high amounts of hydrochloric acid, or if the retention volume is relatively small, and the component in question leaves the column in the initial stage of the chromatogram, as an extremely sharp peak, and even a smaller amount of hydrochloric acid may cause instantaneously a high level of hydrochloric acid concentration. Formation of big amounts of hydrochloric acid and sharp peaks are characteristic for Q. This may explain the deviation observed in the curves of Q if high quantities of substance were weighed. The trend of deviation leads always to areas smaller than that which should correspond to the amount of Q.

The kinetics of hydrolysis may be of bearing as well. The rate of hydrolysis of chlorosilanes is known to be characterized by the sequence [7]:

$$Q > T \gg D > M$$

It was proved by SCHAFFER and co-workers [7, 8] that if more than one atoms of chlorine are linked to the silicon atom, this results in a great difference with respect to the hydrolytic rates of the first and all the consecutive chlorine atoms. This facilitates the formation of partial hydrolyzates having terminal chlorine atoms. Thus, hydrolysis is not complete by necessity, and consequently, from this reason an apparent decrease in the quantity of certain components may occur.

These conditions are conspicuously disclosed by the curve of Fig. 8, where the data of Fig. 7 are plotted instead of mg-s versus area in the form of milliequivalents versus area. If complete quantitativity were achieved all points of measurements should lie on the same straight line starting from the origo. However, as it can be seen, the curve starts for all components from the same positive ordinate value, corresponding to the integrator threshold. It can also be observed that in the case of a large amount of Q weighed, the points lie above the straight, quite corresponding to the mentioned losses in measurements.

Deviation of slope tangents experienced on calibrating M cannot be explained as unequivocally as those of Q. Presumably we face here the simultaneous effect of several factors. Of these, the highest uncertainty following from the lowest functionality of M which occurs on measuring peak M of a relatively small peak, is of decisive importance.

Obviously, from the aspect of quantitative analysis, no strict theoretical interpretation of the shapes of curves is necessary. The only prerequisite is the reproducibility of the curves of each component, irrespective of the indivi-

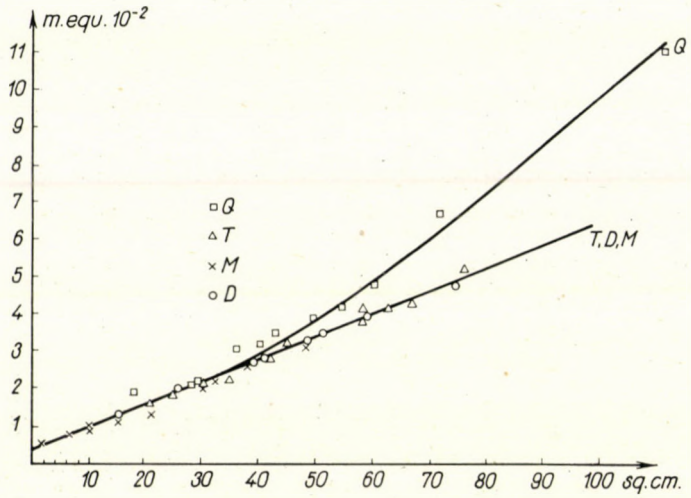


Fig. 8. Correlations between milliequivalents of silanes, versus corresponding peak areas

duality of the curves themselves. As this type of reproducibility actually existed, we carried out the measurements as follows. Mg—vs. area calibration curves were elaborated for each component with the aid of pure chlorosilanes, and these were frequently checked by using standard samples. On applying these calibration curves, quantitative determinations could be carried out without any difficulty. This method offers the great principal advantage that small amounts of hydrochloric acid formed in the detector lead to appreciable changes of conductivity which can be favourably utilized from the aspect of techniques of measurement and of construction. After the elapse of a longer time, the calibration curve may alter. This may be due only to changes in the capacity of the conductivity cell, and this source of error may be eliminated by cleaning periodically the cell and the absorption vessels, and by re-coating the electrodes with platinum.

The method of area versus mg calibration proved to be unsuitable if dibutyl phthalate and α-chloronaphthalene which are distinguished by weaker

separation power were used as stationary phases. In these cases, a peak height vs. mg calibration method was employed. This is however suitable for use only if the flow rate of nitrogen is strictly constant.

SUMMARY

The effect of various solid support materials and various stationary liquid phases was investigated on the gas chromatographic behaviour of methylchlorosilanes.

It was found that, from the point of view of adsorption and with respect to methylchlorosilanes, Celite was inactive, Sterchamol showed a definite adsorption activity, which was nevertheless different in the case of various methylchlorosilanes, while Termalite fragments were the most active in this connection. Termalite was unsuitable for use as solid support, due to its high adsorption activity.

Further, the effect of stationary liquids having various dipole moments was studied to determine their selectivity when used in column chromatography of methylchlorosilanes. Best separations were attained with liquids of high dipole moments. Of the examined substances (liquid paraffin, silicon oil, α-chloronaphthalene, dibutyl phthalate and nitrobenzene) only the last three compounds may be considered as satisfactory stationary liquids from an analytical aspect.

Complete separation (100% resolution for each pair of components) in a column of 160 cm length, packed with Celite of 0.1—0.3 mm particle size, containing 23% of nitrobenzene at a flowing rate of 50 ml/min. of nitrogen as carrier gas was attained in 30 minutes for the examined six types of chlorosilanes, if the amount of sample weighed did not exceed 5 mg and the quantity of the different components in the mixture was nearly identical.

Problems emerged in the quantitative evaluation of the chromatograms were also investigated.

LITERATUR

1. Garzó, T., Till, F., Till, I.: Magyar Kémiai Foly. **68,** 327 (1962).
2. Schay, G.: A gázkromatográfia alapjai. (Fundamentals of Gas Chromatography) (Akadémiai Kiadó, Budapest) 1961, pp. 18—24 and 36—41. (In Hungarian)
3. Eggerdsen, F. T., Knight, H. S.: Anal. Chem. **30,** 15 (1958).
4. Kaiser, R.: Gas-Chromatographie. (Akad. Verlag, Leipzig) 1960. p. 38.
5. Curran, C., Witucki, R. M., McCusher, P. A.: J. Amer. Chem. Soc. **72,** 4471 (1950).
6. Reilly, E. L., Curran, C., McCusher, P. A.: J. Amer. Chem. Soc. **76,** 3311 (1954).
7. Schaffer, L. H., Flanigen, E. M.: J. Phys. Chem. **61,** 1591 (1957).
8. Schaffer, L. H., Flanigen, E. M.: J. Phys. Chem. **61,** 1595 (1957).

Über einige Probleme der gaschromatographischen Analyse von Methylchlorsilanen

B. LENGYEL, T. GARZÓ und T. SZÉKELY

Zusammenfassung. Die Wirkung verschiedener Trägermaterialen und verschiedener Trennlüssigkeiten auf das gaschromatographische Verhalten von Methylchlorsilanen wurde untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß das Celite überhaupt gar keine, das Sterchamol schon eine bedeutendere — und in Bezug auf gewisse Methylchlorsilanen eine spezifische —, während Bruchstücke von Termalit eine vorzügliche Adsorptionsaktivität gegen Methylchlorsilanen aufweisen. Letztere sind infolge ihrer starken Adsorptionsaktivität zur Anwendung als Trägerstoffe ungeeignet.

Es wurde ferner auch die Wirkung von Flüssigkeiten mit unterschiedlichem Dipolmoment — als Trennflüssigkeiten — auf die Selektivität chromatographischer Säulen gegen Methylchlorsilanen untersucht. Die besten Trennwirkungen wurden bei Flüssigkeiten mit hohem Dipolmoment erreicht. Von den untersuchten Substanzen (Paraffinöl, Siliconöl, α-

Chlornaphthalin, Dibutylphthalat und Nitrobenzol) sind die letzten drei vom analytischen Standpunkt als gut anwendbare Trennflüssigkeiten zu bezeichnen.

Bei den untersuchten sechs Chlorsilanen wurde eine vollkommene Trennung (Trennvermögen, $\delta = 100\%$ für jedes Komponentenpaar) auf einer 160 cm langen 23% Nitrobenzol enthaltenden, mit Celite von 0,1—0,3 mm Körnchengröße gefüllten Säule bei einer Trägergasgeschwindigkeit von 50 ml/min. N_2 in 30 Minuten erreicht, falls die Menge der eingewogenen Proben nicht mehr als 5 mg betrug, und die Anteile der einzelnen Komponenten im Gemisch ungefähr die gleichen waren.

Ferner wurden einzelne, bei der quantitativen Auswertung der Chromatogramme aufgetauchte Probleme gleichfalls untersucht.

О некоторых вопросах газово-хроматографического анализа метилхлорсиланов

Б. ЛЕНДЕЛ, Т. ГАРЗО и Т. СЕКЕЛЬ

Резюме. Авторы изучали влияние различных твердых носителей и закрепленных жидких фаз на газово-хроматографическое поведение метилхлорсиланов. Установили, что по сравнению с метилхлорсиланами «Целит» обнаруживает незначительную, «Стерхамол» более значительную и специфическую для отдельных метилхлорсиланов, а мелочь «Термалит» очень высокую адсорпционную активность. Сильная адсорпционная активность последнего делает его непригодным для применения в качестве твердого носителя.

Изучали влияние обладающих различными дипольными моментами растворов — как закрепленных фаз — на избирательность хроматографической колонки в отношении метилхлорсиланов. Самое лучшее отделение получили с жидкостью, обладающей большим дипольным моментом. Из испытанных веществ (парафиновое масло, силиконовое масло, α-хлорнафталин, дибутилфталат и нитробензол) последние три — с точки зрения анализа — оказались хорошо применимыми в качестве закрепленной фазы.

На колонке длиной в 160 см, наполненной целитом, диаметр зерен которого равен 0,1—0,3 мм, и содержащим 23% нитробензола, при скорости несущего газа N_2 50 мл/мин, для исследуемых шести хлорсиланов получили полное отделение в течение 30 минут (разрешающущая способность $\vartheta = 100\%$ для каждой пары компонетов), если количество навески не превышало 5 мг-ов и если количество отдельных компонентов в смеси было примерно одинаковое.

Кроме этого обсуждают также отдельные проблемы, возникшие при количественной оценке хроматограмм.

Prof. Dr. Béla LENGYEL
Mrs. Gabriella GARZÓ
Tamás SZÉKELY
Budapest VIII. Múzeum körút 6—8

ÜBER DIE WIRKUNG EINES SINUSSTROMS AUF ELEKTRODENVORGÄNGE, X.*

WIRKUNG EINES SINUSSTROMS AUF DIE WASSERSTOFFÜBERSPANNUNG AN DER PLATINKATHODE

T. ERDEY-GRÚZ, J. DÉVAY und I. VAJASDY

(Lehrstuhl für Physikalische Chemie und Radiologie der L. Eötvös Universität Budapest, und Forschungsgruppe für Elektrochemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften)

Eingegangen am 11. Oktober 1961

In unserer früheren Mitteilung [1] befaßten wir uns mit der Wirkung, die ein, dem elektrolysierenden Gleichstrom überlagerter, sinusförmiger Wechselstrom auf die Wasserstoffüberspannung ausübt, welche an der Quecksilberkathode in n H_2SO_4-Lösung auftritt. Es wurde festgestellt, daß der Wechselstrom die Überspannung umso mehr verringert, je geringer seine Frequenz und je größer seine Amplitude ist. Die Erscheinung läßt sich damit erklären, daß die Tafel'sche Gleichung, die die Wasserstoffüberspannung als Funktion der Stromstärke beschreibt [2—12] nicht linear ist und daher die, durch den Wechselstrom verursachte periodische Schwankung des Elektrodenpotentials das Zeitmittel der Überspannung gegenüber der, bei Gleichstromelektrolyse beobachteten Überspannung verschiebt. Auf Grund dieser Überlegung wurde, unter Berücksichtigung der Kapazität der Elektrode für den Fall der Elektrolyse mit überlagertem Wechselstrom eine Gleichung der periodischen Änderung der Überspannung (η) abgeleitet [13], wonach

$$\eta = a + b \ln(bC) + b B \sin \omega t -$$

$$- b \ln \left\{ \frac{I_0(B)}{A} + 2 \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k I_{2k}(B) \frac{2 k \omega \sin 2 k \omega t + A \cos 2 k \omega t}{A^2 + (2 k\omega)} + \right. \tag{1}$$

$$\left. + 2 \sum_{k'=1}^{\infty} (-1)^{k'+1} I_{2k'-1}(B) \frac{A \sin(2k' - 1)\omega t - (2k' - 1)\omega \cos(2k' - 1)\omega t}{A^2 + (2k' - 1)^2 \omega^2} \right\}$$

wo $A = \frac{i_=}{Cb}$, $B = \frac{i_m}{Cb\omega}$, $i_=$ die Stärke des Gleichstroms, i_m die maximale Stärke des Wechselstroms, C die Kapazität der Elektrode, ω die Kreisfrequenz des Wechselstromes ($\omega = 2\pi f$, wo f die Frequenz ist) $I_0(B)$, $I_{2k}(B)$ und $I_{2k'-1}(B)$ modifizierte Besselfunktionen erster Art, t die Zeit, und schließlich a und b die Konstanten der Tafel'schen Gleichung $\eta = a + b \ln i_=$ sind.

* Mitteilung IX: Acta Chim. Hung. **35**, 265 (1963).

In diesem Fall beträgt das Zeitmittel der Überspannung [14]

$$\overline{\eta}_{\sim} \cong a + b \ln(Cb) - b \ln \frac{I_0(B)}{A} + b \left\{ \frac{1}{4} \left(\frac{A}{I_0(B)} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} d_n^2 \right\} \qquad (2)$$

wo

$$d_n = \left(\cos n \frac{\pi}{2} + \sin n \frac{\pi}{2} \right) \frac{2 I_n(B)}{\sqrt{A^2 + (n\omega)^2}} \quad (n = 1, 2, 3 \ldots)$$

Das Zeitmittel der, durch den Wechselstrom verursachten Überspannungsänderung ist also

$$\triangle \overline{\eta} \cong - b \ln I_0(B) + \left\{ \frac{1}{4} \left(\frac{A}{I_0(B)} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} d_n^2 \right\} \qquad (3)$$

Die mittels der abgeleiteten Gleichungen berechneten Werte stimmten im Falle der Quecksilberkathode befriedigend mit den experimentell gefundenen überein.

Im weiteren Verlauf befaßten wir uns mit der Wirkung des Wechselstromes auf die Überspannung an der Platinkathode. Im folgenden werden die diesbezüglichen Ergebnisse behandelt.

Meßverfahren

Die Versuche wurden in einer Einrichtung ausgeführt, deren Schaltschema auf Abb. 1 dargestellt ist. Die Spannung vom elektronischen Gleichstromgenerator G_1 wurde über das Ampèremeter M und die Drossel H (90 Hy) an die untersuchte Elektrode A, aus blankem Platinblech der Oberfläche 4,2 mm² und die Pt-Elektrode B gelegt. Die Elektrode A war im Glasgefäß F_1 mit Schliffverschluß, die Elektrode B im Gefäß F_2 untergebracht. Die beiden Gefäße waren durch das, mittels Schottschen Glasfilters G3 abgeschlossene Glasrohr S verbunden. Der Wechselstrom wurde durch den Tonfrequenzgenerator G_2 bzw. den Leistungsverstärker E_1 geliefert und über die Widerstände R_1 (1000 Ω) und R_2 (8—10 000 Ω) sowie den Kondensator C (12 μF) an die Elektroden A und B gelegt. Die Drossel H und der Kondensator C diente zur Abtrennung der Gleich- und Wechselstromkreise. Die Gleichstromstärke wurde am Gerät M abgelesen, die Wechselstromstärke aus dem, am Widerstand R_1 auftretenden und am Wechselspannungs-Röhrenvoltmeter V_1 gemessenen Spannungsabfall berechnet. Der Innenwiderstand der Gleich- und Wechselstromquellen war groß, sodaß die Stärke der Ströme durch Änderungen der Widerstände bzw. Impedanzen der Stromkreise und der Polarisation der Elektroden nicht beeinflußt wurde.

Das Potential der Elektrode A wurde mit der reversieblen Elektrode D verglichen, die in dem, mit Schliffstopfen versehenen Gefäß F_3 untergebracht wurde und die in eine Lösung der gleichen Zusammensetzung tauchte, welche Gefäß F_1 enthielt. Die Verbindung zwischen Gefäß F_1 und F_3 wurde durch die Luggin-Kapillare L hergestellt, deren Öffnung sich nahe der Elektrode A befand. Das Zeitmittel des Potentials der Elektrode A wurde am Gleichspannungs-Röhrenvoltmeter V_2 gemessen, die periodischen Potentialschwankungen über den elektronischen Spannungsverstärker E_2 durch den einen Strahl des Zweistrahlen-Oszilloskops O photographisch festgehalten. Durch den anderen Strahl des Oszilloskops wurde die Wechselspannung abgebildet, die zwischen der Elektrode A und dem Ende des Widerstandes R_2 auftritt. Die verhältnismäßig großen Werte des Widerstandes R_2, des Innenwiderstandes der Zelle sowie der Kapazitäten der Elektroden A und B sicherten, daß genannte Wechselspannung mit dem Wechselstrom praktisch in Phase war, sodaß an den Oszillogrammen die Phasenverhältnisse zwischen den periodischen Potentialänderungen an der Elektrode A und dem Wechselstrom untersucht werden konnten.

Die Gefäße F_1, F_2 und F_3 waren gleichermaßen mit n H_2SO_4-Lösung gefüllt, so daß die Potentialdifferenz zwischen A und D unmittelbar die Überspannung gibt. Die Lösung

wurde aus H_2SO_4 analytischen Reinheitsgrades und zweimal destilliertem Wasser bereitet. Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt. Für das energische Rühren der Lösung in Gefäß F_1 sorgte der eingebaute Rührer *I*.

Die Meßelektrode bestand aus Platinblech der Reinheit 99,99%, das in ein Glasrohr eingeschmolzen war. Vor Gebrauch wurde die Elektrode je 15 Minuten in siedende, 65%ige Salpetersäure bzw. 31%ige Salzsäure getaucht und nach gründlicher Spülung während 2 Stunden in siedendem, zweimal destilliertem Wasser gehalten, wobei das Wasser alle 15 Minuten gewechselt wurde. Hierauf wurde die Elektrode in das Gefäß F_2 eingesetzt und vor Beginn der Messungen während 20 Stunden mit einer Stromstärke von $5 \cdot 10^{-3}$ A kathodisch polarisiert, während durch die Lösung gereinigter Wasserstoff geleitet wurde. Im Laufe der Elektrolyse wurde beobachtet, daß die Überspannung an der Elektrode anfangs rasch, später immer langsamer zunahm [15—18]. Nach 20-stündiger Vorelektrolyse änderte sich die Überspannung

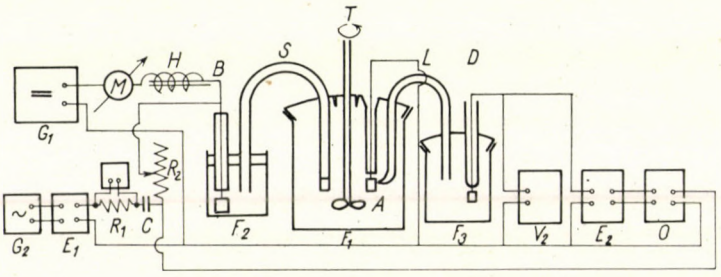


Abb. 1. Skizze der Meßeinrichtung

während der Messungen nur noch so wenig, daß sie als praktisch konstant betrachtet werden konnte.

Während der Messungen wurde durch die Gefäße F_1 und F_3 gereinigter Wasserstoff geleitet. Die verhältnismäßig starke Blasenbildung an der Elektrode infolge der Elektrolyse und das Haften der Blasen an der Oberfläche verringerte trotz energischen Rührens der Lösung von Zeit zu Zeit die wirksame Oberfläche der Elektrode. Dies hatte eine zeitliche Schwankung der Überspannung zur Folge. Bei den einzelnen Beobachtungen wurde immer die minimale Überspannung berücksichtigt, die zu der maximalen Elektrodenoberfläche gehört. Die Meßergebnisse waren bis auf ca. ± 10 mV reproduzierbar.

Meßergebnisse

Nach der beschriebenen Vorbereitung der Elektrode erwies sich die Tafelsche Gleichung des Typs

$$\eta = a + b \ln i_{=}$$

gültig, wobei die Werte $a = -0{,}805$ und $b = -0{,}138$ erhalten wurden.

Bei den Messungen mit überlagertem Wechselstrom wurde zuerst der polarisierende Gleichstrom, sodann, nach Ablesen der Überspannung der Wechselstrom eingeschaltet und die Einstellung der neuen, als stationär betrachtbaren Überspannung abgewartet.

Die Werte der Verminderung des Zeitmittels der Überspannung ($\Delta\overline{\eta}$, gemessen am Instrument V_2) unter Einwirkung von Wechselstrom verschiedener Frequenz und Stärke ($i_{\sim}$) sind auf Abb. 2 als Funktion von $\log i_{=}$ dargestellt. Wie ersichtlich, ist $\Delta\overline{\eta}$ umso grösser, je geringer $\log i_{=}$ und f und je größer $i_{\sim}$

ist. Die Ergebnisse sind jenen ähnlich, die bei der Untersuchung der Überspannungsverminderung durch Wechselstrom an der Quecksilberkathode in in n H_2SO_4-Lösung erhalten wurden.

Ein typisches Beispiel der Oszillogramme, die die Änderung der Überspannung durch den Wechselstrom anzeigen, ist auf Abb. 3 dargestellt. In der

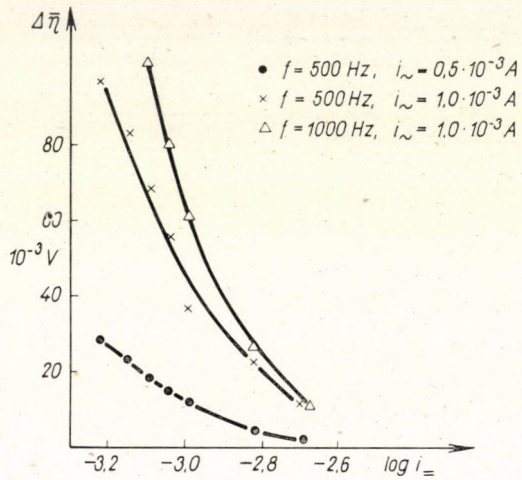


Abb. 2. Durch Wechselstrom verursachte Überspannungsverringerung

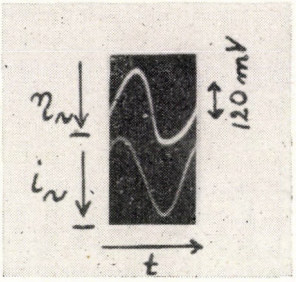


Abb. 3. Oszillogramm der periodischen Überspannungsänderung. $f = 500$ Hz, $i_{\sim} = 1 \cdot 10^{-3}$ A, $i_{=} = 0{,}6 \cdot 10^{-3}$ A

Abbildung sind die Richtung der negativeren Werte der Überspannung und der Stromstärke, die Richtung der Zeitskala und der Maßstab der η-Achse angedeutet. Es läßt sich beobachten, daß im oberen Teil der Kurve, der die negativeren (weniger positiven) Überspannungen darstellt, die Phase des Stromes jener der Überspannung immer voraneilt, während die Phasenverschiebung bei negativeren Überspannungen geringer ist und sogar verschwindet. Beachtenswert ist die Verzerrung der Sinusform bei der Überspannungskurve; charakteristisch ist die Abflachung der Kurve bei negativeren Über-

spannungen. Die Ergebnisse sind jenen ähnlich, die an der Quecksilberkathode beobachtet wurden.

Zur quantitativen Auswertung der Meßergebnisse war auch die Kenntnis der Kapazität der Elektrode nötig. Die Ersatzschaltung der Elektrode kann in erster Näherung wie auf Abb. 4 angenommen werden, wo C die Elektrodenkapazität, R^* ein Widerstand mit einer, der Tafelschen Gleichung entsprechenden Kennlinie und r den Widerstand des Flüssigkeitsteiles zwischen der Luggin-Kapillare und der Elektrode darstellen.

Zur Bestimmung des Wertes von r wurde mittels eines elektronischen Multivibrators ein Strom erzeugt, bei dem kurzzeitige negative Stromstöße mit längeren, stromlosen Perioden abwechselten. Dieser Strom wurde in einer

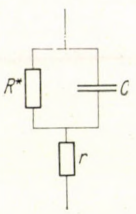


Abb. 4. Ersatzschaltung der Elektrode

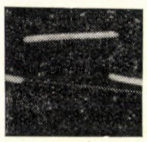


Abb. 5. Oszillogramm zur Bestimmung von r

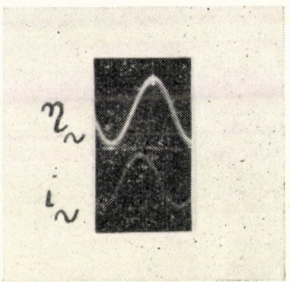


Abb. 6. Oszillogramm zur Bestimmung von C

Anordnung, wie sie auf Abb. 1 dargestellt ist, an die Elektroden A und B gelegt und die Änderung des Potentials der Elektrode A gegenüber jenem der Elektrode D am Oszilloskop beobachtet. Ein typisches Beispiel der erhaltenen Oszillogramme ist auf Abb. 5 dargestellt. Der plötzliche Potentialsprung im Oszillogramm ergibt den Spannungsabfall, der durch den Stromstoß am Widerstand r verursacht wird [19], sodaß r in Kenntnis der Intensität der Stromstöße berechnet werden kann. In unserem Falle hing der Wert von r von der relativen Lage der Luggin-Kapillare zur Elektrode ab und betrug ca 10 Ω.

In Kenntnis von r wurden die Werte von C bestimmt, indem in der gegebenen Schaltung nach Abb. 1 bei verschiedenen Werten von $i_=$ Wechselstrom mit der, bei der Messung der Überspannungsverschiebung üblichen Frequenz und geringer Intensität durch die Elektroden geleitet wurde. Ein typisches Beispiel der periodischen Änderungen des Potentials der Elektrode A und der Phasenverhältnisse des Wechselstromes weist das Oszillogramm der Abb. 6 auf. Aus den periodischen Elektrodenpotentialänderungen läßt sich in Kenntnis von $i_\sim$ die Impedanz ($|Z|$) der Elektrode bei verschiedenen Überspannungen berechnen, weiterhin läßt sich aus den Oszillogrammen auch die Größe der Phasenverschiebung (φ) bestimmen. Es muß hier bemerkt werden, daß die Intensität des bei der Kapazitätsmessung verwendeten Wechselstromes

so gering war (max. $2 \cdot 10^{-4} A$), daß sie an der Elektrode eine Überspannungsverminderung von höchstens 2—3 mV verursachte. Wegen des geringen $i_{\sim}$ erreichte auch die periodische Potentialschwankung an der Elektrode nur so geringe Werte, daß die sonst vom Elektrodenpotential abhängigen Werte von C und R^* innerhalb der Potentialänderungen, die in je einem Oszillogramm auftreten, als konstant betrachtet wurden.

An Hand der angeführten Meßergebnisse beträgt die resultierende Impedanz von C und R^* in Parallelschaltung nach dem symbolischen Verfahren

$$\frac{R^* \dfrac{1}{j\omega C}}{R^* + \dfrac{1}{j\omega C}}, \quad \text{wo } j = \sqrt{-1}$$

und die Impedanz der Elektrode nach Abb. 4:

$$Z = r + \frac{R^* \dfrac{1}{j\omega C}}{R^* + \dfrac{1}{j\omega C}} = r + \frac{R^*}{1 + j\omega R^* C} \tag{4}$$

woraus

$$Z - r = \frac{R^*}{1 + j\omega R^* C} \tag{5}$$

Es gilt bekanntlich

$$Z = |Z| e^{j\varphi} \tag{6}$$

Durch Substitution von (6) in (5) und Erweiterung der rechten Seite durch $(1 - j\,\omega\, R^* C)$ erhalten wir

$$|Z| e^{j\varphi} - r = \frac{R^* (1 - j\omega R^* C)}{1 + (\omega R^* C)^2} \tag{7}$$

Nach der Eulerschen Beziehung ist

$$e^{j\varphi} = \cos\varphi + j \sin\varphi \tag{8}$$

Durch Einsetzen in (7) wird

$$|Z| \cos\varphi + |Z|\, j \sin\varphi + r = \frac{R^* (1 - j\omega R^* C)}{1 + (\omega R^* C)^2} \tag{9}$$

Durch Trennung der reellen und imaginären Teile der Gleichung und Einführung der Bezeichnungen α und β erhalten wir

$$\alpha = |Z| \cos\varphi - r = \frac{R^*}{1 + (\omega R^* C)^2} \tag{10}$$

und

$$\beta = |Z| \sin\varphi = -\frac{\omega R^{*2} C}{1+(\omega R^* C)^2} = -\frac{R^*(\omega R^* C)}{1+(\omega R^* C)^2} \tag{11}$$

Führen wir die folgende Bezeichnung ein:

$$\gamma = \omega R^* C \tag{12}$$

so wird

$$\alpha = \frac{R^*}{1+\gamma^2} \tag{13}$$

und

$$\beta = -\frac{R^* \gamma}{1+\gamma^2} \tag{14}$$

Durch Einsetzen von (13) in (14)

$$\beta = -\alpha\gamma \tag{15}$$

woraus

$$\gamma = -\frac{\beta}{\alpha} \tag{16}$$

Durch Einsetzen von (16) in (13) und Auflösung nach R^*

$$R^* = \alpha\left[1+\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^2\right]. \tag{17}$$

Hiernach erhalten wir durch Verwendung von (17), (10) und (11)

$$R^* = \{|Z| \cos\varphi - r\}\left\{1+\left(\frac{|Z|\sin\varphi}{|Z|\cos\varphi - r}\right)^2\right\} \tag{18}$$

und durch Verwendung von (16) und (12)

$$C = -\frac{\beta}{\alpha\omega R^*} \tag{19}$$

Indem wir (10), (11) und (18) einsetzen, wird

$$C = -\frac{|Z|\sin\varphi}{\omega\{|Z|\cos\varphi - r\}\left[\{|Z|\cos\varphi - r\}\left\{1+\left(\frac{|Z|\sin\varphi}{|Z|\cos\varphi - r}\right)^2\right\}\right]} =$$

$$= \frac{|Z|\sin\varphi}{\omega\{|Z|\cos\varphi - r\}^2\left\{1+\left(\frac{|Z|\sin\varphi}{|Z|\cos\varphi - r}\right)^2\right\}} =$$

$$= -\frac{|Z|\sin\varphi}{\omega\left[\{|Z|\cos\varphi - r\}^2 + \{|Z|\sin\varphi\}^2\right]} \tag{20}$$

Die auf obige Art, nach Gleichung (20) berechneten Kapazitäten der untersuchten Elektrode sind für den Durchgang von Wechselströmen der Frequenzen 500 bzw. 1000 Hz und für verschiedene Überspannungen auf Abb. 7 dargestellt. Die An aben sind Mittelwerte aus vier Messungen, der maximale Fehler des Mittelwertes betrug 15%.

Es läßt sich feststellen, daß die Kapazität der Platinelektrode frequenzabhängig ist. Der Grund hierfür besteht nach Literaturangaben [20, 21] darin, daß die Adsorption des atomaren Wasserstoffes an der Elektrodenoberfläche ein Vorgang ist, der mit endlicher Geschwindigkeit verläuft.

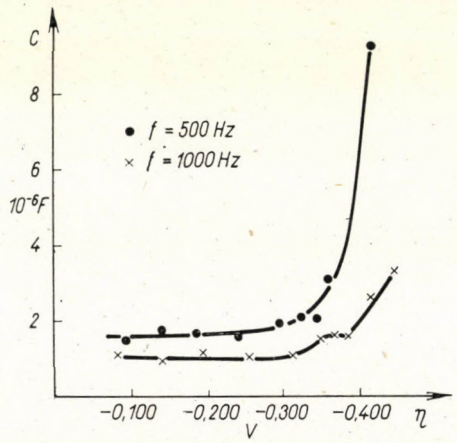


Abb. 7. Kapazität der Elektrode als Funktion der Überspannung

Es muß auf den Umstand hingewiesen werden, daß der, am Widerstand r auftretende Spannungsabfall die Meßwerte des Zeitmittels sowie der periodischen Änderung der Überspannung verfälscht. Zur Verminderung dieses Fehlers wurde in Kenntnis von r und der Stärke des, durch die Elektrode fließenden Stromes, der ohmische Spannungsabfall jedesmal in Abzug gebracht.

Deutung der Ergebnisse

Aus dem Umstand, daß die Überspannungsverminderung an der Platinkathode der entsprechenden Erscheinung an der Quecksilberkathode ähnlich ist, läßt sich darauf schließen, daß der Grund auch in diesem Fall die Verschiebung des Zeitmittels der Überspannung infolge der Asymmetrie der Tafelschen Gleichung ist. Zum Nachweis wurden die für den Fall der Quecksilberelektrode abgeleiteten Gleichungen (1), (2) und (3) auf das Verhalten der Platinkathode angewandt.

Die Anwendbarkeit der Gleichung (1), die die periodischen, zeitlichen Änderungen der Überspannung beschreibt, wird durch Abb. 8 und 9 veran-

schaulicht. Bei der Berechnung wurde die Fourier-Reihe im Argument des logarithmischen Ausdruckes in Gleichung (1) durch ein Fourier-Polynom fünfter Ordnung ersetzt. In beiden Fällen wurde der der Meßfrequenz entsprechende Kapazitätswert verwendet. Die Ableitung der Gleichung erfolgte

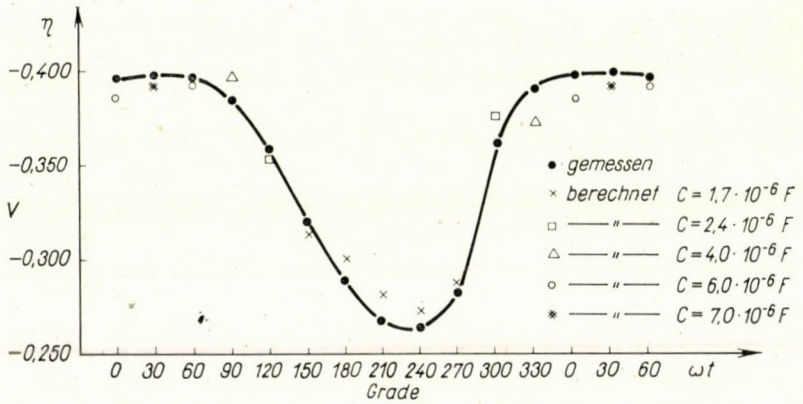


Abb. 8. Gemessene und berechnete zeitliche Änderung der Überspannung ($i_{=} = 0{,}7 \cdot 10^{-3}$ A, $i_{\sim} = 0{,}5 \cdot 10^{-3}$ A, $f = 500$ Hz)

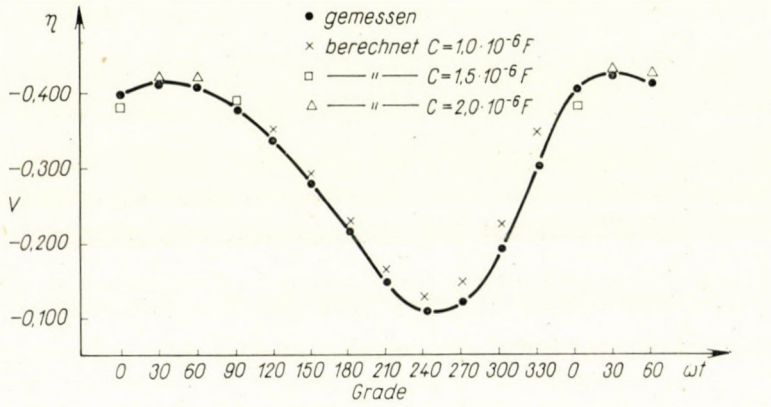


Abb. 9. Gemessene und berechnete zeitliche Änderung der Überspannung ($i_{=} = 0{,}6 \cdot 10^{-3}$ A, $i_{\sim} = 1 \cdot 10^{-3}$ A, $f = 1000$ Hz)

unter der Annahme, daß C von der Überspannung unabhängig sei. Dies trifft laut Abb. 7 nicht vollständig zu. Ähnlich, wie bei den Berechnungen bezüglich der Quecksilberelektrode, wurde wegen der Änderung von C mit η die, den einzelnen Werten von ωt entsprechenden Werte von η mittels Gleichung (1) im allgemeinen unter Verwendung jener Werte von C berechnet, die zu der, im gegebenen Zeitpunkt experimentell beobachteten Überspannung gehörten. (Die, bei der Berechnung verwendeten Werte von C sind auf Abb. 8 und 9

angegeben.) Dieses Rechenverfahren ist auch theoretisch nicht exakt und kann nur als erste Näherung betrachtet werden; trotzdem kann man die Anpassung der berechneten Werte an die gemessenen Kurven als befriedigend bezeichnen.

Über den Einfluß verschiedener Werte von C auf die Berechnung von η gibt Tab. I für einige Werte von ωt Aufschluß. Wie ersichtlich, beeinflußt eine geringe Änderung des Wertes von C den Wert von η nicht wesentlich.

Tabelle I

Einfluß des Wertes von C auf die Berechnung der Überspannung
($i_{=} = 0{,}7 \cdot 10^{-3}$ A, $i_{\sim} = 0{,}5 \cdot 10^{-3}$ A, $f = 500$ Hz)

ωt Grad	C 10^{-6} F	η 10^{-3} V
0	6,0	−385
	8,0	−378
	10,0	−370
90	2,4	−380
	2,8	−388
	3,5	−393
	4,0	−397
150	1,7	−311
	2,0	−326
	2,4	−344
180	1,7	−300
	2,4	−320
	2,8	−326

Die Brauchbarkeit der Gleichungen (2) und (3) stellt, für einige Beispiele, Tab. II dar. Wie ersichtlich, weisen die gemessenen und berechneten Werte des Zeitmittels der Überspannung sowie der, durch den Wechselstrom verursachten Überspannungsänderung eine gute Übereinstimmung auf, obwohl Gleichungen (2) und (3) streng betrachtet ebenfalls nur unter der Bedingung $C =$ konst. gültig sind. In der Tabelle sind jene Werte von C (die zum gemessenen $\overline{\eta}_{\sim}$ gehörigen Werte) angeführt, die bei der Berechnung verwendet wurden.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß die überspannungsverringernde Wirkung des Wechselstromes, ähnlich, wie an der Quecksilberkathode, auch an der Platinkathode durch die Nichtlinearität der Tafelschen Gleichung erklärt werden kann.

Tabelle II

Gemessene und berechnete Werte der Überspannungsänderung und des Zeitmittels der Überspannung

f Hz	$i_{\sim}$ 10^{-3} A	$i_{=}$ 10^{-3} A	C 10^{-6} F	Gemessen $\Delta\overline{\eta}$ 10^{-3} V	Berechnet $\Delta\overline{\eta}$ 10^{-3} V	Gemessen $\overline{\eta}_{\sim}$ 10^{-3} V	Berechnet $\overline{\eta}_{\sim}$ 10^{-3} V
1000	1	0,6	1,0	97	91	−258	−260
1000	1	0,8	1,2	69	66	−307	−312
1000	1	1,0	1,4	37	40	−351	−350
500	1	0,8	1,7	103	111	−270	−263
500	1	1,0	2,4	62	59	−328	−322

ZUSAMMENFASSUNG

Ein dem polarisierenden Gleichstrom überlagerter sinusförmiger Wechselstrom verringert die Wasserstoffüberspannung an der Platinkathode in n H_2SO_4-Lösung. Die Abnahme der Überspannung ist umso größer, je größer die Dichte und je geringer die Frequenz des Wechselstromes ist. Die Erscheinung läßt sich damit erklären, daß die, durch den Wechselstrom verursachten, periodischen Potentialschwankungen wegen der Asymmetrie der Tafelschen Gleichung das Zeitmittel der Überspannung verschieben. Die Versuchsergebnisse stehen in gutem Einklang mit den Überspannungswerten, welche mittels Gleichungen berechnet werden, die auf Grund obiger Überlegung, unter Berücksichtigung der Kapazität der Elektrode abgeleitet wurden.

LITERATUR

1. Erdey-Grúz, T., Dévay, J., Vajasdy, I., Horányi, Gy.: Magyar Kémiai Folyóirat, **67,** 244 (1961); Acta Chim. Hung. **30,** 29 (1962).
2. Tafel, J.: Z. phys. Chem. **50,** 641 (1905).
3. Bowden, F. P.: Proc. Roy. Soc., London **126A,** 107 (1929).
4. Erdey-Grúz, T., Volmer, U.: Z. Phys. Chem. **A150,** 203 (1930).
5. Hickling, A., Salt, F. W.: Trans. Faraday Soc. **37,** 334 (1941).
6. Frumkin, A.: Acta Physicochim. URSS **18,** 23 (1943).
7. Jofa, Z. A., Frumkin, A.: Acta Physicochim. URSS **18,** 183 (1943).
8. Jofa, Z. A., Frumkin, A.: Ж. физ. хим. СССР (Sch. Fiz. Khim SSSR) **18,** 268 (1944)
9. De Béthune, A. J., Kimball, G. E.: J. Chem. Phys. **13,** 53 (1945).
10. Bockris, J. O'M.: Chem. Revs. **43,** 525 (1948).
11. Post, B., Hiskey, C. F.: J. Amer. Chem. Soc. **72,** 4203 (1950).
12. Bockris, J. O'M., Potter, E. C.: J. Electrochem. Soc. **99,** 169 (1952).
13. Erdey-Grúz, T., Dévay, J., Horányi, Gy., Vajasdy, I., Mészáros, L.: Magyar Kémiai Folyóirat **67,** 378 (1961); Acta Chim. Hung. **30,** 431 (1962).
14. Erdey-Grúz, T., Dévay, J., Vajasdy, I., Horányi, Gy., Mészáros, L.: Magyar Kémiai Folyóirat **67,** 446 (1961); Acta Chim. Hung. **32,** 363 (1962).
15. Masing, G., Laue, G.: Z. phys. Chem. **178,** 1 (1936).
16. Hickling, A., Salt, F. W.: Trans. Faraday Soc. **36,** 1226 (1940).
17. Schuldiner, S.: J. Electrochem. Soc. **101,** 426 (1954).
18. Frumkin, A.: Z. phys. Chem. **207,** 321 (1957).
19. Dévay, J.: Magyar Kémiai Folyóirat **64,** 16 (1958).
20. Frumkin, A.: Disc. Faraday Soc. **1,** 57 (1947).
21. Wicke, R., Weblus, B.: Z. Elektrochem. **56,** 169 (1952).

Effect of Sinusoidal Current on Electrode Processes, X.

Effect of Sinusoidal Current on the Hydrogen Overpotential on Platinum Cathode

T. ERDEY-GRÚZ, J. DÉVAY and I. VAJASDY

Summary. The hydrogen overpotential occurring in a solution of 1.0 *N* sulphuric acid on a platinum cathode decreases on the effect of a sinusoidal alternating current superposed on the polarizing direct current. The extent of the decrease in overpotential is the greater, the higher is the current density of the alternating current and the lower is its frequency. The phenomenon can be explained by the shift of the mean values in time of the overpotentials caused by periodical fluctuations of electrode potentials on the effect of alternating current, due to the asymmetry of the Tafel equation. The experimental data were in a fair accordance with the overpotential values calculated on the basis of the above considerations with the aid of equations derivable on taking into account the capacitance of the electrode.

Влияние синусоидального тока на электродные процессы, X.

Влияние синусоидального тока на перенапряжение водорода на платиновом катоде

Т. ЭРДЕИ-ГРУЗ, Й. ДЕВАИ и И. ВАЯШДИ

Резюме. Синусоидальный переменный ток, наложенный на поляризующий постоянный ток, снижает перенапряжение водорода, возникающее на платиновом катоде в нормальном растворе H_2SO_4. Снижение перенапряжения тем более значительное, чем более высокая плотность тока и чем меньше частота переменного тока. Это явление объясняется тем, что периодические колебания электродного потенциала, возникающие при действии переменного тока, вследствие асимметрии уравнения Тафеля сдвигают временную среднюю величину перенапряжения. Экспериментальные данные хорошо совпадают с расчетными величинами перенапряжения, полученными при помощи уравнений, выведенных на основании вышеуказанного соображения с учетом емкости электрода.

Prof. Dr. Tibor ERDEY-GRÚZ
Dr. József DÉVAY
Frl. Irma VAJASDY
} Budapest VIII. Puskin u. 11—13.

ÜBER DIE WIRKUNG EINES SINUSSTROMS AUF ELEKTRODENVORGÄNGE, XI.*

WIRKUNG EINES WECHSELSTROMS AUF DIE KORROSION DES METALLPAARES Hg—Zn BEI EINEM VORGANG MIT GEMISCHTER STEUERUNG

T. ERDEY-GRÚZ, J. DÉVAY und R. SZEGEDI

(Lehrstuhl für Physikalische Chemie und Radiologie der L. Eötvös Universität, Budapest, und Forschungsgruppe für Elektrochemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 4. November 1961

Es wurde in unserer früheren Mitteilung [1] dargelegt, daß im Falle eines galvanischen Elementes aus dem Metallpaar Hg—Zn in 5%-iger KCl-Lösung der Durchgang von Wechselstrom durch die Hg-Elektrode die Korrosion des Zinks erhöht. Die Erscheinung läßt sich damit erklären, daß der Wechselstrom die Wasserstoffüberspannung an der Hg-Elektrode erniedrigt und deshalb die Polarisation des galvanischen Elementes abnimmt. Die Abnahme der Überspannung ist eine Folge dessen, daß die Polarisierbarkeit der Hg-Elektrode von einem gegebenem Elektrodenpotential aus in Richtung positiver bzw. negativer Potentiale verschieden ist, weshalb die, unter Einwirkung des Wechselstromes auftretenden, periodischen Potentialänderungen das Zeitmittel der Überspannung verschieben.

Desgleichen verursacht im Falle des genannten galvanischen Elementes der Durchgang des Wechselstromes auch durch die Zn-Elektrode eine Korrosionserhöhung [2], weil der Wechselstrom, infolge der asymmetrischen Polarisierbarkeit der Zn-Elektrode die Polarisation der Anode erniedrigt.

Es erschien interessant, obige Untersuchungen auch auf den Fall zu beziehen, in dem der Wechselstrom gleichzeitig durch die Hg- und Zn-Elektrode fließt. Im folgenden werden unsere diesbezüglichen Ergebnisse mitgeteilt.

Meßeinrichtung und Meßergebnisse

Das Prinzip der Meßeinrichtung wird durch Abb. 1 veranschaulicht. Das Metallpaar, welches die, die Korrosion verursachenden, lokalen Elemente in erster Näherung modellierte, bestand aus der Hg-Elektrode mit einer Oberfläche von 1 cm^2, die in einem kelchförmigen Glasgefäß untergebracht war, sowie aus der Zn-Elektrode von ebenfalls 1 cm^2, die mittels Pizein in einem Glasrohr befestigt war. Die Elektroden tauchten in eine 5%ige KCl-Lösung. Der Stromkreis der beiden Elektroden wurde über die Drossel H der Selbstinduktion 98 Hy und das Galvanometer A_1 der Empfindlichkeit $6{,}7 \cdot 10^{-7}$ A/Skt zur Messung der Gleichstromintensität geschlossen.

Der Wechselstrom veränderlicher Frequenz vom Tonfrequenzgenerator G wurde mittels des veränderlichen Widerstandes R über die Kondensatoren C_1 und C_2 von je 10 μF Kapazität zwischen der Hg- und Zn-Elektrode verteilt. Das Intensitätsverhältnis der, durch die einzelnen Elektroden fließenden Wechselströme konnte durch entsprechende Einstellung

* Mitteilung X: Acta Chim. Hung. **37**, 53 (1963).

des Gleitkontaktes von R verändert und die einzelnen Stromstärken an den Milliamperemetern A_2 und A_3 abgelesen werden. Der Wechselstromkreis wurde über die, ebenfalls in der Lösung untergebrachte Pt-Elektrode geschlossen. Die Kondensatoren C_1 und C_2 sowie die Drossel H dienten zur Abtrennung der Gleich- und Wechselstromkreise.

In den Versuchen wurde das Zeitmittel der Klemmenspannung zwischen der Hg- und Zn-Elektrode am Gleichspannungs-Röhrenvoltmeter V gemessen.

Die Lösungen wurden aus KCl analytischen Reinheitsgrades mit destilliertem Wasser bereitet. Die Hg-Elektrode bildete vakuumdestilliertes Quecksilber. Der Reinheitsgrad des

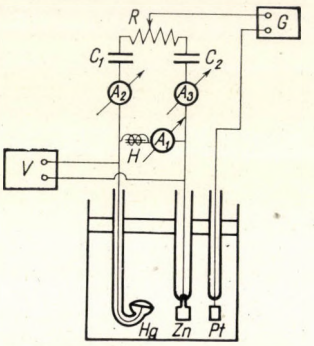


Abb. 1. Skizze der Meßeinrichtung

Zinks betrug 99%; die Elektrodenoberfläche wurde vor der Messung mit Schleifpapier gereinigt, während 10 Minuten in n HCl geätzt und nach Spülung mit destilliertem Wasser verwendet. Die, bei den Messungen verwendete Lösung, stand mit der Luft in Berührung. Vor Beginn der eigentlichen Messungen wurde der Stromkreis der Hg- und Zn-Elektroden während 3 Stunden kurzgeschlossen, da unseren Erfahrungen nach der stationäre Zustand nach dieser Zeit praktisch eingestellt war (der, durch das, aus dem Metallpaar gebildete galvanische Element gelieferte Gleichstrom wurde stationär).

Das aus dem Metallpaar Hg—Zn gebildete galvanische Element lieferte einen Gleichstrom ($i_=$) der Stärke $15 \cdot 10^{-6} A$. Diese Stromstärke ist für die Korrosion der Zn-Anode charakteristisch. Wechselstrom verschiedener Fre-

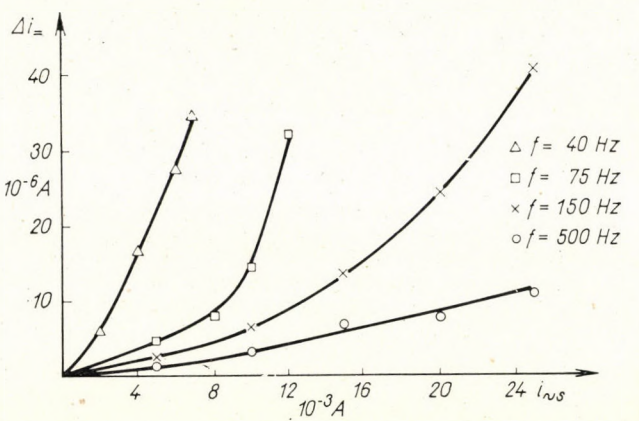


Abb. 2. Wirkung von Wechselstrom auf den Gleichstrom, der von einem, aus dem Metallpaar Hg—Zn gebildeten galvanischen Element geliefert wird, bei gleichmäßiger Verteilung des Wechselstromes

quenz (f), der zwischen der Hg- und der Zn-Elektrode im Verhältnis von 50—50% verteilt wurde (die gesamte Effektivstärke des, durch den Generator gelieferten Wechselstromes ist $i_{\sim s}$) erhöhte die Korrosion der Zn-Anode. Den Anstieg ($\Delta i_{=}$) der Gleichstromstärke $i_{=}$ veranschaulicht Abb. 2. Wie ersicht-

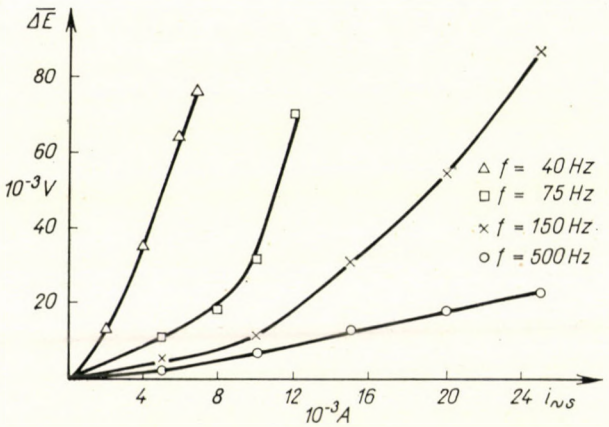


Abb. 3. Wirkung von Wechselstrom auf die Klemmenspannung des, aus dem Metallpaar Hg—Zn gebildeten, galvanischen Elementes, bei gleichmäßiger Verteilung des Wechselstromes

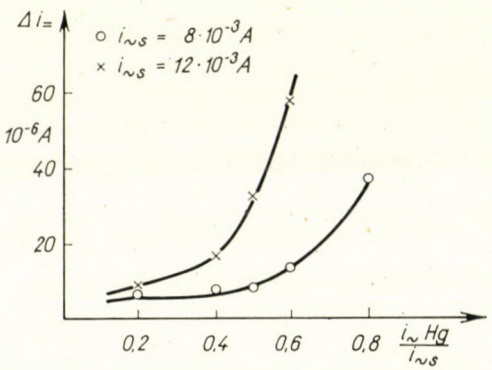


Abb. 4. Wirkung der Verteilung des Wechselstromes auf den Gleichstrom, der von einem, aus dem Metallpaar Hg—Zn gebildeten, galvanischen Element geliefert wird $f = 75$ Hz

lich, steigert der Wechselstrom die Intensität des, durch das Element gelieferten Gleichstromes umso mehr, je größer die Stärke und je geringer die Frequenz des Wechselstromes ist.

Der überlagerte Wechselstrom erhöht auch die Klemmenspannung von $31 \cdot 10^{-3} V$, die bei Durchgang von Gleichstrom beobachtet wurde. Die Änderung des Zeitmittels der Klemmenspannung ($\overline{\Delta E}$) durch Einwirkung von

Wechselstrom bei gleichmäßiger Verteilung des Wechselstromes zwischen Hg und Zn ist auf Abb. 3 veranschaulicht. Es läßt sich feststellen, daß $\overline{\Delta E}$ umso größer ist, je größer die Intensität, und je geringer die Frequenz des Wechselstromes ist.

Wenn der Wechselstrom, der durch die Hg-Elektrode (Effektivstärke $i_{\sim Hg}$) und die Zn-Elektrode (Effektivstärke $i_{\sim Zn}$) fließt, ungleich ist, so ändert sich die, auf $i_{=}$ ausgeübte Wirkung. Die Verhältnisse sind auf Abb. 4 dargestellt, welche $\Delta i_{=}$ als Funktion des Anteils des Wechselstromes, der durch die

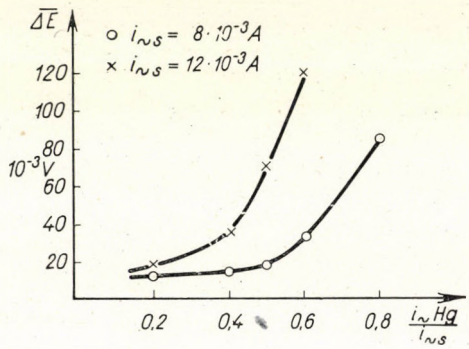


Abb. 5. Wirkung der Verteilung des Wechselstromes auf die Klemmenspannung eines, aus dem Metallpaar Hg—Zn gebildeten, galvanischen Elementes
$f = 75$ Hz

Hg-Elektrode fließt, bei zwei Gesamtintensitäten $i_{\sim s}$, die im Verlauf einer Kurve Konstant sind, und bei $f = 75$ Hz angibt. Aus den Kurven geht hervor, daß der Wechselstrom die Korrosion umso stärker beeinflußt, je größer der Anteil des, durch die Hg-Elektrode fließenden Wechselstromes ist.

Die Wirkung des Verhältnisses $\frac{i_{\sim Hg}}{i_{\sim s}}$ auf $\overline{\Delta E}$ ist für die untersuchten Fälle auf Abb. 5 dargestellt. Die Änderung der Klemmenspannung ist umso größer, je größer das Verhältnis $\frac{i_{\sim Hg}}{i_{\sim s}}$ ist.

Deutung der Ergebnisse

Aus obigem ist offenbar, daß zwischen der, durch den Wechselstrom verursachten Klemmenspannungsänderung und dem Anstieg von $i_{=}$ ein enger Zusammenhang besteht. Dieser Zusammenhang ist für den Fall gleicher Stromverteilung zwischen Hg- und Zn-Elektrode auf Abb. 6, für den Fall der Änderung von $\frac{i_{\sim Hg}}{i_{\sim s}}$ auf Abb. 7 dargestellt. Wie ersichtlich, ist der Zusammenhang zwischen $\Delta i_{=}$ und $\overline{\Delta E}$ linear, was auf die Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes

hinweist. Der Wechselstrom erhöht die Korrosion dadurch, daß er die Polarisation des galvanischen Elementes Hg—Zn herabsetzt. Die Abnahme der Polarisation kommt — wie bereits in den angeführten, früheren Mitteilungen

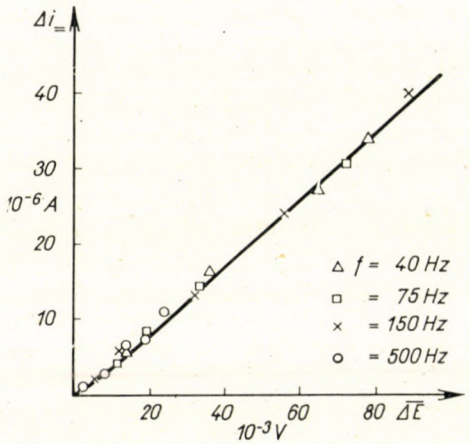


Abb. 6. Zusammenhang der Änderung der Intensität und Klemmenspannung, den Wechselstrom am galvanischen Element, bestehend aus dem Metallpaar Hg—Zn, bei gleichmäßiger Verteilung des Wechselstromes verursacht

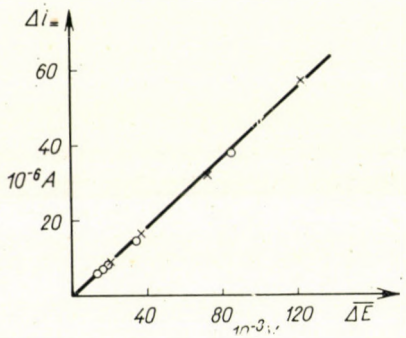


Abb. 7. Zusammenhang der Änderung der Intensität und Klemmenspannung, den Wechselstrom am galvanischen Element, bestehend aus dem Metallpaar Hg—Zn, bei ungleichmäßiger Verteilung des Wechselstromes verursacht
$f = 75$ Hz.

festgestellt wurde — dadurch zustande, daß der Wechselstrom das Potential der Hg-Elektrode in positiver, jenes der Zn-Elektrode in negativer Richtung verschiebt. Die Änderung der Elektrodenpotentiale und hiermit auch jene von $\overline{\Delta E}$ ist umso größer, je größer $i_{\sim}$ und je geringer f ist.

Bei konstantem $i_{\sim s}$ kann die Wirkung, die die Änderung des Verhältnisses $\frac{i_{\sim Hg}}{i_{\sim s}}$ auf die Korrosion ausübt, damit erklärt werden, daß der Wechsel-

strom das Potential der Hg-Elektrode stärker verändert, als jenes der Zn-Elektrode. Demzufolge wächst die Klemmenspannung und $i_{=}$ in umso größerem Maße, je größer der Bruchteil des Wechselstromes ist, der durch die Hg-Elektrode fließt.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Intensität des Gleichstromes, der von einem galvanischen Element, bestehend aus dem Metallpaar Hg—Zn in 5%iger KCl-Lösung geliefert wird, und hiermit die Korrosion der Zn-Anode, wächst unter der Einwirkung von Wechselstrom, der durch die Elektroden geleitet wird. Die Zunahme der Korrosion ist umso größer, je größer die Intensität und je geringer die Frequenz des Wechselstromes ist. Im Falle ungleicher Verteilung des Wechselstromes ist die Korrosion umso größer, je größer die Dichte des Wechselstromes an der Hg-Elektrode im Vergleich zur Zn-Elektrode ist.

LITERATUR

1. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J. SZEGEDI, R.: Magyar Kémiai Folyóirat **67,** 444 (1961); Acta Chim. Hung. **32,** 355 (1962).
2. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., SZEGEDI, R., VAJASDY, I.: Magyar Kémiai Folyóirat **67,** 512 (1961); Acta Chim. Hung. **34,** 301 (1962).

Effect of Sinusoidal Current on Electrode Processes, XI.

Effect of Alternating Current on the Corrosion of the Pair of Metals Mercury-Zinc in Case of a Process of Mixed Control

T. ERDEY-GRUZ, J. DÉVAY and R. SZEGEDI

Summary. The intensity of direct current produced by the galvanic element consisting of a pair of metals Hg—Zn immersed into a 5% solution of potassium chloride, together with the corrosion of the zinc anode proved to increase on the effect of an alternating current passing the electrodes. The increase of corrosion is the higher the higher is the intensity and the lower the frequency of the alternating current. In the case of alternating current distributed unevenly, corrosion is the higher, the higher is the current density of alternating current on the mercury electrode, in respect to the current density of the zinc electrode.

Влияние синусоидального тока на электродные процессы, XI.

Влияние переменного тока на коррозию металлической пары Hg—Zn в случае процесса смешанного управления

Т. ЭРДЕИ-ГРУЗ, Й. ДЕВАИ и Р. СЕГЕДИ

Резюме. Интенсивность постоянного тока, подаваемого гальваническим элементом, состоящим из погруженной в 5%-ый раствор KCl металлической пары Hg—Zn, и вместе с тем и коррозия цинкового анода увеличивается под влиянием проведенного через электроды переменного тока. Увеличение коррозии тем более значительное, чем больше интенсивность переменного тока и чем меньше его частота. В случае неравномерного распределения переменного тока коррозия становится тем более значительной, чем больше плотность переменного тока на ртутном электроде по сравнению с плотностью тока цинкового электрода.

Prof. Dr. Tibor ERDEY-GRÚZ
Dr. József DÉVAY
Róbert SZEGEDI
Budapest VIII. Puskin u. 11—13.

ADSORPTION OF GASES AND GAS MIXTURES, V.*

DESCRIPTION OF THE ADSORPTION EQUILIBRIUM ON ADSORBENTS OF INHOMOGENEOUS SURFACE

L. SZEPESY, V. ILLÉS and L. FÁY

(Hungarian Petroleum and Gas Research Institute, Veszprém)

Received December 23, 1961

LANGMUIR was the first in evolving a theoretically founded equation for the description of the isotherm equation of adsorption equilibria. This is in principle suitable for following isotherms of first type, from low pressure up to the saturation domain. The Langmuir equation is based on an adsorbent surface of presumedly homogeneous activity. Even therefore, this equation can be applied only to a limited extent in the case of adsorbents of inhomogeneous surface, frequently used in practice. In spite of this fact, owing to its simple operability, the Langmuir equation is often used for the description of adsorption processes taking place on an inhomogeneous surface as well. In literature, several communications deal with the investigation of the Langmuir equation, and some incorrect statements may also be found, just due to neglection of the limited nature of the equation. In the present communication, the application of the Langmuir equation to the description of the adsorption taking place on an inhomogeneous surface will be investigated in detail, and the description of an isotherm equation of general validity suitable for the mentioned purpose will also be studied.

According to literature, isotherms of type I in the medium range of pressure can be well described in several cases by the Langmuir equation

$$v = \frac{v_m b p}{1 + bp} \tag{1}$$

On the basis of the data of our measurements in a broad range of pressure, described in communications I and II of this series, the validity of the Langmuir equation for the description of individual isotherms was subjected to an investigation in detail.

The data of measurement were presented in the conventional linearized form of the Langmuir equation:

$$\frac{p}{v} = \frac{1}{v_m b} + \frac{p}{v_m} \tag{2}$$

* Part IV: Acta Chim. Hung. **35,** 433 (1963).

The isotherms of propane are presented in Fig. 1. On plotting the data of measurements in the case of other gaseous hydrocarbons, curves of similar shape were obtained. It appears from Fig. 1 that in the range of low and moderate pressures the points of measured values deviate from the straight and they can be followed by a slightly concave curve. This curve converts into a straight at pressures over 1 atm. This can be interpreted by presuming that on the inhomogeneous surface of active carbon the sites of greater strength are filled up at higher pressures, and thus, under higher pressures, the surface can already be considered as a homogeneous one. Under low and moderate pressure, in

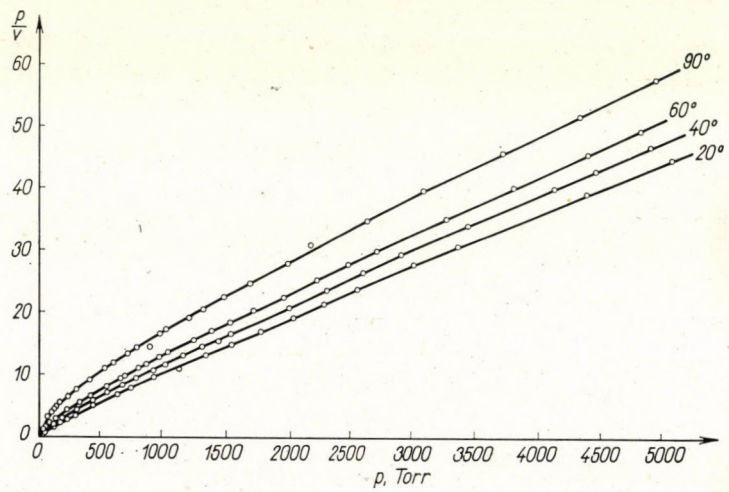


Fig. 1. Presentation of isotherms of propane by the Langmuir equation

turn, when the inhomogeneity of the surface prevails to a great extent, corresponding to the extent of deviation from rectilinear, the constants v_m and b of the Langmuir equation vary according to the quantity adsorbed. The original derivation of the Langmuir equation refers to a homogeneous adsorbent, and thus, it is even theoretically impossible to describe the adsorption isotherm on an adsorbent of inhomogeneous surface by only one single Langmuir equation. It has been pointed out already by LANGMUIR himself that on an adsorbent of inhomogeneous surface, the adsorption isotherm is actually obtained by the summation of the isotherms calculated for sites of various type. (Instead of summation, the Langmuir equation was integrated by CREMER and FLÜGGE.) In narrow ranges of pressure, the real isotherm can formally be replaced by the Langmuir equations containing the adequate constants.

The investigation of equ. (2) showed, on the one hand, that contrary to the views generally described in literature, the Langmuir equation is ex-

cellently suitable for the description of adsorption under high pressures while in the ranges of moderate and low pressures, its original form is applicable for the description of the isotherms only at very great errors or in a very narrow range of pressure. In order to extent the limits of suitability of the Langmuir equation, we studied the changes in the constants of the Langmuir equation plotted against the adsorbed quantities. For this purpose, coefficients

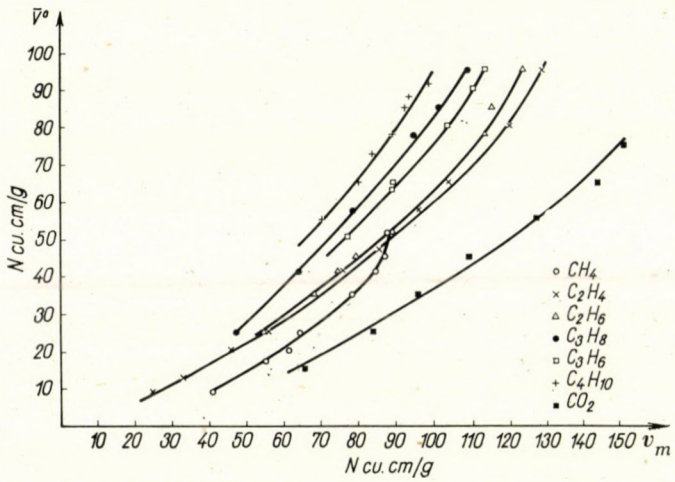


Fig. 2. Changes in v_m with the changes of adsorbed quantities

v_m and b were calculated on the basis of the Langmuir equation, by distributing the isotherms into several sections [1].

$$v_m = \frac{p_B - p_A}{\frac{p_B}{v_B} - \frac{p_A}{v_A}} \tag{3}$$

$$b = \frac{1}{v_m\left(\frac{p}{v} - \frac{p}{v_m}\right)} \tag{4}$$

The values v_m and b calculated in this way belong to the saturation corresponding to the mean values of v_A and v_B, the adsorbed quantities chosen for the actual calculation. In Figs. 2 and 3, the v_m and b values calculated from the 20° isotherms in the above way are presented as plotted against the adsorbed quantities. It can be seen from these figures that the constants of the Langmuir equation vary in a monotonous function of pressure and coatedness (adsorbed quantity), respectively, the value of v_m increases with the adsorbed quantity (*i. e.* with pressure), and as the adsorption is monomolecular, the limit value of the curves is given by their point of intersection with the dia-

gonal. For the various gases, different v_m values are obtained which decrease with the increase of the size of molecule. At a low saturation the value b rapidly diminishes with the increase of the adsorbed quantity, and as the first four curves quite conspicuously show, its value approaches different limit values for each component concerned. The other curves approach the limit values at higher degrees of coatedness. On the basis of the aforementioned considerations, the Langmuir equation lends itself readily to the description of adsorptions taking place on inhomogeneous surface provided the equation is complemented by b and v_m values which continuously alter along with the

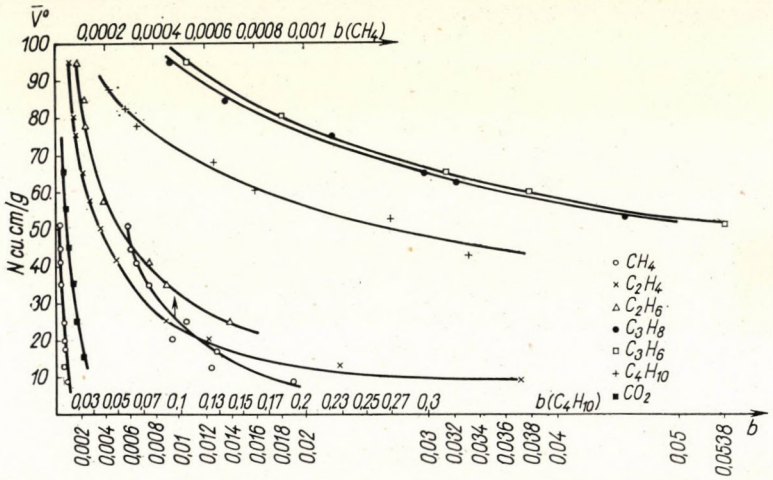


Fig. 3. Changes in b with the changes of adsorbed quantities

degree of coatedness. This can also theoretically be interpreted. Namely, at any degree of coatedness, adsorption centres of different strength participate in adsorption, however, to varying extents, depending on the degree of coatedness. From this it follows that the coefficients of the Langmuir equation replacing the real isotherm are subject to a continuous alteration depending on the degree of coatedness (pressure). As at a high degree of coatedness, the still uncoated part of surface becomes homogeneous from an energetical point of view, the Langmuir coefficients are approaching a limit value. This limit value corresponds to the monomolecular coatedness according to the original presumption of Langmuir.

Thus, on an adsorbent of inhomogeneous surface, the complete isotherm can be described by an expression of a form similar to that of the Langmuir equation, where however v_m and b are, instead of constants, values depending on the degree of coatedness.

$$v = \frac{v_m(v)\, b(v)\, p}{1 + b(v)\, p} \tag{5}$$

Besides our own data of isotherms, also the data of measurements of American and Soviet authors [2, 3] were investigated in the above way. The coefficients v_m and b calculated on distributing the isotherms into sections disclosed alterations of a type identical with those of the adsorbed quantity.

According to literature, one of the essential deficiencies of the Langmuir equation is that the value v_m does not correspond to the complete monomolecular coatedness which is considered to be the fundamental prerequisite of the theory proper. On one hand, the constant v_m of the Langmuir equation is unsuitable for the determination of the adsorbent surface, and, on the other hand, according to data of literature, the value v_m for a given component as calculated from isotherms measured at different temperatures is very varying, and much exceeds the deviations permissible in respect to the heat expansion of adsorbent and adsorbate. According to literature, it can hardly be expected that specific surface values calculated on the basis of the v_m values of the Langmuir equation should be in accordance. This points to the not quite exact physical interpretation of v_m. In order to elucidate this problem, the suitability of v_m values for this purpose was subjected to a thorough investigation, on the basis of the great number of our exact isotherm measurements. As already mentioned in connection with Fig. 2, v_m varies in the range of low and moderate pressures as a monotonous function of coatedness while at higher pressures it approaches a limit value. The communications to be found in literature investigate the data of adsorption measurements carried out in a relatively narrow range of mainly moderate pressures. In these investigations, by necessity, the mean v_m value valid in the given range of pressure is determined by the linear form of the Langmuir equation whose use in the given narrow range of pressure is theoretically incorrect. This v_m value, in addition to its dependence on the limits of the range applied for its determination, is obviously not identical with the value of monomolecular coatedness because, as we have already seen, v_m approaches the final limit value only at higher pressures. The v_m values determined by measurements under high pressure, corresponding to the real monomolecular coatedness, are in turn excellently suitable for the determination of the specific surface of the adsorbent. In order to support this statement, the v_m values determined from the 20° isotherms of various gases, and the data of specific surface calculated from these values are shown in Table I. The specific surface of the active carbon Nuxit-AL determined by the adsorption of nitrogen proved to range about 1000 sq. m./g. Thus, the accordance of specific surfaces calculated with the aid of v_m values within 10% may be considered as an excellent result. This means that the limit value of the coefficient v_m of the Langmuir equation corresponding to monomolecular coatedness lends itself excellently to the determination of the specific surface of adsorbents.

Table I

Gas	v_m, N cu.cm./g		Surface requirement of a molecule	Specific surface sq.m./g	
	equ. (3)	equ. (12)		equ. (3)	equ. (12)
Ethylene	136.5	156.5	28.4	1042	1192
Ethane	132	145.5	28.4	1009	1110
Propylene	120	121.3	28.5	919	929
Propane	113.4	123.7	29.4	912	979
Butane	101.4	98.6	42.0	1146	1113
Carbon dioxide	162	167.6	21.8	951	981

The space requirement of the butane molecule was obtained by taking the mean value of the data available in literature [6], while in the case of the other gases, the formula

$$h = 4.866\left(\frac{M}{4\sqrt{2}\,Nd}\right)^{2/3}$$

was used, where h is the space requirement of one molecule, Å^2, M the molecular weight of the adsorbate, N the Avogadro number and d the density of the liquid adsorbate.

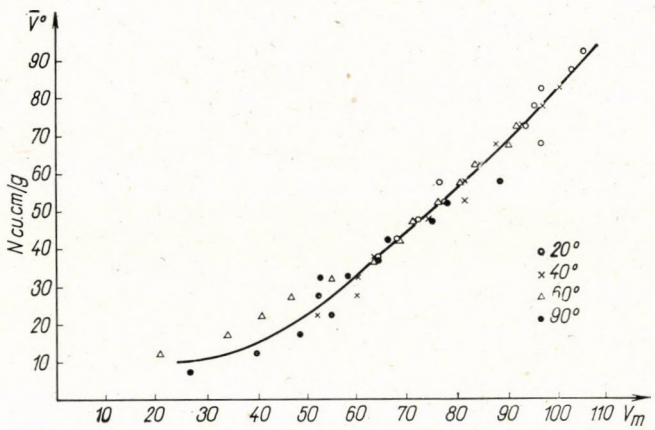


Fig. 4. $\bar{v}_m$ values from propane isotherms at various temperatures

On the basis of the isotherms established at different temperatures, the influence of temperature on the coefficients v_m and b was investigated. The v_m values calculated from the isotherms of butane are disclosed in Fig. 4. It can be seen that v_m values belonging to identical adsorbed quantities do not alter with the increase of temperature. In contrast to that, according to literature, the value of v_m markedly decreases with the rise of temperature. This controversy may be however readily explained on taking into account the changes in v_m with the rise of the adsorbed quantity which were neglected in the investi-

gations carried out so far. In literature, one v_m value used to be given for one isotherm, and this value of v_m, as pointed out previously, corresponds to the mean value of v_m in the investigated range of measurements. When the data of measurements are processed in this way, lower v_m values are obtained for the isotherms at higher temperatures or, expressed in a more exact way, one arrives to a section of the curve of v_m vs. coatedness which belongs to a smaller degree of coatedness proper. It can well be observed in Figs. 3 an 4 that the points calculated from isotherms at higher temperatures extend to ever lower saturation degrees, corresponding to the increase of temperature. Consequently, the incorrect statements in literature in respect to the dependence of v_m on temperature are due to the fact that v_m values corresponding to non-identical

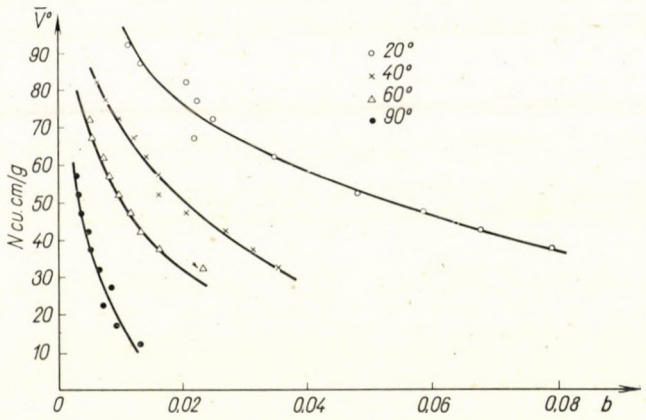


Fig. 5. Values of b from isotherms of propane at various temperatures

adsorbed quantities were compared with each other. At a high degree of coatedness, as we previously have seen, v_m becomes constant, however, this limit value can only be attained at ever rising equilibrium pressures when the temperature increases. Obviously, the number of adsorption sites does not depend on temperature.

In Fig. 5 the changes in the coefficient b of propane at various temperatures are shown. It is quite apparent that the adsorption coefficient b is depending on coatedness, and that its value markedly decreases with the rise of temperature.

Though equ. (5) can be applied for the description of the adsorption taking place on an inhomogeneous surface, it appears to be rather a formal one, and its operation is cumbersome. The change of the monomolecular coatedness v_m vs. the adsorbed quantities (pressure) does not agree with the physical sense of adsorption, either. Therefore, we aimed at finding a readily operable isotherm equation with the utilization of the Langmuir equation which lends

itself to the description of the adsorption taking place on an inhomogeneous surface.

On investigating the Langmuir equation we found that constant b characterizing the strength of the actual adsorption is a monotonous function of coatedness and pressure, respectively. The effect of inhomogeneous surface on adsorption can be taken into account by presuming adsorption centres of different strengths, and, accordingly, constant b characterizing the strength of adsorption in the Langmuir equation is expressed as a function of pressure. The curves b vs. p calculated from the data of measurements by distributing the isotherm into several sections can well be followed with an exponential function of negative sign:

$$b = b' p^{(n-1)} \tag{6}$$

where b' and n are constants, and $0 < n < 1$.

On substituting the correlation (6) in place of b in the Langmuir equation we obtain the equation:

$$v = \frac{v_m b' p^n}{1 + b' p^n} \tag{7}$$

SIPS was the first [4] in describing in literature equations of this type. Equ. (7) was derived by SIPS purely on the basis of mathematical considerations. Namely, he searched for an isotherm equation which behaves in the range of low pressures as the Freundlich isotherm, *i. e.* it can be followed by an exponential function, while in the range of higher pressures it approaches the corresponding limit value of v_m of the Langmuir isotherms.

SIPS found that the adsorption isotherm described by equ. (7) corresponds to a distribution of active centres which only very slightly deviates from the normal Gaussian distribution curve. Further, SIPS assumed isotherm (7) and determined the distribution of active centres $N(q)$ belonging to this isotherm, using the correlation:

$$\frac{b' p^n}{1 + b' p^n} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{N(q)\, d\, q}{1 + \frac{a}{p}\, e^{-\frac{q}{RT}}} \tag{8}$$

The solution of the integral equation (8) affords the distribution function which was sought (it was solved by the so-called Stieltjes transformation).

The Sips equation contains three constants, and therefore, its operation is relatively more difficult than that of other known isotherm equations. This was probably the cause why it is hardly widespread in literature. KOBLE and CORRIGAN [5] evolved a method for the linear transformation of the Sips equation, this is based however on the determination of one of the parameters by trial and error which method, besides from being rather cumbersome, cannot be considered as reliable one. In the following, a method will be presented for

the linear transformation of the Sips isotherm which is free of the drawbacks of the trial and error process. Namely, let us express equ. (7) in the linear form already used by KOBLE and CORRIGAN as well:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_m b'} p^{-n} + \frac{1}{v_m} \tag{9}$$

Now let us differentiate both sides of equ. (9) according to p:

$$\frac{d\left(\frac{1}{v}\right)}{dp} = -\frac{n}{v_m b'} p^{-(n+1)} \tag{10}$$

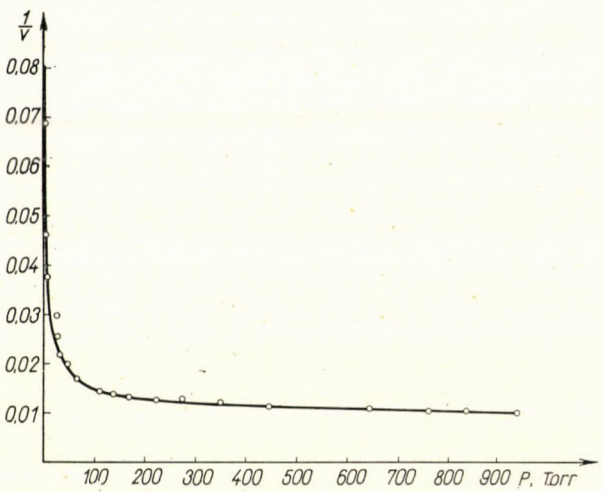


Fig. 6. Plot of $1/v - p$ of the 20° isotherm of propane

On multiplying the equation by -1 and transforming it to a logarithmic form, we obtain a straight in a twice logarithmic plotting:

$$\log\left[-\left(\frac{1}{v}\right)'\right] = -(n+1)\log p + \log\frac{n}{v_m b'} \tag{11}$$

The technique of this method is shown by the example of the 20° isotherm of butane.

In the first step, the diagram $\frac{1}{v}$ vs. p is established on te basis of the measured isotherm values (Fig. 6). In the second step, the obtained curve is subjected to graphic differentiation (Fig. 7), and lastly, the data read from the derived curve taken with a negative sign, are plotted on a twice logarithmic paper (Fig. 8). The slope tangent of the straight obtained in this way is equal to $(n + 1)$. Thus, it is possible to establish directly the value of n from this data.

It must be noted here that at the determination of the slope tangent, the site of the pole of the graphic differentiation is of no importance.

As it is not possible to determine three parameters (n, v_m and b') from this straight, another value, *e. g.* one point of the isotherm is still needed.

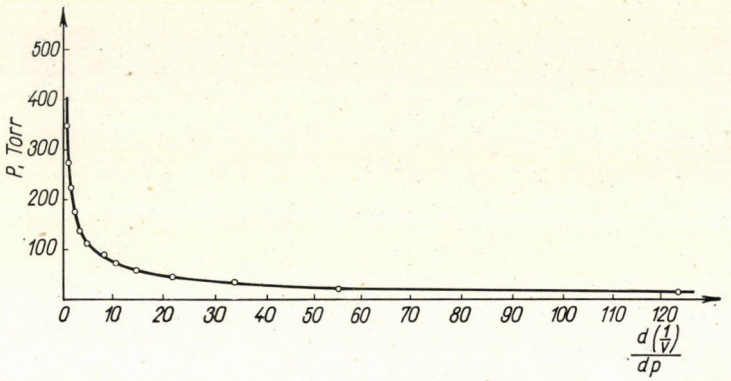


Fig. 7. Differential curve of Fig. 6

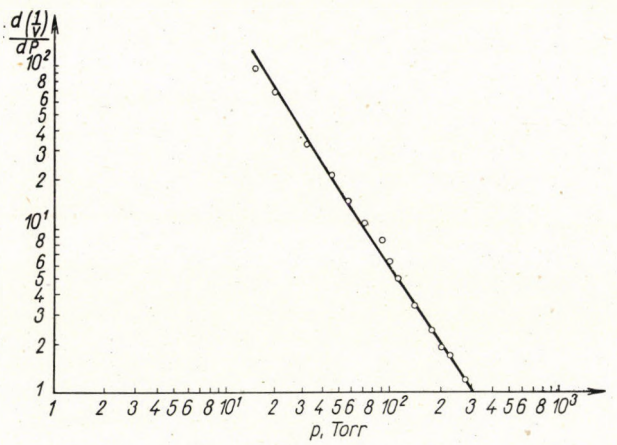


Fig. 8. Determination of constant n

The lacking data can be determined with the aid of this point of the isotherm, together with the axis section. In order to attain higher accuracy, it is practical to use all available data for the determination of constants.

After the determination of constant n, on plotting the data of measurement according to equ. (9) in the system of coordinates $\frac{1}{v}$ *vs.* $\frac{1}{p^n}$, the isotherms at different temperatures yield a series of curves with a common axis section. From the value of this common axis section, it is possible to determine v_m while from the slope tangent of the single isotherms the value of b' can be established.

However, the above-described method of plotting results in the range of higher pressures in the compaction of the data of measurements. Thus, the values obtained in the range of higher pressures play an appreciably less significant role than those in the range of lower pressures.

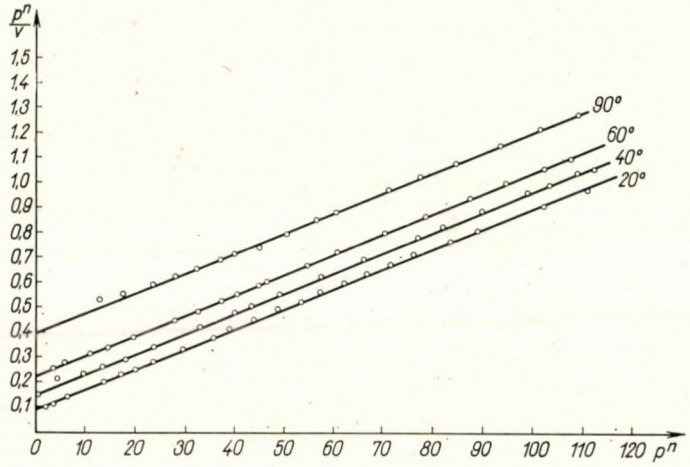


Fig. 9. Presentation of the isotherms of propane by the Sips equation

In order to eliminate this drawback, let us multiply by p^n both sides of equ. (9):

$$\frac{p^n}{v} = \frac{1}{v_m} p^n + \frac{1}{v_m b'} \tag{12}$$

In this presentation, the single isotherms afford parallel straights with a slope tangent $\frac{1}{v_m}$ and an axis section $\frac{1}{v_m b'}$. In Fig. 9 the data of the propane isotherms measured in the pressure range of 50 to 5000 Torr are plotted according to equ. (12). Constants v_m and b' were established from the data of the straights.

On utilizing the data of measurements described in communications I and II of this series, constants n, v_m and b' of the Sips equation were determined with the aid of equations (11) and (12). The obtained results are presented in Table II.

On studying the isotherms of propane shown in Fig. 9, and the constants disclosed in Table II it can be stated that equ. (12) described the data of measurements with a satisfactory accuracy in the entire range of pressure (up to saturation). The constants n and v_m in equ. (12) are independent on temperature. This property is of particular importance from the aspect of the physical interpretation of v_m, because it eliminates the incorrect view evolved in respect

Table II

Component	Temperature, °C	Constants of the equation		
		n	v_m	b'
	20	0.88	95.7	0.000649
	40	0.92	97.3	0.000433
Methane	60	0.86	87.4	0.000313
	90	0.88	81.4	0.000211
Mean		0.88	90.4	
	20	0.62	153.8	0.010473
	40	0.64	153.4	0.006653
Ethylene	60	0.65	160.0	0.004281
	90	0.67	159.0	0.002615
Mean		0.64	156.5	
	20	0.60	145.3	0.012628
	40	0.66	146.0	0.008029
Ethane	60	0.66	145.6	0.005299
	90	0.73	185.5*	0.001278
Mean		0.66	145.5	
	20	0.62	128.8	0.0575
	40	0.58	118.4	0.03787
Propylene	60	0.65	116.9	0.02632
	90	0.68	121.1	0.0127
Mean		0.63	121.3	
	20	0.55	124.2	0.09046
	40	0.54	123.6	0.05358
Propane	60	0.54	122.2	0.03737
	90	0.58	124.8	0.02018
Mean		0.55	123.7	
	20	0.49	102.7	0.2632
	40	0.44	98.0	0.1889
Butane	60	0.50	95.1	0.1402
	90	0.59	98.4	0.07057
Mean		0.50	98.5	
	20	0.88	178.8	0.001434
	40	0.91	167.8	0.0008097
Carbon dioxide	60	0.80	161.8	0.0005568
	90	0.81	161.8	0.0003059
Mean		0.85	167.6	

* This value was not taken into account when calculating the mean value.

to the dependence of v_m on temperature, due to the improper use of the Langmuir equation, and it yields for the determination of the specific surface of the adsorbent a value which is correct from a theoretical point of view as well.

The v_m values listed in Table II for methane cannot be considered as real data. This can be ascribed to the fact that the upper limit of pressure extended in these measurements only to relatively low relative pressures, and this resulted in great errors in the determination of the constants.

The specific surface of the adsorbent was calculated by the mean values of v_m given in Table II. The data obtained in this way are compared in Table I with the surface values calculated from the extrapolated data of the v_m curves

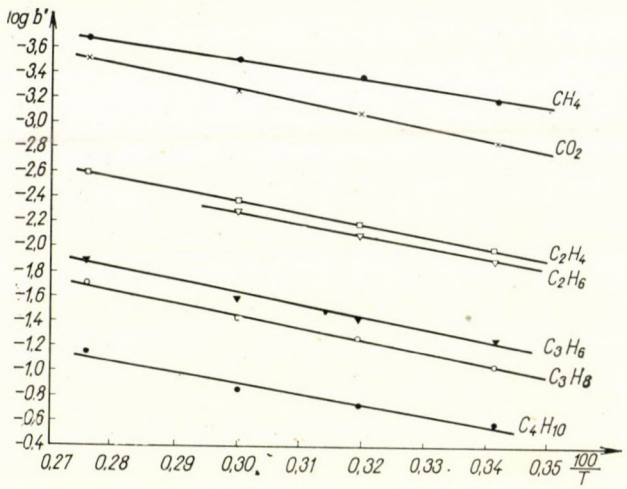


Fig. 10. Investigation of the dependence on temperature of constant b'

plotted by distributing the Langmuir equation into several sections. The data calculated by different methods disclosed a satisfactory accordance with the values established on the basis of the adsorption of nitrogen by the B. E. T. method, expressed in 1000 sq. m./g. The deviation between the calculated surface values may be attributed to the uncertainty in the determination of the space requirements of various molecules.

The constant b' expressing the strength of adsorption proved to be suitable for characterizing the dependence on temperature of the data of adsorption equilibria. The b' values calculated from the different isotherms are also presented in Table II. The logarithmic values of constant b' were plotted against the reciprocal values of the absolute temperature.

It can be seen in Fig. 10 that this way of plotting yields a linear correlation which makes possible an accurate interpolation and extrapolation. In order to establish this correlation, the measurement of the adsorption isotherm

at two different temperatures is quite satisfactory. It is however not possible to determine the heat of adsorption directly from the slope tangent of the straight, because this is not identical with $\frac{Q}{RT}$ (as in the Langmuir equation), due to the inhomogeneity of the surface. The investigation of this problem will be dealt with later.

It can be stated that the Sips equation lends itself to the description of the data of measurement practically in the entire range of coatedness, when the constants are determined by the method suggested by us. The constants n and v_m of the Sips equation proved to be independent on temperature, and the latter yields a real and also theoretically properly interpreted value for the actual determination of the specific surface of the adsorbent. The correlation between constant b' characterizing the strength of adsorption and temperature makes possible the calculation of the isotherms to any other temperature desired.

SUMMARY

The description of the adsorption equilibria of gases on adsorbents of inhomogeneous surface by the Langmuir equation was subjected to a thorough investigation. It was found that the entire isotherm can be described by an expression of a form quite resembling that of the Langmuir equation where however v_m and b are no constants but rather functions of the coatedness. On the basis of measurements carried out under high pressure, the v_m values corresponding to the real monomolecular coatedness were established. These values lend themselves readily to the determination of the specific surface of the adsorbent.

On the basis of the data of own measurements, the dependence on pressure of constant b was substituted into the Langmuir equation, obtaining in this way the equation derived by SIPS. A new method was evolved for the linear transformation of the Sips equation. By this method it is possible to determine the constants of the equation in an exact manner. On processing the data of own measurements by this method, it was proved that the Sips equation lends itself excellently to the description of the adsorption taking place on an inhomogeneous surface in the entire range of pressure, including that of low pressures as well.

LITERATURE

1. SZEPESY, L.: Magyar Kém. Foly. **66,** 20 (1960).
2. RAY, A. C., BOX, E. O.: Ind. Eng. Chem. **42,** 1315 (1950).
3. BERING, B. P., SERPINSKII, V. V.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk **1952,** 997.
4. SIPS, N. N.: J. Chem. Physics. **16,** 490 (1948).
5. KOBLE, R., CORRIGAN, T.: Ind. Eng. Chem. **44,** 383 (1952).
6. FEJES, P., KIRÁLY, J., SCHAY, G.: Magyar Tud. Akad. Közp. Kémiai Kut. Int. Közl. **1959,** No. 2, 13.

Über die Adsorption von Gasen und Gasgemischen, V.

Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichtes auf einem Adsorbenten inhomogener Oberfläche

L. SZEPESY, V. ILLÉS und L. FÁY

Zusammenfassung. Die Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichtes von Gasen auf einem Adsorbenten inhomogener Oberfläche mittels der Langmuirschen Gleichung wurde untersucht. Es wurde festgestellt, daß man die ganze Isotherme mit einem der Langmuirschen

Gleichung formell ähnlichen Zusammenhang beschreiben kann, wo jedoch v_m und b keine Konstanten sind, sondern von der Bedecktheit abhängen. Auf Grund der bei Hochdruck durchgeführten Messungen wurden die der reellen monomolekularen Bedecktheit entsprechenden v_m-Werte bestimmt, die zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche des Adsorbenten vorzüglich geeignet sind.

Auf Grund der Meßangaben wurde die Druckabhängigkeit des Koeffizienten b in die Langmuirsche Gleichung substituiert, wodurch sich die von SIPS abgeleitete Gleichung ergab. Zur linearen Transformation der Sips-Gleichung wurde eine neue Methode entwickelt, auf Grund welcher die Konstanten dieser Gleichung auf exakte Weise bestimmbar sind. Bei der Aufarbeitung der eigenen Meßangaben mittels dieser Methode wurde festgestellt, daß die Sips-Gleichung im ganzen Druckbereich, d. h. auch im Gebiet niedriger Drücke, zur Beschreibung der auf inhomogenen Oberflächen stattfindenden Adsorption sehr gut anwendbar ist.

Адсорпция газов и газовых смесей, V.

Описание адсорпционного равновесия на адсорбенте неоднородной поверхности

Л. СЕПЕШИ, В. ИЛЛЕШ и Л. ФАИ

Резюме. Авторы изучали описание уравнением Лянгмюира равновесия газов на адсорбенте неоднородной поверхности. Показали, что полную изотерму можно описать выражением, формально похожим на уравнение Лянгмюира, в котором однако v_m и b не являются постоянными, а зависят от покрытия. На основании измерений, проведенных при высоком давлении, определили величины v_m, соответствующие действительному мономолекулярному покрытию, которые хорошо используемы для определения удельной поверхности адсорбента.

На основании данных измерений в уравнении Лянгмюира заместили функцию давления коэффициента b, в результате чего получили уравнение, выведенное Сипсом. Для линейной трансформации уравнения Сипса ввели новый метод, на основании которого постоянные уравнения точно определимы. Обрабатывая данные измерения вышеуказанным способом установили, что уравнение Сипса очень хорошо применимо во всем диапазоне давлений, даже в области малых давлений, для описания адсорпции происходящей на неоднородной поверхности.

Dr. László SZEPESY
Dr. Vendel ILLÉS
Dr. László FÁY
} Veszprém, Wartha Vince u. 2—6., Hungary

STUDIES ON THE STRUCTURE OF AQUEOUS IONIC SOLUTIONS BY ANALYSIS OF THE DENSITY AGAINST MOLARITY CURVES

S. LENGYEL

(Department of Physical Chemistry and Radiology, L. Eötvös University, Budapest)

Received April 18, 1962

An empirical relation of general validity between density and concentration of aqueus ionic solutions

Investigation of the density-concentration curves of aqueous electrolyte solutions led to the empirical formula of general validity for electrolytes not forming complexes

$$s = \varrho_0 + \alpha + \gamma c - \beta c \ln c \qquad c_A \leqslant c \leqslant c_B \tag{1}$$

where s is the density, c the molarity of the solution, ϱ_0 the density of water, α, β and γ empirical constants depending on temperature and on the nature of the electrolyte; c_A and c_B denote the limits of the concentration range of validity of equation (1) [1—5]. In the case of binary electrolytes of valency $z = 1$ $c_A \approx 2$ moles/litre and c_B varies with solubility and is in most cases equal to the molarity of the saturated solution.

In order to demonstrate the exactness of equation (1) and to publish the data underlying the considerations and calculations in this paper in Tables I, II and III the α, β and γ values are given for the aqueous solutions of the halides of hydrogen and the alkali metals, and of sodium and potassium hydroxide at 0°, 25° and 50° C. Tables IV, V and VI show the deviations of function (1) from the experimental values of the density at several points of the concentration range c_A to c_B. Finally, tables IV*a*, V*a* and VI*a* contain the concentration values corresponding to the points of Tables IV, V and VI. (Concerning the method of computation of the constants α, β and γ see note on p. 104.)

It should be mentioned that equation (1) is valid not only for the overmentioned electrolytes but also for a large number of other electrolytes (see [5]).

A model of complete hydration for concentrated ionic solutions

The general validity of a uniform relationship between density and concentration must be taken as a consequence of certain common characteristics of structure. Starting from this hypothesis we try to explain equation (1) by a picture, by considerations and calculations concerning the structure and re-

Table I

Values of a for aqueous solution of the halides of hydrogen and the alkali metals, sodium and potassium hydroxide at 0°, 25°, 50° C
$-10^3 . a$

t°		F	Cl	Br	I	OH
0	Li	—	0.47	0.36	0.58	—
25		—	0.80	0.45	0.11	—
50		—	1.39	0.03	0.26	—
0	Na	—	3.10	2.84	2.49	7.76
25		—	2.10	1.89	1.38	5.76
50		—	3.22	1.58	—	5.13
0	K	4.32	3.29	2.73	2.51	8.32
25		6.51	2.59	2.07	1.20	6.94
50		6.36	2.92	1.37	1.34	5.69
0	Rb	3.23	3.09	2.32	2.00	—
25		4.86	4.07	3.50	2.53	—
50		7.72	4.49	2.50	2.66	—
0	Cs	4.36	3.19	2.36	2.23	—
25		7.04	1.71	1.53	1.95	—
50		7.75	3.64	1.60	1.86	—
0	H	—	−0.75	—	0.75	—
25		—	0.36	0.60	3.18	—
50		—	−0.75	—	−0.16	—

lations between structure and density of the solutions in question, *i. e.* concentrated aqueous strong electrolyte solutions.

According to this picture, in the dilute aqueous solution of a univalent binary electrolyte in the vicinity of each ion a definite configuration of water molecules, different from that in pure water, exists. The configuration of these 10 to 12 water molecules depends on the nature of the ionic species and on temperature but is independent of concentration and the nature of the other ions in the solution. In solutions of higher concentrations in which the number of water molecules is less than 10 to 12 per ion the configuration of the molecules surrounding an ion of a given ionic species is identical with that of the inner molecules of the fixed configuration characteristic for the ionic species in question in the dilute solution. Let 7 be the average number of water molecules per ion; in this case the configuration of these 7 molecules is the same as that of the 7 inner molecules in a dilute solution for a given ionic species. Starting with a concentrated solution with 4 to 5 water molecules per ion,

Table II

Values of β for aqueous solution of the halides of hydrogen and the alkali metals, sodium and potassium hydroxide at 0°, 25°, 50° C

$10^4 \cdot \beta$

t°		F	Cl	Br	I	OH
0	Li	—	17	13	12	—
25		—	15	10	5	—
50		—	17	7	5	—
0	Na	—	40	36	35	73
25		—	27	22	17	57
50		—	27	17	—	50
0	K	55	42	38	37	75
25		51	29	24	19	59
50		48	27	17	15	50
0	Rb	52	39	35	34	—
25		56	34	29	24	—
50		53	32	22	20	—
0	Cs	52	39	35	34	—
25		49	27	22	17	—
50		50	29	19	17	—
0	H	—	7	—	2	—
25		—	8	3	−2	—
50		—	5	—	−7	—

during dilution the completion of the characteristic hydrate structure of the ionic species takes place, step by step, without any change in the inner part of the structure. The resulting hydration structure *e. g.* around a Na^+ ion is always the same and independent of whether a sodium chloride or sodium bromide or other sodium salt solution is in question.

Volume of the components in concentrated electrolyte solutions

The density of a solution and the volumes of its components are uniquely determined by its structure. Thus the volume needed by an ion in a solution is determined by the configuration of the water molecules in the immediate neighbourhood of the ion. This volume is not necessarily equal to that of the same ion in a crystal. Moreover, the volume needed by an ion can only be defined with a certain arbitrariness. In order to be able to define *e. g.* the volume

Table III

Values of γ for aqueous solution of the halides of hydrogen and the alkali metals, sodium and potassium hydroxide at 0°, 25°, 50° C

$10^3 \cdot \gamma$

t°		F	Cl	Br	I	OH
0	Li	—	25.639	63.613	100.554	—
25		—	24.776	62.117	97.694	—
50		—	25.470	61.641	97.225	—
0	Na	—	45.898	83.775	120.184	51.973
25		—	42.052	79.458	114.878	47.450
50		—	41.732	77.841	—	45.437
0	K	54.725	51.511	89.120	125.429	58.726
25		53.594	48.133	85.348	120.522	54.382
50		53.021	47.610	83.580	119.086	52.433
0	Rb	98.642	92.391	129.961	166.097	—
25		96.947	90.455	127.602	162.732	—
50		98.539	88.887	125.760	161.258	—
0	Cs	136.372	132.729	170.174	206.408	—
25		135.353	129.207	166.377	202.178	—
50		135.507	129.468	165.383	200.817	—
0	H	—	18.816	—	93.664	—
25		—	17.948	56.073	92.791	—
50		—	17.028	—	89.275	—

needed by a sodium or chloride ion in a sodium chloride crystal certain arbitrary assumptions are to be made. Thus the definition of this volume is necessarily arbitrary.

In a crystal, say sodium chloride, the lattice points are identical with the equilibrium positions of the atomic nuclei, the space between them being filled with electrons in a certain density distribution. We may consider the structure of the crystal as completely known if we know the configuration of the nuclei and the density distribution of the electrons in the space. It is a question of arbitrariness to consider certain regions as belonging to particles of the individual components (*e. g.* to the sodium ions in a sodium chloride crystal) and to consider a certain fraction of the total volume as belonging to a certain component. If it is a crystal itself we are investigating, this question does not arise. But if the crystal dissolves and a solution forms in which the particles of the solute are surrounded by solvent molecules, the following questions arise: What is the volume needed by the components in the solution? What is

Table IV

Deviations of the value of equation (1) *from the experimental density data at several points of the interval* $c_A \leqslant c \leqslant c_B$ *in the same cases as in Table I, II and III., at 0° C in* 10^{-5} *g per millilitre (* or in* 10^{-4} *g per millilitre)*

Density data were taken in most cases from International Critical Tables Volume III. further from the papers ÅKERLÖF and KEGELES: J. Amer. Chem. Soc. 61, 1027 (1939) (b); of ÅKERLÖF and BENDER: J. Amer. Chem. Soc. **63,** 1085 (1941) (c); or from unpublished measurements of J. TAMÁS (a)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
LiCl	10	5	−4	−8	−8	−6	−1	4	8	—	—
LiBr	0	−1	−2	−1	−1	1	3	4	4	−9	1
LiI	−1	0	1	1	1	1	0	−1	−1		
NaCl	4	1	−2	−2	−3	−1	1	2	1		
NaBr	1	1	0	−1	−1	−1	0	2			
NaI	5	3	1	0	−8	−7	−1	7			
KF (a)	11	−3	−4	−12	9						
KCl	2	0	−2	−3	−1	2					
KBr	0	0	0	0	0	0					
KI	6	3	1	−6	−7	−3	2	5			
RbF (a)	11	−12	11	−12							
RbCl	−2	0	1	2	1	−2					
RbBr	−1	0	0	1	2	−1					
RbI	1	0	0	1	−1	−1	−1	0	1		
CsF (a)	5	1	−12	6							
CsCl	−1	1	1	0	−1	0					
CsBr	2	1	−1	−1	−2	−2	2				
CsI	0	0	0	0							
HCl*	0	0	0	0							
HBr											
HI*	−3	9	−6								
NaOH (b) ..	−1	3	−2	0							
KOH (c) ...	−5	4	4	−1	3	1					

the difference between the volume needed by a particle of the solute in the solution and in the crystal? What is the difference, for example, in the volume needed by a sodium ion in an aqueous solution of sodium chloride and in a sodium chloride crystal? The questions arise because this difference is a part of the volume change in the process of solution. The questions can only be answered if there is a method of dividing the whole volume simply and without gaps between the particles both in the crystal and in the solution. If the phase in question contains only one species of particle, then there is no need of dividing the space between the particles, nevertheless, the volume per particle can be

Table IVa

Values of molarity at the points denoted in Table IV

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
LiCl	0.4775	0.9663	1.4662	1.9773	2.4994	3.0327	3.5774	4.1337	4.7019	—	—
LiBr	0.9779	1.2413	1.5128	1.7924	2.0815	2.3795	2.6871	3.0048	3.3332	3.6726	4.0238
LiI	1.1677	1.3569	1.5525	1.7549	1.9643	2.1812	2.4059	2.6389	2.8805	—	—
NaCl	1.8421	2.2427	2.6543	3.0771	3.5114	3.9574	4.4154	4.8859	5.3691	—	—
NarB	1.7756	2.0326	2.2984	2.5735	2.8584	3.1534	3.4590	3.7758	4.6205	—	—
NaI	1.9677	2.1722	2.3845	2.6049	3.1947	3.8463	4.5692	5.3752	—	—	—
KF	2.0119	2.9325	3.9846	5.2421	7.8148	—	—	—	—	—	—
KCl	1.7419	2.0588	2.3837	2.7165	3.0575	3.4068	—	—	—	—	—
KBr	1.5193	1.7367	1.9609	2.1923	2.4312	2.6779	—	—	—	—	—
KI	1.9345	2.1208	2.3137	2.8276	3.3911	4.0114	4.6972	5.4588	—	—	—
RbF	2.3888	3.3633	4.3026	5.0162	—	—	—	—	—	—	—
RbCl	1.9360	2.1653	2.4022	2.6471	2.9003	3.1622	—	—	—	—	—
RbBr	1.6000	1.7775	1.9616	2.1525	2.3507	2.8806	—	—	—	—	—
RbI	1.3859	1.5298	1.6792	1.8344	2.2499	2.7095	3.2202	3.7908	4.4320	—	—
CsF	1.7437	2.6410	3.4187	4.3682	—	—	—	—	—	—	—
CsCl	2.1138	2.3084	2.8284	3.4020	4.0374	4.7443	—	—	—	—	—
CsBr	1.3897	1.5349	1.6857	1.8425	2.2632	2.7299	3.2502	—	—	—	—
CsI	1.1380	1.2569	1.3805	1.5091	—	—	—	—	—	—	—
HCl	2.2867	2.8872	3.4995	4.1238	—	—	—	—	—	—	—
HBr											
HI	1.8963	3.0552	3.6814	—	—	—	—	—	—	—	—
NaOH	2.1861	2.7900	3.4166	4.0655	—	—	—	—	—	—	—
KOH	1.9544	2.3871	2.8341	3.2955	3.7713	4.2614	—	—	—	—	—

calculated by dividing the volume of the phase by the number of particles contained in it.

However, this calculation — used in the case of a sodium chloride crystal — yields equal volumes for a sodium ion and a chloride ion. This is in contradiction to the experimental and theoretical results according to which the ions in question in the free state or even in the crystal are considered as spheres of radii, 0.98 Å and 1.81 Å respectively (see *e. g.* LANDOLT—BÖRNSTEIN: Zahlenwerte und Funktionen. 6. Auflage I. Band 4. Teil. Kristalle. Berlin, 1955. pp. 521—524.). It is therefore inadequate to take the volumes needed by the two ionic species as equal. The volume of the sodium chloride crystal may be divided between the two ionic species simply and without gaps *e. g.* by taking the ions as spheres with the above-mentioned radii and con-

Table V

Deviations of the value of equation (1) *from the experimental density data at several points of the interval* $c_A \leqslant c \leqslant c_B$ *in the same cases as in Table I, II and III, at 25° C in* 10^{-5} *g per millilitre (* or in* 10^{-4} *g per millilitre)*

Density data were taken in most cases from International Critical Tables Volume III. further from unpublished measurements of J. TAMÁS (a)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
LiCl	1	0	0	0	−1	−1	0	1	—	—	—	—
LiBr	−2	−1	0	2	2	2	1	−1	−2	—	—	—
LiI	−4	−1	1	2	2	2	2	1	0	0	−1	−2
NaCl	−7	−4	−1	1	2	3	2	1	—	—	—	—
NaBr	2	3	−3	0	−2	−2	−1	1	1	1	—	—
NaI	0	0	−1	−1	0	1	1	−1	—	—	—	—
KF (a)	−10	8	8	−5	−1	—	—	—	—	—	—	—
KCl	1	0	−1	0	0	0	—	—	—	—	—	—
KBr	−3	−1	0	1	2	2	−1	−1	—	—	—	—
KI	6	3	−8	−12	−8	2	17	—	—	—	—	—
RbF (a)	5	−5	−7	7	—	—	—	—	—	—	—	—
RbCl	1	0	−1	−1	0	1	1	−1	—	—	—	—
RbBr	−2	3	2	0	−3	1	—	—	—	—	—	—
RbI	−4	1	3	2	1	−3	—	—	—	—	—	—
CsF (a)	1	−10	17	−7	—	—	—	—	—	—	—	—
CsCl	−16	−9	−1	7	11	10	—	—	—	—	—	—
CsBr	0	0	0	0	1	−1	—	—	—	—	—	—
CsI	−1	2	1	−1	—	—	—	—	—	—	—	—
HCl*	0	1	0	−1	0	1	—	—	—	—	—	—
HBr*	−1	−1	0	0	1	1	1	0	0	−1	—	—
HI*	−1	0	1	0	0	0	—	—	—	—	—	—
NaOH (a)	3	−2	−6	5	—	—	—	—	—	—	—	—
KOH (a)	−8	10	5	−6	—	—	—	—	—	—	—	—

sidering as part of the space belonging to a certain ion (*i. e.* sphere *S*) the set of points of the space the power of which with respect to *S* is smaller than the power with respect to another sphere of the packing.

The set of points whose powers with respect to two spheres are equal is a plane. Each sphere is surrounded by such planes which form a polyhedron. The vertices and edges of the polyhedron are points (or sets of points respectively) whose powers with respect to more than two spheres are equal. The polyhedron is called the Dirichlet-Voronoi (DV) cell of the sphere *S* (*i. e.* of the ion). This method of covering the plane or respectively the space simply and without gaps in the cases of congruent circles or of congruent spheres was first used by

Table Va

Values of molarity at the points denoted in Table V

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
LiCl	0.9625	1.4599	1.9681	2.4872	3.0173	3.5585	4.1113	4.6757	—	—	—	—
LiBr	1.2355	1.5053	1.7833	2.0700	2.3657	2.6708	2.9859	3.3113	3.6475	—	—	—
LiI	0.0750	0.1512	0.3069	0.4674	0.6329	0.8035	0.9795	1.1612	1.3489	1.5428	1.7433	1.9507
NaCl	2.2246	2.6315	3.0493	3.4782	3.9187	4.3711	4.8356	5.3128	—	—	—	—
NaBr	1.7614	2.0152	2.2778	2.5492	2.8302	3.1211	3.4223	3.7344	4.5667	5.4810	—	—
NaI	1.9489	2.1504	2.3595	2.5765	3.1568	3.7977	4.5088	5.3022	—	—	—	—
KF	1.9989	2.9118	3.9557	5.2037	7.7599	—	—	—	—	—	—	—
KCl	2.0443	2.3660	2.6956	3.0333	3.3794	3.7341	4.0976	—	—	—	—	—
KBr	1.9459	2.1749	2.4113	2.6552	2.9072	3.1676	3.8576	4.6096	—	—	—	—
KI	2.1017	2.2922	2.7995	3.3556	3.9676	4.6442	5.3959	—	—	—	—	—
RbF	2.3718	3.3377	4.2690	4.9769	—	—	—	—	—	—	—	—
RbCl	2.3847	2.6272	2.8778	3.1369	3.8245	4.5749	5.3960	6.2977	—	—	—	—
RbBr	2.3314	2.8550	3.4323	4.0717	4.7831	5.5785	—	—	—	—	—	—
RbI	1.8192	2.2296	2.6833	3.1870	3.7496	4.3814	—	—	—	—	—	—
CsF	2.6217	3.3927	4.3335	5.5183	—	—	—	—	—	—	—	—
CsCl	2.2888	2.8027	3.3693	3.9967	4.6947	5.4752	—	—	—	—	—	—
CsBr	1.8288	2.2448	2.7062	3.2203	3.7968	4.4470	—	—	—	—	—	—
CsI	1.8387	2.2175	2.6405	3.1155	—	—	—	—	—	—	—	—
HCl	2.2729	2.8677	3.4738	4.0912	4.7195	5.3588	—	—	—	—	—	—
HBr	1.9086	2.2148	2.5306	2.8565	3.1925	3.5396	3.8985	4.2697	4.6533	5.6736	—	—
HI	1.8181	2.0343	2.2582	2.4905	2.7313	2.9811	3.6467	—	—	—	—	—
NaOH	2.1373	2.6664	3.2058	3.7927	—	—	—	—	—	—	—	—
KOH	1.8625	2.4588	3.1042	3.7674	—	—	—	—	—	—	—	—

Table VI

Deviations of the value of equation (1) from the experimental density data at several points of the interval $c_A \leq c \leq c_B$ *in the same cases as in Table I, II and III, at 50° C in* 10^{-5} *g per millilitre (* or in* 10^{-4} *g per millilitre)*

Density data were taken in most cases from International Critical Tables Volume III; further from the papers: ÅKERLÖF and KEGELES: J. Amer. Chem. Soc. **61,** 1027 (1939) (b); or ÅKERLÖF and BENDER: J. Amer. Chem. Soc. **63,** 1085 (1941) (c); or from unpublished measurements of J. TAMÁS (a)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
LiCl	−2	0	1	1	−2	—	—	—	—	—	—
LiBr	5	2	−1	−3	−3	−3	−1	1	4	—	—
LiI	−5	−2	0	2	3	3	3	1	0	−1	−4
NaCl	−1	1	1	0	−1	−1	−1	1	—	—	—
NaBr	−1	0	0	−1	0	0	1	3	−2	—	—
NaI											
KF (a)	−10	11	7	−7	—	—	—	—	—	—	—
KCl	−1	1	1	0	−1	−1	1	—	—	—	—
KBr	−8	−4	1	4	6	6	3	−8	—	—	—
KI	4	2	−3	−4	−2	0	3	—	—	—	—
RbF (a)	−7	9	5	−7	—	—	—	—	—	—	—
RbCl	0	1	0	−1	−1	1	—	—	—	—	—
RbBr	−3	2	3	0	−4	1	—	—	—	—	—
RbI	0	1	0	0	−1	0	1	—	—	—	—
CsF (a)	13	−24	11	—	—	—	—	—	—	—	—
CsCl	−5	2	4	2	0	0	−2	—	—	—	—
CsBr	−3	−1	−1	0	5	—	—	—	—	—	—
CsI	0	1	0	0	—	—	—	—	—	—	—
HCl*	0	0	0	0	—	—	—	—	—	—	—
HBr											
HI	−4	12	−8	—	—	—	—	—	—	—	—
NaOH (b) ..	0	1	−1	0	—	—	—	—	—	—	—
KOH (b) ...	0	1	0	−2	1	—	—	—	—	—	—

DIRICHLET [6] or by VORONOI [7] and finally in the case of incongruent circles by FEJES—TÓTH [8] and by MOLNÁR [9].

In the case of potassium fluoride the DV cell is practically a hexahedron for both ionic species since the lattice is of the sodium chloride type and the ionic radii are equal. In the case of the sodium chloride crystal the DV cell of the sodium ion is also a hexahedron and of the chloride ion a polyhedron of 18 faces (see Fig. 1).

Table VIa

Values of molarity at the points denoted in Table VI

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
LiCl	1.9514	2.4665	2.9926	3.5300	4.0789	—	—	—	—	—	—
LiBr	0.7130	0.9648	1.2243	1.4916	1.7671	2.0512	2.3442	2.6466	2.9588	—	—
LiI	0.4630	0.6269	0.7958	0.9701	1.1499	1.3357	1.5275	1.7259	1.9310	2.1132	2.3630
NaCl	2.2007	2.6030	3.0156	3.4394	3.8744	4.3211	4.7797	5.2506	—	—	—
NaBr	1.9926	2.2517	2.5197	2.7969	3.0838	3.3810	3.6889	4.5094	5.4111	—	—
NaI											
KF	1.9798	2.8840	3.9185	5.1564	—	—	—	—	—	—	—
KCl	2.3420	2.6681	3.0023	3.3448	3.6959	4.0556	4.4243	—	—	—	—
KBr	1.9251	2.1512	2.3846	2.6255	2.8744	3.1315	3.8136	4.5573	—	—	—
KI	2.0776	2.2656	2.7658	3.3141	3.9174	4.5846	5.3257	—	—	—	—
RbF	2.3495	3.3064	4.2290	4.9307	—	—	—	—	—	—	—
RbCl	2.8478	3.1041	3.7844	4.5267	5.3391	6.2313	—	—	—	—	—
RbBr	2.3061	2.8233	3.3935	4.0252	4.7283	5.5147	—	—	—	—	—
RbI	2.2036	2.6511	3.1479	3.7024	4.3248	5.0284	5.8296	—	—	—	—
CsF	2.5964	3.3608	4.2923	—	—	—	—	—	—	—	—
CsCl	2.2677	2.7766	3.3375	3.9587	4.6496	5.4222	6.2913	—	—	—	—
CsBr	1.8095	2.2208	2.6766	3.1846	3.7538	—	—	—	—	—	—
CsI	1.8177	2.1911	2.6076	3.0747	—	—	—	—	—	—	—
HCl	2.2514	2.8403	3.4399	4.0501	—	—	—	—	—	—	—
HBr											
HI	1.8621	2.9908	3.5985	—	—	—	—	—	—	—	—
NaOH	2.1442	2.7332	3.3437	3.9761	—	—	—	—	—	—	—
KOH	2.3426	2.7796	3.2307	3.6962	4.1762	—	—	—	—	—	—

The space in an aqueous ionic solution may also be divided simply and without gaps by the method described above if the water molecules are considered as spheres of radius approximately equal to 1.38 Å.

This method of covering the space simply and without gaps may only be applied to a sphere packing *i. e.* in the case where the particles of the components may be taken as spheres. In the case of particles of a different shape another method has to be chosen.

Even in the case of spherical particles there are other possible methods for covering the space simply and without gaps (see *e. g.* [10]), but for the following calculations the use of DV polyhedra is the most simple one. A divi-

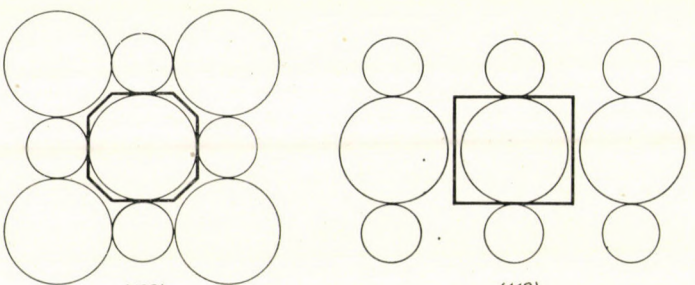


Fig. 1

sion of the space, which does not cover the space simply or without gaps is unsuitable for definition of the volume needed by a particle. Such division is carried out by planes perpendicular to the straight lines connecting the centres of the spheres if these planes are at half the shortest distances between the surfaces of two neighbouring spheres.

Though it is arbitrary to define the space needed by a sphere shaped particle as the volume of the DV polyhedron, it is possible in this way to define the volumes of the components in a one phase mixture and to study the changes of these volumes.

As stated above, the DV polyhedron of a sodium ion in a sodium chloride crystal is a hexahedron. The coordination number of the sodium ion in aqueous solution is — according to several authors — four, *i. e.* a sodium ion is surrounded tetrahedrally by 4 neighbouring water molecules. Thus the DV polyhedron of a sodium ion in aqueous solution is a regular tetrahedron with a volume higher by 74% than that of the corresponding hexahedron, if the other water molecules have no effect on the shape of the DV cell. The consequence of the hexahedron—tetrahedron change would be a dilatation of 3.3 millilitres per moles in the process of solution of sodium chloride in water if other volume changes would not take place.

The determination of the volume needed by water in an aqueous solution seems to be a rather complicated task. The volume needed by the ions in solution having been defined as above, the volume occupied by the water depends both on the hydrate structures around the ions and how these structures fit together. Knowing these structures and the geometry of their fitting together we should be able to calculate the volume of the water in the solution. However, these structures are unknown, and their determination is a very complicated task.

A simplified model for the structure of concentrated electrolytes

The simple model described below renders the determination of the volumes of the components possible by the use of equation (1). It also leads to

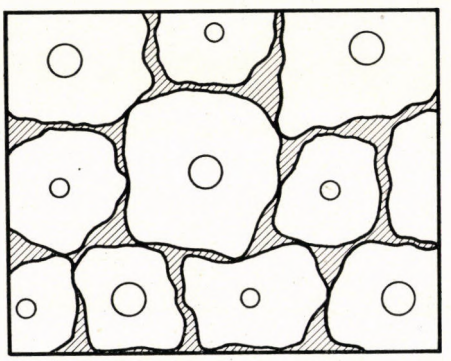


Fig. 2

certain conclusions concerning the structure of the solution and the empirical constants of the equation also receive interpretation.

According to the model, the ion and the hydrate structure surrounding it is replaced by a sphere equal in volume to the DV cell and a continuous medium of a density depending on the position vector $\vec{r}$. According to the model of the solution, these hydrate models do not fit together but are separated by gaps corresponding to the supposition that in small regions containing the boundaries between two hydrates the number of water molecules per unit volume is less than in pure water. Fig. 2 is a two dimensional illustration of the model, the circles represent the spheres equal in volume to the DV cells, the regions between the circle and the irregular curve the volume of the continuous medium and, finally, the shaded areas the gaps. In addition we suppose that the total volume of the gaps per unit volume of the solution does not depend on concentration. This is assumed to explain why in equation (1) there is a term independent of concentration (a) the value of which is negative in each

case, *i. e.* the presence of the ions, over other density changes, induces a density decrease or volume increase which does not depend on concentration.

If we suppose the existence of gaps in the above mentioned sense, then we are compelled to assume that the sum of the volume of the gaps per unit volume solution does not depend on concentration. Otherwise it is impossible to explain the concentration-independent negative term (α) in the expression of density of the solution. On the other hand, assuming that the ion hydrates fit together without gaps we obtain by calculations the absurd result that the density of the continuous medium surrounding the ion with increasing radius approaches $\varrho_0 + \alpha$, *i.e.* a density decreased relative to that of pure water (See also foot-note * on page 103).

In the model we replaced the ion by a sphere equal in volume to the DV cell. This assumption may be generalized. There is no need to keep to the DV polyhedron, we only have to have an exact definition of the volume needed by the ion and the ion has to be replaced by a sphere of the same volume. However, the definition of the volume needed by an ion has to correspond to the geometry of the ion and its surroundings and has to be based on a division of the space which covers it simply and without gaps.

On the basis of the above described model using equation (1) and taking into account a few additional assumptions the following questions can be answered if the values of the constants α, β and γ are known for a certain group of electrolytes, *e. g.* the alkali halides.

1. The volume of the DV cell and the coordination number of the ion in solution can be calculated for the different ionic species.

2. The functions describing the density of the continuous medium as a function of the position vector around the ion can be determined for the individual ionic species.

3. The volume of the gaps between the ionic hydrate models can be evaluated.

4. The distribution of the water molecules between the anions and cations can be estimated.

Relations between the data characteristic for the model of the structure of concentrated ionic solution and the empirical constants of equation (1)

To solve these problems we have to analyse the volume change which takes place when a solution is prepared from the pure components. Preparing one litre of the solution we dissolve a volume

$$V_M c = \frac{M}{d} c$$

of the pure crystalline electrolyte. Here the molecular weight of the electrolyte is denoted by M, the molar volume of the crystals by V_M, their density at the temperature of the solution by d, finally c the molarity of the solution. The volume needed by the ions changes by dissolution to

$$(V_M + v_M)c = \left(\frac{4r_+^3\,\pi}{3} + \frac{4r_-^3\,\pi}{3}\right) Lc$$

(the volume change being v_M per mole) where r_+ and r_- are the radii of the spheres equal in volume to the DV polyhedron of the cation and anion in the solution. Avogadro's number is denoted by L. The electrolyte is dissolved in a volume

$$\frac{1000\,s - Mc}{\varrho_0}$$

of pure water, where ϱ_0 is the density of the latter.

For concentrations in the validity range of equation (1), according to our assumption, the whole quantity of water is bound in hydration spheres around the ions, in other words the hydration is complete and in the hydration spheres a contraction (in the case of certain ions perhaps dilatation) of the water takes place since the density of water here has a higher (in the case of certain ions perhaps lower) value than in pure water at the same temperature. According to this, the volume decrease of water in a solution containing c moles of the electrolyte is equal to

$$\frac{1}{\varrho_0} \sum_{i=1}^{2Lc} \int_{v_i} [\varrho_i(\vec{r}) - \varrho_0]\, \vec{dr}$$

where $\varrho_i(\vec{r})$ denotes the density of the continuous medium surrounding the ion i, $\vec{r}$ the position vector, v_i the volume of this medium and L Avogadro's number.

The sum of the volume needed by the ions, of the changed volume of the solvent medium and of the whole volume v of the gaps between the hydrate models is equal to 1000 millilitres *i.e.*

$$\left(\frac{4r_+^3\,\pi}{3} + \frac{4r_-^3\,\pi}{3}\right) Lc + \frac{1000\,s - Mc - \sum_{i=1}^{2Lc} \int_{v_i} [\varrho_i(\vec{r}) - \varrho_0]\, d\vec{r}}{\varrho_0} + v = 1000 \quad (2)$$

From this equation, taking several additional assumptions into account, solutions of the four problems of the preceding paragraph can be deduced.

According to the model shown in Fig. 2, the solution consists of ionic hydrates surrounded by gaps. The central sphere in each hydrate is the model of the ion equal in volume to the DV polyhedron, surrounded by a continuous medium of the density $\varrho(\vec{r})$ varying with the position vector $\vec{r}$. The volume of

this medium is denoted by v_i in the case of the ith ion. To facilitate the following calculations the function $\varrho(r)$ is supposed to be of radial symmetry. The ionic hydrates of the volume $\frac{4r_+^3\,\pi}{3} + v_i$ and $\frac{4r_-^3\,\pi}{3} + v_i$ are substituted by spheres with radii R_+ and R_- respectively, the spheres having the average volume of the cationic and anionic hydrates respectively, *i.e.*

$$\left(\frac{4R_+^3\,\pi}{3} + \frac{4R_-^3\,\pi}{3}\right) Lc = 1000 - v \tag{3}$$

Here we consider that the average volumes of the hydrates of the cations are not necessarily equal to those of the anions but differ by a certain fraction $\pm g$ from the average with respect to the whole number of ions, *i.e.*

$$\frac{4R_+^3\,\pi}{3} = \frac{4R^3\,\pi}{3}(1 + g) \tag{4}$$

and

$$\frac{4R_-^3\,\pi}{3} = \frac{4R^3\,\pi}{3}(1 - g) \tag{5}$$

where

$$\frac{4R^3\,\pi}{3} = \frac{1000 - v}{2Lc} \tag{6}$$

and

$$0 \leqslant g \leqslant 1$$

Combining the equations (1) and (2) we receive

$$\left(\frac{4r_+^3\,\pi}{3} + \frac{4r_-^3\,\pi}{3}\right) Lc + \frac{1000\,\alpha}{\varrho_0} - \frac{M - 1000\,\gamma}{\varrho_0}\,c - \frac{1000\,\beta c\,1nc}{\varrho_0} + v - \\ - \frac{Lc}{\varrho_0}\left\{\int_{r_+}^{R_+} 4r^2\,\pi\,[\varrho_+(r) - \varrho_0]\,dr + \int_{r_-}^{R_-} 4r^2\,\pi\,[\varrho_-(r) - \varrho_0]\,dr\right\} = 0 \tag{7}$$

Since equation (7) is valid at every value of c in the interval $c_A \leqslant c \leqslant c_B$, we have

$$v + \frac{1000\,\alpha}{\varrho_0} = 0 \tag{8}$$

for all other terms in (7) depend on c.

According to equation (8), the empirical constant α is explained as a measure of the volume of the gaps between the hydrate complexes in the model of Fig. 2. This is an answer to question 3 of the preceding paragraph. Table VII contains the values of v for a series of electrolytes. The sum of the volume of the gaps per litre solution varies from 0.1 to 8 millilitres. This is a measure of the density of packing of the water molecules in the regions of the boundaries

Table VII

Values of v in millilitres in the cases of the alkali halides at 0°, 25° and 50° C

$$v = \frac{-1000\alpha}{\varrho_0}$$

		F	Cl	Br	I
0	Li	—	0.47	0.36	0.58
25		—	0.80	0.45	0.11
50		—	1.41	0.03	0.26
0	Na	—	3.10	2.84	2.49
25		—	2.11	1.90	1.38
50		—	3.26	1.60	
0	K	4.32	3.29	2.73	2.51
25		6.53	2.60	2.08	1.20
50		6.44	2.95	1.39	1.36
0	Rb	3.23	3.09	2.32	2.00
25		4.87	4.08	3.51	2.54
50		7.81	4.54	2.53	2.66
0	Cs	4.36	3.19	2.36	2.23
25		7.06	1.71	1.53	1.96
50		7.84	3.68	1.62	1.88

between the hydrate complexes. This density is always less than in pure water at the same temperature.

Combination of the equations (4), (5), (6), (7) and (8) leads to

$$\frac{3000\,\beta}{L\varrho_0}\,1n\,R - \frac{F_+(R_+) + F_-(R_-)}{\varrho_0} + \frac{4R_+^3\,\pi}{3} + \frac{4R_-^3\,\pi}{3} + \\ + \frac{F_+(r_+) + F_-(r_-)}{\varrho_0} - K \equiv 0 \tag{9}$$

where

$$\int 4R^2\,\pi\,(\varrho_\pm - \varrho_0)\,dr = F_\pm(r) + C_\pm \tag{10}$$

and

$$K = \frac{M - 1000\,\gamma}{L\varrho_0} + \frac{1000\,\beta}{L\varrho_0}\,1n\left(\frac{3000}{8\pi L}\,\frac{\varrho_0 + \alpha}{\varrho_0}\right) \tag{11}$$

Since the validity of equation (9) does not depend on the value of R in the range $R_B \leq R \leq R_A$, R_A and R_B being defined by

$$\frac{4R_A^3\,\pi}{3} = \frac{1000 - v}{2Lc_A} \quad \text{and} \quad \frac{4R_B^3\,\pi}{3} = \frac{1000 - v}{2Lc_B} \tag{12}$$

we have

$$F_{\pm}(r) = k_{\pm} \ln r \tag{13}$$

and

$$k_{+} \ln (1 + g) + k_{-} \ln (1 - g) = \text{constant} \tag{14}$$

and finally

$$\frac{Lk_{+}}{3000} + \frac{Lk_{-}}{3000} = \beta \tag{15}$$

From equations (10) and (13) the density function $\varrho(r)$ of the continuous medium of the model can be deduced, at least in the interval $R_B \leqslant R \leqslant R_A$, and we obtain*

$$\varrho_{\pm}(r) = \varrho_0 + \frac{3000\,\beta_{\pm}}{8\pi L} \frac{1}{r^3} \tag{16}$$

where

$$\beta_{\pm} = \frac{2Lk_{\pm}}{3000} \tag{17}$$

Taking as a further assumption that formula (16) is also valid in the range $r_{\pm} \leqslant r \leqslant R_B$, and substituting this into (9), we arrive at

$$-\frac{b_{+}}{3} \log (1 + g) - \frac{b_{-}}{3} \log (1 - g) + b_{+} \log r_{+} + r_{+}^3 + b_{-} \log r_{-} + r_{-}^3 = A \tag{18}$$

where

$$b_{\pm} = \frac{9000\,\beta_{\pm}}{8\pi L \varrho_0} \frac{1}{\log e} \tag{19}$$

and

$$A = \frac{3K}{4\pi} \tag{20}$$

Since the values of A are often used in the following calculations, they are given for a series of electrolytes in Table VIII.**

The preceding calculations based on the author's model leads — without the use of the mentioned additional assumption — to the result that the empirical constant β of equation (1) must show additivity, in other words it must be a sum of two terms corresponding to the cation and anion. This was really found in the case of the alkali halides, the halides of hydrogen (with the ex-

* In the case of a model where there are no gaps between the ion hydrates $\varrho(r) = \varrho_0 + \alpha + \frac{3000\,\beta}{8\pi L} \frac{1}{r^3}$. It is difficult to explain the limit value $\varrho(\infty) = \varrho_0 + \alpha$. (See p. 99)

** It should be mentioned that the accuracy of the experimental data does not correspond to five figures given in Table VIII for the A values. On the other hand, a rounding up of these values would increase the deviation from additivity which in some cases is of the order of 0.01 per cent. The same is valid for the values of γ.

Table VIII

Values of A in the cases of the halides of hydrogen and the alkali metals and of sodium and potassium hydroxide at 0°, 25° and 50° C

-10^{24}. A

		F	Cl	Br	I	OH
0	Li	—	26.402	16.056	10.124	—
25		—	22.235	9.659	−4.630	—
50		—	26.650	3.655	−4.600	—
0	Na	—	72.779	62.409	56.251	146.664
25		—	46.112	33.562	19.210	—
50		—	46.405	23.385	—	100.539
0	K	105.580	72.511	62.020	55.836	146.849
25		97.633	46.029	33.402	18.953	—
50		92.391	42.305	19.228	10.681	96.889
0	Rb	—	64.498	55.990	47.738	—
25		—	54.163	44.509	27.041	—
50		—	50.495	27.377	18.828	—
0	Cs	94.927	61.687	51.130	43.916	—
25		88.945	37.065	24.421	10.222	—
50		91.785	41.444	18.344	9.769	—
0	H	—	6.611	—	−9.694	—
25		—	8.234	−4.030	−17.865	—
50		—	2.038	—	−29.273	—

ception of hydrofluoric acid) and sodium and potassium hydroxide, at the temperatures 0°, 25° and 50° C (see Table II).*

According to equation (14), the value of the fraction g characteristic for the partition of the hydration water between the two ionic sorts is — in the interval $c_A \leqslant c \leqslant c_B$ — independent of the concentration. The γ values for the electrolytes in question show additivity at the temperatures 0°, 25° and 50° C (see Table IX)* and the same is true for the values of A (see Table X), since the value of $\log \frac{\varrho_0 + \alpha}{\varrho_0}$ may be neglected as compared with $\log \frac{3000}{8\pi L}$.

* It should be noted that the values of the constants α, β and γ were determined in the following manner: The values of the function $s - cs' - \varrho_0$ derived by differentiation of the function $s = s(c)$ with respect to c were plotted against c and the value of β graphically evaluated from the linear part of the curve. The values relating to the different electrolytes turned out to be additive within the range of the experimental errors, which is of the order of several percent, in the value of β. To have a basis for further calculations a system of *exactly* additive β values was fixed (see Table II). Finally the values of the constants α and γ were calculated by the method of least squares.

Table IX

Deviation from additivity in the case of the γ values at 0°, 25° and 50° C

$$100\ \frac{\gamma_{M_1X_1} + \gamma_{M_2X_2} - (\gamma_{M_1X_2} + \gamma_{M_2X_1})}{\gamma_{M_1X_1} + \gamma_{M_2X_2}}$$

		Cl—Br	Br—I	F—Cl
0	Li—Na	0.09	0.29	
25		0.07	0.09	
50		0.06	—	
0	Na—K	0.20	0.05	
25		0.15	0.12	
50		0.11	—	
0	K—Rb	0.02	0.07	
25		0.04	0.02	
50		0.52	0.00	
0	Rb—Cs	0.05	0.03	
25		0.01	0.30	
50		0.38	0.02	
50	Li—K	0.18	0.04	
0	K—Cs	0.07	0.03	0.23
25		0.02	0.22	0.37
50		0.03	0.03	0.34
		Cl—J		
0	H—Li	0.06	—	
25		1.5	0.74	
50		0.43	—	

Allowing a maximum error of 1 percent, $\frac{1}{3}\log(1+g)$ in equation (18) is negligible if $-0.4 < g < 0.8$, since $\log r_+ \approx -8$ and $\frac{1}{3}\log 1{,}8 = 0.08$ or $\frac{1}{3}\log 0.6 = -0.07$. On the other hand $\frac{1}{3}\log(1-g)$ is negligible if $-0.8 < < g < 0.4$. Since the values of A are additive with a maximum deviation from additivity of 1% it is improbable that g values occur outside the above mentioned ranges. For values of g within these ranges again deviations not higher than 1% are caused. From this, two conclusions can be drawn. Firstly, it is impossible to determine the values of g by comparison of the values of A

Table X

Deviation from additivity in the case of the A values at 0°, 25° and 50° C

$$100\,\frac{A_{M_1X_1}+A_{M_2X_2}-(A_{M_1X_2}+A_{M_2X_1})}{A_{M_1X_1}+A_{M_2X_2}}$$

		Cl−Br	Br−I	F−Cl
0	Li—Na	0.03	0.31	
25		0.05	0.22	
50		0.05	—	
0	Na—K	0.09	0.02	
25		0.10	0.18	
50		0.08	—	
0	K—Rb	0.01	0.06	
25		0.03	0.03	
50		0.06	0.01	
0	Rb—Cs	0.04	0.97	
25		0.01	0.53	
50		0.03	0.07	
50	Li—K	0.18	0.24	
0	K—Cs	0.05	0.97	0.10
25		0.02	0.58	0.20
50		0.04	0.10	0.19

of a series of electrolytes. Second, as a basis for further considerations instead of (18) the equation

$$b_+ \log r_+ + r_+^3 + b_- \log r_- + r_-^3 = a_+ + a_- = A \qquad (21)$$

not containing g can be used, for it is in accordance with the empirically found additivity of A.

In the strict sense of the word the above mentioned ranges seem to be too narrow since $\log(1+g)$ and $\log(1-g)$ are of opposite sign and the deviation caused by neglect of the corresponding terms may be less than the absolute value of any of the terms. Nevertheless, equation (21) can be used instead of (18), since the A values are found to be really additive.

In addition to the preceding considerations it should be mentioned that equation (1) is not only valid for binary and univalent electrolytes. The density as a function of molarity can be expressed by the same equation even in the case of many electrolytes of more complicated formula containing polyvalent ions [5]. The present considerations and calculations can be generalized for

these cases without any difficulty by transforming equations (2) to (21) simultaneously taking into account that the molecule of an electrolyte of formula $K_{\nu_+} A_{\nu_-}$ contains ν_+ cations and ν_- anions.

A further possibility of generalization relates to cases where in the range $c_A \leqslant c \leqslant c_B$ the formula $s - cs'$ is not a linear function of c but may be expressed by a power series, *e.g.*

$$s - cs' = \varrho_0 + \alpha + \beta c + \delta c^2 + \varepsilon c^3$$

Correspondingly, for the density we obtain by solving this differential equation

$$s = \varrho_0 + \alpha + \gamma c - \beta c \ln c - \delta c^2 - \frac{\varepsilon}{2} c^3$$

Here δ and ε are, in addition to α, β and γ, further empirical constants. This is found in the cases of the solution of several electrolytes (HCl, LiCl) in methanol.

In this case on the basis of the same model and by similar calculations for the density function of the continuous medium surrounding the ion the following formula is obtained

$$\varrho(r) = \varrho_0 + \frac{\beta}{2}\frac{m}{r^3} + \frac{\delta}{2}\frac{m^2 n}{r^6} + \frac{\varepsilon}{4}\frac{m^3 n^2}{r^9}$$

where

$$m = \frac{3000}{4\pi L}$$

and

$$n = \frac{\varrho_0 + \alpha}{\varrho_0}$$

The suitability of the model in this case can only be proved if relations between the empirical constants of a series of electrolytes are found like those for β and γ in the case of the aqueous alkali halide solutions. Unfortunately the amount of data in the literature available for non aqueous solutions is insufficient for this purpose.

Relations to the hydration number of the ions and to the structure of water in the hydration shell

If, knowing the values of A and $B = b_+ + b_-$ for a series of electrolytes, say the alkali halides, we succeeded in determining the values r and b (or β) characteristic for the volume needed by the ion and for the structure of the hydration water, respectively, in the case of the individual ionic species, then we should have the answers to question 1 and 2 of paragraph 4 (see page 99). For this splitting of A and B we have to make further assumptions. There are difficulties in giving the grounds for these, for there is no exact theoretical

basis to the determination of the volumes needed by the individual ionic species in the solution and although the β values are known empirical quantities in the case of a given electrolyte, the fractions of it characteristic for the ions of the electrolyte are unknown.

The value of r, *i.e.* the radius of the sphere equal in volume to the DV polyhedron is determined both by the dimensions of the ion and the configuration of the water molecules in its immediate vicinity. As dimension of the ion — in the case of atomic ions — the crystallographic ionic radius may be taken, as a first approximation, *i.e.* taking the ions as rigid spheres. If we consider the water molecules to be rigid spheres too and assume the shape of the DV polyhedron to be determined by the positions of the water molecules in the vicinity of the ion, than it is the tetrahedron, hexahedron and octahedron which correspond to the coordination numbers four, six and eight respectively.* The volume of these regular polyhedra are equal to 3.31, 1.91 and 1.654 times the volume of the ionic sphere (*i.e.* the inscribed sphere). The corresponding value of r is equal to 1.49, 1.24 and 1.18 times the value of the crystallographic radii, since $\sqrt[3]{3.31} = 1.49$, etc.

To split the β values of the electrolytes into terms characteristic for the ionic species the knowledge of the r value for two ions (if not equal) is sufficient. Let us assume the volume needed by a lithium ion in aqueous solution to be equal to the volume of the circumscribed tetrahedron about the ionic sphere, corresponding to the coordination number four, with the other water molecules supposed to be far enough not to influence the shape of the DV polyhedron. This assumption leads to the value

$$r_{Li} = 0.78 \cdot 10^{-8} \cdot 1.49 = 1.162 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

if we accept Goldschmidts value [11] for the crystallographic radius of the lithium ion. In addition the equality

$$r_{K+} = r_{F-} \tag{22}$$

can be assumed since the crystallographic radii of both ions are equal [12]. This is a very rough assumption which only in the case of equal coordination numbers in solution could be considered as justified.

From equation (22) it follows that

$$\frac{B_{KF}}{2} \log r_{KF} + r_{KF}^3 = \frac{A_{KF}}{2} \tag{23}$$

* In order to avoid misunderstanding it should be mentioned that the DV polyhedrons are not identical with those obtained by taking the centres of the coordinating water molecules as vertices of a polyhedron surrounding the ion. In this latter case the coordination numbers four, six and eight correspond to the tetrahedron, octahedron and hexahedron respectively.

since

$$b_K + b_F = B_{KF} \tag{24}$$

and

$$a_K + a_F = A_{KF} \tag{25}$$

In (23)

$$r_{KF} = r_K = r_F$$

was used. Solution of (23) yields the values

$t°$ C	0°	25°	50°
$10^8 \cdot r_{KF}$	1.772	1.764	1.754

Taking the values of r_{Li} and r_{KF} as a basis, the values of r and b for every ionic species can be evaluated. Writing down equation (21) and the equation

$$b_+ + b_- = B \tag{26}$$

for two electrolytes with one common ion (*e.g.* the anion) and eliminating the values of a and b of the common ion and every b value except one, we obtain for one of the cations

$$b_{M_1} = \frac{A_{M_1X} - A_{M_2X} + (B_{M_2X} - B_{M_1X}) \log r_{M_2} + r_{M_1}^3 - r_{M_2}^3}{\log r_{M_1} - \log r_{M_2}} \tag{27}$$

Here the two electrolytes are denoted by M_1X and M_2X. As stated above, the value b_{M_1} can be calculated from formula (27) if the r values for two ionic species are known. As a further step the value of b and r for each ionic species can be calculated using the corresponding equations (21) and (26). The values obtained in this way are tabulated in Tables XI and XII. In Table XI instead of r the values of the ratio r/r_{cr} are given where r_{cr} denotes the crystallographic radius of the ions [12].

It should be emphasized that we have to consider the basic data ($r_{Li} = 1.162 \cdot 10^{-8}$ cm and $r_K = r_F$) as entirely arbitrarily assumed and we know that they do not correspond to the facts. We intended only to show that there *is* a method of drawing quantitative conclusions relating to the structure of the solution from data on the density of the solution.

According to equation (16), the β values of Table XII, if correct, are characteristic for the density of the continuous solvent medium around the ion. If we could consider them as acceptable then we could state that the density of water is increased in the hydration shell of alkali ions (in the case of Li^+ in a less degree than in that of Na^+, K^+, Rb^+ and Cs^+) and decreased in the hydration shell of the halogen ions as compared with the density of pure water at the same temperature. That decrease of density is of the highest degree for I^- and of the lowest for F^-. At a distance of 3 Å from the centre we have a density increase of 0.1 *g* per millilitre for the alkali ions and a density decrease

Table XI

Ratio of the radius of the sphere equal in volume to the DV polyhedron to the crystallographic (or quantum-mechanically calculated) radius in the cases of the alkali and halide ions in aqueous solutions at 0°, 25° and 50° C evaluated by equation (21) and based on $r_{Li} = 1.162 \cdot 10^{-8}$ *cm and* $r_K = r_F$

$$\frac{r_{\pm}}{r_{cr}} \cdot 10^8$$

	Li	Na	K	Rb	Cs
0°	1.49	1.49	1.33	1.27	1.22
25°	1.49	1.41	1.33	1.30	1.23
50°	1.49	1.42	1.32	1.31	1.24
	F	Cl	Br	I	
0°	1.33	1.28	1.26	1.25	
25°	1.33	1.22	1.21	1.21	
50°	1.32	1.22	1.20	1.21	

Table XII

Values of β *characteristic for the structure of hydration water in the cases of the alkali and halide ions in aqueous solutions at 0°, 25° and 50° C calculated by equations (21) and (26) and assuming* $r_{Li} = 1.162 \cdot 10^{-8}$ *cm and* $r_K = r_F$

$10^4 \cdot \beta/2$

	Li	Na	K	Rb	Cs
0°	59	82	84	81	81
25°	42	54	56	61	54
50°	40.5	50.5	50.5	55.5	52.5
	F	Cl	Br	I	
0°	−29	−42	−46	−47	
25°	−5	−27	−32	−37	
50°	−2.5	−23.5	−33.5	−35.5	

of about 0.05 *g* per millilitre for the halogens (except F^-). The density change in the hydration shell decreases with increasing temperature, more rapidly between 0° and 25° C than in the range 25° C to 50° C.

From the data of Table XI qualitatively the increase of the coordination number with increasing crystallographic radius can be deduced. In order to replace this qualitative conclusion by a quantitative one, we have to make additional assumptions. As mentioned already, the ratio of the radius of the

sphere equal in volume to a regular polyhedron to the radius of the inscribed sphere is 1.49, 1.24 and 1.18 in the case of the tetrahedron, hexahedron and octahedron respectively. The corresponding coordination numbers are 4, 6 and 8, resp. Using the formula for the volume of the circumscribed polyhedron about the unit sphere [13]

$$V \geq \frac{k}{3} \sin \frac{\pi f}{k} \left(\mathrm{tg}^2 \frac{\pi f}{2k} \mathrm{tg}^2 \frac{\pi e}{2k} - 1 \right) \tag{28}$$

for the radius of the sphere equal in volum to the polyhedron, in the case of $f = 5$ we obtain a minimum value of 1.33. *E.g.* in the case of a prism with equilateral triangles as bases we have 1.35. This corresponds to the coordination number five.* In equation (28) e represents the number of vertices, f the number of faces and k the number of edges.

By parabolic interpolation between the values 1.49, 1.35 and 1.24, corresponding to the coordination numbers 4, 5 and 6 we obtain the following table

coordination number	4.0	4.2	4.4	4.6	4.8	5.0
ratio of radii	1.49	1.46	1.43	1.40	1.38	1.35
coordination number		5.2	5.4	5.6	5.8	6.0
ratio of radii		1.33	1.30	1.28	1.26	1.24

Linear interpolation between coordination numbers 6 and 8 leads to

coordination number	6.3	6.7	7.0	7.3	7.7	8.0
ratio of radii	1.23	1.22	1.21	1.20	1.19	1.18

If the data of Table XI could be supposed to correspond to the actual structure of the ionic solutions then we should be led to the conclusion that for the coordination of the alkali and halide ions in aqueous solution at 0° C the following numbers are characteristic Li 4, Na 4, K 5.2, Rb 5.7, Cs 6.7, F 5.33, Cl 5.6, Br 5.8 and I 5.9.

It should be emphasized again that we do not wish to consider the data of Tables XI and XII as a reliable basis for such conclusions. We merely wished to show that there *are* ways for evaluation of the coordination number and quantitative conclusions relating to the structure of the hydration water in the immediate vicinity of the ions, if the radius of the sphere equal in volume to the DV polyhedron and the value of β is known. However, a decrease of water density in the vicinity of the fluoride ion should be regarded as improbable.

The value of the ratio $r_{\pm}/r_{cr}$ is much influenced by the change of the value r_{Li} chosen as a basis for the calculations. Insisting on the assumption $r_K = r_F$ but starting with Pauling's value [14] for the ionic radius of lithium (0.60 Å)

* See foot-note on page 109.

instead of Goldschmidt's (0.78 Å), *i.e.* $r_{Li} = 0.60 \cdot 1.49 \cdot 10^{-8} = 0.894 \cdot$ $\cdot 10^{-8}$ cm, we obtain the values of Table XIII and XIV instead of those of Table XI and XII.

While in the case of Table XI and XII the high density decrease seems to be improbable, in the case of Table XIII and XIV the coordination numbers of the ions Br^- and I^- seem to be too high. If we suppose the data of Table XIII and XIV to be nearer to the facts than those of Table XI and XII then we should accept the following coordination numbers for the ions in question at 25° C Li 4.1, Na 5.3, K 5.2, Rb 5.3, Cs 5.8, F 5.2, Cl 7.3, Br 8.0, I 8.0. And we would be led to the conclusion that the density of water in the vicinity of the alkali ions and the fluoride ion is increased approximately to the same degree, in the neighbourhood of the bromide and iodide ion a slight density decrease takes place and finally the chloride ion does not change the density of its hydration water compared with pure water. Certainly, we have to look for a more reliable basis for the determination of the $r_{\pm}$ and $\beta_{\pm}$ values by equation (21).

In looking for such a basis the configuration of the neighbouring particle-pairs (ion and water molecule, two water molecules) should be taken into account. This configuration is quite different in the cases of positive and negative ions. That is, the configuration of the coordination of a negative ion is not the same as that of a positive one even in the case of equal ionic radii, since the configuration is influenced by the structure of the water molecule. This circumstance should also be taken into account in the case of the fluoride ion as compared with the potassium ion.

Table XIII

Ratio of the radius of the sphere equal in volume to the DV polyhedron to the crystallographic (or quantum-mechanically calculated) radius in the cases of the alkali and halide ions in aqueous solutions at 0°, 25° and 50° C evaluated by equation (21) and based on $r_{Li} = 0.894 \cdot 10^{-8}$ *cm and* $r_K = r_F$

$$\frac{r_{\pm}}{r_{cr}} \cdot 10^8$$

	Li	Na	K	Rb	Cs
0°	1.49	1.39	1.33	1.28	1.24
25°	1.47	1.31	1.33	1.32	1.26
50°	1.44	1.32	1.32	1.32	1.27
	F	Cl	Br	I	
0°	1.33	1.24	1.22	1.21	
25°	1.33	1.20	1.18	1.18	
50°	1.32	1.20	1.17	1.18	

Table XIV

Values of β characteristic for the structure of hydration water in the cases of the alkali and halide ions in aqueous solutions at 0°, 25° and 50° C calculated by equations (21) and (26) and assuming $r_{Li} = 0.894 \cdot 10^{-8}$ cm and $r_K = r_F$

$10^4 \cdot \beta/2$

	Li	Na	K	Rb	Cs
0°	26	49	51	48	48
25°	15	27	29	34	27
50°	14	24	24	29	26
	F	Cl	Br	I	
0°	4	−9	−13	−14	
25°	22	0	−5	−10	
50°	24	3	−7	−9	

Discussion

In the present paper an empirical formula was described with three constants depending on the nature of the solutee. By this formula the density of the aqueous solution as a function of molarity can be expressed with high accuracy in the case of almost every strong electrolyte not forming complexes. In addition, the relations found between the empirical constants characteristic for the individual electrolytes are published.

A picture relating to the structure of concentrated ionic solutions and a model corresponding to this picture is also described. By calculations based on the model the empirical constants in question received physical meanings.

It is unknown to what extent the picture and the model correspond to the actual structure of such solutions. It may be that we have to look for other pictures and models to explain the empirical relations discovered.

To decide this question a thorough and systematic study of the structure of concentrated ionic solutions is necessary. It may be expected that by diffraction investigations we could obtain more detailed information on the molecular distribution of the ions and water. The result to be obtained in such studies could be compared with the conclusions drawn from the investigations on the density, *e. g.* with the hydration numbers and β values deduced from the density against molarity functions.

It would also be worth while, perhaps, to compare the results obtained from the study of other properties with the results of the investigations on density. Relations probably exist between the density change of water in the hydration shell characterized by the value β and the value of α, *i.e.* the mea-

sure of the closeness or looseness of packing of the hydrates on the one hand and the number of the hydrogen bonds on the other which can be estimated from thermodynamic or other data.

In any case, the comparison of investigations of density with those of other properties seems to be worth while and the questions arising in the analysis of density concentration curves should also be studied by other experimental methods.

The author is indebted to B. Béress, Z. Boódor, I. Botka, M. Déri, D. Dobos, Gy. Fézler, J. Giber, J. Tamás, A. Vértes and E. Zöld for carrying out numerical computations and measuring the density of several electrolytic solutions.

SUMMARY

As already published in 1957 [2], the density of concentrated aqueous solutions of strong electrolytes not forming complexes as a function of molarity can be expressed by the simple empirical formula

$$s = \varrho_0 + \alpha + \gamma c - \beta c \ln c$$

being valid over a wide concentration and temperature range. The empirical constants depend on the nature of the electrolyte and on temperature.

The values of α, β and γ are published for the halides of hydrogen (with the exception of hydrogen fluoride) and the alkali metals and sodium and potassium hydroxide at 0°, 25° and 50° C.

The constants β and γ are found to be linearly composed of terms characteristic of the individual ionic species at all the temperatures mentioned above.

A picture is suggested for the structure of concentrated aqueous ionic solutions and, as a basis for the related calculations a simplified model is used.

By the considerations and calculations based on this model the physical meaning of the constants of the empirical formula is explained.

The constant α characterizes the density of the packing of the ionic hydrates, and β the density change of water in the hydration shells.

On the basis of the model and by use of the mentioned empirical relation the water coordination of the ions and the density distribution of water around the ions were calculated for the aqueous solutions of the alkali and halogen ions at 0°, 25° and 50° C.

LITERATURE

1. Lengyel, S.: Prace Konferencji Elektrochemicznej Warszawa 15—19 Listopada 1955 R. Warszawa 1957, p. 731—752.
2. Lengyel, S.: Faraday Society Discussions, 1957. No. 24. p. 223—228.
3. Lengyel, S.: Термодинамика и Строение Растворов, Москва 27—30. января 1958 г. Москва, 1959. стр. 144—151.
4. Lengyel S.:, Magyar Kémiai Folyóirat, **64,** 256 (1958).
5. Lengyel, S.: Annales Universitatis Scientiarum Budapestinensis de Rolando Eötvös nominatae. Sectio Chimica **1,** 96 (1959).
6. Dirichlet, G. L.: Journal für die reine und angewandte Mathematik, **40,** 209 (1850).
7. Voronoi, G.: Journal für die reine und angewandte Mathematik, **133,** 97 (1907).
8. Fejes Tóth, L.: Annales Universitatis Scientiarum Budapestinensis. Sectio Mathematica, **3—4,** 63 (1960/61).
9. Molnár, J.: Dissertation, Budapest, 1961.
10. Fejes Tóth, L., Molnár, J.: Math. Nachrichten, **18,** 236 (1958).
11. Goldschmidt, V. M.: Geochemische Verteilungsgesetze VII. Skrift. d. Norsk. Vidensk. Akad. Oslo. Math.-Nat. Kl. I. (1926).

12. LANDOLT-BÖRNSTEIN: Zahlenwerte und Funktionen, 6. Auflage, I. Band 4. Teil. Kristalle Berlin, 1955. 522—525.
13. FEJES TÓTH, L.: Lagerungen in der Ebene, auf der Kugel und im Raum, Berlin, 1953. p. 130.
14. PAULING, L.: J. Amer. Chem. Soc. **49**, 765 (1927).

Anwendung der Analyse der Kurve Konzentration—Dichte zur Strukturuntersuchung wässeriger Elektrolytlösungen

S. LENGYEL

Zusammenfassung. Wie dies schon i. J. 1957 festgestellt wurde [2], ist die Dichte der wässerigen Lösungen erhöhter Konzentration von solchen starken Elektrolyten, die keine Komplex bilden, in einem breiten Konzentrationsbereich und ebenso breiten Temperaturintervall mit empirischen Formeln gleicher Form beschreibbar:

$$s = \varrho_0 + \alpha + \gamma c - \beta c \ln c \quad c_A \leqslant c \leqslant c_B \tag{1}$$

wobei die Konstanten α, β, γ von der Qualität des Elektrolyts und von der Temperatur abhängig sind.

Die Werte der Konstanten α, β, γ für die wässerigen Lösungen von Alkalihalogeniden, Halogenwasserstoffen, Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid bei 0, 25 und 50° C werden angegeben.

Es wurde festgestellt, daß von diesen Konstanten β und γ bei allen untersuchten Temperaturen additiv aus den Teilwerten der einzelnen Ionen gebildet werden.

Für die Struktur von wässerigen Elektrolytlösungen erhöhter Konzentration wird eine Vorstellung dargestellt. Um die damit verbundenen Berechnungen zu ermöglichen, wird auf Grund der entwickelten Vorstellung ein vereinfachtes Modell vorgeschlagen.

Durch die auf Grund dieses Modells entwickelten Darlegungen und durchgeführten Berechnungen erhielten die in der vorangehend erwähnten empirischen Formel anwesenden drei Konstanten eine physikalische Deutung.

Konstante α dient zugleich als ein Maß dafür, wie kompakt bzw. wie lose die Ionenhydrate in der Lösung nebeneinander liegen, während Konstante β die infolge Elektrostriktion eintretende Erhöhung bzw. Erniedrigung der Dichte des Wassers in der Nähe des Ions bezeichnet.

Auf Grund des vorgeschlagenen Modells — mittels der erwähnten empirischen Formel — wurden Berechnungen mit dem Zweck durchgeführt, die Zahl der koordinierenden Wassermolekülen bei den verschiedenen Alkali- und Halogenionen, und die Verteilung der Dichte der Wassermoleküle in der Hydrathülle zu bestimmen.

Применение анализа кривой концентрации-плотности для изучения структуры водных растворов электролитов

Ш. ЛЕНДЬЕЛ

Резюме. Как это уже было опубликовано в 1957-ом году [2], плотность более концентрированного водного раствора необразующих комплексы, сильных электролитов, в широком диапазоне концентрации и в довольно большом температурном интервале может быть описанной эмпирической формулой одинаковой формы:

$$s = \varrho_0 + \alpha + \gamma c - \beta c \, lnc,$$

где постоянные α, β γ, зависят от материалного качества электролита и температуры.

Приводит величину постоянных α, β и γ для водных растворов щелочных галоидных и галоидводородных соединений, гидроокиси калия и натрия при температуре 0, 25 и 50° C.

Установил, что из постоянных величина β и γ слагается аддитивно из членов, падающих на отдельные ионы, при всех трех величинах температуры.

Приводит представление относительно структуры более концентрированных водных растворов электролитов. Для возможности проведения связанных с этим расчетов предлагает упрощенную модель на основании указанного представления.

На основании вытекающих из модели рассуждений и выполненных расчетов, три постоянные вышеуказанного эмпирического уравнения получили физическое истолкование.

Постоянная α является мерой того, что насколько плотно или рыхло прилегают друг к другу гидраты ионов.

Prof. Dr. Sándor LENGYEL; Budapest VIII. Puskin u. 11—13.

ÜBER DIE HYDROLYSE DES POLYMIXIN-B UND SEINES KUPFERKOMPLEXES

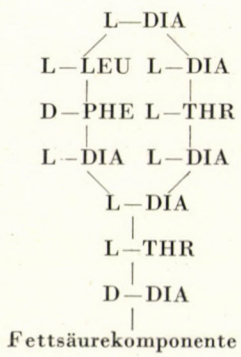
M. BIHARI-VARGA und J. NYILASI

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

Eingegangen am 4. Dezember 1961

Die Polymixine sind, als Stoffwechselprodukte des *Bacillus polymixa* bzw. des *Bacillus aerosporus*, auf entsprechendem Nährboden entstehende und gegen die gramnegativen Mikroorganismen gut verwendbare Antibiotica mit breitem Spektrum. Es sind bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung, ihrer therapeutischen Aktivität und Toxizität mehrere Modifikationen [1] bekannt. Bei der therapeutischen Anwendung ist von diesen das Polymixin-B das gebräuchlichste. Mit der Isolierung desselben haben sich JONES [2], später MISTRETTA [3] beschäftigt. Sein Molekulargewicht wurde von HAUSMANN und CRAIG, mit 1150 bestimmt.

Den Polypeptidanteil des Polymixin-B untersuchend, hat JONES [5] Leucin (LEU), und Threonin (THR), ferner die Anwesenheit einer unbekannten Aminosäure nachgewiesen. Bezüglich Leucin und Threonin stellte SYNGE [6] fest, daß diese eine L-Konfiguration besitzen. REGNA [7] identifizierte die unbekannte Aminosäure als Diaminobuttersäure und wies außerdem auch die Anwesenheit von Phenylalanin (PHE) nach. Die Entscheidung betreffs Mol-Proportionen ist das Verdienst von HAUSMANN und CRAIG [4]. Ihrer Meinung nach enthält das Polymixin-B je Molekül 1 Mol Leucin, 2 Mol Threonin, 1 Mol Phenylalanin und 6 Mol Diaminobuttersäure. Nach den Untersuchungen von BISERTE und DAUTREVAUX [8] besitzen das Phenylalanin und 1 Molekül Diaminobuttersäure eine D-Konfiguration, 5 Moleküle Diaminobuttersäure eine L-Konfiguration. Die Sequenz der Anlagerung haben HAUSMANN [9], sowie BISERTE und DAUTREVAUX [8] untersucht, sodann VOGLER und LANZ [10] durch die Synthese bewiesen. Demnach ist die Struktur des Polymixin-B, folgende:



Von der Fettsäurekomponente stellte sich auf Grund der Untersuchungen von WILKINSON [11], HAUSMANN und CRAIG [4], GOODALL [12], CONSDEN [13] und JONES [2] heraus, daß diese zweierleiartig sein kann. Das Isopelargonsäure enthaltende Polymixin wird als B_1, das 6-Methyloctansäure enthaltende als B_2 bezeichnet. Das in den Gebrauch gelangende Polymixin-B ist ein Gemisch von B_1 und B_2. Verfasser haben für ihre Versuche — deren Ziel die Untersuchung der sauren bzw. alkalischen Hydrolyse des Polymixin-B, ferner der alkalischen Hydrolyse des Polymixin-B-Kupferkomplexes war — das von BURROUGHS—WELLCOME hergestellte, therapeutischen Zwecken dienende, 6000 E/mg lyophilisierte Polymixin-B-Sulfat verwendet. Die Hydrolysengeschwindigkeit wurde in einem 1 n bzw. 6 n salzsauren Medium, ferner in einem 1 n Natriumhydroxid-Medium untersucht. Das Volumen der einzelnen, in einer zugeschmolzenen Eprouvette befindlichen Muster betrug 2 ml, ihr Polymixin-B Gehalt 10 mg. Die salzsaure Hydrolyse wurde bei 110 °C, die mit Natriumhydroxid bei 100° C durchgeführt. Der Kupferkomplex des Polymixin-B wurde auf solche Weise hergestellt, daß der wässerigen Lösung des Peptides, vor dem Zufügen des Natriumhydroxides, so viel $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ zugegeben wurde, daß das N : Cu Molverhältnis 4 : 1 betrage.

Das Maß und die Richtung der Hydrolyse wurde mit der papierchromatographischen Methode verfolgt. Für qualitative Zwecke wurde das mit 2043/b Papier von SCHLEICHER-SCHÜLL und das mit 1 bezeichnete von WHATMAN, für quantitative Zwecke das mit 214 bezeichnete von MACHEREY—NAGEL angewendet. Zur Entwicklung der Chromatogramme wurde das PARTRIDGEsche absteigende, sowie das Pyridin, Butanol, Eisessig, Wasser, in einem Verhältnis von 40 : 60 : 12 : 48 enthaltende aufsteigende System angewendet. Die Dauer der Laufzeit variierte zwischen 16 und 48 Stunden.

Die Auswertung der Chromatogramme wurde auf solche Weise durchgeführt, daß das in einem 60° C warmen Luftstrom getrocknete Papier mit einer 0,2%igen Ninhydrinlösung in Aceton (das auch 0,1% Essigsäure enthielt), entwickelt wurde. Das entwickelte Papier wurde 1 Stunde bei einer Temperatur von 60° C, dann 5 Minuten bei 100° C, bis zur vollen Entwicklung der Farbe, gehalten. Dann folgte das »Fixieren«, anläßlich dessen die fraglichen Aminosäuren zu einem stabilen Komplex ausgebildet wurden. Zu diesem Zweck wurde ein Gemisch einer 15 ml gesättigten wässerigen $Cu(NO_3)_2$-Lösung mit 500 ml Aceton verwendet. Die so erhaltenen rotfarbigen Flecken wurden aus dem Chromatogramm der zu untersuchenden Substanz, sowie aus jenem der auf den einzelnen Papieren in jedem Falle gelaufenen, vergleichenden Aminosäuren ausgeschnitten und — zusammengerollt — in einer Eprouvette mit eingeschliffenem Stopfen untergebracht. Von dem Papier wurden die farbigen Komplexe durch je 5 ml Methanol bei Zimmertemperatur eluiert und nach 30 Minuten die Extinction bei 500 mμ in einem Spektrophotometer, Typ Unicam, abgelesen. Als Vergleichsprobe wurde das Eluat eines gleich großen, mit $Cu(NO_3)_2$ behandelten Papieres, das auf eine mit der vorhergehenden Methode gleichen Weise hergestellt wurde, angewendet. Für die einzelnen Aminosäuren wurden gesonderte Eichkurven hergestellt.

Die Mengen der bei der 1 und 6 normalen salzsauren Hydrolyse frei gewordenen Aminosäuren (Mol Aminosäure/Mol Polymixin) sind in der Tabelle I aufgezeichnet. In beiden Hydrolysaten wurde, außer der freien Aminosäure, auch das Erscheinen von je 2 ninhydrinpositiven Flecken — d. h. von Peptiden mit kleinerem Molekulargewicht — wahrgenommen. Der auf Neutralrot bezogene relative R_f-Wert des einen Fleckes betrug im Partridge System 0,04, derjenige des anderen 1,13. Es soll erwähnt werden, dass die Bildung dieser Flecken auch von HAUSMANN [9] und REGNA [7] beobachtet wurde, mit der näheren Untersuchung derselben haben sie sich nicht beschäftigt. Zur Feststellung der Zusammensetzung bzw. der Struktur dieser von den Verfassern mit Nr. 1 und 2 bezeichneten Peptide wurden präparativ aus dem Hydrolysat einer größeren Menge Chromatogramme hergestellt. Von diesen wurden die Peptide mit Wasser eluiert, dann — auf Salzsäure bezogen — auf 6 n eingestellt und einer vollständigen Hydrolyse unterworfen. Danach wurde die Menge der Aminosäure-

Tabelle I

Dauer der Hydrolyse, Stunden	Mol freie Aminosäure/Mol Polymixin							
	1n HCl				6n HCl			
	DIA	THR	PHE	LEU	DIA	THR	PHE	LEU
0,5	—	—	—	—	0,7	0,3	—	—
1,0	—	—	—	—	2,0	1,2	—	—
2,0	0,5	0,3	—	—	2,9	1,6	0,4	0,6
3,0	0,8	0,5	—	—	3,8	1,8	0,5	1,0
5,0	0,6	0,8	0,2	0,3	5,5	1,8	1,0	1,1
8,5	2,9	1,6	0,6	0,7	6,1	1,9	1,1	1,0
22,0	4,1	1,7	0,9	0,9	6,0	2,1	1,0	1,0

komponenten mit Hilfe der bereits vorher angewandten chromatographischen Method festgestellt.

Tabelle II enthält die Daten, welche anläßlich der 1 n und 6 n salzsauren Hydrolyse des Polymixin-B in den einzelnen Zeitpunkten erhalten wurden, bezogen auf die vollständige Hydrolyse der Peptide.

Tabelle II

Dauer der Hydrolyse Stunden	Mol Aminosäure im Peptid/Mol Polymixin									
	1n HCl					6n HCl				
	Peptid					Peptid				
	Nr. 1		Nr. 2			Nr. 1		Nr. 2		
	DIA	THR	DIA	PHE	LEU	DIA	THR	DIA	THR	LEU
0,5	—	—	—	—	—	3,00	0,75	0,80	0,75	0,80
1,0	—	—	—	—	—	2,85	0,65	1,10	1,00	0,95
2,0	0,90	0,20	0,19	0,19	0,19	2,40	0,60	0,50	0,60	0,40
3,0	1,75	0,50	0,45	0,40	0,38	1,70	0,20	0,30	0,50	—
5,0	2,80	0,80	0,50	0,60	0,60	0,50	0,20	—	—	—
8,5	2,50	0,50	0,30	0,50	0,40	—	—	—	—	—
22,0	1,80	0,40	—	—	—	—	—	—	—	—

Auf Grund dieser ist festzustellen, daß in dem 1. Peptid das Molverhältnis der Aminosäuren 4 Mol DIA : 1 Mol THR, in dem 2. Peptid 1 Mol DIA : 1 Mol PHE : 1 Mol LEU ist. Zwecks Feststellung der N-terminalen Aminosäuren der Peptide wurde die Sangersche Methode zur Bestimmung der Endgruppen [15] angewendet. In deren Sinn wurden von dem präparierten Chromatogramm die Peptide mit einer 10%igen $NaHCO_3$-Lösung eluiert und dann das Gemisch

mit 10%igem alkoholischen Dinitrofluorbenzol bei Zimmertemperatur 2 Stunden geschüttelt. Auf diese Weise wurde die NH_2-Gruppe der kettenendständigen Aminosäuren in Dinitrophenylderivate umgewandelt. Das nicht umgewandelte Dinitrofluorbenzol wurde mit Wasser, Äthanol, dann mit Äther ausgewaschen, sodann der Rückstand einer salzsauren Hydrolyse unterworfen. Die DNP-Aminosäuren wurden mit Äther aus dem Hydrolysat ausgeschüttelt und nach Eindampfen der Lösung in einem Natriumcitratpuffer ($p_H = 6{,}4$) chromatographiert. Auf dem getrockneten Papier war die gelbe Farbe der DNP-Aminosäuren gut sichtbar. Als Ergebnis dieser Untersuchungen wurde festgestellt, daß dem 1. Peptid die Zusammensetzung H_2N—DIA, DIA, THR, dem 2. die Zusammensetzung H_2N—LEU, PHE, DIA entspricht.

Die Hydrolyse des Polymixin-B und seines Kupferkomplexes durch n Natriumhydroxyd wurde nur qualitativ verfolgt.

Es kann als Ergebnis der Untersuchungen (Tab. III) festgestellt werden, daß das Polymixin-B gegen Lauge widerstandsfähiger ist, als gegen eine saure Hydrolyse. Der im Gange der Hydrolyse wahrgenommene Unterschied — nämlich, daß sich hier das erste Peptid im Gegensatz zur sauren Hydrolyse

Tabelle III

Dauer der Hydrolyse, Stunden	Diamino-butter-säure	Threonin	Phenyl-alanin	Leucin	2. Peptid
0,5	—	—	—	—	—
1,0	—	—	—	—	—
2,0	+	—	—	—	+
3,0	+	+	—	—	++
5,0	++	+	+	+	+++
8,5	+++	++	++	++	++
22,0	+++	++	++	++	+

+++ Fleck stark ausgeprägt, ++ starker Fleck, + Fleck sichtbar, — Fleck unsichtbar.

nicht zeigt — ist nur ein scheinbarer, da die Peptide mit größerem Molekulargewicht im Laufe des Verfahrens nicht umgelöst wurden. Das 2. Peptid, das nur aus drei Aminosäuren besteht, ist im Chromatogramm gut zu sehen. Dieses Peptid zerfällt jedoch nach einer Hydrolyse von 5 Stunden immer mehr in die Aminosäurekomponenten. Der Kupferkomplex des Polymixin-B ist gegen basische Hydrolyse besonders stabil, innerhalb der Versuchszeit konnte die Anwesenheit freier Aminosäure hier überhaupt nicht wahrgenommen werden. Diese Erfahrung stimmt mit den vorher gemachten Beobachtungen, die Biuretkomplexe der Eiweißkörper betreffend [16] überein. Es soll erwähnt werden, daß eine ähnliche Stabilität auch bei der basischen Hydrolyse des aus

einer sauren Hydrolyse stammenden Peptides beobachtet wurde, wenn diese vorher zu Kupferkomplexen umgewandelt worden waren.

Die Versuche sind auch auf die oxydative Desaminierung des Polymixin-B und seines Kupferkomplexes ausgedehnt worden. Zu diesem Zweck wurden die Gemische eines Volumens von 15 ml, deren Zusammensetzung bereits früher angegeben wurde, auf Natriumhydroxid bezogen 1 n bzw. 0,1 n in einen mit einem Schlangenkühler verbundenen Kjeldahlkolben untergebracht und durch denselben, mit einer Geschwindigkeit von 20 lit/Stunde, ein von Ammoniak und Kohlendioxid befreiter Luftstrom durchgetrieben. Das freiwerdende Ammoniak wurde in 1/70 n H_2SO_4 aufgefangen. In Verbindung mit den Einzelfragen der Methodik wird auf eine frühere Arbeit eines der Verfasser [17] verwiesen. Innerhalb 16 Stunden bei 100° C wurde aus den kein Kupfer enthaltenden Gemischen keine nennenswerte Ammoniakmenge freigesetzt. Im Falle der Kupferkomplexe ist jedoch bedeutende Desaminierung beobachtet worden. Aus Tab. IV ist ersichtlich, wie viele % des gesamten Stickstoffgehaltes vom

Tabelle IV

Reaktionsdauer, Stunden	0,1 n NaOH	1,0 n NaOH
	% NH_3—N	
2	3,0	16,4
4	5,9	26,2
6	8,8	33,7
8	12,1	40,3
10	14,7	41,7
12	17,8	43,5
14	20,6	43,6
16	23,5	44,0

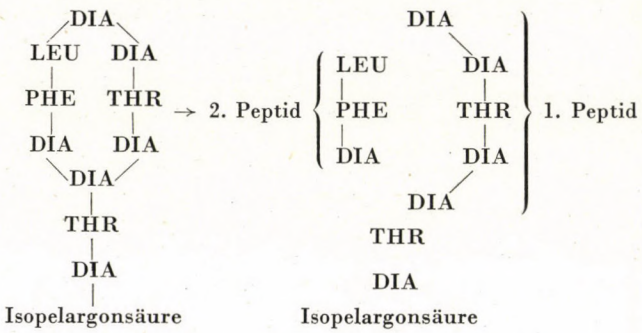
Polymixin-B in Form von Ammoniak freigesetzt wurden. Den Beobachtungen der Verfasser nach ermöglicht also die Komplexbildung, sowie der intensive Kontakt zwischen dem Komplex und dem Luftsauerstoff eine teilweise oxydative Desaminierung des Polymixin-B in derselben Weise, wie dies in Verbindung mit den Kupferkomplexen der Aminosäuren [18] bzw. mit den Biuretkomplexen einzelner Eiweißkörper bereits bekannt ist.

Die bei der saueren und alkalischen Hydrolyse noch unverändert gebliebene Polymixin-B-Menge kann auch durch das Messen der antibiotischen Aktivität verfolgt werden. Diese Messungen hat Dr. I. Horváth (Forschungsinstitut für Pharmazeutische Industrie, Budapest) durchgeführt, wofür ihm auch an dieser Stelle der Dank der Verfasser ausgesprochen werden soll. Seine Meßergebnisse sind aus Tab. IV ersichtlich, mit der Bemerkung, daß die Aktivität der wässe-

Tabelle V

Dauer der Hydrolyse, Stunden	Biologische Aktivität (in coli E)		
	6n HCl	1n HCl	1n NaOH
0	29 600	32 400	30 800
0,5	2 300	20 350	23 200
1,0	25	18 350	16 000
2,0	—	10 800	12 800
3,0	—	8 000	9 000
4,0	—	2 650	7 800
5,0	—	1 850	4 300
8,5	—	50	2 500
22,0	—	—	1 850

rigen Polymixin-B-Lösung gleicher Konzentration 31 900 coli E. war, diejenige der Peptideluate dagegen 0. Das Auflösen der Polymixin-B-Struktur ist also mit dem Verlust seiner antibiotischen Wirkung verbunden. Die biologische Aktivität war in Anwesenheit von Kupfer nicht meßbar. Auf Grund der Zusammenfassung der Versuchserfahrungen und der bekannten Polymixin-B-Struktur kann man sich über den Gang der Hydrolyse folgendes vorstellen: gleichzeitig mit dem Abspalten der Aminosäuren der Seitenkette zerfällt das cyclische Peptid in zwei Teile:



mit dem Fortschreiten der Hydrolyse zerfallen dann diese Peptide weiter.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Hydrolyse des Polymixin-B wurde in 1 n und in 6 n salzsaurem, sowie in 1 n Natriumhydroxid-Medium bei 110° bzw. bei 100° C untersucht. Ferner wurde in Alkalilange die Hydrolyse des Polymixin-B—Kupferkomplexes, sowie die Geschwindigkeit des oxydativen Desaminierung untersucht. Der Nachweis und die quantitative Bestimmung der sich anläßlich der Hydrolyse bildenden freien Aminosäuren und der einfacheren Peptide wurde mittels papierchromatographischer Methode durchgeführt. Es wurde festgestellt, daß das Polymixin-B

gegen alkalische Hydrolyse beständiger war, als gegen eine saure Hydrolyse. In dieser Hinsicht ist der Kupferkomplex des Polymixin-B besonders stabil. Wenn aber dieser Komplex mit Luftsauerstoff reichlich in Berührung kommt, geht eine Desaminierung in verhältnismäßig großem Maße vor sich.

Auf Grund der Versuchserfahrungen und der Polymixin-B-Struktur wird angenommen, daß das cyclische Peptid gleichzeitig mit dem Abspalten der Aminosäuren der Seitenkette in zwei Teile zerfällt und sodann zerfallen die beiden Peptide mit kleinerem Molekulargewicht, im Laufe der Hydrolyse, weiter.

LITERATUR

1. STANLEY, M. R.: Brit. Patent 646 258 (1949); BROWNLEE, G.: Biochem. J. Proc. **43,** 2 (1948).
2. JONES, T.: Ann. N. Y. Acad. Sci. **51,** 909 (1949).
3. MISTRETTA, A. G.: Antibiotics and Chemoterapy **6,** 3 (1956).
4. HAUSMANN, W., CRAIG, L. C.: J. Am. Chem. Soc. **76,** 4893 (1954).
5. JONES, T.: Biochem. J. **43,** 26 (1948).
6. SYNGE, R. C.: Biochem. J. **44,** 542 (1949).
7. REGNA, P.: J. Clin. Invest. **28,** 1022 (1957).
8. BISERTE, B., DAUTREVAUX, P.: Bull. Soc. Chim. biol. **39,** 795 (1957).
9. HAUSMANN, W.: J. Am. Chem. Soc. **78,** 3663 (1956).
10. VOGLER, K., LANZ, P.: Helv. Chim. Acta **35,** 271 (1960).
11. WILKINSON, S.: Nature **164,** 622 (1949).
12. GOODALL, M.: Analyst. **72,** 277 (1947).
13. CONSDEN, R.: Biochem. J. **38,** 224 (1944).
14. PARTRIDGE, M.: Biochem. J. **42,** 238 (1948).
15. SANGER, F.: Biochem. J. **39,** 507 (1945).
16. NYILASI, J., KOVÁTS, Z.: Magyar Kémiai Folyóirat **59,** 33, 129, 300 (1953); **61,** 206 (1955); **62,** 369 (1956); Acta Chim. Hung. **2,** 451 (1952); **3,** 273 (1953); **4,** 11, (1954).
17. NYILASI, J.: Magyar Kémiai Folyóirat **64,** 474 (1958); Acta Chim. Hung. **21,** 235 (1958):
18. NYILASI, J.: Magyar Kémiai Folyóirat **64,** 279 (1958); **64,** 474 (1958); **65,** 81 (1959); Acta Chim. Hung. **21,** 235 (1959); **21,** 343 (1959).
19. NYILASI, J., KOVÁTS, Z.: Magyar Kémiai Folyóirat **59,** 33 (1953); Acta Chim. Hung. **2,** 451 (1952).

Hydrolysis of Polymixin-B and of Its Copper Complex

M. BIHARI-VARGA and J. NYILASI

Summary. The hydrolysis of polymixin-B was studied in a medium of 1.0 *N* and 6.0 *N* hydrochloric acid and of 1.0 *N* sodium hydroxide at 110 and 100° C, respectively. Also the hydrolysis of the copper complex of polymixin-B 1.0 *N* alkali, and the rate of the oxidative deamination was investigated. The free amino acids and simpler peptides formed during hydrolysis were detected and determined, respectively, by paper chromatographic methods.

Polymixin-B proved to be more resistant to alkali than to acid hydrolysis. In this respect, the copper complex of polymixin-B disclosed particularly high stability. When however the complex was in contact with air oxygen, deamination took place to a relatively great extent.

On considering the experimental evidences and the structure of polymixin-B, it is presumed that the cyclic peptide splits to two parts, simultaneously with the cleavage of the amino acids of the side chain. Then, with the progress of hydrolysis, also the two peptides of lower molecular weight are further decomposed.

О гидролизе полимиксина-Б и его медного комплекса

М. БИХАРИ-ВАРГА и Я. НИЛАШИ

Резюме. Авторы изучали гидролиз полимиксина-Б в 1 н и 6 н солянокислой среде, а также в 1 н растворе гидрата окиси натрия при 110 и 100° С. Кроме этого изучали гидролиз медного комплекса полимиксина-Б в 1 н растворе щелочи, а также скорость окислительного дезаминировяния. Обнаружение и количественное определение образовавшихся в процессе гидролизов свободных аминокислот и простейших пептидов проводили методом хроматографии на бумаге.

Установили, что полимиксин-Б является более устойчивым против щелочи, чем против кислотного гидролиза. В этом отношении медный комплекс полимиксина-Б является особенно устойчивым. Но если этот комплекс обильно соприкасается с кислородом воздуха, получается относительно значительное дезаминирование.

На основании сопоставления полученных экспериментальных данных и строения полимиксина-Б предполагают, что циклический пептид одновременно с отщеплением аминокислот боковых цепей распадается на две части, а затем — по мере продвижения гидролиза — происходит дальнейшее разложение двух пептидов меньшего молекулярного веса.

Frau Dr. Magdolna BIHARI-VARGA
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: 1963. II. 21. — Terjedelem: 11 (A/5) ív, 53 ábra

63.56741 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

REANAL CHEMICALS



Reagents

Fine Chemicals

Amino Acids

and

Derivatives

Peptides

Indicators

Enzymes

Nucleoproteides

Carbohydrates

Biochemicals

Radiochemicals

Photochemicals

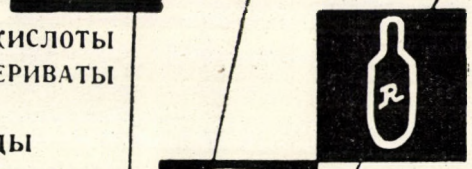
"REANAL" Factory of Laboratory Chemicals.

Exported by MEDIMPEX. Budapest 502 P.O.B. 34.

BUDAPEST 70. HUNGARY
P.O.B. 54.



ПРОДУКТЫ ЗАВОДА РЕАНАЛ



АМИНО-КИСЛОТЫ
И ДЕРИВАТЫ

ПЕПТИДЫ
И ПОЛИПЕПТИДЫ

ЭНЗИМЫ

НУКЛЕОПРОТЕИНЫ

УГЛЕВОДЫ И ДЕРИВАТЫ

ПУРИНЫ
И ПИРИМИДИНЫ

ТЕТРАЗОЛНЫЕ СОЛИ

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ
И ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАКТИВЫ

ЧИСТЫЕ ХИМИКАЛИИ
ДЛЯ АНАЛИЗА

ЛАБОРАТОРНЫЕ ПРЕПАРАТЫ
ДЛЯ НАУЧНЫХ ЦЕЛЕЙ

РАДИОАКТИВНЫЕ ПРЕПАРАТЫ

reanal

ИНДИКАТОРЫ

ЗМЕИНЫЕ ЯДЫ

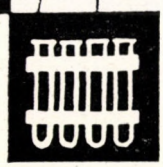


ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТИВЫ
И ПРЕПАРАТЫ

„СЕЛЕКТОН“Ы
(КОМПЛЕКСОНЫ)



СПЕЦИАЛЬНЫЕ НАБОРЫ
ПРЕПАРАТОВ И РЕАКТИВОВ



„РЕАНАЛ“

ЗАВОД ХИМИЧЕСКИХ
РЕАКТИВОВ
И ПРЕПАРАТОВ

БУДАПЕШТ 70 ПЯ 54 БЕНГРИЯ

Экспортирует МЕДИМПЕКС Будапешт 502 Пя 34

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 -eront 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

Упор, Э., Юрик, И. и *Мохаи, М.:* Опыты анализов бедных торием минералов и быстрое определение тория с помощью арсеназо-III. — (Upor, E., Jurcsik, I. and Mohai, M.: Experiences on Analyzing Rocks of Minute Thorium Content and Rapid Determination of Thorium on Using Arsenazo III) 1

Erdey, L. und Vándorffy, M. T.: Hochfrequenztitrationen mit Ascorbinsäuremaßlösung, II. Bestimmung von Eisen(III)ionen 17

Guttmann, W.: Höhere Nachweisempfindlichkeit von Eisen bei Untersuchungen mit der doppelt rotierenden Funkenstrecke in Argon 27

PHYSIKALISCHE CHEMIE – PHYSICAL CHEMISTRY – ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Lengyel, B., Garzó, G. and Székely, T.: On Some Problems Concerning the Gas Chromatographic Analysis of Methylchlorosilanes 37

Erdey-Grúz, T., Dévay, J. und Vajasdy, I.: Über die Wirkung eines Sinusstroms aus Elektrodenvorgänge, X. Wirkung eines Sinusstroms auf die Wasserstoffüberspannung an der Platinkathode 53

Erdey-Grúz, T., Dévay, J. und Szegedi, R.: Über die Wirkung eines Sinusstroms auf Elektrodenvorgänge, XI. Wirkung eines Wechselstroms auf die Korrosion des Metallpaares Hg—Zn bei einem Vorgang mit gemischter Steuerung 65

Szepesy, L., Illés, V. and Fáy, L.: Adsorption of Gases and Gas Mixtures, V. Description of the Adsorption Equilibrium on Adsorbents of Inhomogeneous Surface 71

Lengyel, S.: Studies on the Structure of Aqueous Ionic Solutions by Analysis of the Density against Molarity Curves 87

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY — ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Bihari-Varga, M. und Nyilasi, J.: Über die Hydrolyse des Polymixin-B und seines Kupferkomplexes 117

30. V. 1963

Index: 26.007

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 37. FASCICULUS 2.

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST
1963

ACTA CHIM. HUNG.

ACTA CHIMICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK IDEGEN NYELVŰ KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI
CSŰRÖS ZOLTÁN

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

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

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

A közlésre szánt kéziratok a technikai szerkesztő címére küldendők.

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

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

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

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

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

Acta Chimica
Budapest 502, Postafiók 24.

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

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

GASCHROMATOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN AN C_6-KOHLENWASSERSTOFFEN

C. E. DÖRING und H. G. HAUTHAL

(VEB Leuna-Werke »Walter Ulbricht«, Analytisches Laboratorium und Zentrales Versuchslaboratorium, Leuna, DDR)

Eingegangen am 24. März 1962*

Die Gaschromatographie hat sich bei der Analyse technischer Kohlenwasserstoffgemische vielfach bewährt. Während die Trennung und Bestimmung der Kohlenwasserstoff-Individuen bis C_5 noch ohne weiteres möglich ist, treten jedoch bereits im Bereich der C_6-Kohlenwasserstoffe infolge der zunehmenden Isomerenzahl beträchtliche Schwierigkeiten auf.

In der Literatur ist schon verschiedentlich über gaschromatographische Arbeiten zur Analyse der C_6-Kohlenwasserstoffe berichtet worden [1—10]. Während die Trennung der C_6-Paraffine und -Naphthene keinen besonderen Aufwand erfordert, ist dies bei den C_6-Olefinen schon in erheblichem Maße der Fall. C_6-Diolefine sind bisher kaum in größerem Umfange untersucht worden. Die erwähnten Schwierigkeiten sind noch weitaus größer, wenn Vertreter zweier oder mehrerer Stoffklassen gemeinsam vorliegen und mit dem Auftreten von Individuen benachbarter C-Zahlen zu rechnen ist. Dies trifft auf die meisten technischen Gemische zu. Der Versuch einer vollständigen Analyse derartig komplexer Gemische in einem Arbeitsgang unter Anwendung nur einer Analysenmethode bietet wenig Aussicht auf Erfolg. Möglicherweise ist die Kapillar-Gaschromatographie die Methode, die der Verwirklichung dieser Absicht einmal am nächsten kommt. Gegenwärtig ist man jedoch zumeist gezwungen, gewisse Vorzerlegungen vorzunehmen. Eine Möglichkeit hierfür ist die Auftrennung des betreffenden Gemisches in Fraktionen mit den Komponenten eines bestimmten Siedebereiches. Die Vorzerlegung kann jedoch auch unter dem Gesichtspunkt der Zusammenfassung bestimmter Stoffklassen in einzelnen Fraktionen erfolgen, wie es etwa bei der FIA-Methode der Fall ist. Die so erhaltenen Fraktionen werden dann mit besserem Erfolg der Analyse unterzogen, wobei es vom Grad der Vorzerlegung abhängt, wie groß der hierzu nötige Aufwand ist.

Technische Kohlenwasserstoff-Gemische, die Vertreter nahezu aller Stoffklassen enthalten, sind z. B. die bei der thermischen Paraffincrackung anfallenden Flüssigspaltprodukte [11]. Die Hauptbestandteile solcher Spalt-

* Vorgetragen auf der Erdölkonferenz, Budapest, April 1962. Eine erweiterte Fassung: J. prakt. Chem. [4] **19**, 17 (1963).

produkte sind bekanntlich die homologen n-Alkene-(l) [12]. Über den Gehalt an individuellen Diolefinen, dessen Bestimmung hinsichtlich der weiteren Verwendung der Crackolefine etwa für die Oxosynthese von Interesse ist, legen bisher keine quantitativen Angaben vor. Es gelang mit Hilfe der nachstehend beschriebenen Methoden, in der C_5- und C_6-Fraktion der erwähnten Spaltprodukte bemerkenswerte Anteile an Diolefinen, daneben Cycloolefine und in geringerem Maße auch verzweigte Monoolefine individuell nachzuweisen und quantitativ zu erfassen [11].

Wieder eine ganz andere Zusammensetzung zeigen Fraktionen von Propylendimeren, wie man sie bei der Oligomerisation von Propylen an Phosphorsäurekatalysatoren erhält.

Solche C_6-Fraktionen enthalten im Gegensatz zu den Angaben von TERRES [13] alle theoretisch möglichen acyclischen Monoolefine C_6H_{12}, daneben je nach den Reaktionsbedingungen auch kleinere oder größere Mengen von gesättigten Kohlenwasserstoffen [14, 15]. Hier besteht die analytische Aufgabe darin, eine Vielzahl von hauptsächlich verzweigten Olefinkohlenwasserstoffen in Gegenwart der ihnen entsprechenden gesättigten Komponenten gleichzeitig quantitativ zu erfassen.

Die vollständige Trennung der 15 isomeren acyclischen Monoolefine C_6H_{12} an gepackten gaschromatographischen Säulen ist noch nicht gelungen. Die bisher bekannten Arbeiten zeigen, daß insbesondere unter Einsatz polarer Trennflüssigkeiten bei möglichst niedriger Arbeitstemperatur und mit relativ langen Trennsäulen die besten Ergebnisse erhalten wurden. So verwendet KNIGHT [2] 16,6 m lange Säulen mit Oxydipropionitril und Dimethylsulfolan als Flüssigphasen und führt chromatographische sowie destillative Vortrennungen durch. MARTIN [9] arbeitet mit 11,3 m langen Isochinolin-Trennsäulen unter Zuhilfenahme einer Subtraktionstechnik, wobei die olefinischen Bestandteile der Probe in einer zweiten Analyse an einer eingeschalteten Absorptionssäule zurückgehalten werden.

Im vorliegendem Fall wurde der oben begründeten Notwendigkeit einer Vortrennung komplexer Kohlenwasserstoff-Gemische durch die Anwendung der Feindestillation entsprochen. Das unter Einsatz hochwirksamer Füllkörperkolonnen gewonnene Rektifikationsdiagramm erlaubt in Verbindung mit dem Verlauf der zugehörigen Kennlinie einer bestimmten Stoffeigenschaft, z. B. des Brechungsindex, recht weitgehende qualitative Aussagen, aber eben nur diese [11]. Bei optimaler Wahl der Fraktionsbreite und unter Zuhilfenahme der Hydrierung der Analysenproben unter gaschromatographischen Bedingungen können die Einzelkomponenten an normalen 6 m langen Trennsäulen gaschromatographisch identifiziert und quantitativ bestimmt werden.

Für die gaschromatographischen Untersuchungen wurde eine ganze Anzahl von Flüssigphasen auf ihre Eignung zur Trennung der ungesättigten

C_6-Kohlenwasserstoffe geprüft. Die meisten der häufig verwendeten polaren Phasen haben den Nachteil großer Flüchtigkeit. Insbesondere im Hinblick auf die beabsichtigte Ausdehnung der Arbeiten auf höhere C-Zahl-Bereiche bestand Interesse auch an der Verwendung wenig flüchtiger polarer Phasen, die ein Arbeiten oberhalb der Raumtemperatur ermöglichen. Kürzlich hat BAYER [16] auf die Eignung der aus Acrylnitril und mehrwertigen Alkoholen entstehenden Nitriläther als temperaturbeständige polare Flüssigkeiten hingewiesen. Zwei Flüssigphasen dieser Art, der Äthylenglykol-bis- (propionitril)-äther(=ÄBPÄ) und der Butandiol-(1.4)-bis(propionitril)-äther(=BBPÄ), wurden neben Bis(propionitril)-thioäther(=BPTÄ), 7.8-Benzochinolin(=7.8-B), Cyanessigsäuremethylester (=CEM), Cyanessigsäureäthylester (=CEÄ), Dimethylsulfoxid (=DMSO), Benzylcyanid (=BC) und Aroxan C in die Untersuchung mit einbezogen. Die an diesen Flüssigphasen erhaltenen und auf n-Hexan bezogenen relativen Retentionsvolumina zeigt Tab. I. In bestimmten Fällen erwies sich Isochinolin als optimale Trennflüssigkeit. Die Retentionsdaten einer großen Zahl von Kohlenwasserstoffen an dieser Flüssigphase sind in der Literatur bereits bekannt [6].

Es war nun von Interesse, die verwendeten Flüssigphasen hinsichtlich ihrer Selektivität gegenüber den besonders interessierenden Stoffklassen Paraffine, Olefine und Diolefine zu beurteilen. Legt man der Angabe des Selektivitätskoeffizienten die Retentionswerte der annähernd gleichsiedenden Stoffe n-Hexan, cis-Hexen-(2) und 2.3-Dimethylbutadien-(1.3) zugrunde, so erhält man für die Trennung Paraffine/Olefine Werte zwischen 1,3 und 2,5, während die Werte für die Trennung Paraffine/Diolefine zwischen 2 und 7 liegen und im allgemeinen, wie bereits HEINEMANN [17] feststellte, etwa den Quadraten der Werte für die Paraffin-Olefin-Trennung entsprechen. Dehnt man den Vergleich auf das etwas niedriger siedende 3-Methylcyclopenten aus, so folgen für die Selektivitätskoeffizienten der Paraffin/Cycloolefin-Trennung Werte zwischen 1,5 und 3,3. Wie sich zeigt, wird der als hochselektive Flüssigphase bekannte BPTÄ vom ABPÄ in der Selektivität annähernd erreicht, der aber dazu den Vorteil der geringeren Flüchtigkeit und somit der längeren Lebensdauer besitzt. BBPÄ unterscheidet sich vom ÄBPÄ durch eine längere —CH_2-Kette, somit durch verringerte Polarität und zeigt daher bei zwar noch geringerer Flüchtigkeit bereits eine merkliche Abnahme der Selektivität.

Bemerkenswert erscheint das Retentionsverhalten der untersuchten cis-trans-isomeren Kohlenwasserstoffe an polaren Trennsäulen. Die Trennung von Isomerenpaaren mit niedriger siedender trans-Verbindung bereitet im allgemeinen keine Schwierigkeiten [cis-trans-Isomere des Buten-(2), Penten-(2), Hexen-(2)]. Hierbei werden die — wenn auch geringen — Flüchtigkeitsunterschiede verstärkt durch die Wechselwirkungskräfte Flüssigphase — Olefin, die im Falle des cis-Isomeren stärker sind als beim trans-Isomeren, das hier

Tabelle I

Relative Retentionsvolumina (n-Hexan = 1) von C_5- und C_6-Kohlenwasserstoffen an verschiedenen Flüssigphasen (ÄBPÄ) = Äthylenglykol-bis-(propionitril)-Äther; BBPÄ = Butandiol-(1.4)-bis-(propionitril)-äther; BPTÄ = Bis-(propionitril)-thioläther; 7.8-Benzochinolin; CEM = Cyanessigsäuremethylester; CEÄ = Cyanessigsäureäthylester; DMSO = Dimethylsulfoxid; BC = Benzylcyanid).

	Kp °C	ÄBPÄ 25°	BBPÄ 50°	BPTÄ 40°	7,8-B 50°	CEM 25°	CEÄ 25°	DMSO 25°	BC 25°	Aroxan C 50°
Paraffine										
Isopentan	27,85	0,374	0,366	0,454	0,263	0,410	0,410	0,333	0,270	0,272
n-Pentan	36,07	0,460	0,465	0,568	0,400	0,500	0,500	0,390	0,362	0,364
2-Methylpentan	60,27	0,795	0,703	0,836	0,666	—	0,922	0,666	0,642	0,668
3-Methylpentan	63,28	0,955	0,763	—	0,771	—	—	0,890	0,819	0,802
n-Hexan	68,74	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
n-Heptan	98,43	2,33	2,03	—	2,66	—	—	—	—	1,47
Cycloparaffine										
Cyclopentan	49,26	1,42	1,23	1,82	1,01	1,37	1,37	1,50	—	0,908
Methylcyclopentan	71,81	1,95	1,77	2,54	1,60	2,00	2,22	1,89	—	1,50
Cyclohexan	80,74	2,96	2,20	3,64	2,11	—	—	2,77	—	2,11
C_6-Monoolefine										
3.3-Dimethylbuten-(1)	41,2	0,787	0,693	0,940	0,413	—	0,777	0,710	—	0,453
4-Methylpenten-(1)	53,9	1,25	1,07	1,30	0,808	—	1,22	1,30	—	0,734
2.3-Dimethylbuten-(1)	55,7	1,56	1,20	1,41	0,837	—	1,60	1,60	—	0,845
cis-4-Methylpenten-(2)	56,3	1,25	1,07	1,35	0,861	1,46	1,31	1,40	—	0,834
trans-4-Methylpenten-(2)	58,6	1,21	1,07	1,30	0,861	1,45	1,31	1,40	—	0,834
2-Methylpenten-(1)	60,7	2,01	1,44	2,05	1,12	2,14	—	1,83	—	1,08
Hexen-(1)	63,5	1,85	1,46	1,80	1,16	1,96	1,82	1,83	1,46	1,15
2-Äthylbuten-(1)	64,7	2,44	1,62	2,30	1,30	—	2,07	2,11	1,74	1,21
cis-Hexen-(3)	66,4	1,91	1,52	2,15	1,32	2,23	2,03	1,83	1,67	1,17
trans-Hexen-(3)	67,1	1,71	1,37	1,85	1,32	1,96	1,85	1,83	1,58	1,17
2-Methylpenten-(2)	67,3	2,44	1,62	2,25	1,39	—	2,14	2,22	1,81	1,26
trans-3-Methylpenten-(2)	67,6	2,73	1,74	2,60	1,45	—	2,30	2,39	1,95	1,34
trans-Hexen-(2)	67,9	2,06	1,45	2,00	1,39	2,19	2,01	1,89	1,68	1,25
cis-Hexen-(2)	68,8	2,48	1,71	2,50	1,43	2,41	2,76	2,22	1,90	1,36
cis-3-Methylpenten-(2)	70,5	2,88	1,80	2,60	1,63	—	2,35	2,67	2,14	1,48
2.3-Dimethylbuten-(2)	73,2	3,26	2,20	3,21	1,96	—	3,10	3,50	—	1,70

	Kp °C	ÄBPÄ 25°	BBPÄ 50°	BPTÄ 40°	7,8-B 50°	CEM 25°	CEÄ 25°	DMSO 25°	BC 25°	Aroxan C 50°
Cyclomono- und *diolefine*										
Cyclopenten	44,1	2,49	1,70	3,75	1,17	2,59	2,22	2,67	1,46	1,03
3-Methylcyclopenten	65	3,37	2,07	3,35	1,58	—	3,10	3,15	—	1,50
Methylencyclopenten	75,7	5,48	2,88	6,53	3,05	—	5,23	5,11	—	2,98
1-Methylcyclopenten	75,8	5,00	2,39	5,62	3,24	—	4,68	4,81	—	2,40
Cyclohexen	82,98	6,80	4,60	9,03	3,68	—	—	7,64	—	3,24
Cyclopentadien	41	6,21	3,01	7,18	1,40	6,28	4,49	6,83	—	1,51
Cyclohexadien-(1.3)	81	15,01	7,49	17,83	4,44	—	—	16,07	—	3,95
Benzol	80,1	34,3	8,35	41,25	6,00	—	—	—	—	5,16
C_5-*Mono-* und *Diolefine*										
n-Penten-(1)	29,97	0,794	0,641	1,14	0,334	0,909	0,873	0,776	0,527	0,356
trans-Penten-(2)	36,36	0,955	0,765	1,25	0,564	0,912	1,03	0,890	0,654	0,495
cis-Penten-(2)	37,1	1,12	0,900	1,59	0,564	1,27	1,19	1,06	0,725	0,495
3-Methylbuten-(1)	20,06	0,584	0,498	0,796	0,263	0,684	0,606	0,540	0,349	0,272
2-Methylbuten-(1)	31,10	1,00	0,832	1,36	0,439	1,09	1,05	1,00	0,606	0,429
2-Methylbuten-(2)	38,53	1,29	1,03	1,82	0,614	1,46	1,33	1,33	0,811	0,582
Isopren	34,08	2,49	1,63	3,41	0,685	2,73	2,22	2,67	1,15	0,693
trans-Pentadien-(1.3)	42,3	3,17	2,00	3,26	1,01	—	2,87	3,67	1,67	0,943
cis-Pentadien-(1.3)	44,2	4,12	2,63	3,87	1,09	4,14	3,33	4,11	1,90	1,03
C_6-*Diolefine*										
Hexadien-(1.5)	59,5	3,55	2,02	3,64	1,30	3,66	3,78	3,17	2,08	1,22
Hexadien-(1.4)*	65	3,62	2,35	4,09	1,75	4,45	3,97	3,94	2,51	1,50
Hexadien-(1.4)**	65	4,20	2,66	4,94	1,75	5,23	4,54	4,61	2,76	1,55
2.3-Dimethylbutadien-(1.3)	68,78	6,02	3,42	7,27	2,09	6,53	5,99	6,46	—	2,01
Hexadien-(1.3)	73	5,95	4,03	6,91	2,49	7,25	6,35	6,25	4,27	2,22
2-Äthylbutadien-(1.3)	65	5,29	3,27	5,60	2,16	6,05	4,94	5,51	—	1,70
Hexadien-(1.2)	76	5,74	3,49	5,80	2,46	6,13	6,08	7,22	—	2,45
2-Methylpentadien-(1.3)	76	7,27	4,39	7,85	2,63	8,50	7,76	8,09	—	2,58
4-Methylpentadien-(1.3)	76,3	8,72	4,86	9,54	3,14	10,21	9,07	9,46	—	2,78
3-Methylpentadien-(1.3)**	77	10,13	5,20	10,00	3,47	11,47	—	11,16	—	2,80
3-Methylpentadien-(1.3)*	77	9,06	4,73	8,98	3,33	10,19	—	10,00	—	3,87
trans-trans-Hexadien (2.4)	80	9,46	5,37	9,67	3,93	11,06	—	8,94	—	3,87
cis-trans-Hexadien-2.-4)	80	11,58	6,25	11,87	4,11	13,27	—	11,18	—	3,87
cis-cis-Hexadien-(2.4)	80	12,90	6,73	13,67	—	14,89	—	12,44	—	3,87

* wahrscheinlich trans-Verbindung; ** wahrscheinlich cis-Verbindung

zuerst eluiert wird. Ist die cis-Verbindung das niedriger siedende Isomere, so wirken jetzt Flüchtigkeitsunterschied und zwischenmolekulare Kräfte gegeneinander, wobei es von der Stärke der letzteren, d. h. von der Polarität der verwendeten Flüssigphase abhängt, welches Isomere zuerst eluiert wird. Beispiele hierfür sind die Isomerenpaare:

cis-4-Methylpenten-(2) (Kp 56,3°) (trans-4-Methylpenten-(2) (Kp 58,6°) und cis-Hexen-(3) (Kp 66,4°) (trans-Hexen (3) (Kp 67,1°). Legt man das Retentionsverhältnis V_{cis}/V_{trans} für das letztgenannte Stoffpaar als charakteristisch für eine willkürlich definierte Polaritätsskala zugrunde, so lassen sich die verwendeten Flüssigphasen nach abnehmender Polarität in der Reihenfolge BPTÄ — CEM — ÄBPÄ — BBPÄ — CEÄ — BC — (DMSO, 7,8—B, Aroxan C) anordnen.

Wie Tabelle I zeigt, gibt es unter den acyclischen Monoolefinen C_6H_{12} einige Stoffpaare mit eng benachbarten Siedepunkten, deren Auftrennung Schwierigkeiten bereitet. Hierzu gehören das Stoffpaar 3-Methylpenten-(1) und 4-Methylpenten-(1) sowie die zwischen 66,4° und 67,9° siedenden Olefine. An den verwendeten polaren Flüssigphasen werden verzweigte Olefine durchweg später eluiert als geradkettige. Dies führt im Falle des 2-Methylpenten-(1) und n-Hexen-(1), sowie des 2-Äthylbuten-(1), das in den Retentionsbereich der zwischen 66,4° und 67,9 siedenden Olefine fällt, zu weiteren Erschwernissen. An Benzylcyanid als Flüssigphase lassen sich die geradkettigen Hexene in der Reihenfolge n-Hexen-(1)—trans-Hexen-(3)—(cis-Hexen-(3) + trans-Hexen-(2)—cis-Hexen-(2) trennen und bestimmen. Hiervon wurde bei der Analyse der Crackprodukte Gebrauch gemacht. In Anwesenheit verzweigter Olefine treten dann jedoch die oben angedeuteten Überlagerungen der Peaks auf. Die verwendeten Flüssigphasen ergeben im Retentionsverhalten der C_6-Olefine wohl Unterschiede, jedoch reichen diese nicht zur Überwindung der angedeuteten Schwierigkeiten aus.

Diese Schwierigkeiten konnten, wie bereits erwähnt, zum großen Teil durch den Einsatz der Feindestillation sowie durch die Ergänzung der gaschromatographischen Olefinanalyse durch die Analyse der hydrierten Produkte überwunden werden. Die Hydrierung erfolgte dabei unter gaschromatographischen Bedingungen an einer der Trennsäule unmittelbar vorgeschalteten, mit Pt-Asbest gefüllten Vorsäule [7, 19].

Zerlegt man die C_6-Fraktion durch einen Schnitt bei etwa 64° in zwei Hauptteile, so sind im niedriger siedenden Teil die in Tab. II. angeführten C_6-Kohlenwasserstoffe zu erwarten.

Bei der Analyse der überwiegend aus endständigen Olefinen sowie aus Diolefinen und Cycloolefinen bestehenden Crackprodukte an BPTÄ-, CEÄ- oder BC-Säulen liegen 3- und 4-Methylcyclopenten zwischen cis-Hexen-(2) und trans-Hexadien-(1.4), l-Methylcyclopenten und Methylencyclopenten vor Hexadien-(1.3) und sind auswertbar. Sind weiterhin verzweigte Mono- bzw.

Tabelle II

*Paraffine**	*Olefine**	*Diolefine*
2.3-Dimethylbutan	4-Methylpenten-(1)	3-Methylpentadien-(1.4)
2-Methylpentan	3-Methylpenten-(1)	2-Methylpentadien-(1.4)
3-Methylpentan	2.3-Dimethylbuten-(1)	Hexadien-(1.5)
	cis-4-Methylpenten-(2)	
	trans-4-Methylpenten-(2)	
	2-Methylpenten-(1)	
	Hexen-(1)	

Im höher siedenden, bis etwa 76° liegenden Bereich sind folgende Verbindungen enthalten:

Paraffine und *Cycloparaffine*	*Olefine*	*Diolefine*	*Cycloolefine*
n-Hexan	(Hexen-(1))	cis-Hexadien-(1.4)	3-Methylcyclopenten
Methylcyclopentan	2-Äthylbuten-(1)	trans-Hexadien-(1.4)	4-Methylcyclopenten
	cis-Hexen-(3)	Hexadien-(2.3)	1-Methylcyclopenten
	trans-Hexen-(3)	2,3-Dimethylbutadien-(1.3)	Methylencyclopenten
	2-Methylpenten-(2)	3-Methylpentadien-(1.2)	
	trans-3-Methylpenten-(2)	4-Methylpentadien-(1.2)	
	trans-Hexen-(2)	2-Methylpentadien-(2.3)	
	cis-Hexen-(2)	cis-trans-Hexadien-(1.3)	
	cis-3-Methylpenten-(2)	2-Äthylbutadien-(1.3)	
	2,3-Dimethylbuten-(2)	cis-trans-2-Methylpentadien-(1.3)	
		Hexadien-(1.2)	
		4-Methylpentadien-(1.3)	

* Das zu den C_6-Paraffinen gehörende 2.2-Dimethylbutan erscheint infolge seines niedrigen Siedepunktes in der C_5-Fraktion. Entsprechendes gilt für 3.3-Dimethylbuten-(1).

Diolefine vorhanden, so müssen Unsicherheiten in der Bestimmung der einzelnen Individuen in Kauf genommen werden. Die durch Überlagerung der geradkettigen Hexene durch verzweigte entstehenden Schwierigkeiten sind, soweit es die letzteren anbelangt, wieder durch Hydrierung und Differenzbildung zu beseitigen. In Bezug auf die isomeren n-Hexene muß wieder die Einschränkung hingenommen werden, daß die Bestimmung ihrer Summe wohl möglich, die Bestimmung der Einzelkomponenten in Abhängigkeit von der übrigen Zusammensetzung der Fraktion jedoch mehr oder weniger unsicher ist.

In den höher siedenden Fraktionen ließen sich geringe Anteile von C_6-Kohlenwasserstoffen ebenfalls durch die Hydrierung der Proben einwandfrei nachweisen und bestimmen.

Den C_6-Diolefinen als gaschromatographisch bisher noch relativ wenig untersuchter Stoffklasse wurde besondere Aufmerksamkeit zugewandt und das Verhalten von Modellgemischen synthetisch hergestellter Diene an verschiedenen Trennsäulen untersucht. Während Hexadien(1.3) und 2-Methylpentadien-(1.3) in den Modellgemischen wie auch bei der Untersuchung der technischen Gemische nur als je ein Peak erhalten wurden, konnten die Stereoisomeren der anderen untersuchten C_6-Diolefine ohne weiteres getrennt werden. Bemerkenswert ist ferner, daß das bei 68° siedende 2.3-Dimethylbutadien-(1.3) an den meisten Trennsäulen später eluiert wird als das um 8° höher siedende Hexadien-(1.2). An stark polaren Trennflüssigkeiten (ÄBPÄ, BPTÄ,

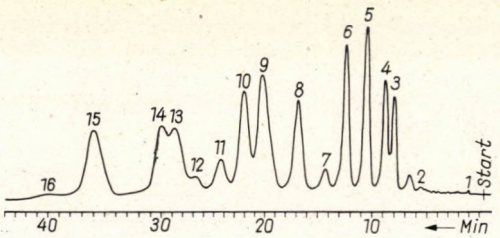


Abb. 1. Gaschromatographische Analyse eines Modellgemisches verschiedener Hexadiene. Säule: 10 m Länge, 6 mm Innendurchmesser. 25 Gew.-% DMSO auf Sterchamol (0,4—0,5 mm). Trägergas: Elektrolytwasserstoff, 6,7 l/h. Detektor: Wärmeleitfähigkeitsmesszelle. Säulentemperatur: 22° C. *1* Luft, *2* C_6-Monoolefine, *3* trans-3-Methylpenten-(2), *4* cis-3-Methylpenten-(2), *5* Hexadien-(1.5) + 2.3-Dimethylbuten-(2), *6* trans-Hexadien-(1.4), *7* cis-Hexadien-(1.4), *8* 2-Äthylbutadien-(1.3), *9* Hexadien-(1.3) + 2.3-Dimethylbutadien-(1.3), *10* Hexadien-(1.2), *11* 2-Methylpentadien-(1.3), *12* trans-3-Methylpentadien-(1.3), *13* 4-Methylpentadien-(1.3) + trans-trans-Hexadien-(2.4), *14* cis-3-Methylpentadien-(1.3), *15* cis-trans-Hexadien-2.4, *16* cis-cis-Hexadien-(2.4)

CEM) wird das Hexadien-(1.3) mit konjugierten Doppelbindungen stärker zurückgehalten als das um 3° höher siedende Hexadien-(1.2) mit kumulierten Doppelbindungen. An den weniger stark polaren Phasen BBTÄ und DMSO erfolgt dagegen die Elution in der Reihenfolge der Siedepunkte. Insgesamt erwies sich eine 10 m DMSO-Säule zur Trennung der verwendeten Modellgemische am vorteilhaftesten, da hier im Bereich der Methylpentadiene und der isomeren Hexadiene-(2.4) noch die geringste Überlagerung eintritt (Abb. 1).

In der anschließenden Fraktion ist dann noch mit dem Auftreten der isomeren 3-Methylpentadiene-(1.3) und Hexadiene-(2.4) sowie mit Cyclohexan, Cyclohexen und Benzol zu rechnen. Im ersten Anteil gewährleisten die stärker polaren Flüssigphasen eine hinreichende Abtrennung der paraffinischen Anteile von den Monoolefinen. In gleicher Weise wird das Hexadien-(1.5) ohne Schwierigkeiten genügend weit von den Monoolefinen abgetrennt.*

* 2- und 3-Methylpentadien-(1.4) wurden vorerst nicht in die Untersuchung einbezogen.

Die Zusammensetzung des Peaks, der das 3- und 4-Methylpenten-(1) enthält, läßt sich durch die Analyse der Hydrierungsprodukte ermitteln,* da das 3-Methylpenten-(l) die einzige Substanz dieser Fraktion ist, die bei der Hydrierung 3-Methylpentan liefert. Ähnlich läßt sich die Zusammensetzung des an unseren Säulen nicht getrennten Substanzpaares Hexen-(1) (2-Methylpenten-(1) durch Differenzbildung ermitteln.

Im Prinzip ähnlich liegen die Dinge bei der Analyse der oberhalb 64° siedenden Fraktion, doch müssen hier gewisse Einschränkungen hingenommen werden.

Während n-Hexan ohne weiteres von den anderen Bestandteilen der Fraktion getrennt und bestimmt werden kann, liegen Methylcyclopentan sowie die Cycloolefine im Retentionsbereich der Mono- bzw. Diolefine. Durch die Hydrierung ist zwar ihre Summe zu erfassen, die Möglichkeit der Bestimmung der Einzelkomponenten ist jedoch abhängig von der übrigen Zusammensetzung der Fraktion.

Der quantitativen Auswertung lag die Annahme zugrunde, daß bei Verwendung einer Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle als Detektor und Wasserstoff als Trägergas kein großer Fehler begangen wird, wenn man die im Chromatogramm erhaltenen Flächenprozente den Gewichtsprozenten der Mischungsbestandteile gleichsetzt.

Zur Überprüfung wurden die relativen (auf Benzol als Standard bezogenen) Signale einiger C_5- und C_6-Kohlenwasserstoffe in der Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle nach der Methode von MESSNER, ROSIE und ARGABRIGHT [20] bestimmt. Wie Tabelle III zeigt, sind die individuellen Unterschiede der unter-

Tabelle III

Verbindung	Relatives Signal (Benzol = 100) pro Mol	
	Wasserstoff	Helium
Cyclopenten	87	
Cyclopentan	91	97
Benzol	100	100
Hexadien-(1.5)	105	
Hexadien-(1.3)	105	
2-Äthylbutadien-(1.3)	105	
Cyclohexen	105	
2.3-Dimethylbuten-(1)	107	
2-Äthylbuten-(1)	108	
2-Methylpenten-(1)	108	
4-Methylpenten-(1)	108	
Hexen-(1)	108	
Methylcyclopentan	108	115
Cyclohexan	108	114
n-Hexan	111	123

* Zur Trennung von 3- u. 4-Methylpenten-(1) vgl. SMITH, B. und OHLSON, R.: Acta chem. scand. **13**, 1253 (1959), s. a. [19].

suchten C_6-Kohlenwasserstoffe sehr gering, so daß die Gleichsetzung von Flächen- u. Gewichtsprozenten im vorliegenden Fall ohne weiteres vorgenommen werden kann. Tabelle III enthält daneben noch aus der Literatur bekannte Werte, die für Helium [20, 21] als Trägergas erhalten wurden. Wie der Vergleich zeigt, sind die für Wasserstoff erhaltenen Werte deutlich niedriger, worüber inzwischen auch von HEINEMANN [17] ausführliche Angaben vorliegen.

Tabelle III zeigt die an einigen Modellgemischen erhaltenen Ergebnisse. Der Gehalt an 2-Methylpenten-(2), das mit dem 2-Äthylbuten-(1) in einem Peak zusammenfällt, wurde durch Hydrierung und Bestimmung des 2-Methylpentans ermittelt, der Gehalt an 2-Äthylbuten-(1) durch Differenzbildung, wie aus Tabelle IV. zu ersehen ist. Die angegebenen Werte stellen das Mittel aus je 5 Einzelversuchen dar.

Tabelle IV

	geg.	gef.	ber.	geg.	gef.	ber.	geg.	gef.	ber.
Hexen-(1) ..	8,5	8,4±0,5		13,2	13,5±0,2		45,5	44,0±2,0	
2-Äthylbuten-(1) ...	13,4	41,1±0,6	13,8±0,7	12,7	64,5±0,2	12,7±1,5	30,8	45,8±0,9	32,8±1,0
2-Methylpenten-(2) ...	26,9		27,3±0,5	52,9		51,8±1,0	13,6		13,0±0,5
trans-3-Methylpenten-(2)	24,8	24,5±0,3		16,0	16,0±0,2		6,9	6,7±0,3	
n-Hexan ...		7,7±0,5		5,2	6,0±0,3		3,2	3,5±0,5	
2-Methylpentan ...		27,3±0,5			14,1±0,3			45,1±1,2	
3-Methylpentan ...		65,0±0,8			51,8±0,7			13,0±0,5 41,9±0,9	

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird über die Analyse technischer, aus der thermischen Paraffincrackung und der Propylen-Oligomerisation stammender C_6-Kohlenwasserstoff-Fraktionen berichtet. Hierzu wird eine Kombination von Feindestillation und gaschromatographischer Analyse angewandt Als Hilfsmittel zur qualitativen und quantitativen gaschromatographischen Analyse wird die Hydrierung der Analysenproben unter gaschromatographischen Bedingungen benutzt. Die Retentionsvolumina einer Anzahl C_6-Monoolefine und Diolefine an Flüssigphasen unterschiedlicher Polarität werden mitgeteilt.

LITERATUR

1. EGGERTSEN, F. T., GROEHNINGS, S.: Analytic. Chem. **30,** 20, 303 (1958).
2. KNIGHT, H. S.: ibid. **30,** 9 (1958).
3. SULLIVAN, L. J., LOTZ, J. R., WILLINGHAM, C. B.: ibid. **28,** 495 (1956).
4. ZLATKIS, A.: ibid. **30,** 332 (1958).
5. STRUPPE, H. G., KAISER, R.: Mitteilungsblatt der Chemischen Gesellschaft in der Deutschen Demokratischen Republik, Sonderheft Analytische Chemie, Bericht von der Jahreshauptversammlung 1959, S. 285—290.
6. HIVELY, R. A.: J. chem. Engng. Data **5,** 237 (1960).

7. NELSON, K. H., HINES, W. J., GRIMES, M. D., SMITH, D. E.: Analytic. Chem. **32,** 1110 (1960
8. ROWAN, R.: ibid. **33,** 658 (1961).
9. MARTIN, R. L.: ibid. **32,** 336 (1960).
10. SHABTAI, J., HERLING, J., GIL-AV, E.: J. Chromatogr. **2,** 406 (1959).
11. SMEYKAL, K., ZIMMERMANN, G., HAUTHAL, H. G.: Chem. Techn. **13,** 431 (1961).
12. ASINGER, F.: Chemie und Technologie der Monoolefine (Akademie-Verlag, Berlin) 1957, S. 180 f.
13. TERRES, E.: Brennstoff-Chem. **34,** 355 (1953).
14. IVANOVA, L. A., ISAGULJANC, V. I.: Arbeiten des wissenschaftlichen Forschungsinstituts für synthetische Alkohole und organische Produkte (russ.), 1. Ausgabe (Leningrad) 1958, S. 188.
15. SMEYKAL, K., HAUTHAL, H. G., DÖRING, C. E.: unveröffentlichte Ergebnisse.
16. BAYER, E.: Angew. Chem. **73,** 525 (1961); vgl. auch Analytic. Chem. **33,** 1449 (1961).
17. HEINEMANN, W.: Erdöl Kohle Erdgas Petrochem. **14,** 917 (1961).
18. BOHRSCHNEIDER, L.: Z. analyt. Chem. **170,** 256 (1960).
19. vgl. auch SCHARFE, G.: Erdöl u. Kohle **12,** 723 (1959).; SMITH, B., OHLSON, R.: Acta chem. scand. **14,** 1317 (1960).
20. MESSNER, A. E., ROSIE, D. M., ARGABRIGHT, P. A.: Analytic Chem. **31,** 230 (1959).
21. ROSIE, D. M., GROB, R. L.: ibid. **29,** 1263 (1957); GROB, R. L., MERGER, D., GRIBBEN, T., WELLS, J.: J. Chromatogr. **3,** 545 (1960).

Gas Chromatographic Investigation of C_6-Hydrocarbons

C. DÖRING and H. G. HAUTHAL

Summary. While the gas chromatographic separation of all the individual hydrocarbons from C_1 to C_5 presents no difficulties, the analysis of mixtures consisting of high molecular weight hydrocarbons is complicated. owing to the increasing number of possible isomers.

The investigations of industrially important C_6 fractions are dealt with. Such fractions are obtained *e.g.* in the thermal cracking of paraffin, when it is of importance to determine diolefins in the liquid crack products, or in the oligomerisation of propylene, when the determination of branched olefins is the essential question. Fine distillation and gas chromatography were combined to obtain optimum results. The selectivity of numerous liquid phases having graded polarities were investigated at various temperatures and the relative retention volumes of all the acyclic monoolefins and those of a series of diolefins and cycloolefins in the C_5—C_6 range were determined. Hydrogenation of samples under gas chromatographic conditions was applied as an aid for the identification and qualitative evaluation. The accuracy of the results obtained was tested on model mixtures.

Исследование углеводородов C_6 посредством газовой хроматографии

Ц. ДЁРИНГ, и Г. ХАУТАЛ

Резюме. Исследование индивидуальных углеводородов от C_1 до C_5 легко возможно с помощью газовой хроматографии. Но анализ смесей углеводородов с большим числом атомов углерода причиняет большие затруднения из-за растущего количества изомеров.

В настоящей работе авторы сообщают об исследовании фракции C_6, которая представляет интерес с технической точки зрения. Такие фракции образуются например при термическом крекинге парафина, где представляет особый интерес определения диолефинов в жидких продуктах крекинга, или при олигомеризации пропилена, где определение разветвляющихся олефинов является особо важным вопросом.

С целью достижения оптимальных результатов авторы комбинировали тонкое фракционирование с газовой хроматографией. Исследовали селективность большого количества жидкой фазы со ступенчатой полярностью при разных температурах и определили относительный ретенционный объем всех ациклических моноолефинов и многих диолефинов и циклоолефинов группы C_5—C_6. Для сравнения и количественной оценки процесса применили гидрогенизацию проб в условиях газовой хроматографии. Точность полученных результатов проверяли на модельных смесях.

C. E. DÖRING; Leuna, Kreis Merseburg, Lilienweg 24.
H.-G. HAUTHAL; Leuna, Kreis Merseburg.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ C_7—C_9 ИЗ КАТАЛИТИЧЕСКОГО БЕНЗИНА С ПОМОЩЬЮ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Д. ШОПОВ, Н. КОЦЕВ и К. ГЕОРГИЕВА

(Институт Органической Химии Болгарской Академии Наук, София)

Поступило 15 апреля 1962 г.*

Нефть района села Тюленово (северовосточная Болгария) не содержит бензиновой и лигроиновой фракций. Исследования состава фракции 200—300° С показали, что она содержит около 90% нефтеновых углеводородов, а фракция 275—350° С около — 70%. Более подробное изучение, вышеуказанных фракций показало, что нефтеновые углеводороды этих фракций преимущественно принадлежат к классу дициклопентановых. Ароматическая часть этих фракций преимущественно содержит углеводороды класса индана. Нафталин, антрацен и их производные содержатся в незначительных следах [1, 2, 3]. Керосиногазойлевая фракция была подвергнута каталитическому крекингу над алюмосиликатным катализатором.

В настоящей работе изложены результаты исследования ароматических углеводородов C_7—C_9, содержащихся в крекинг-дистилляте, полученном из фракции 200—350° С тюленовской нефти. Бензиновая фракция 23—180° С раздлеялась на силикагеле (величина зерен которого 100—140 меш) на нафтено-парафиновую и ароматическую части. Полученная смесь ароматических углеводородов ректифицировалась на колонке с 45 теоретическими тарелками. С помощью газожидкостной хроматографии и спектров в инфракрасной области света (400—3000 $см^{-1}$) было исследовано 18 фракций, кипящих в интервале 100—170° С.

Хроматографические исследования были проведены на аппарате «Грифин—Джордж» при этом длина колонки была 3,5 м, а внутренний диаметр 0,6 см. Исследования производились при температуре 120° С. Колонка имела приблизительно 1700 теоретических тарелок, вычисленных по отношению к толуолу по формуле:

$$\text{т. т} = \left(\frac{l}{d}\right)^2 \cdot 16,$$

где l — расстояние в см от момента пуска пробы толуола до описания пика, d — ширина пика в его основе [4, 5]

В качестве жидкой фазы был использован пикрат флуорена (25 весовых процентов) нанесенный на целит—545, величина зерен которого была 30—80

* Доклад на конференции по нефти, г. Будапешт, апреля 1962.

меш (6—8). В качестве носящего газа использовался специально очищенный азот (9) со скоростью 26,6 см³/мин (фиг. 1). Пробы впрыскивались с помощью дозирующего устройства, которое позволяло точно отмеривать пробу в по-

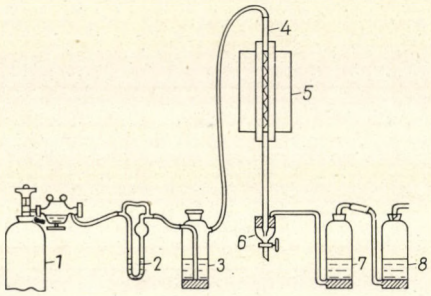


Рис. 1. Схема получения чистого азота

1 — Бутылка с азотом и редукционным вентилем, 2 — Реометр, 3 — промывная склянка с раствором аммиака, 4 — стеклянная труба из супермакса (⌀ 20 мм 1 = 400 мм) заполненная активной медью нанесенной на асбест, 5 — электрическая печь с терморегулятором, 6 — ловушка для водяных паров, 7 — промывная склянка с разбавленной серной кислотой, 8 — промывная склянка с концентрированной серной кислотой

рядке 0,01 мл. Относительные времена удерживания углеводородов были определены по отношению к толуолу и даны в табл. I. На рис. 2 дана хроматограмма искусственной смеси состоящая из 9 компонентов: бензола,

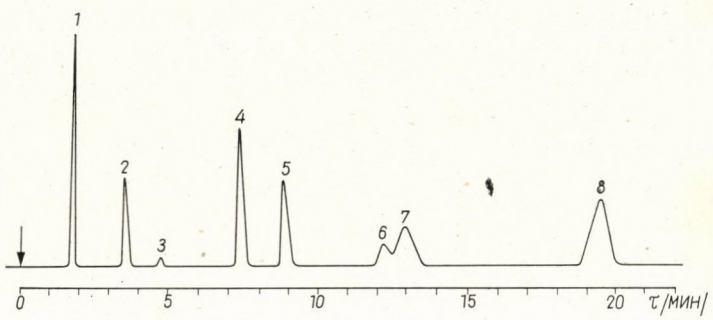


Рис. 2. Хроматограмма искусственной смеси

1. бензол; 2. толуол; 3. этилбензол; 4. п- и м-ксилол; 5. о-ксилол; 6. о-этилтолуол; 7. мезитилен; 8. псевдокумол

толуола, этилбензола, п- и м-ксилолов, о-ксилола, о-этилтолуола, мезитилена и псевдокумола.

Для количественного определения различных компонентов в отдельных фракциях использовался метод измерения площадей, заключающихся между дифференциальной кривой и горизонтальной прямой пересекающей

Таблица I

Относительное время удерживания индивидуальных углеводородов

Углеводороды	Температура кипения в °С	Относительное время удерживания
Бензол	80,2	0,50
Толуол	110,6	1,00
Этилбензол	136,2	1,59
p-ксилол	138,4	1,98
m-ксилол	139,1	2,07
o-ксилол	144,4	2,47
n-пропилбензол	159,2	2,17
m-этилтолуол	161,5	2,70
p-этилтолуол	162,1	2,73
o-этилтолуол	165,2	3,39
Мезитилен	164,7	3,61
Псевдокумол	169,4	5,39

основание пика, планиметром [10, 11, 12]. Отклонения от действительных значений, которые дает метод видны из табл. II, содержащей данные для искусственной смеси из 5 углеводородов.

Таблица II

Количественные данные смеси индивидуальных углеводородов

Углеводороды	% углеводорода	% углеводородов после хроматографирования	% отклонения
Бензол	5	4,2	— 0,8
Толуол	10	10,4	+ 0,4
m-ксилол	20	20,1	+ 0,1
o-ксилол	30	28,9	— 1,1
Мезитилен	35	36,4	+ 1,4

Количественные значения различных компонентов в исследованных фракциях даны в таблице III.

При индентификации углеводородов хроматографические данные сопоставлялись с данными полученными от спектрального анализа [13]. Найденные характерные полосы для отдельных углеводородов совпадают с указанными в литературе.

Обсуждение результатов

Хроматографическая кривая первой фракции имеет один пик, время удерживания которого совпадает с таковым толуола. Спектральные данные (рис. 3) подтверждают также наличие чистого толуола. Были найдены

Таблица III

Количественный состав исследованных фракций

Фракция	Температура кипения	Углеводороды в %								
		толуол	этилбензол	п- и м-ксилолы	п-пропилбензол	о-ксилол	п- и м-этилтолуолы	о-этилтолуол	мезитилен	псевдокумол
1	109 —112,5	100	—	—	—	—	—	—	—	—
2	112,5—134,3	36,4	35,2	28,4	—	—	—	—	—	—
3	134,3—135,7	следы	38,3	61,7	—	—	—	—	—	—
4	135,7—136	—	21,4	77,6	—	—	—	—	—	—
5	136 —136,4	—	12,4	87,6	—	—	—	—	—	—
6	136,4—136,8	—	8,8	90,7	—	0,5	—	—	—	—
7	136,8—137,5	—	6,2	90,2	—	3,6	—	—	—	—
8	137,5—139,5	—	2,7	70,1	—	27,2	—	—	—	—
9	139,5—140	—	1,5	47,7	—	50,8	—	—	—	—
10	140 —141,6	—	—	16,5	—	83,5	—	—	—	—
11	141,6—143	—	—	3,1	—	96,9	—	—	—	—
12	143 —152	—	—	1,4	1,4	97,2	—	—	—	—
13	152 —154,5	—	—	—	2,4	12,1	81,9	—	3,6	—
14	154,5—156	—	—	—	5,8	—	82,5	1,8	9,8	—
15	156 —157	—	—	—	2,4	—	62,1	8,8	26,7	—
16	157 —160	—	—	—	0,6	—	25,7	16,9	39,9	16,9
17	160 —162,4	—	—	—	—	—	5,7	9,2	23,5	61,6
18	162,4—165	—	—	—	—	—	0,4	1,9	5,5	92,2

характерные полосы: 470 (с), 740 (с), 905 (сл), 1040 (ср), 1055 (сл), 1090 (ср). Во второй фракции, кроме пика толуола появляются еще два пика (рис. 4). Первый из них по времени удерживания соответствует этилбензолу. Второй по времени удерживания занимает среднее положение между п- и м-ксилолами. Спектральные данные фракции показывают, что она содержит: толуол (найдены полосы такие же, как и в первой фракции), этилбензол 490 (ср), 560 (сл), 780 (с), 915 (сл) и п- и м-ксилолы 440 (сл), 704 (с), 805 (с), 890 (сл). Количественные измерения показывают, что толуола 36,4% этилбензола 35,2%, п- и м-ксилолов 28,4%. Как видно из хроматограммы искусственной смеси (рис. 2), в описанных условиях п- и м-ксилолы не разделяются. Это

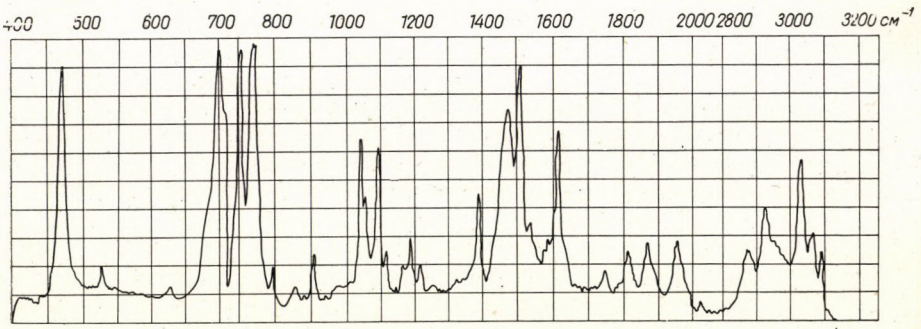


Рис. 3. Спектр 1-ой фракции

объясняется недостаточным числом теоретических тарелок колонки. При анализе третьей фракции получилось 2 пика, первый отвечает этилбензолу — 38,3% и второй — п- и м-ксилолам — 61,7%. Толуол содержится в незначительных следах и его присутствие было доказано только спектрально — 740 (сл). Для 4 и 5 фракции было получено также по 2 пика, по времени удерживания отвечающие этилбензолу и п- и м-ксилолам. Количественные

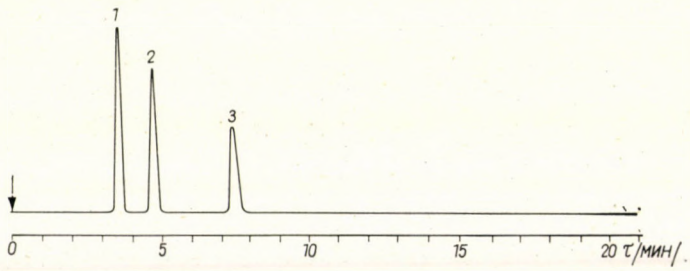


Рис. 4. Хроматограмма 2-ой фракции
1. толуол; 2. этилбензол; 3. п- и м-ксилолы

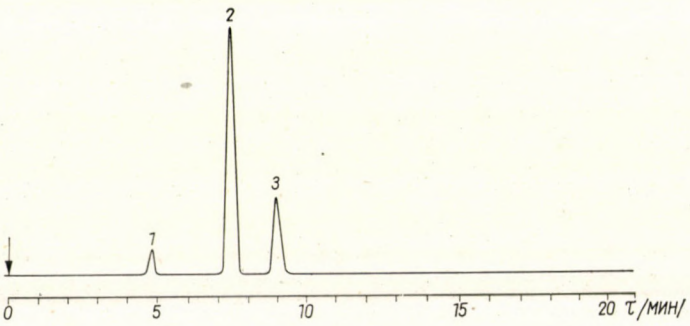


Рис. 5. Хроматограмма 8-ой фракции

определения показывают, что фракция 4 содержит 21,4% этилбензола и 77,6% п- и м-ксилолов, а фракция 5—12,4% этилбензола, 87,6% п- и м-ксилолов. В хроматограмме шестой фракции после двух пиков, соответствующих этилбензолу — 8,8% и п- и м-ксилолам — 90,7% появляется третий пик, по времени удерживания отвечающий о-ксилолу — 0,5%. Присутствие о-ксилола было доказано и спектрально, были найдены полосы: 520 (сл), 580 (сл), 755 (ср). Фракции 7,8 и 9 содержат: этилбензол, п—,м- и о-ксилолы. Количества этилбензола и п- и м-ксилолов постепенно уменьшаются, а количество о-ксилола постепенно увеличивается, что видно из таблицы 3 и рис. 5 и 6. Анализ и количественные измерения фракции 10 и 11 показали, что первая из них содержит п- и м-ксилолы — 16,5% и о-ксилола 83,5%, а вторая — п- и м-ксилолов 3,1% и о-ксилола 96,9% (рис. 7 и 8). При анализе фракции

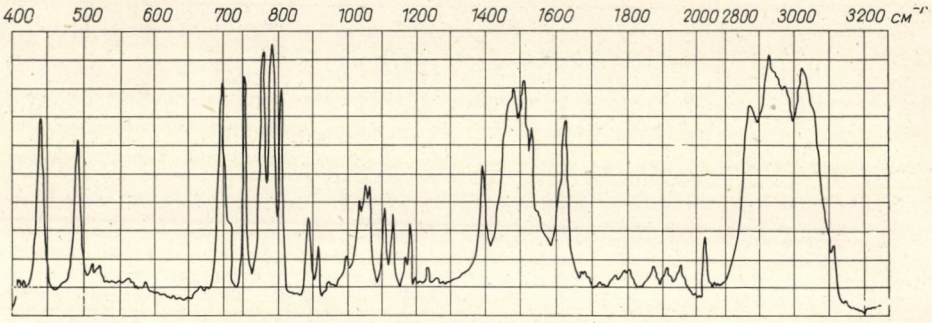


Рис. 6. Спектр 8-ой фракции
1. этилбензол; 2. п- и м-ксилол; 3. о-ксилол

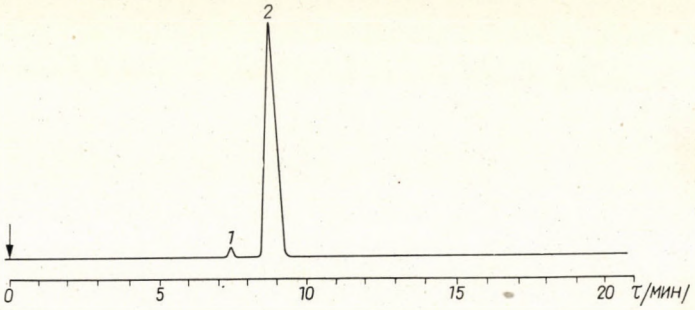


Рис. 7. Хроматограмма 11-ой фракции
1. п- и м-ксилол; 2. о-ксилол

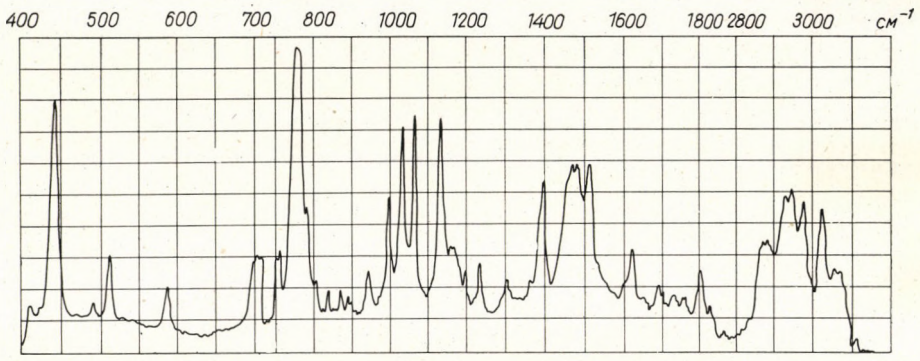


Рис. 8. Спектр 11-ой фракции

12 кроме пиков п-, м- и о-ксилолов между ними появляется маленький пик, который по времени удерживания отвечает н-пропилбензолу. Наличие н-процилбензола было доказано и спектрально. Были найдены полосы: 490 (сл), 570 (сл), 702 (сл). Количественные определения показывают, что фракция содержит: 1,4% п- и м-ксилолов, 1,4% н-пропилбензола и 97,2% о-ксилола.

Хроматографическая кривая (рис. 9) 13. фракции имеет 4 пика, по времени удерживания отвечающие: н-пропилбензолу — 2,4%, о-ксилолу — 12,1%, п- и м-этилтолуолом — 81,9% и мезитилену — 3,6%. Наличие этилтолуолов и мезитилена было подтверждено и спектрально. Были найдены полосы: 440 (с), 510 (сл), 700 (с), 720 (сл), 790 (с), 885 (сл), 895 (сл) и др. для этилтолуолов и 700 (с), 840 (ср) и др. для мезитилена. При анализе 14 фракции было установлено, что кроме пиков н-пропилбензола (5,8%) п- и м-этилтолуолов (82,5%) и 1, 3, 5 триметилбензола (9,8%) перед мези-

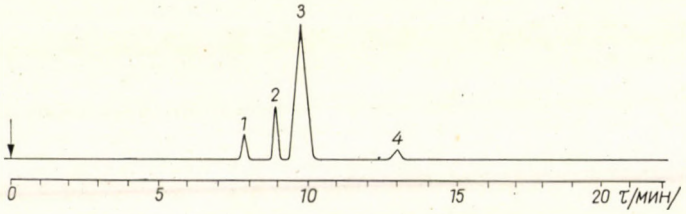


Рис. 9. Хроматограмма 13-ой фракции
1. н-пропилбензол; 2. о-ксилол; 3. м- и п-этилтолуол; 4. мезитилен

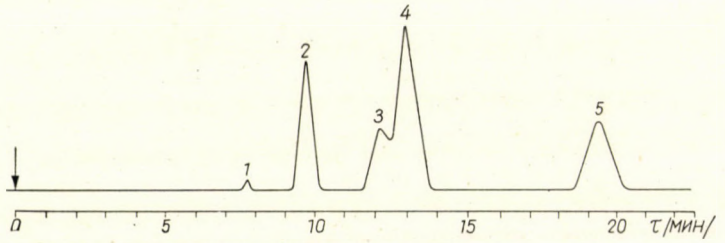


Рис. 10. Хроматограмма 16-ой фракции
1. н-пропилбензол; 2. м- и р-этилтолуол; 3. о-этилтолуол; 4. мезитилен; 5. псевдокумол

теленом появляется маленький пик, по времени удерживания отвечающий о-этилтолуолу (1,9%). Наличие о-этилтолуола было доказано и спектрально. Были найдены полосы 735 (сл), 748 (ср) и 758 (сл).

По данным хроматографического и спектрального анализа в 15. фракции содержатся такие-же углеводороды, что и в 14. фракции, а именно: н-пропилбензол — 2,4%, п- и м-этилтолуоли 62,1%, о-этилтолуол — 8,8% и мезитилен — 26,7%. Исследование 16. фракции показало, что она содержит: н-пропилбензол 0,6%, п- и м-этилтолуолы 25,7%, о-этилтолуол 16,9%,мезитилен 39,9% и 1,2,4-триметилбензол 16,9%. Как видно из хроматограммы этой фракции (рис. 10) после пика мезитилена появляется новый пик, по времени удерживания отвечающий псевдокумолу. Псевдокумол был доказан и спектрально 540 (ср), 810 (с), 885 (ср), 940 (сл). На рис. 11 дан спектр фракции. Хроматографические и спектральные данные показали, что 17. и 18. фракции

не содержат н-пропилбензол и что 17. фракция содержит: 5,7% п- и м-этилтолуолов, 9,2% — о-этилтолуола, 23,5% — мезитилена и 61,6% — псевдокумола, а 18. фракция — 0,4% — п- и м-этилтолуолов, 1,9% о-этилтолуола, 5,5% — мезитилена и 92,2% — псевдокумола. На рис. 12 дан спектр 18. фракции.

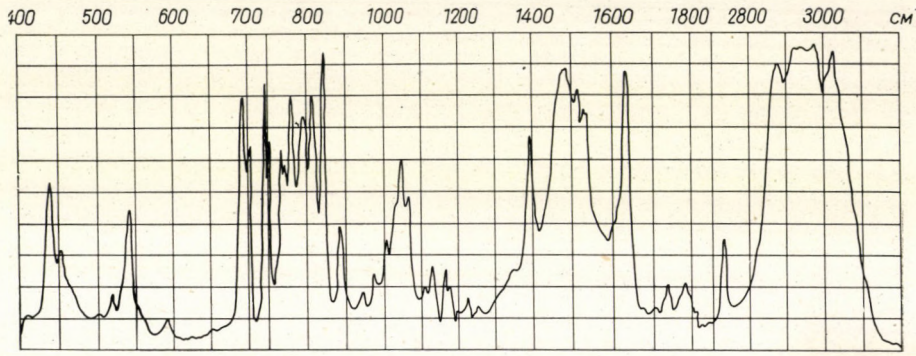


Рис. 11. Спектр 16-ой фракции

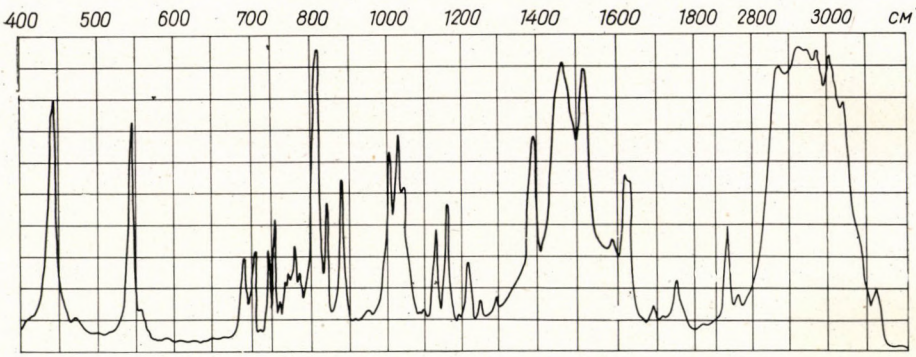


Рис. 12. Спектр 18-ой фракции

С помощью газо-жидкостной хроматографии и спектрального анализа ароматических углеводородов C_7—C_9, содержащихся в каталитическом бензине, полученном при крекинге фракции 200—350° С тюленовской нефти, идентифицированы и количественно определены: толуол, этилбензол, п- и м-ксилолы, о-ксилол, н-пропилбензол, п- и м-этилтолуолы, о-этилтолуол, 1,3,5-триметилбензол и 1,2,4-триметилбензол.

Исследованные фракции не содержат изопропилбензол и 1,2,3-триметилбензол. Было установлено, что в описанных условиях н-пропилбензол, имеющий 9 углеродных атомов по времени удерживания предшествует

о-ксилолу, который имеет 8 углеродных атомов. Было также установлено, что о-этилтолуол (C_9) кипящий при 165,3° С предшествует мезитилену (C_9), который кипит при 164,8° С.

РЕЗЮМЕ

Газожидкостной хроматографией и при помощи спектрального анализа в инфракрасной области были анализированы ароматические углеводороды C_7—C_9 каталитического бензина.

В исследованых 18 фракциях были идентифицированы и количественно определены толуол, этилбензол, п- и м-ксилолы, о-ксилол, н-пропилбензол, п- и м-этилтолуолы, о-этилтолуол, 1,3,5-триметилбензол, 1,2,4-триметилбензол. Наличие изо-пропилбензола и 1,2,3-триметилбензола не было установлено.

Было установлено, что в описанных условиях н-пропилбензол (C_9), предшествует о-ксилолу (C_8), а также что о-этилтолуол т. к. 165,3° С предшествует мезитилену т. к. 164,8° С.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Шопов, Д.:* Изв. Хим. Инст. Болг. Акад. Наук (БАН), 5, 453 (1957).
2. *Шопов, Д.:* Изв. Хим. Инст. БАН, 5, 393 (1957).
3. *Шопов, Д., Стефановски, Ю.:* Доклады БАН, 6, 489 (1958).
4. **Keulemans, A. I.: Gas chromatography, Sec. ed. (Reinhold Publ. Corp., New York) 1959.**
5. *Филлипс, К. Г. С.:* Газовая хроматография. (Изд-во иностр. лит. Москва). 1958.
6. **Keulemans, A. I., Kwantes, A., Zaalp, P.: Anal. Chim. Acta 13, 357 (1955).**
7. **Whitmam, B. T.: Vapour phase chromatography, Ed. by D. Desty (Butterworths, London) 395, 1957.**
8. *Даль, В. И., Набивач, Б. М.:* Успехи Химии, 29, вып. 11 (1960).
9. *Мирев, Д., Шопов, И.:* Изв. Хим. Инст-а БАН, 7, 321 (1960).
10. *Туркельтауб, Н. В., Шемятенкова, В. Г., Пламарчек, Н. И., Нечаева, Л. Н.:* Завод. Лаб., 26, 10 (1960).
11. **Douglas, A., Keulemans, A. I., Purnell, I. H.: Anal. Chem. 30, 1583 (1958).**
12. *Байер, Э.:* Хроматография газов. (Изд-во иностр. лит. Москва) 1961.
13. **Infrared Spectral Data, Petroleum Research Laboratory, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pennsylvania.**

Identifizierung der C_7—C_9 aromatischen Kohlenwasserstoffe in katalytischen Benzinen mittels Gasflüssigkeit Chromatographie

D. SCHOPOW, N. KOZEV und K. GEORGIEWA

Zusammenfassung. Die C_7—C_9 aromatischen Kohlenwasserstoffe im katalytischen Benzin wurden mittels Gas-Flüssigkeit Chromatographie und Infrarotspektroskopie nachgewiesen. In den untersuchten achtzen Fraktionen wurden Toluol, Äthylbenzol, p- und m-Xylole, o-Xylol, n-Propylbenzol, p- und m-Äthyltoluol, o-Äthyltoluol, 1.3.5-Trimethylbenzol, 1.2.4-Trimethylbenzol identifiziert und quantitativ bestimmt. Isopropylbenzol und 1,2,3-Trimethylbenzol konnten nicht nachgewiesen werden.

Es wurde gezeigt, daß unter den gegebenen Bedingungen das n-Propylbenzol (C_9) vor dem o-Xylol (C_8) erscheint und das o-Äthyltoluol (Siedepunkt 165,3°) vor dem Mesitylen (Siedepunkt 164,8°)

Identification of C_7—C_9 Aromatic Hydrocarbons in Catalytic Gasolines by Gas-Liquid Chromatography

D. SHOPOV, N. KOTSEV and K, GEORGIEVA

Summary. C_7—C_9 aromatic hydrocarbons in catalytic gasolines were determined by gas-liquid chromatography and infrared spectroscopy. Identification and determination of toluene, ethylbenzene, p- and m-xylenes, o-xylene, n-propylbenzene, p- and m-ethyltoluenes, o-ethyltoluene, 1,3,5-trimethylbenzene and 1,2,4-trimethylbenzene were carried out in 18 fractions. The presence of iso-propylbenzene and of 1,2,3-trimethylbenzene could not be proved.

It was stated that under the prevailing conditions n-propylbenzene (C_9) appears prior to o-xylene (C_8) and o-ethyltoluene of a boiling point of 165,3° C prior to mesitylene with a boiling point of 164,8° C.

D. Shopov
N. Kotsev
K. Georgieva

Institute for Organic Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia 13, Bulgary

OXYDATION DER SCHMIERÖLE, III.*

ÜBER DIE OXYDATION MITTELVISKOSER SCHMIERÖLE AUS DEM MUCHANOWO-ERDÖL

J. BAXA und V. VESELÝ

(Lehrstuhl für Erdöltechnologie, Slowakische Technische Hochschule Bratislava, ČSSR)

Eingegangen am 24. März 1962**

Über Zusammenhänge zwischen der Konstitution und den Oxydationseigenschaften der Schmieröle ist bereits viel geschrieben worden. Schon ältere Arbeiten zeigen, daß sich der Oxydationsvorgang mit der Konstitution der Schmieröle stark ändert. Reine *gesättigte Kohlewasserstoffe* (Alkane und Cycloalkane) zeichnen sich bei Sauerstoffeinwirkung durch eine Induktionsperiode aus, deren Dauer von der feineren Konstitution, insbesonders von dem Verhältnis der primären, sekundären und tertiären Kohlenstoffe abhängt. Nach Ablauf der Induktionsperiode setzt eine rasche Oxydation ein, die hauptsächlich zu sauren Produkten führt. Bei reinen *aromatischen Kohlenwasserstoffen* schreitet die Oxydation viel langsamer fort. Ihre Geschwindigkeit steigt in großer Annäherung mit der Ringzahl und der Zahl der Alkylsubstituenten an. *Gemische* gesättigter und aromatischer Schmierölbestandteile weisen ein ganz verschiedenes Verhalten auf. In Anwesenheit von Aromaten wird die Oxydation der gesättigten Bestandteile wirksam gebremst, so daß man von einer inhibierenden Wirkung der Aromaten sprechen kann.

Dieses Verhalten wurde an zahlreichen Modellsubstanzen [1, 3, 4] sowie an Schmierölkomponenten, die durch physikalisch-chemische Trennmethoden und chemische Raffinationsverfahren gewonnen wurden, bestätigt [1, 2, 5 bis 11]. Diese Erscheinungen lassen sich sehr gut durch die Annahme erklären, daß die Oxydation der Öle als eine Kettenreaktion mit auftretenden Radikalen verläuft [12, 13]. Die Oxydationsvorgänge hängen allerdings von der Konzentration der Aromaten und von deren Konstitution sehr stark ab. Deshalb kann die *optimale Aromatizität*, ein Begriff, der wichtig geworden ist [14, 15, 16], nicht vorausgesagt werden und muß für Schmieröle je nach deren Herkunft und Bestimmung experimentell festgestellt werden. Unsere Arbeit wurde den Rohölen aus dem Wolga-Ural Gebiet der UdSSR, die ein wichtiger Rohstoff für die Herstellung von Schmierölen geworden sind, gewidmet.

* Mitteilung II: Ropa u uhlie **5** (13), No. 1, 7 (1963).
** Vorgetragen auf der Erdölkonferenz, Budapest, April 1962.

Beschreibung der Versuche

1. *Zerlegung und Charakterisierung des Öles und der Ölkomponenten*

Zur Verarbeitung gelangte ein Betriebsprodukt, u. zw. ein mit Barisol entparaffiniertes Schmieröldestillat aus dem Erdöl Muchanowo. Dieses Destillat (D) wurde nach SSERGIENKO [17] in fünf Bestandteile, u. zw. in gesättigte Bestandteile (Alkano-Cyclane, AC), »Monoaromaten« (MA), »Biaromaten« (BA), »Triaromaten» (TA) und Harze zerlegt [18] (Tab. I).

Tabelle I

Schmierölfraktionen aus Muchanowo-Erdöl

	D	AC	MA	BA	TA	Harz
Ausbeute, G_e-%	100	38,7	26,7	17,7	9,7	4,8
d_{20}	0,9189	0,8560	0,8991	0,9945	1,0490	—
n^D_{20}	1,5129	1,4720	1,5002	1,5760	1,5957	—
M	427	441	433	395	373	362
n-(d/2)	1,053	1,044	1,0492	1,079	1,0712	—
10^4 $(n_F—n_C)/d$	136,7	100,2	127,0	238,2	230,5	—
cSt/50°C	53,4	22,8	31,7	357,5	736	—
cSt/100°C	8,76	5,7	6,45	19,7	24,5	—
V. I.	58	107	68	—122	—415	—
cSt_{50}/cSt_{100}	6,1	4,0	4,9	18,1	30,4	—
Stockpunkt, °C	—18,2	—9	—17	8	12	—
% S	1,18	0,033	0,67	2,89	3,13	4,76
n-d-M Analyse*						
$\%C_P$	58,6	70,8	62,5	41,7	16,6	—
$\%C_N$	20,6	29,2	22,5	14,1	38,5	—
$\%C_A$	20,8	0	15,0	44,2	44,9	—
R_A	1,09	0	0,8	2,69	2,58	—
R_N	1,52	1,9	1,59	1,01	2,63	—
R_T	2,61	1,9	2,39	3,7	5,21	—
Gruppenanalyse (G.-%)						
AC	—	90,7	29,8	1,1	—	—
MA	—	7,4	53,9	17,2	2,3	—
BA	—	—	13,1	44,5	26,4	—
TA	—	—	—	34,9	70,5	—
Extrahierbar mit:						
Harnstoff, %	—	8,34	—	—	—	—
Thioharnstoff, %	—	8,67	—	—	—	—
Bezeichnung nach VESELÝ [22] — Basis: n-d-M-Methode	überwiegend alkanisch	stark alkanisch aromatenfrei	überwiegend alkanisch	intermediär, aromatisch-alkanisch	intermediär, aromatisch-cykloalkanisch	—

* bei BA und TA nach HAZELWOOD [21].

Die Zerlegung erfolgte chromatographisch am Silicagel JP (Spolana Neratovice, ČSSR) mit breitem Porenspektrum und durchschnittlichem Porendurchmesser von 32A sowie einer Adsorptionskapazität nach FINK-LEWIS [19] von 20 ml pro 100 g [20].

1 kg Schmieröldestillat wurde mit 1 l Petroläther techn. verdünnt und in einer 3000 mm langen und 65 mm breiten Glaskolonne an 5 kg Silicagel, welches vorher mit 6 l Petroläther befeuchtet wurde, zerlegt. Die Eluierung erfolgte mit Petroläther (AC- und z. T. MA-Komponenten) und mit Äthanol (Harze). Es wurden 30 Fraktionen abgenommen, die nach Abtreiben des Lösungsmittels zu vier Komponenten vereinigt wurden. Zwischenfraktionen wurden rechromatographiert. Die Vereinigung erfolgte auf folgender Grundlage mit dem Brechungsindex als Hauptkriterium:

	n_{20}^{D}	n-(d/2)	$10^4 (n_F - n_C) : d$
Alkano-Cyklane (AC)	bis 1,48	1,03—1,04	—
Monoaromaten (MA)	1,48—1,53	1,05—1,07	120—160
Biaromaten (BA)	1,53—1,59	1,09—1,11	160—250
Triaromaten (TA)	über 1,59	über 1,11	über 250

Alle Komponenten wurden nach den üblichen Methoden charakterisiert und außerdem mit Silicagel schweizerischer Herkunft (Körnung 0,1—0,5 mm, Adsorptionskapazität nach FINK-LEWIS 14 ml pro 100 g) analytisch chromatographiert:

5 g Komponenten wurden an 100 g Silicagel in einer 1500 mm langen und 10 mm breiten Glaskolonne zerlegt, wobei folgendes Schema benützt wurde:

Komponente	AC	MA	BA	TA
Benetzung	100 ml Petroläther (PAe)			
Eluierung	100 ml PAe	150 ml PAe	50 ml PAe	20 ml PAe
			20 ml PAe + Bo 10 : 1	30 ml PAe + Bo 9 : 1
			30 ml PAe + Bo 9 : 1	30 ml PAe + Bo 4 : 1
			30 ml PAe + Bo 4 : 1	30 ml PAe + Bo 2 : 1
			30 ml PAe + Bo 2 : 1	50 ml Bo
Vertreibung	100 ml Bo.	100 ml Alk.	100 ml Alk.	100 ml Alk.

Einzelfraktionen wurden jeweils zu 15 ml abgenommen, vom Lösungsmittel am Wasserbad befreit und bei 120° C getrocknet.

Die Alkano-Cyclane (AC) weiter durch extraktive Kristallisation mit Harnstoff und Thioharnstoff (Tab. II), und durch Dehydrierung nach SELINSKIJ (Tab. III) und die Monoaromaten (MA) durch Oxydation mit Permanganat nach SSERGIENKO (l. c.) charakterisiert.

Zur Extraktion mit Harnstoff wurde 1 Gew.T. Öl mit 1 Vol.T. Petroläther verdünnt und mit 3 Gew.T. Harnstoff in 1 Gew.T. Methanol versetzt. Die nach 2 St ausgeschiedenen Addukte wurden abgetrennt, mit Wasser zersetzt, der unreagierte Rückstand, der keine Harnstoffaddukte mehr gab, mit Methanol und Wasser erschöpft und vom Lösungsmittel befreit.

Ähnlich wurde mit Thioharnstoff gearbeitet, wobei 1 Gew.T. Öl und 1 Vol.T. Petroläther mit 2,7 Gew.T. Thioharnstoff in 1,35 Gew.T. Methanol versetzt wurde. Die Resultate sind in Tab. II enthalten.

Tabelle II

Extraktive Kristallisation der gesättigten Anteile (AC)

Extrahierbar mit Harnstoff (Gew.-%)	... 8,34	
Thioharnstoff (Gew.-%)	... 8,67	
Eigenschaften	vor der Extraktion	nach der Extraktion
n_{20}^D	1,4720	1,4755
d_{20}	0,856	0,8625
M	441	453
$n - (d/2)$	1,044	1,0445
$10^4 (n_F - n_C)/d$	100,2	106,7
Stockpunkt, °C	—9	—22,5
n-d-M Analyse		
$\%C_P$	70,8	69,0
$\%C_N$	29,2	29,8
$\%C_A$	0	1,2
R_A	0	0,07
R_N	1,9	1,98
R_T	1,9	2,05
Bezeichnung nach VESELÝ	stark alkanisch, aromatenfrei	überwiegend alkanisch, aromatenarm

Tabelle III

Eigenschaften der gesättigten Anteile (AC), vor und nach Dehydrierung

	vor	nach
n_{20}^D	1,4720	1,4785
d_{20}	0,8560	0,8670
$n - (d/2)$	1,044	1,0455
M	441	436
$10^4 (n_F - n_C)/d$	100,2	112,5
n-d-M Analyse		
$\%C_P$	70,8	67,1
$\%C_N$	29,2	29,4
$\%C_A$	0	3,5
R_A	0	0,19
R_N	1,9	1,89
R_T	1,9	2,01
Gruppenanalyse (G.-%)		
AC	90,7	77,0
MA	7,4	16,2
BA	—	4,8

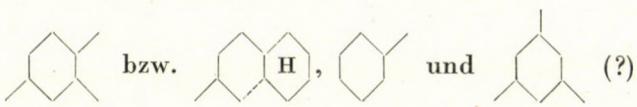
Wie ersichtlich, erscheint nach Entfernung der geradkettigen Kohlenwasserstoffe durch Harnstoff und einiger vermutlich cycloalkanischer Kohlenwasserstoffe durch Thioharnstoff ein schwach aromatischer Charakter der »gesättigten« AC-Komponente, der bei der Interpretation der Oxydationsversuche zu berücksichtigen ist.

Die Dehydrierung der gesättigten Anteile wurde am Platinkatalysator (30% Pt an A-Kohle) bis zum praktischen Aufhören der Wasserstoffentwicklung, d. h. etwa 15 St. lang durchgeführt, wobei, auf das Öl bezogen, mit 3,7% Pt gearbeitet wurde [18]. Die gesättigten Anteile ließen sich gut dehydrieren. 1 Mol Öl lieferte im Durchschnitt 1,3 Mol Wasserstoff und ein aromatenhaltiges Dehydrogenat (Tab. III). Es sieht so aus, als ob ein beträchtlicher Teil der Cycloalkane des Muchanowo Öles zu Cyclopentanen oder zu sterisch gehinderten Cycloalkanen gehören würde. Die Arbeiten darüber werden noch fortgesetzt. Die Monoaromaten (MA) ließen sich am Platin wegen Vergiftung des Platins durch Schwefelverbindungen nicht dehydrieren.

Es wurde versucht, einen Einblick in die Konstitution der Monoaromaten durch ihre Oxydation zu Benzolcarbonsäuren zu gewinnen [23].

2 g Öl wurden mit 10 ml Petroläther verdünnt und mit 20 ml 5%iger Kaliumpermanganatlösung und 20 ml 0,1 N Kalilauge bei 95—97° versetzt. Permanganat wurde langsam (7—9 St) bis zur dauernden Färbung der Lösung zugegeben, der Überschuß durch Äthanol zerstört, die Lösung abfiltriert und zur Trockne abgedampft. Die Kalisalze wurden mit Salzsäure zersetzt und die freigesetzten Säuren: die Benzoesäure mit Chloroform, o- und m-Phthalsäure und 1,2,4-Benzoltricarbonsäure mit Aceton, und 1,3,5-Benzoltricarbonsäure mit Wasser extrahiert. Ungelöst blieb die Terephthalsäure. Die aus Aceton gewonnenen Säuren wurden in Wasser gelöst und auf 2° C abgekühlt. Dabei fiel Isophthalsäure aus. Die Lösung wurde abgedampft, der Rückstand in Eisessig gelöst und mit Ammoniumcarbonat eingetrocknet. Es bildeten sich Amide. Das o-Phthalamid ist in Wasser unlöslich. Das Amid der 1,2,4-Benzoltricarbonsäure wurde aus dem Rückstand der abgedampften Lösung gewonnen und durch seinen Schmelzpunkt (268—272°) identifiziert. Die im Wasser gelöste 1,3,5-Benzoltricarbonsäure wurde mit ammoniakalischer 30%iger Bariumchloridlösung gefällt, der Niederschlag getrocknet und gewogen.

Diese Methode hat uns bisweilen keine gut übereinstimmende Resultate geliefert. Die Ausbeute an Gesamtcarbonsäuren schwankte stark (von 18 bis 65% bezogen auf das Öl!). Auch das Molverhältnis der einzelnen Carbonsäuren unterlag beträchtlichen Schwankungen. In den Oxydationsprodukten haben wir Benzoesäure bzw. 1,2,4- und 1,3,5-Benzoltricarbonsäure in einem Mol-Verhältnis von 1 : 0,46 bis 0,64 : 1,47 bis 2,98, jedoch keine Phthalsäure gefunden. Hieraus könnte man auf das Auftreten folgender Strukturen schließen:



in einem Verhältnis von 1 : 2, 2 : 6,5, bzw. 1 : 1, 6 : 6,5 bzw. 1 : 2 : 3 aus drei Bestimmungen. An der Verbesserung der Oxydationsmethode arbeiten wir weiter.

Die Bi- und Triaromaten charakterisierten wir nur durch die üblichen physikalischen Konstanten. Den Ölharzen haben wir keine Aufmerksamkeit gewidmet.

2. *Oxydation des Öles und der Ölkomponenten*

Die Oxydationseigenschaften wurden in einer von uns entwickelten Apparatur verfolgt [24]. Die Methode beruht auf der Aufnahme des Sauerstoffes durch die Öloberfläche in einem geschlossenen System (Abb. 1). Der Sauerstoff wird elektrolytisch aus dem Wasser erzeugt, wobei die Elektrolyse durch die Sauerstoffaufnahme automatisch gesteuert wird. Der Sauerstoffverbrauch wird durch den Stromverbrauch gemessen. Die Oxydation erfolgt

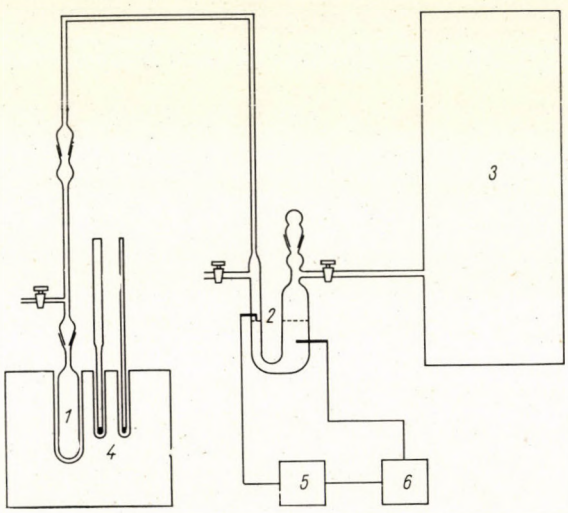


Abb. 1. Oxydationsapparatur nach der Methode der Slowakischen Technischen Hochschule
1. Oxydationsgefäß, 2. Elektrolysiergefäß, 3. Manostat, 4. Heizblock, 5. Akkumulator, 6. Strommesser

in einem Gefäß von 70 ml Inhalt und 32 mm Durchmesser bei einer Temperatur, die auf $\pm 0{,}5°$ C im Aluminiumblock behalten wird. Die Apparatur gestattet eine gleichzeitige Oxydation von 5 bzw. 10 Ölproben unter gleichen Bedingungen. Es wurden stets 2 g Öl, d. h. etwa 0,005 Mol oxydiert und die Reaktion bis zur Aufnahme von 10 ml Sauerstoff, d. h. 0,00089 Mol geführt. Es wurde demnach rund 1 Mol Sauerstoff durch 5 Mol Öl absorbiert. Die Methode arbeitet mit einer mittleren Abweichung von $\pm 2{,}38\%$, bezogen auf absorbierte Sauerstoffmenge.

Die Oxydation wird durch den Zeitverlauf der Sauerstoffaufnahme sowie durch die Eigenschaften des Öles nach Aufnahme von 10 ml Sauerstoff charakterisiert [25]. Zuerst wird das unoxydierte Öl mit 30 ml n-Heptan verdünnt, 24 St stehen gelassen, filtriert, gewaschen bis das Filtrat farblos abläuft, getrocknet und gewogen. Hierdurch werden die n-Heptan-Asphaltene bestimmt.

Von einer anderen Ölprobe werden 0,5 g abgewogen und mit Benzol sine Tiopheno verdünnt. Die Lösung wird über 5 g mit Benzol befeuchtetem Silicagel in einer Kolonne mit 5 mm Durchmesser chromatographiert. Als Silicagel wird die Marke P. H. H. (Spolana, Nerstovice, ČSSR) mit Körnung 0,05—0,15 mm verwendet. Die Ölanteile werden mit 70 ml Benzol und die Silicagelharze mit 30 ml Benzol-Alkohol Gemisch 1 : 1 eluiert. Die Harzlösung wird in einem gewogenen Gefäß aufgenommen, vom Lösungsmittel am Wasserbad befreit und gewogen.

Außerdem werden die an Alumina adsorbierten Anteile bestimmt. 0,5 g Ölprobe werden wie oben angeführt zuerst mit Silicagel in Öl- und Harzlösung getrennt. Die Harzlösung wird über 5 g Alumina für Chromatographie (Lachema, ČSSR) 6 St bei 180° C aktiviert, die vorher mit 8 ml Benzol-Alkohol Gemisch befeuchtet wurde, chromatographiert. Ein Teil der Harze wird mit 30 ml Benzol-Alkohol Gemisch 1 : 1 eluiert. Die eluierten Anteile werden wie oben angeführt behandelt und gewogen. Die Differenz ergibt die an Alumina irreversibel adsorbierten Anteile, welche, wie Modelluntersuchungen gezeigt haben [25], die sauren Oxydationsprodukte darstellen.

3. *Ergebnisse und Diskussion*

Zur Untersuchung gelangten das Ausgangsdestillat D, die einzelnen chromatographischen Komponenten AC, MA, BA, und TA und deren Gemische. Das Verhalten dieser Produkte wurde mit jenem eines aromatenfreien Weißöls (WO) aus dem naphthenischen Rohöl Gbely (ČSSR) und eines Turbinengrundöls (ohne Additive) (TO) aus dem schwefelhaltigen paraffinischen Rohöl Saratow (UdSSR) verglichen.

Der Zeitverlauf der Sauerstoffaufnahme ist auf Abb. 2 für einzelne

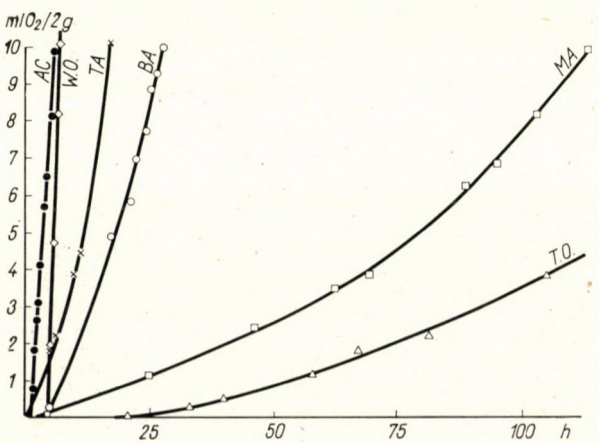


Abb. 2. Sauerstoffaufnahme der reinen Ölkomponenten und Vergleichsöle

Komponenten und Vergleichsöle, auf Abb. 3 für Gemische, die die gesättigte AC-Komponente enthalten und auf Abb. 4 für die aromatischen Komponenten dargestellt.

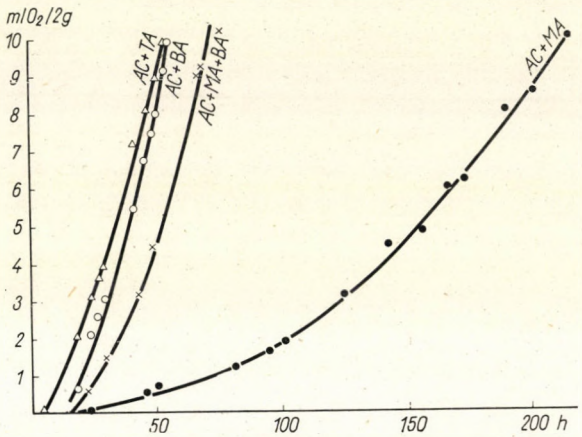


Abb. 3. Sauerstoffaufnahme der anfallmäßigen Gemische gesättigter und aromatischer Komponenten

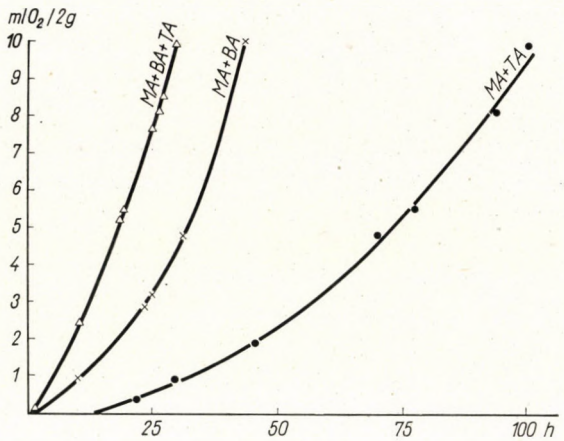


Abb. 4. Sauerstoffaufnahme der anfallmäßigen Gemische aromatischer Komponenten

Das Studium *einzelner Komponenten* hat gezeigt, daß die Muchanowo-Öle — abweichend von den Vergleichs-Ölen — keine charakteristische Induktionsperiode aufweisen. Dies gilt scheinbar auch für die gesättigte AC-Komponente, was vielleicht auf den Gehalt aromatischer Kohlenwasserstoffe (s. Tab. I und II) zurückzuführen ist. In bezug auf die Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit steht die AC-Komponente weit an der Spitze, gefolgt von den Triaromaten und Biaromaten, während die Monoaromaten beträchtlich langsamer reagieren.

Tabelle IV

Oxydationsverhalten der Ölprodukte bei 140° C

Ölprodukt	Zeit zur Aufnahme v. 10 ml O_2 pro 2 g, h	n-Heptan-Asphaltene, G.-%	Si-Gel Harze, G.-%	Alumina-Harze, G.-%
Weißöl, aromatenfrei	5,45	—	—	—
Turbinengrundöl 1959	137	—	—	—
Turbinengrundöl 1960	182	—	—	—
Öle aus Muchanowo-Erdöl :				
Einzelkomponenten :				
Destillat, D	23,30	—	—	—
Alkano-Cyclane, AC	6	1,47	3,60	1,05
Monoaromaten, MA	115	1,40	2,86	1,27
Biaromaten, BA	27,45	1,94	4,71	0,50
Triaromaten, TA	17	2,92	8,24	1,15
Binäre Gemische :				
AC + MA	215	—	1,94	0,93
AC + BA	55	—	6,93	3,80
AC + TA	54	—	7,78	5,08
MA + BA	43,30	—	7,02	3,74
BA + TA	24	3,04	6,94	1,27
Ternäre Gemische :				
AC + MA + BA	73	2,00	4,14	1,85
MA + BA + TA	29,30	1,44	5,67	0,67
Quaternäres Gemisch :				
AC + MA + BA + TA	43	1,935	4,20	1,37

Die Bildung der in n-Heptan unlöslichen Asphaltene und der Harze ist erwartungsgemäß bei den Triaromaten die stärkste; es folgen die Biaromaten, die Gesättigten und zum Schluß die Monoaromaten. In bezug auf saure Aluminaharze stehen jedoch die Monoaromaten und nicht, wie vielleicht erwartet, die Gesättigten, an der Spitze. Es folgen die Gesättigten und Triaromaten, während die Biaromaten nur wenig saure Harze liefern.

Diese Resultate sind im Einklang mit den Erwartungen. Ein ähnliches Bild haben KREJN [8] oder KULIEW [10] beim Studium Bakuer Schmieröle erhalten. JEZL [7] hat jedoch beim Studium amerikanischer schwefelarmer Schmieröle paraffinischer oder naphthenischer Herkunft andere Resultate erhalten. Die besten Ergebnisse wurden bei Triaromaten, gefolgt von Biaromaten erzielt. Die Monoaromaten waren oxydationsfreudiger als die gesättigten Anteile! Der Unterschied könnte durch den relativ höheren Schwefelgehalt unserer Monoaromaten (0,67% gegen 0,21 bis 0,32% bei JEZL) hervorgerufen sein. Es können auch Unterschiede in der Trennung einzelner Gruppen oder in ihrer Konstitution vorliegen. Laufendes Studium stark hydrierter Muchanowo-Schmieröle wird wahrscheinlich mehr Licht auf die Gründe des unterschiedlichen Verhaltens werfen.

Das Studium der *Gemische gesättigter Anteile mit Aromaten* hat die inhibierende Wirkung der letzteren bestätigt. Bei anfallsmäßigem Mischen der

Tabelle V

Inhibierende Wirkung der Aromaten in gesättigten Komponenten

Ölprodukt	% A (MA, BA, TA) im Gemisch*	Zeit zur Aufnahme v. 10 ml O_2 pro 2 g, h	n-Heptan-Asphaltene, G.-%	Si-Gel Harze, G.-%	Alumina-Harze, G.-%
Monoaromaten :					
AC	0	6	1,47	3,60	1,05
AC + 5% MA	4,75	117	0,32	1,88	0,89
AC + 10% MA	9,1	225	0,22	1,46	0,46
AC + 15% MA	13,0	250	0,28	1,49	0,67
AC + 20% MA	16,7	228	—	1,46	0,82
AC + 30% MA	23,0	227	—	1,88	1,07
AC + 50% MA	33,3	235	—	—	—
AC + 69% MA	41,0	215	—	1,94	0,93
AC + 150% MA	60,0	181	—	3,15	1,90
AC + 300% MA	75,0	132	—	3,43	—
MA	100	113	1,40	2,86	1,27
Biaromaten :					
AC	0	6	1,47	3,60	1,05
AC + 1% BA	0,9	409	—	2,59	0,76
AC + 5% BA	4,75	388	0,53	1,88	0,82
AC + 10% BA	9,1	234	0,79	1,58	0,63
AC + 45,7% BA	31,4	55	—	6,93 ?	3,80 ?
BA	100	27,45	1,94	4,71	0,50
Triaromaten :					
AC	0	6	1,47	3,60	1,05
AC + 2% TA	2,0	522	—	1,95	0,42
AC + 5% TA	4,75	272	—	2,13	0,18
AC + 25% TA	20,0	54	—	7,78	5,03
TA	100	17	2,92	8,24	1,15

* Die in den Komponenten chromatographisch bestimmten Gruppen wurden bei der Berechnung nicht berücksichtigt.

AC-Komponente mit den Aromaten wird in binären Gemischen die stärkste inhibierende Wirkung von den Monoaromaten, gefolgt von den Biaromaten und Triaromaten gezeitigt. Gemische von gesättigten Anteilen mit Monoaromaten haben eine beinahe doppelte Lebensdauer als die beste der beiden Komponenten. Dabei bildet sich eine geringere Menge unlöslicher und harzartiger Produkte als in reinen Komponenten (Tab. IV). Dieses Ergebnis ist wiederum im Widerspruch mit den Beobachtungen JEZL's, wonach sich das Gemisch der Gesättigten mit den Monoaromaten rascher oxydiert, als die reinen gesättigten Anteile. Die besten Ergebnisse hat JEZL mit den Triaromaten erzielt. Die bekannten Arbeiten sowjetischer Forscher haben eine andere Methodik befolgt und lassen sich mit unseren Arbeiten schwer vergleichen. Ihre Schlußfolgerung, daß Monoaromaten in hoher Konzentration vorliegen müssen, damit sie die Oxydation bremsen [1], dürfte in Einklang mit unseren Resultaten sein.

Anfallsmäßige binäre Gemische aromatischer Komponenten besitzen Oxydationseigenschaften, die zwischen den Eigenschaften reiner Komponen-

ten liegen. Es wird also bei den Aromaten keine gegenseitige inhibierende Wirkung beobachtet. Dies gilt auch für ternäre und quaternäre Gemische. Dadurch kann man die merkwürdige Erscheinung erklären, daß Gemische von Aromaten, die in reinem Zustande alle eine größere Lebensdauer als die

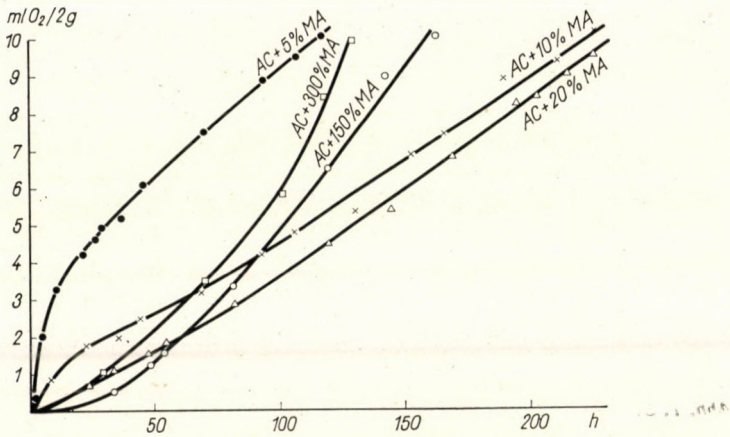


Abb. 5. Sauerstoffaufnahme der mit Monoaromaten inhibierten gesättigten Komponenten

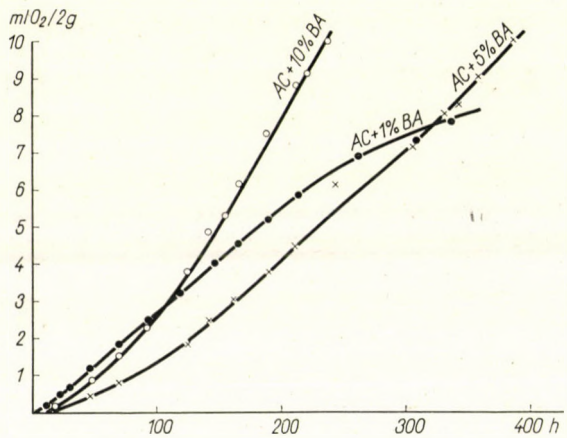


Abb. 6. Sauerstoffaufnahme der mit Biaromaten inhibierten gesättigten Komponenten

gesättigten Anteile besitzen, den Sauerstoff rascher aufnehmen, als Gemische der Aromaten mit den gesättigten Anteilen (vgl. Mischungen AC+MA+BA und MA+BA bzw. AC+MA+TA und MA+BA+TA in Tab. IV).

Interessant ist das Verhalten der *Gemische, die in anderen als anfallmäßigen Verhältnissen vorliegen.* Es wurden Gemische gesättigter Bestandteile mit Monoaromaten, Biaromaten und Triaromaten untersucht (Tab. V, Abb. 5, 6, 7, 8). Die Aromaten zeichnen sich stets durch eine inhibierende Wirkung

aus. Die stärkste Wirkung kommt den Triaromaten zu, wo ein Zusatz von 2% zu den Gesättigten sehr wirksam ist. Mit steigender Menge geht die inhibierende Wirkung stark zurück. Das Optimum dürfte zwischen 1 bis 3% liegen. Ähnlich verhalten sich die Biaromaten. Die optimale Konzentration liegt jedoch hier höher, um etwa 3 bis 5%, was auch für die Bildung der Asphaltene

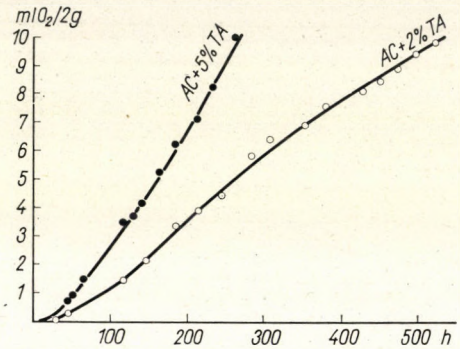


Abb. 7. Sauerstoffaufnahme der mit Triaromaten inhibierten gesättigten Komponenten

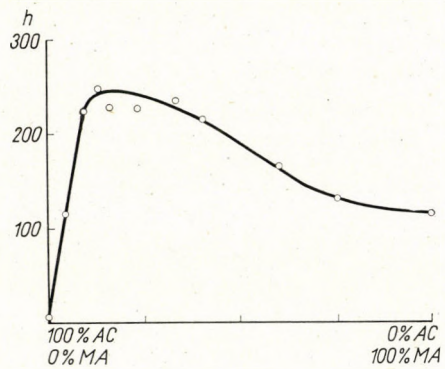


Abb. 8. Beständigkeit der gesättigten Komponenten in Abhängigkeit von der Konzentration der Monoaromaten

und Harze gilt. Die Bildung der Harze ist ungefähr dieselbe wie bei den Triaromaten, die Lebensdauer ist jedoch kürzer. Die Monoaromaten üben ihre inhibierende Wirkung bei noch höherer Konzentration von 10 bis 30% aus. Die Mischungen erreichen nicht die Lebensdauer der bi- und triaromatenhaltigen Öle, zeichnen sich jedoch durch schwächere Asphalten- und Harzbildung aus. Man sieht hieraus, daß der Begriff optimale Aromatizität sehr stark von der Konstitution der aromatischen Bestandteile abhängt. Wirksame Aromaten lassen sich nicht ohne weiteres durch weniger wirksame Aromaten in erhöhter Konzentration ersetzen. Aus den Abbildungen 5, 6 und 7 sieht

man auch, wie sich die optimale Konzentration in bezug auf Lebensdauer der Ölmischung erkennen läßt. Bei zu geringer Zugabe startet die Oxydation rasch und verlangsamt sich erst, wenn sich eine genügende Menge von natürlichen Antioxydanten, die aus der Oxydation der Aromaten stammen, an-

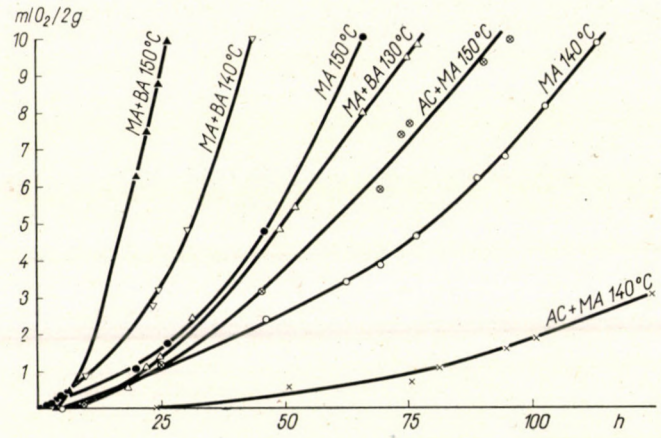


Abb. 9. Sauerstoffaufnahme der Öle in Abhängigkeit von der Temperatur

gesammelt hat. Bei optimaler Zugabe beobachtet man einen langsamen, gleichmäßigen Oxydationsverlauf. Bei zu hohen Zugaben beobachtet man sehr oft die für die meisten Öle charakteristische Beschleunigung der Oxydation mit dem Oxydationsablauf, die zu kürzeren Lebensdauern führt.

Tabelle VI

Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffaufnahme

Ölprodukt	Temperatur, °C	Zeit zur Aufnahme v. 10 ml O_2 pro 2 g, h	n-Heptan-Asphaltene, G.-%	Si-Gel Harze, G.-%	Alumina-Harze G.-%
MA	140	115	1,40	2,86	1,27
MA	150	66	0,47	2,33	0,84
AC + MA	140	215	—	1,94	0,93
AC + MA	150	95	—	1,67	0,52
AC + MA + BA	140	73	1,99	4,14	1,85
AC + MA + BA	150	43,30	1,05	3,34	1,12
MA + BA	130	77	0,41	6,15	1,09
MA + BA	140	43,30	—	7,02	3,79
MA + BA	150	26	—	3,74	0,80
MA + BA + TA	130	48,30	—	4,21	0,83
MA + BA + TA	140	29,30	1,44	5,67	0,67

Wir haben in dieser Arbeit die Ölharze außer Acht gelassen, da sie Literaturangaben nach — obwohl eine gute inhibierende Wirkung besitzend —, zu großer Asphalten- und Harzbildung führen.

Unsere Beobachtungen beziehen sich auf eine Oxydationstemperatur von 140°C (Tab.VI). Wir haben bei einigen Ölen auch bei 130 und 150°C gearbeitet. Mit steigender Temperatur verkürzt sich erwartungsgemäß die Lebensdauer der Öle. Die Menge der Oxydationsprodukte vergrößert sich allerdings nur zwischen 130 und 140° C, um bei weiterem Anstieg auf 150° zu sinken! Dies scheint darauf hinzuweisen, daß bis 140° ein abweichender Reaktionsmechanismus gültig ist, als über 140°. Die Abnahme der Asphalt- und Harzprodukte bei 150° C läßt sich wahrscheinlich durch thermodynamische und kinetische Betrachtungen erklären (geringere Neigung zur Bildung kondensierter Produkte und kürzere Zeit für Kondensationsreaktionen bei höheren Temperaturen). Diese Erscheinungen, sowie eine genauere Erfassung der Aktivierungsenergie in verschiedenen Reaktionsstufen sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

ZUSAMMENFASSUNG

Ein mittelviskoses Schmieröldestillat aus Muchanowo-Rohöl ($d_{20} = 0{,}9189$, $n_{20}^{D} = 1{,}5129$, $M = 427$, $\nu_{56} = 53{,}6$ cSt) wurde in gesättigte, monoaromatische, biaromatische und triaromatische Bestandteile nach SSERGIENKO chromatographisch zerlegt. Die Oxydationsstabilität der Ölkomponenten, sowie deren Kombinationen wurde in eigener Oxydationsapparatur bei 140° C und normalem Druck in Sauerstoffatmosphäre untersucht. Es wurde die Zeit zur Aufnahme von 10 ml Sauerstoff durch 2 g Öl, der Zeitverlauf der Sauerstoffaufnahme und die auftretende Asphalten- und Harzbildung gemessen.

Die beständigsten Produkte sind die Monoaromaten. Es folgen die Biaromaten, die Triaromaten und zum Schluß die gesättigten Bestandteile.

Gemische reiner Komponenten verhalten sich wesentlich anders. Anfallmäßige binäre Gemische der gesättigten Bestandteile mit Aromaten zeigen eine mehr als doppelte Stabilität als die stabilste Komponente im Gemisch. Durch anfallmäßiges Mischen der gesättigten Komponente und der Monoaromaten werden die stabilsten Grundöle erhalten. Gemische aromatischer Komponenten zeigen eine Stabilität, die zwischen der Stabilität der reinen Komponenten liegt. Aromatische Komponenten wirken demnach als Antioxydanten gegenüber den gesättigten Bestandteilen, jedoch nicht gegenüber anderen aromatischen Komponenten.

Bei nicht anfallmäßigem Mischen erreicht die inhibierende Wirkung der Aromaten gegenüber den gesättigten Kohlenwasserstoffen ihr Maximum bei bestimmter Konzentration, die von der Konstitution der Aromaten abhängt. Die Triaromaten sind schon bei Zugabe von 1—3% wirksam, die Monoaromaten bei 10—30%.

Mit steigender Temperatur sinkt die Beständigkeit aller Öle, die Menge der Asphalt- und Harzstoffe kann jedoch bei gleicher Sauerstoffaufnahme sinken.

Die beständigsten mittelviskosen Schmieröle aus Muchanowo-Erdöl werden durch Anreichern gesättigter Anteile und Stabilisierung durch polyaromatische Bestandteile erhalten.

LITERATUR

1. TSCHERNOSHUKOW, N. I., KREJN, S. E.: Окислзаемость мин. масел. (Okissljajemost min. massel) (GTTI, Moskau—Leningrad) 1955.
2. FENSKE, M. R. u. Mitarb.: Ind. Eng. Chem. **33,** 516 (1941).
3. LARSEN, R. G., THORPE, R. E., ARMFILED, F. A.: Ind. Eng. Chem. **34,** 183 (1942).
4. BOOSER, M. S., FENSKE, M. R.: Ind. Eng. Chem. **44,** 1850 (1951).
5. WOOD-MALLOCK, J. C.: J. Inst. Petrol. **32,** 365 (1946).
6. HIBBARD, R. R.: Ind. Eng. Chem. **41,** 187 (1949).

7. JEZL, J. L., STUART, H. P., SCHNEIDER, A.: Ind. Eng. Chem. **50,** 947 (1958).
8. KREJN, S. E., BOROWAJA, M. S.: Состав и свойства высокомол частей нефтей. (Ssostaw i sswojsstwa wyssokomol tschasstej neftej) (Akad. Nauk SSSR) 1958. S. 158.
9. TKÁČ, A., KELLÖ, V.: Chem. zvesti **13,** 498 (1959); TKÁČ, A,. KELLÖ, V., PALLO, V.: ibidem **13,** 515 (1959).
10. MUSSAJEW, G. T., KULIEW, R. S., ALIEW, M. I.: Сб. н. т. информ., Нефтепер. и хим. пром. (Sb. n. t. inform. Nefteper i chim. prom.) (Baku) 1960.
11. SSADTSCHIKOW, M. F., GOLDBERG, D. O.: Хим. техн. топл. и масес. (Chim. techn. topl. i massel) **5,** No. 12, 18 (1960).
12. MEDWEDEW, S.: Ж. физ. хим. (Sh. fis. Khim.) **12,** 719 (1939).
13. VESELY, V.: Ropa a uhlie **3** (11), 132 (1961).
14. V. FUCHS, G. H., DIAMOND, H.: Ind. Eng. Chem. **34,** 927 (1942).
15. ZUIDEMA, H.: Performance of lubr. oils (New York) 1952.
16. KREJN, S. E., MITROFANOW, M. G., PUTSCHKOW, N. G.: Хим. техн. топл. и масел. (Khim. techn. topl. i massel) **2,** No. 12, 13 (1957).
17. SSERGIENKO, S. R., MICHNOWSKAJA, A. A.: Труды инст. нефти. (Trudy inst. nefti) **12,** 136 (1958).
18. VITKAY, S.: Dipl. Arbeit, Chem. Fakultät Slow. techn. Hochschule 1961.
19. FINK, D., LEWIS, R., WEISS, E.: Anal. Chem. **22,** 811 (1950).
20. BAXA, J.: 6. Erdöltagung Bratislava, September 1961; Ropa a uhlie **4 (12),** 164 (1962).
21. HAZELWOOD, R. N.: Anal. Chem. **26,** 1073 (1956).
22. VESELÝ, V.: Ropa a uhlie **4 (12),** 132 (1962).
23. SSERGIENKO, S. R.: Высокомол. соед. нефти (Wyssokomol ssojed. nefti) (Akad. Nauk. SSSR) 1959.
24. BAXA, J., VESELÝ, V.: Ropa a uhlie **3** (11), No. 2, 36 (1961).
25. BAXA, J., VESELÝ, V.: Ropa a uhlie **5 (13),** 7 (1963).

On the Oxydation of Medium Viscosity Lubricating Oils from Mukhanovo Crude

J. BAXA and V. VESELÝ

Summary. A medium viscosity lubricating oil distillate from Mukhanovo crude ($d_{20} = 0.9189$, $n_{20}^{D} = 1.5129$, $M = 427$, $\nu_{50} = 53.6$ cSt) was separated into saturated, monoaromatic diaromatic, and triaromatic components by chromatography according to SERGIENKO. Resistance to oxidation of the constituents and of their mixtures was investigated at 140° C and normal pressure under oxygen in an oxidation apparatus developed by the authors. The time necessary for the absorption of 10 ml oxygen by 2 g oil, the time curve of the oxygen absorption, and the formation of asphalts and resins were established.

The most stable products are the monoaromatics, next come the diaromatics, then the triaromatics and finally the saturated components.

Mixtures of pure components show different properties altogether. The produced binary mixtures of saturated components with aromatics show a stability twice as high as that of the stablest component of the mixture. The stablest base oils are obtained by the mixture of produced saturated components and monoaromatics. Mixtures consisting of aromatic components exhibit a stability between the stabilities of the pure components. Thus aromatic components act as antioxidants for saturated components, but do not exert this effect for other aromatic components.

If the mixture is not in accordance with the produced quantities of components, the inhibiting action of aromatics for saturated hydrocarbons reaches a maximum at a definite concentration depending on the constitution of aromatic component. The triaromatics are effective even if only 1—3% of them is added, the monoaromatics only when present in 10—30%.

The stability of all the oils decreases with increasing temperature, the asphalt and resin quantities may however fall while the oxygen absorption remains the same.

The stablest medium viscosity lubricating oils from Mukhanovo crude are obtained by enriching the mixture in saturated components and stabilisation by polyaromatic components.

Об окислении смазочного масла средней вязкости, полученного из мухановской нефти

Й. БАКСА и В. ВЕСЕЛИ

Резюме. Смазочное масло средней вязкости ($d_{20} = 0{,}9189$, $n_{20}^{D} = 1{,}5129$, $M = 427$, $V_{50} = 53{,}6$ cSt.) полученное из Мухановской нефти хроматографическим путем по способу Сергиенко разделили на насыщенные и одно-, двух- и трехкольцевые ароматические составляющие. В оборудовании для окисления собственной конструкции при температуре 140° С, нормальном давлении, в кислородной атмосфере исследовали стабильность окисления составляющих и их комбинаций. Измеряли время, за которое 2 г масла принимает мл 10 кислорода, а также и кривую поглощения кислорода, количество образованного асфальтена и смолы.

Наиболее стабильными оказались однокольцевые ароматические. По порядку следуют двух-, потом трехкольцевые ароматические, и наконец; — насыщенные составляющие.

Иначе ведут себя чистые составляющие. Стабильность бинарной смеси насыщенных составляющих и ароматических в два раза больше стабильности наиболее стабильного компонента смеси. Наиболее стабильные исходные масла подучаем так, что соответственно выходам насыщенные составляющие смешиваем с однокольцевыми ароматическими. Стабильность смесей ароматических находится между стабильностью составляющих. Значит, ароматические в отношении насыщенных ведут себя как тормозящие процесс окисления, однако не ведут себя так в отношении других ароматических компонентов.

В случае не соответствуя выходам смешивании, максимум ингибитирующего свойства — по отношению насыщенных углеводородов — ароматические достигают при характерной концентрации, зависящей от структуры их. Влияние трехкольцевых ароматических появляется уже при добавке 1—3% их, а влияние однокольцевых появляется при добавке их в количестве 10—30%.

С повышением температуры стабильность каждого сорта масел снижается, но количество асфальтов и смол, способное поглотить данное количество кислорода может снижаться. Наиболее стабильные масла из Мухановской нефти производятся так, что насыщенные составляющие обогащаем и стабилизируем полиароматическими компонентами.

Ing. Jozef Baxa
Prof. Ing. Václav Veselý
Bratislava, Kollárovo námestie, ČSSR

EINIGE REGELMÄSSIGKEITEN IN DER ZUSAMMENSETZUNG POLNISCHER ERDÖLE UND IHRE GEOCHEMISCHE BEDEUTUNG

W. KISIELOW und A. MARZEC

(Politechnika Śląska, Gliwice, Poland)

Eingegangen am 24. März 1962*

Das Problem der Erdölgenesis und der Umbildungsprozesse des Erdöls in den Lagerstätten bleibt noch ungeklärt, trotz zahlreicher Veröffentlichungen, die im letzten Jahrhundert erschienen und dieses Thema behandelten. Fast jede Einzelheit des Problems bildet ein Streitobjekt von Anhängern der oft völlig entgegengesetzten Hypothesen.

Zu den ungeklärten Teilen des Problems gehört die Frage, ob einzelne Kohlenwasserstoffgruppen und die Nichtkohlenwasserstoffverbindungen, aus denen sich das Erdöl zusammensetzt, aus voneinander abweichenden Bestandteilen der Ursubstanz als Ergebnis unabhängig voneinander verlaufender Umbildungsprozesse entstanden sind oder gewisse Zusammenhänge zwischen ihnen bestehen. Die Ansichten der Autoren gehen auseinander. Es sind Hypothesen zu finden, die solche genetische Zusammenhänge zwischen den Erdölgrundbestandteilen ausschließen. Manche behaupten sogar, daß die Erdölbestandteile aus ganz verschiedenen Formen der Ursubstanz im Verlaufe der einander nicht beeinflussenden Vorgänge entstanden sind. Als ein typisches Beispiel kann die Hypothese [1] dienen, wonach die hochmolekularen, aromatischen Kohlenwasserstoffe und die Phenole bei hohen Temperaturen, während die anderen Kohlenwasserstoffe bei niedrigen Temperaturen entstanden sind. Dieser Auffassung nach erfolgte die Vereinigung der genetisch verschiedenen Verbindungen erst im Erdölkumulationsstadium. Diese Auffassung stellt nämlich eine Kompromißprobe dar, in Hinsicht auf die Frage, ob sich der erdölbildende Prozeß bei Hoch- und Tieftemperaturen abspielte.

Eine große Zahl der Autoren ist der Anschauung, daß manche einzelne Erdölbestandteile schon in der Ursubstanz enthalten waren oder aus den verschiedenen Ursubstanzbestandteilen im Laufe der voneinander unabhängig verlaufender Reaktion entstanden sind [2, 3, 4, 5, 6, 7].

In Gegensatz zu diesen Anschauungen steht die Hypothese von DOBRJANSKI [8], die innige, genetische Zusammenhänge zwischen allen Grundbestandteilen (d. h. Kohlenwasserstoffgruppen, Erdölharzen u. a.) postuliert.

Erklärung bedarf auch die Frage nach dem Chemismus der erdölbildenden und erdölumbildenden Prozesse in den Lagerstätten. Die Hypothesen, die

* Vorgetragen auf der Erdölkonferenz, Budapest, April 1962

darüber aussagen wollen, müssen in erster Linie die Tatsache in Betracht nehmen, daß das Erdöl — im Gegensatz zu anderen Kaustobioliten — den höchsten Wasserstoffgehalt aufweist und in Zusammenhang damit die chemischen Vorgänge erklären, die zur Wasserstoffanreichung in Erdölen geführt haben. Nach BROOKS [9, 10] kann die Zersetzung der in der Muttersubstanz enthaltenden Fettsäuren als die Quelle des bei den erdölbildenden Vorgängen erforderlichen Wasserstoffes angesehen werden. PORFIRJEW [11] schreibt eine dominierende Rolle der Hydrierungsreaktion zu, wobei die Zersetzung des Wassers, das die organische Substanz ständig begleitet, als Wasserstoffquelle angeführt wurde.

Nach DOBRJANSKI [12] ist die Grundlage der erdölbildenden Vorgänge der Wasserstoffdisproportionierungprozeß, der gemäß der in der Natur allgemeinen Tendenz, Stoffe von immer geringeren freien Energie zu bilden, verläuft. Im Laufe dieser Prozesse bilden sich aus der Muttersubstanz einerseits jene Verbindugen, die weniger Wasserstoff enthalten, andererseits aber auch solche Verbindungen, die mehr Wasserstoff enthalten als die Ausgangssubstanz.

Es gibt Veröffentlichungen, deren Autoren auf dem Wege der Kompilation verschiedener Auffassungen ein allgemeineres Schema der erdölbildenden Vorgänge ausarbeiten wollen [7, 13].

Bei den Aufklärungsversuchen der Erdölumbildung treten weitere Schwierigkeiten in der Unmöglichkeit der Erdölaltersbestimmung auf. Das Alter der Lagerstätte kann nicht mit dem Erdölalter identifiziert werden, weil das Erdöl als eine labile Phase durch verschiedene Gesteine zu wandern vermag. Trotzdem verbreitet sich in letzter Zeit im Kreise der Erdölgeologen die Auffassung, daß die Kollektorgesteine gleichzeitig Entstehungslagerstätten darstellen. Sollte sich diese Auffassung bestätigen, würde sich die Möglichkeit ergeben, das Erdölalterproblem etwas zu entschleiern. Wenn die Erdölwanderung nur im Bereiche der Entstehungslagerstätte erfolgt, könnte Erdölalter als gleichbedeutend mit dem Alter der Lagerstätte betrachtet werden. In der Tat, die Untersuchung der Erdöle mancher Lagerstätten bestätigt das Vorhandensein der Zusammenhänge zwischen gewissen Eigenschaften des Erdöles (z. B. Dichte, Gehalt an leichten Fraktionen, Kohlenwasserstoffgruppenzusammensetzung, Schwefelisotopenzusammensetzung) und dem Alter der Lagerstätte, in der das Erdöl aufgefunden wird [14, 15, 16, 17]. Diese Gesetzmäßigkeiten müßte man vielleicht als einen Beweis der Richtigkeit der Auffassung ansehen, daß das Kollektorgesteinalter mit dem Erdölalter gleichbedeutend sei.

Die Untersuchungen verschiedener Erdöle, die in zahlreichen Forschungsinstituten neuestens intensiv betrieben werden [18, 19, 20, 21, 22, 23], haben neue Tatsachen und neue Zusammenhänge in der Erdölzusammensetzung aufgezeigt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen erlauben die Eliminierung

solcher Hypothesen, die im Widerspruch zu den aufgedeckten Tatsachen stehen und bringen neues Beweismaterial für andere Hypothesen.

ROSSINI und MAIR [22], die die Pionierarbeiten des Amerikanischen Petroleuminstitutes mit der Aufgabe der Zerlegung einiger typischen Erdöle in strukturmäßig einheitliche Fraktionen und Individualverbindungen leiten, haben auf dem Erdölweltkongress in New York im Jahre 1959 die Ergebnisse vieljähriger Untersuchungen veröffentlicht. Diese Autoren kommen zu dem Schluß, daß sich alle Erdöle aus denselben Bestandteilen zusammensetzen und die Unterschiede in den physikalischen und chemischen Eigenschaften lediglich auf die quantitativen Unterschiede im Gehalt an Grundbestandteilen zurückzuführen sind. Sollten sich die Betrachtungen von ROSSINI und MAIR bezüglich der Zusammensetzung einiger, typischer, amerikanischer Erdöle auch in Bezug auf alle Erdöle richtig erweisen, dann würde die Notwendigkeit entstehen, solchen Hypothesen und Schemen der Erdölentstehung den Vorzug zu geben, die die Faktoren und Treibkräfte von allgemeiner Geltung postulieren, sowohl im räumlichen wie im zeitlichen Sinne (d. h. in allen Erdteilen und in allen geologischen Formationen vom Kambrium bis zum Tertiär geltend.)

Im Zusammenhang mit den durchgeführten systematischen Untersuchungen von polnischen Erdölen wurden die Destillationsrückstände von 49 Rohölen aus den wichtigsten Erdölfeldern analysiert. Diese Rückstände wurden im Laufe einer fraktionierten Destillation in der Destillationsapparatur nach Badger mit der Abnahme der Destillate bis zur Siedetemperatur 330° erhalten.

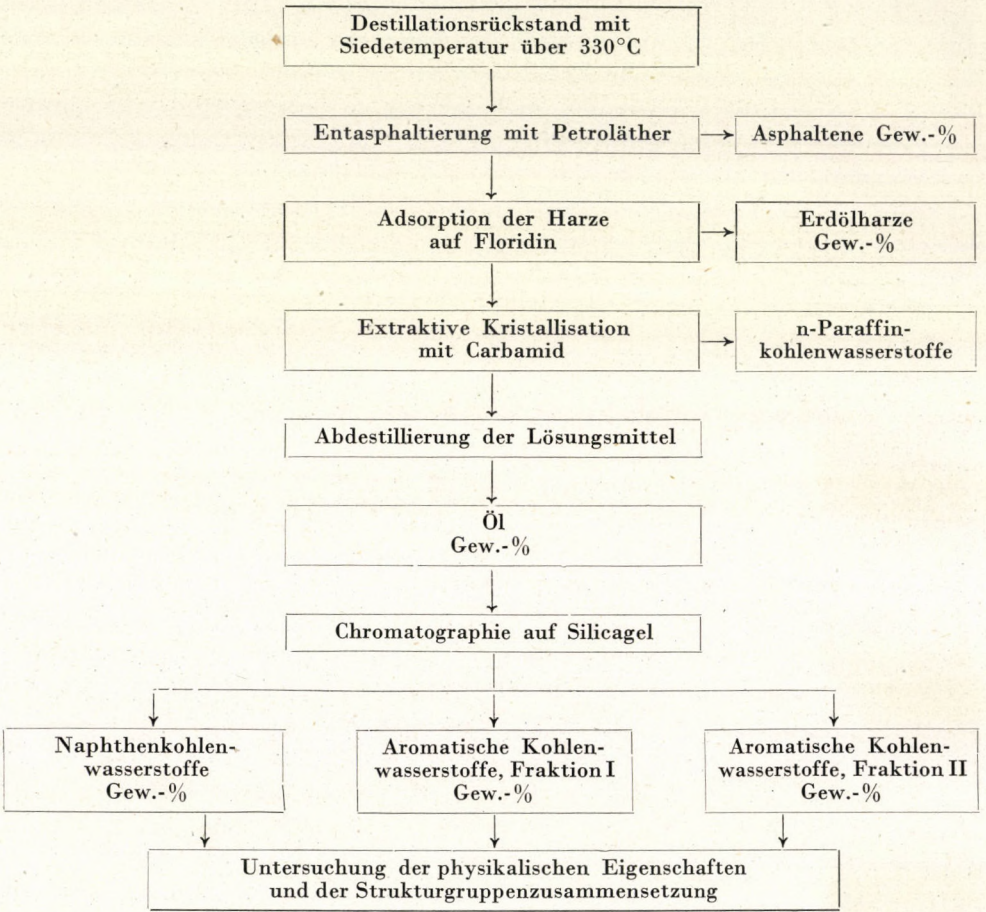
Ein Teil der Destillate wurde unter vermindertem Druck (1—1,5 Torr) abgenommen, um die Temperatur der Sumpfphase im Kessel nicht über 330° zu steigern. Diese Rückstände ergeben 23—56 Gew.-% der ursprünglichen Rohöle und enthalten alle ihre hochmolekularen Teile. Sie stellen eine weniger veränderte Form des Urerdöles dar als die Benzin- und Kerosinfraktionen und im Zusammenhang damit könnte man hoffen, daß sie sich zu den genetischen Untersuchungen mehr eignen werden. Die aus einzelnen Erdölfeldern entnommenen Rohölproben stellen Durchschnittsproben aus diesen Erdölfeldern, also nicht aus einzelnen Horizonten, oder Borlöchern dar.

Die Destillationsrückstände wurden nach Schema 1 zerlegt und untersucht.

Zur Fällung der Asphaltene wurde Petroläther im Verhältnis 20 Volumteile auf 1 Volumteil Rückstandsprobe verwendet. Die Erdölharze wurden durch Adsorption auf Floridin entfernt. Die Kohlenwasserstofföle wurden dabei mit Petroläther desorbiert. Die n-Paraffinkohlenwasserstoffe wurden mit Hilfe von Carbamidaddukten unter Verwendung von Methanol als Aktivator abgetrennt. Zur chromatographischen Zerlegung des Restöles wurde Silicagel von der Körnung 28—200 mesh gebraucht. Die Naphthene und die erste Fraktion der aromatischen Kohlenwasserstoffe wurden mit technischem Pentan, die zweite Fraktion der Aromaten mit einem Benzol-Methanol-Gemisch gewaschen. Für die isolierten Kohlenwasserstoffgruppen wurde die Strukturzusammensetzung mit Hilfe der n-d-M

Schema I

Analyse der hochmolekularen Teile polnischer Erdöle



Methode [24] errechnet, unter Berücksichtigung der Schwefelgehaltkorrekturen. Das Molekulargewicht wurde in Benzollösung nach der kryoskopischen Methode bestimmt.

Die Naphthenkohlenwasserstoffe, die den größten Teil der hochmolekularen Kohlenwasserstoffe ausmachen, wurden einer Elementaranalyse und der spektrophotometrischen Untersuchung im Infrarot unterzogen (Abb. 1).

In Tab. I wurde die Dichte der Erdöle sowie der Gehalt an Teilen, die über 330° sieden, der Asphalten- und Harzgehalt (in Gew.-%) angegeben. Außerdem wurde eine Erdölklassifizierung nach der Methode U. S. Bureau of Mines [25] vorgenommen. Die Erdöle wurden in Gruppen je nach der geologischen Formation der Lagerstätte, aus welcher sie gewonnen werden, eingeteilt. Die Erdöle 41—49 stellen Ölgemische aus zwei verschiedenen Formationen dar. In den einzelnen Gruppen wurden die Erdöle nach abnehmender Dichte geordnet.

Die angeführten Daten zeigen die Tendenz zur Erniedrigung der oberen Werte im Bereiche der Dichte, der Asphalt- und Harzgehalte sowie der Gehalte an hochmolekularen Teilen (kursive Zahlen) mit dem Formationsalter. Die maximalen Werte in der Dichte und im Gehalt an erwähnten Bestandteilen scheinen jene Erdöle aufzuweisen, die im Laufe des Umbildungsprozesses bei den geologischen Verhältnissen mit den beschleunigenden Faktoren nicht in Berührung kamen. Beachtenswert ist auch die Tatsache, daß aus der

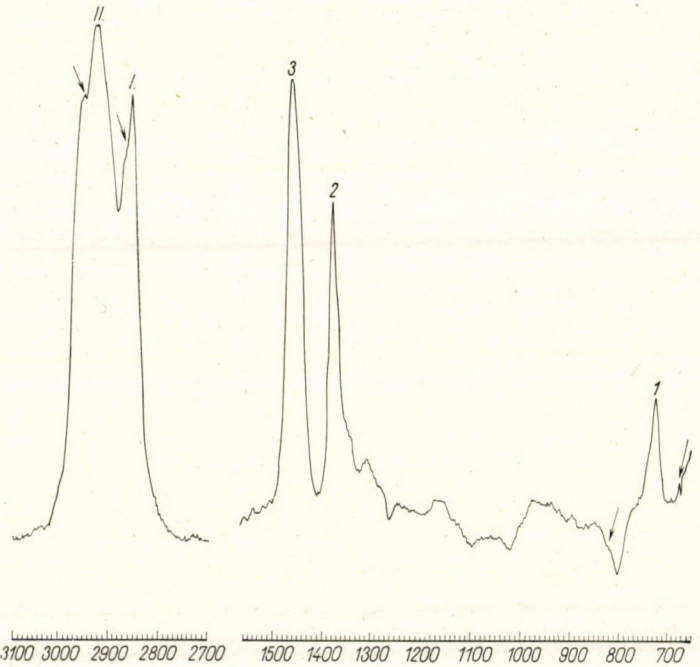


Abb. 1. Typisches Spektrogramm für Naphthenkohlenwasserstoffe, die aus den hochmolekularen Anteilen der polnischen Erdöle isoliert wurden

Zahl der Erdöle, die einen naphthen- und naphthen-gemischt-basischen Charakter aufweisen (insgesamt 13 Erdöle), der größte Teil (10 Erdöle) aus jüngeren Formationen (Oligozän, Eozän) stammt.

Die Änderung der Erdöleigenschaften mit dem Formationsalter kann aber den Mechanismus der Umbildungsprozesse nicht erklären. Für die Aufklärung dieses Problems ist die Zerlegung des Erdöles in seine Bestandteile unentbehrlich. Die Bestandteilgruppen vom Charakter der Kohlenwasserstoffe, die in den Erdölen am häufigsten vertreten sind, sind als besonderes Betrachtungsobjekt auch deshalb interessant, weil sie im Vergleich zu den anderen Bestandteilen am wenigsten polar und gut in einander löslich sind (mit Ausnahme der hochmolekularen Paraffinkohlenwasserstoffe). Diese Eigen-

schaften bewirken die größte Widerstandsfähigkeit solcher Erdölbestandteile gegen exogene Faktoren, die sie aus dem Milieu ausscheiden könnten.

Die Gruppenbestandteile wurden nach oben angeführtem Schema isoliert und ihre Anteile in den Destillationsrückständen in Gew.-% ermittelt.

Tabelle I

Einige Eigenschaften polnischer Erdöle

Laufende Nummer der Erdöle	Geologische Formation	Eigenschaften				Klassifizierung nach U. S. Bureau of Mines*
		Spezifisches Gewicht 20°C	Asphaltenengehalt Gew.-%	Harzgehalt Gew.-%	Ausbeute an Hochmolekularteilen mit Siedetemperatur über 330°C Gew.-%	
1— 8	Oligozän	0,8150—*0,8926*	0,0—*3,2*	3,2—*13,9*	28,2—*56,2*	4 Erdöle NG 4 Erdöle GG
9—27	Eozän	0,8159—*0,8848*	0,0—5,6	5,3—*11,6*	26,5—*52,5*	3 Erdöle NG 3 Erdöle NN 1 Erdöle GP 12 Erdöle GG
28—33	Obere Kreide	0,8315—*0,8731*	0,1—*0,8*	4,0—*13,3*	27,3—*49,1*	1 Erdöle NG 5 Erdöle GG
34—38	Untere Kreide	0,8168—*0,8515*	0,0—*0,7*	4,3— *6,6*	30,4—*41,1*	1 Erdöle NG 4 Erdöle GG
39—40	Jura	0,8335—0,8341	0,4—*0,6*	6,0— 8,3	41,9—43,1	1 Erdöle NG 1 Erdöle GG
41—49		0,8193—0,8644	0,2—1,7	4,1— 9,6	30,3—51,8	9 Erdöle GG

* NG — naphthen-gemischt-basisch NN — naphthen-basisch
GG — gemischt-basisch GP — gemischt-paraffin-basisch

Dann wurden die Verhältnisse der Gehalte an den einzelnen Gruppenbestandteilen zueinander berechnet (als Aromatengehalt wurde die Summe der Fraktionen I und II betrachtet.)

In Tab. II wurden diese Verhältnisse für 49 Erdöle angegeben. Wie aus diesen Angaben hervorgeht, sind die Verhältnisse der Gehalte an Naphthenen und Aromaten, sowie die an Aromaten und Harzen in Gegensatz zu den Verhältnissen der Gehalte an anderen Bestandteilen im engen Bereiche enthalten. Die Verhältnisse der Naphthen- und Aromatengehalte bewegen sich zwischen 0,74 bis 2,42, während jene der Aromaten- und Harzgehalte zwischen 1,04 und 3,10. In beiden Fällen verhalten sich die Extremwerte wie 3 : 1. Für die Mehrheit der untersuchten Erdöle (80%) bleiben die Werte der zuletzt genannten Verhältnisse sogar in den noch engeren Grenzen (1 bis 2). Im Gegen-

Tabelle II

Verhältnisse der Gehalte an Gruppenbestandteilen in hochmolekularen Anteilen 49 polnischer Erdöle

Gruppenbestandteile	Wertbereiche der Verhältnisse Gew.-% / Gew.-%		Verhältnis der Extremwerte
	Minimalwert	Maximalwert	
Naphthenkohlenwasserstoffe / Aromatische Kohlenwasserstoffe	0,74	2,42	3,3
Aromatische Kohlenwasserstoffe / Harze	1,04	3,10	3,0
Naphthenkohlenwasserstoffe / Harze	1,35	4,65	3,4
Harze / Asphaltene	1,7	196,0	115
Naphthenkohlenwasserstoffe / Asphaltene	2,9	538,0	185
Aromatische Kohlenwasserstoffe / Asphaltene	2,4	278,0	116
Asphaltene / Paraffinkohlenwasserstoffe	0,01	1,20	120
Harze / Paraffinkohlenwasserstoffe	0,4	6,5	16
Naphthenkohlenwasserstoffe / Paraffinkohlenwasserstoffe	1,7	8,8	5
Aromatische Kohlenwasserstoffe / Paraffinkohlenwasserstoffe	0,7	13,0	19

satz dazu lag das Verhältnis der Extremwerte der übrigen Bestandteilkombinationen zwischen 5 (für das Naphthen-Paraffin-Verhältnis) und ungefähr 185 (für das Naphthen-Asphalt-Verhältnis.)

Gewichtsverhältnisse der Asphalte und Paraffine sind zwar im engen Bereiche (0,01—1,2) enthalten, aber das Verhältnis ihrer extremen Werte zueinander beträgt ungefähr 120.

Die angeführten Daten führen zu dem Schluß, daß die Naphthen- und aromatischen Kohlenwasserstoffe sowie die aromatischen Kohlenwassestoffe und Harze im genetischen Zusammenhange stehen. Im Widerspruch zu der Tatsache, daß sich die Gewichtsverhältnisse der Naphthene, Aromaten und Harze nur wenig voneinander unterscheiden, steht die früher erwähnte Hypothese [1], wonach die Vereinigung der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit

den genetisch verschiedenen anderen Bestandteilen erst durch die Wanderung derselben und durch das Zusammentreffen in den Kollektorgesteinen zustande kam. Diese Hypothese kann jedoch nicht erklären, warum in den Destillationsrückständen von 49 Erdölen, die aus verschiedenen Fundfeldern stammen, die Grundbestandteile in sehr nahem Gewichtsverhältnissen vorkommen.

In Tab. III sind die physikalischen Eigenschaften sowie die Ergebnisse der Strukturanalyse nach der n-d-M Methode bezüglich der Kohlenwasserstoff-Grundbestandteile, die aus den Destillationsrückständen der 49 Erdöle isoliert wurden, angegeben.

Wie aus Tabelle III hervorgeht, stehen die physikalischen Eigenschaften der Naphthen-Kohlenwasserstoff-Fraktionen sehr nahe zueinander. Die extremen Werte der Dichte weichen voneinander um 0,04, die des Brechungskoeffizienten um 0,016 und jene der spezifischen Dispersion um 6 Einheiten ab. Im Gegensatz dazu zeigen die aromatischen Fraktionen bedeutende Unterschiede auf. Man soll annehmen, daß die auffallende Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften der Naphthenkohlenwasserstoffe, die aus 49 Erdölen isoliert wurden, eine Folge der Strukturähnlichkeit dieser Kohlenwasserstoffe ist.

Wie aus den Daten, die nach der n-d-M-Methode erhalten wurden, folgt, wiesen die Naphthenkohlenwasserstoffmoleküle durchschnittlich 2 bist 3,5 Ringe und 47—66 Gew.-% Kohlenstoff in den paraffinischen Seitenketten auf.

Die Fraktionen der Aromaten I enthalten 2—3 Naphthenringe und durchschnittlich einen aromatischen Ring im Molekül. Der Kohlenstoffgehalt in den Seitenketten beträgt 43—62 Gew.-%. Die Fraktionen der Aromaten II weisen 1—3 Naphthenringe und 2—3 Aromatenringe pro Molekül auf. Der Kohlenstoffgehalt in den paraffinischen Substitutionsgruppen beträgt 24—48 Gew.-%. Der Schwefelgehalt der aromatischen Fraktionen weist auf die Anwesenheit geringer Mengen organischer Schwefelverbindungen hin.

Der Kohlenstoffgehalt in den Ringen der Naphthenkohlenwasserstoff-Fraktionen ist rund um 20% niedriger als der der Aromaten-II-Fraktionen. Die Molekulargewichte der Fraktionen sowohl der einen wie auch der anderen Art liegen einander nahe. Dies läßt vermuten, daß die Naphthenkohlenwasserstoffe aus den Aromaten durch Hydrierung und durch Aufspaltung von einem Teil der Ringe enstanden sein konnten.

Auch durch die Ergebnisse der infrarotspektroskopischen Analyse wird die Strukturähnlichkeit der Naphthenkohlenwasserstoffe bestätigt.

Die Absorptionsmessungen für die Naphthenkohlenwasserstoff-Fraktionen, die aus den Erdölen der Oligozän-, Eozän-, Kreide-, und Juraformation stammten (Erdöle No. 1—40) wurden ohne Lösungsmittel in der Kapillarschicht zwischen NaCl-Plättchen mittels eines Spektrophotometers Unicam Sp-100 vorgenommen. Die Messungen wurden in zwei Wellenzahlbereichen (650—1550 cm^{-1} und 2800—3100 cm^{-1}) durchgeführt (s. Abb. 1 auf S. 167).

Tabelle III

Physikalische Eigenschaften und Strukturgruppenzusammensetzung der hochmolekularen Teile 49 polnischer Erdöle

Gruppenbestandteile	Physikalische Eigenschaften			Strukturgruppenzusammensetzung nach der n-d-M Methode				Schwefelgehalt Gew.-%
	d_4^{20}	n_D^{20}	$\frac{n_F - n_C}{d_4^{20}} \cdot 10^4$	P_T	P_A	% C_{Par}	% C_A	
Naphthenkohlenwasserstoffe	von 0,8625 bis 0,9029	von 1,4747 bis 1,4905	von 96,6 bis 102,2	von 2,0 bis 3,5	—	von 46,9 bis 66,4	—	weniger als 0,02
Aromatische Kohlenwasserstoffe, Fraktion I	von 0,9044 bis 0,9563	von 1,5030 bis 1,5338	von 124 bis 154	von 2,7 bis 4,2	von 0,7 bis 1,3	von 42,8 bis 62,4	von 13,4 bis 27,8	im Durchschnitt 0,3
Aromatische Kohlenwasserstoffe, Fraktion II	d_4^{40}	n_D^{40}	$\frac{n_F - n_C}{d_4^{40}} \cdot 10^4$					
	von 0,960 bis 1,030	von 1,5448 bis 1,5948	von 180 bis 250	von 3,2 bis 5,7	von 1,6 bis 3,1	von 23,8 bis 47,7	von 34,0 bis 60,0	im Durchschnitt 0,6

Der Absorptionsspektrumverlauf ist für alle untersuchte Fraktionen sehr ähnlich. Auf Abb. 1 ist in beiden Wellenzahlbereichen ein typisch verlaufendes Absorptionsspektrum dargestellt. Auf allen Spektrogrammen sind in denselben, charakteristischen Frequenzen fünf Absorptionsmaxima ersichtlich. Diese Maxima sind auf der Abbildung mit Ziffern versehen, die in der Reihenfolge der zunehmenden Extinktionswerte ansteigen. Die Reihenfolge ist auf allen Spektrogrammen dieselbe. Außerdem zeigen alle Spektrogramme das Absorptionsminimum bei den Wellenzahlen 790—830 cm^{-1}. Beachtenswert ist die Tatsache, daß der Absorptionsspektrumverlauf in den Wellenzahlbereichen 1140—1250 und 1360—1395 cm^{-1} für alle Spektrogramme gleich ist. Das Fehlen der Maxima im ersten Bereiche und das Vorhandensein nur eines Maximums im zweiten beweist [26, 27, 28, 30], daß die verzweigte Seitenkette für Naphthenkohlenwasserstoffe nicht typisch ist. Das Absorptionsmaximum (mit Ziffer 1 bezeichnet) bei einer Wellenzahl unter 725 cm^{-1} beweist, daß auch die Gruppe $(CH_2)_n$ (n kleiner als 4) bei diesen Kohlenwasserstoffen nicht typisch ist.

Für jedes Spektrogramm und für die Maxima 3 (1465 cm^{-1}) und 2 (1380 cm^{-1}) wurden die Extinktionswerte $A_3 = \lg \frac{I_0}{I}$ und $A_2 = \lg \frac{I_0}{I}$ berechnet. Die Größe des Verhältnisses der beiden Werte $\frac{A_3}{A}$ — ist nur von dem Mengenverhältnis der CH_3- und —CH_2-Gruppen und deren gegenseitiger Lage aber nicht von der Schichtdicke der untersuchten Substanz abhängig. Dies erlaubt der Vergleich der Verhältniswerte $\frac{A_3}{A}$ für alle Kohlenwasserstoff-Fraktionen verschiedener Erdöle. Es wurde festgestellt, daß sich die Werte $\frac{A_3}{A}$ nur in sehr engen Grenzen (1,8—2,1) ändern. Dies beweist die Strukturähnlichkeit der Paraffinseitenketten.

Auf den Spektrogrammen wurden auch gewisse Unterschiede beobachtet: manche zeigen eine schwache Absorptionsbande bei der 680 cm^{-1}, während bei anderen ist diese Bande kaum oder gar nicht mehr sichtbar.

Die charakteristischen Kennzeichen der Infrarotspektren der Naphthenkohlenwasserstoffe sind in Tab. IV angeführt.

Schlußfolgerungen

Auf Grund der Gruppen- und Strukturanalyse der hochmolekularen Teile 49 polnischer Erdöle kann man annehmen, daß zwischen Gruppenbestandteilen (und zwar zwischen den Naphthen-, aromatischen Kohlenwasserstoffen und Harzen) genetische Zusammenhänge bestehen. Diese Tatsache wider-

Tabelle IV

Charakteristik der Infrarotspektren der Naphthenkohlenwasserstoffe, die aus den hochmolekularen Teilen von 40 polnischen Erdölen isoliert wurden

Wellenzahlbereich 650—1550 cm^{-1}						Wellenzahlbereich 2800—310 cm^{-}	
720—725 cm^{-1}	1380 cm^{-1}	1465 cm^{-1}	680 cm^{-1}	790—830 cm^{-1}	Verhältnis der Extinktionswerte $A_3 : A_2$	2855 cm^{-1}	2922 cm^{-1}
1	2	3	Schwache Absorptionsbande	Bereich des Absorptionsminimums	Es ändert sich zwischen 1,8 bis 2,1	I	II
A_1 <	A_2 <	A_3	Tritt nur in einigen Spektrogrammen auf			A_I <	A_{II}
$(CH_2)_n$ für $n > 3$	CH_3	CH_3 und CH_2				CH_2	CH_2
						Breite Absorptionsbanden mit der Maximumaufspaltung bei Wellenzahlen 2865 — 70 cm^{-1} und 2950 cm^{-1}	

spricht der Hypothese, wonach die oben aufgezählten Grundbestandteile unter verschiedenen Bedingungen entstanden sein könnten.

Es wurde die Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften und der Struktur der Naphthenkohlenwasserstoff-Fraktionen aus den Destillationsrückständen der polnischen Erdöle festgestellt. Die Ähnlichkeit dieser Bestandteile, die in den hochmolekularen Teilen der Erdöle am reichsten vertreten sind, führt zu dem Schluß, daß die Umbildungsrichtung der 49 Erdöle durch dieselben Faktoren bestimmt wurde.

Viel größere Ähnlichkeit der Eigenschaften der Naphthenkohlenwasserstoffe im Vergleich zu den aromatischen Kohlenwasserstoffen läßt vermuten, daß bei den ersteren der Umbildungsprozeß mehr fortgeschritten ist.

Die Ergebnisse der Spektralanalyse beweisen, daß die Isoparaffinkohlenwasserstoffe und die isoparaffinischen Substitutionsgruppen der Naphthenkohlenwasserstoffe (von dem Verzweigungsgrad, der die Adduktsbildung mit Harnstoff unmöglich macht), sowie die Gruppe $(CH_2)_n$ (für $n \leq 3$) nicht die typischen Vertreter bzw. Strukturfragmente der hochmolekularen, gesättigten Erdölbestandteile darstellen.

Es wurde festgestellt, daß die Erdöle, die eine Dichte über 0,873, einen Asphaltgehalt über 0,8%, einen Harzgehalt über 13,3% und eine Destillationsrückstandsausbeute über 49,1% aufweisen, aus den jüngsten geologischen Formationen (Eozän, Oligozän) gewonnen werden. Die Erdöle, die solche Eigenschaften besitzen, kommen in der Kreide- und Juraformation nicht vor.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden Destillationsrückstände (mit Siedetemperatur über 330° C) der polnischen Erdöle, die aus 49 verschiedenen Fundfeldern stammten, untersucht. Die Rückstände wurden zu Stoffgruppen und zwar zu Asphaltenen, Harzen, sowie in Paraffin-, Naphthen- und aromatischen Kohlenwasserstoffe zerlegt und die Kohlenwasserstoffe mit Hilfe der n-d-M Methode und der Infrarotspektroskopie untersucht. Es wurde festgestellt, daß sich die Gewichtsquotienten der Naphthene und der Aromaten sowie die der Aromaten und Harze für 80% der polnischen Erdöle im Zahlenbereiche 1 und 2 bewegen. Die Gewichtsquotienten der oben erwähnten Stoffklassen und der übrigen Gruppenbestandteile weisen keine Regelmäßigkeit auf.

Der Kohlenstoffatom-Anteil in den Ringen der Naphthenkohlenwasserstoff-Fraktion ist um rund 20% niedriger als der der Aromaten-Fraktion.

Die Untersuchungsergebnisse weisen auf dem Bestehen einer genetischen Beziehuug zwischen der Naphthen- und aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie auf die Möglichkeit einer solcher Beziehung zwischen den Aromaten und Harzen hin.

Die Naphthenkohlenwasserstoffe, die aus den 49 verschiedenen Erdölen isoliert wurden. unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Eigenschaften von einander nur wenig.

Es wurden Unterschiede in der Gruppenzusammensetzung der Erdöle in Abhängigkeit vom Alter der Lagerstätte festgestellt.

LITERATUR

1. Snarskij, A. N.: Материалы по дискуссии по проблеме произхождения нефти и миграции нефти. (Materialü po diskussii po probleme proizkhoshdenija nefti i migrazii nefti) (Izd. Akad. Nauk USSR., Kiev) 1955.
2. Baker, E. G.: General Petroleum Geochemistry Symposium. (Fordham University, New York) 1959.

3. BREGER, I. A.: Ibidem.
4. GILLET, A.: Ibidem.
5. PIHA, P.: Ibidem.
6. SMITH, P. V.: Fourth World Petroleum Congress. Rome Sec. I, 360 (1955).
7. SMITH, H. M., DUNNING, H. N., RALL, H. T., BALL, J. S.: Paper presented to a Session on Fundamental Research during the 24th Midyear Meeting of the Am. Petrol. Institute's Division of Refining. New York, 1959.
8. DOBRJANSKIJ, A. F.: Геохимия нефти. (Geokhim. nefti) (Gostoptekhizdat, Moskwa) 1948.
9. BROOKS, B. T.: Ind. Eng. Chem. **44,** 2570 (1952).
10. BROOKS, B. T., KURTZ, S. S., BOORD, C. E., SCHMERLING, L. O.: The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons (Reinhold Pub. Corp., New York) 1954.
11. PORFYRJEW, V. B.: XX. Международной Геолог. Конгресс. Материалы по геологии нефти. (XX. Meshdunarodnoi Geolog. Kongress. Materialü po Geol. Nefti) (Gostoptekhizdat, Moskwa, 1958).
12. DOBRJANSKIJ, A. F., ANDREJEW, P. F., BOGOMOLOW, A. I.: Геохим. Сборник № 5. (Geokhim. Sbornik No. 5) Trudü Wses. Neft. Geol. Rasw. Inst. Leningrad) 1958.
13. VASSOJEWITSCH, N. B.: XX. Междунар. Геолог. Конгресс. Материалы по геол. нефти. (XX. Meschdunarodnoi Geolog. Kongress. Materialü po Geol. Nefti) (Gostoptekhizdat. Moskwa) 1958.
14. MC NAB, J. G., SMITH, P. V., BETTS, R. L.: Ind. Eng. Chem. **44,** No. 11 (1952).
15. JEREMENKO, N. A.: Геология нефти и газа. (Geologija Nefti i Gaza) (Gostoptekhizdat. Moskwa) 1961. S. 268.
16. ANDREJEW, P. F., BOGOMOLOW, A. I., DOBRJANSKIJ, A. F., KARZEV, A. A.: Превращения нефти в природе. (Prewraschtschenija Nefti w Prirode) (Gostoptekhizdat. Leningrad) 1958.
17. KARZEW, A. A: Нефти и газ. (Nefti i Gaz) (Isswest. Wüs. Utscheb. SSaw.) **8,** 3 (1958).
18. WELIKOWSZKIJ, A. S., PAWLOWA, S. N.: Советские нефти. (Sowietskie Nefti) (Gostoptekhizdat. Moskwa) 1947.
19. PAWLOWA, S. N. und Mitarb.: Нефти восточных районов СССР. (Nefti wostotschnükh rajonow UdSSR) (Gostoptekhizdat. Leningrad) 1958.
20. PUZILLO, W. G., SOKOLOWA, M. N., MIRONOW, S. I.: Нефти и битумы Сибирии. (Nefti i Bitumü Sibirii) (Izdat. Akad. Nauk UdSSR, Moskwa) 1958.
21. ARESCHIDZE, CH. I.: Исследование хим. природы нефти Грузии. (Issled. khim. prirodü Nefti Gruzii) (Izdat. Akad. Nauk Gruzinskoi SSR, Tbilisi) 1960.
22. ROSSINI, F. D., MAIR, B. J.: Fifth World Petroleum Congress. New York, 1959. Sec. V.
23. Symposium on Petroleum Origin. Ind. Eng. Chem. **44,** No. 11 (1952).
24. VAN NES, K., VAN WESTEN, H. A.: Aspects of the Constitution of Mineral Oils, (Elsevier Pub. Co. Inc., Amsterdam, New York) 1951.
25. LANE, E. C., GARTON, E. L.: US Bur. Min, Rept. Of Investigation 3279 (1935), 12.
26. WEISSBERGER, A.: Technique of Organic Chemistry, Vol. IX. Interscience Pub., Inc., New York, 1956.
27. BELLAMY, L. J.: The Infra-Red Spectra of Complex Molecules. (J. Wiley and Sons, Inc, New York) 1954.
28. CROSS, A. D.: Introduction to Practical Infra-Red Spectroscopy, (Butterworths Sci. Pub., London) 1960.
29. JOGANSEN, W.: Зав. лаб. (SSaw. Lab.) **25,** 302 (1959).
30. MCMURRY, H. L., THORNTON, V.: Anal. Chem. **2,** 318 (1952).

Some Regularities in the Composition of Polish Crudes and their Geochemical Significance

W. KISIELOV and A. MARZEC

Summary. Residues over 330° C of 49 Polish crudes oils from various oil fields were investigated. The resins, asphalthenes, paraffins, naphthenes and aromatics were separated. The structural composition of the hydrocarbon part was tested (n-d-M method, infrared spectroscopy).

Weight quotients of naphthenic and aromatic hydrocarbons constituents as well as aromatic hydrocarbon and resin constituents in about 80% of e Polish crude oils range within 1 and 2. weight quotients of the aforesaid compounds and other groups show no similar regularity. It was ascertained for all of the 49 crude oils that the ring carbon con-

tent of naphthenic fractioos is lower on the average by 20 weight per cent than that of aromatic fractions.

These data point to the existence of some genetic correlation between naphtenic and aromatic hydrocarbons and to the probable existence of a genetic relationship between aromatics and resins. It was stated that the properties of the naphthenic fractions from the all 49 crudes are similar.

Differences in group compositions proved to be related to the age of the parent rocks.

Некоторые закономерности в составе польских нефтей и их геохимическое значение

В. КИСЕЛЕВ и А. МАЖЕЦ

Резюме. В остатках сорока девяти польских нефтей с температурой выкипания выше 330° С было определено содержание смол, асфальтенов, нефтеновых и ароматических углеводородов. Структурно-прупповой состав углеводородов был исследован методами n — d — M и инфракрасной спектроскопии. Установлено, что весовое соотношение между нафтеновымн и ароматическими углеводородами и также ароматическими углеводородами и смолами для 80%-ов польских нефтей находится в пределе 1—2. Соотношения выше упомянутых соединений к другим группам соединений подобной закономерности не показывают.

Установлено, что содержание углерода в кольцах нафтеновых фракций для всех 49 нефтей в среднем на 20 % меньше, чем в кольцах ароматических фракций.

Эти данные указывают на существование генетической связи между нафтеновыми и ароматическими углеводородами, а также на возможность такой связи между ароматическими углеводородами и смолами.

Установлено, что нафтеновые углеводорогы, выделенные из 49 нефтей, мало отличаются по свойствам.

Установлены различия в групповом составе нефтей в зависимости от возраста нефтеносной породы.

Prof. Dr.-Ing. habil. Wlodzimierz KISIELOW
Dr.-Ing. Anna MARZEC
Politechnika Śląska, Gliwice, Polska

DIE C_9-AROMATEN DES REFORMATES EINES ROMASCHKINOER ERDÖLBENZINS

K. H. WINGERTER

(VEB Kombinat »Otto Grotewohl«, Böhlen, DDR)

Eingegangen am 24. März 1962*

Die Aromaten gewinnen in neuerer Zeit besonders für die Herstellung von Hochpolymeren zunehmend an Bedeutung. So sind Benzol, Äthylbenzol, c- und p-Xylol wichtige Ausgangsstoffe für die Herstellung von polyplastischen Werkstoffen, von Synthesefasern und Lackrohstoffen. Die Gewinnung der Aromaten aus dem Steinkohlenteer reicht heute für den rasch wachsenden Bedarf längst nicht mehr aus und so lag es nahe, reformierte Benzine als Aromatenquelle zu verwenden.

Aus der Zusammensetzung der Aromaten im straight-run-Benzin des Romaschkinoer Erdölbenzins nach TOPTSCHIJEW [1] ergeben sich die ersten Anhaltspunkte für die zu erwartenden C_9-Aromaten und deren prozentuale Verteilung in einem Reformat. Aus Tabelle I ist der hohe Pseudocumolgehalt ersichtlich, der bereits nahezu 1% des straight-run-Benzins ausmacht. m- und p-Äthyltoluol bleiben mengenmäßig zurück.

Tabelle I

Zusammensetzung der Aromaten im straight-run-Benzin Romaschkino (bis 176°C)

n, *Toptschijew*	Gew.% bezogen auf	
	Aromaten	Benzin
Benzol	5,2	0,28
Toluol	17,9	0,98
C_8-Aromaten	35,3	1,92
davon o-Xylol	7,6	0,40
C_9-Aromaten	39,2	2,15
davon Cumol	1,3	0,07
n-Propylbenzol	4,0	0,22
m-Äthyltoluol	6,3	0,34
p-Äthyltoluol	2,8	0,15
Mesitylen	3,2	0,18
o-Äthyltoluol	Spuren	—
Pseudocumol	17,0	0,94
Hemellitol	4,6	0,25
Aromaten C_6—C_{10}	100	5,47

* Vorgetragen auf der Erdölkonferenz, Budapest, April 1962.

Die dicht zusammenliegenden Siede- und sehr niedrigen Gefrierpunkte von m- und p-Äthyltoluol erlauben weder eine Trennung auf destillativem Wege noch durch Tieftemperaturkristallisation, noch durch Kombination beider Verfahren (Tab. II). Bei einem zu erwartenden Fehlen von tert. Butylbenzol wird eine destillative Abtrennung des Pseudocumols keine Schwierigkeiten bereiten.

Tabelle II

Physikalische Daten der C_9-Aromaten

	Sdp. °C	Fp. °C	n
i-Propylbenzol (Cumol)	152,39	—96,035	1,49145
n-Propylbenzol	159,22	—99,55	1,49202
m-Äthyltoluol	161,30	—95,81	1,49660
p-Äthyltoluol	161,99	—62,60	1,49500
1.3.5-Trimethylbenzol (Mesitylen)	164,72	—44,84	1,49937
o-Äthyltoluol	165,15	—81,15	1,50456
tert. Butylbenzol	169,12	—57,85	1,49266
1.2.4-Trimethylbenzol (Pseudocumol)	169,35	—44,10	1,50484
1.2.3-Trimethylbenzol (Hemellitol)	176,08	—25,75	1,51393

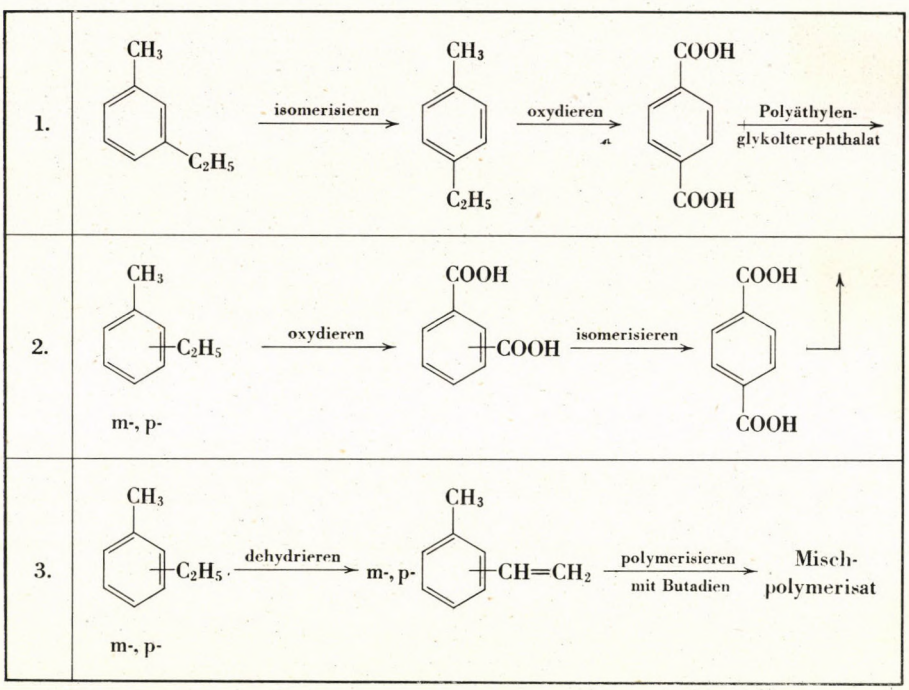


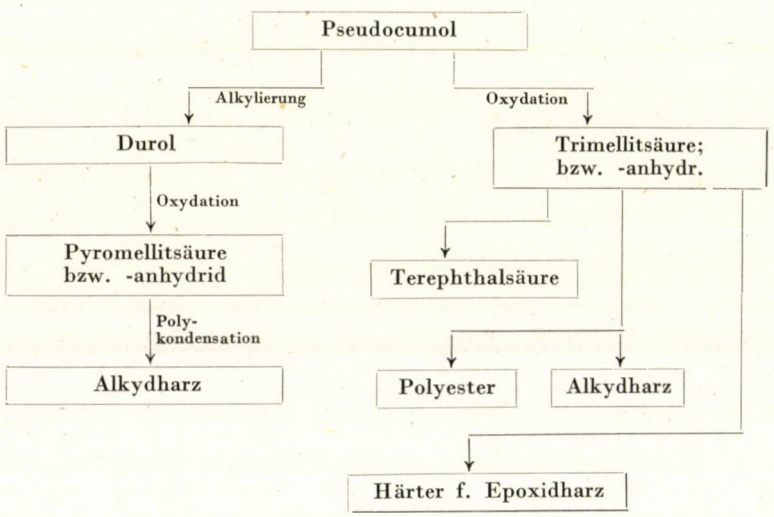
Abb. 1. Verwendungsmöglichkeiten eines m-, p-Äthyltoluolgemisches

Für ein m-, p-Äthyltoluolgemisch ergaben sich z. B. die in Abb. 1 dargestellten Verwendungsmöglichkeiten. Hierbei wurde eine Copolymerisation des durch Dehydrierung erhaltenen m-, p-Vinyltoluolgemisches mit Butadien zu einer Kautschuksorte führen, die in den USA unter dem Warenzeichen »Pliolite VT« gehandelt wird. Eine Oxydation könnte das Aufkommen an Terephthalsäure erhöhen.

Für die Verwendung von Pseudocumol könnten mehrere Wege beschritten werden. Durch Alkylierung und eine anschließende Oxydation gelangt man zur Pyromellitsäure, dem Ausgangsprodukt zur Herstellung hochwertiger Alkydharze. Durch Oxydation des Pseudocumols gewinnt man in den USA Trimellitsäure, die der Herstellung von Polyestern und Alkydharzen dienen kann. Die Gewinnung von Terephthalsäure in 70%iger Ausbeute aus Trimellitsäure wird in der Literatur von LINCOLN [2] beschrieben (Tab. III).

Tabelle III

Verwendung von Pseudocumol



Zur Isolierung und Identifizierung der C_9-Aromaten in dem Reformat des Romaschkinoer Erdölbenzins wurde folgende Arbeitsweise gewählt:

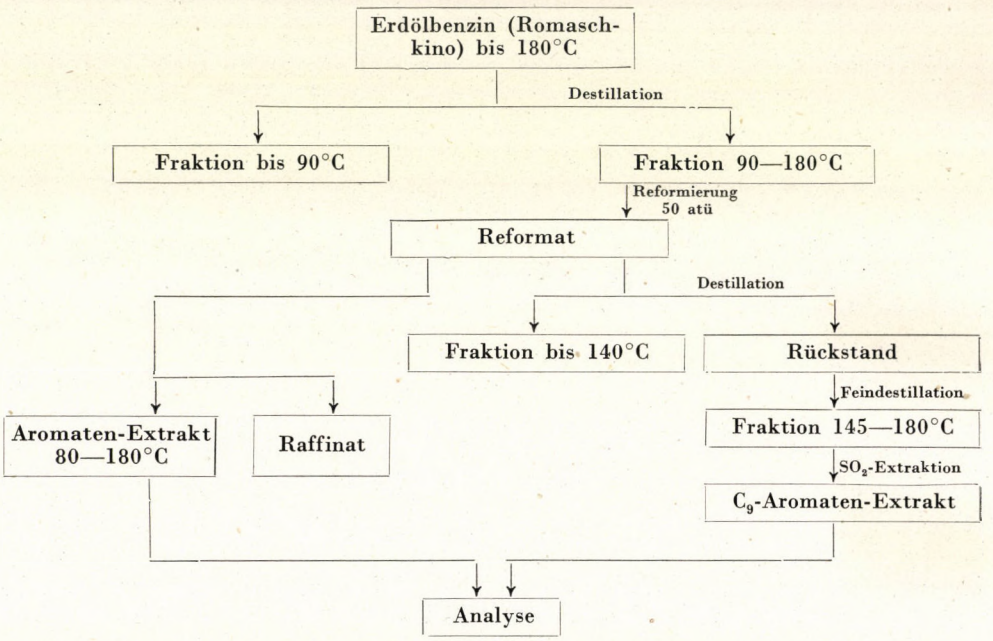
1. Destillative Gewinnung der Fraktion 145—180° C,
2. Extraktive Abtrennung der aromatischen Kohlenwasserstoffe mittels SO_2-Butan.
3. Destillative Zerlegung des Aromatenextraktes in engsiedende Fraktionen.
4. Identifizierung der Aromaten durch I—R-Spektroskopie.
5. Quantitative Bestimmung der Aromaten in dem Extrakt und in den Fraktionen mittels Gaschromatographie.

6. Versuche der Isolierung reiner C_9-Aromaten mittels Destillation und Adduktbildung.

Als Ausgangsmaterial diente eine von 90—180° C geschnittene Fraktion des straight-run-Benzins (s. Tab. IV). Die Dehydrierung wurde in einer 2 l-DHD-Versuchskammer unter

Tabelle IV

Versuchsdurchführung



einem Druck von 50 atü, einer Temperatur von 485—495° C und einer Belastung von 1 kg Produkt pro Liter Kontakt und Stunde durchgeführt. Als Katalysator diente der L-forming-Kontakt 2478. Ein Teil des Reformates wurde zur späteren quantitativen Bestimmung aller Aromaten direkt extrahiert. Aus dem grössten Teil wurde die Fraktion 145—180° C herausdestilliert. Der gewonnene Siedeschnitt, flüssiges SO_2 und flüssiges Butan wurden nach Kühlung auf —75° C in einer Extraktionsapparatur die im wesentlichen aus einem durchsichtigen Dewargefäß von etwa 6 l Fassungsvermögen besteht, gemischt. Beim Absitzen bildeten sich zwei Schichten aus, deren untere eine Anreicherung von Aromaten gelöst in SO_2 darstellte, während die obere die Nichtaromaten (Tabelle V) mit den restlichen Aromaten gelöst in Butan

Tabelle V

Tieftemperaturextraktion der Fraktion 145—180°C des reformierten Romaschkinoer Erdölbenzins mit SO_2-Butan

	Gewicht		n_D^{20}	ϱ_{20}	Aromaten-gehalt
	in g	in %			
Einsatz	3077	100	1,4742	0,831	
Extrakt	2050	66,6	1,5011	0,872	100
Raffinat	1013	32,9	1,422	0,751	9,8
Verlust	14	0,5			

enthielt. Die obere vorwiegend Nichtaromaten enthaltende Schicht wurde noch zweimal mit frischem SO_2 extrahiert. 66,6% des eingesetzten Reformates wurden als reine Aromaten (n : 1,5011) gewonnen. 9,8% Aromaten verblieben im Raffinat (n : 1,422). Der Aromatenextrakt wird nun Gegenstand der weiteren Untersuchungen.

An Hand der Verteilung von Dichte, Brechung und Siedetemperatur in den feindestillierten Fraktionen des Aromatenextraktes vom Siedebereich 145—180° C erkennt man den hohen Pseudocumolgehalt (s. Abb. 2). Durch

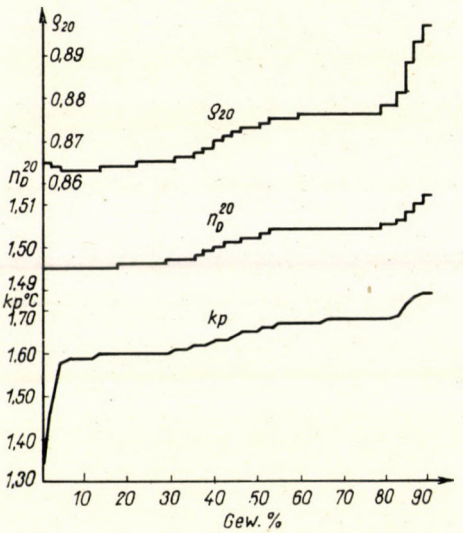


Abb. 2. Verteilung von Dichte, Brechung und Temperatur in den feindestillierten Fraktionen des reformierten Romaschkinoer Erdölbenzins (Aromatenextrakt) vom Siedebereich 145—180°

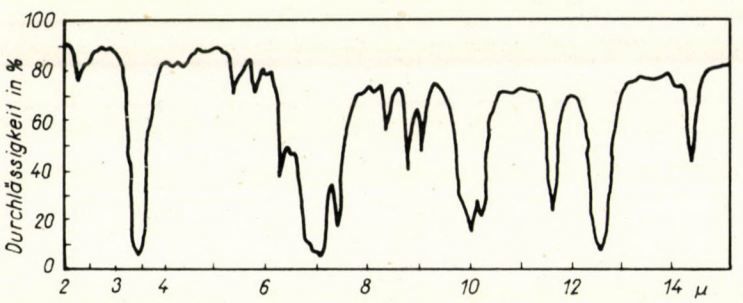


Abb. 3. IR-Spektrum des aus dem SO_2-Extrakt destillierten Pseudocumols

den steilen Siedepunktsanstieg zu Beginn der Destillation ist kaum mit einem höheren Cumolanteil zu rechnen. Das Ansteigen der Kurven am Ende läßt auf die Anwesenheit von Hemellitol schließen. Die Identifizierung mittels IR-spektroskopischer Untersuchungen wurden durch die zwei und mehr Komponenten enthaltenden Fraktionen erschwert. Das Pseudocumol ließ sich auf destillativem Wege IR-spektroskopisch rein gewinnen (s. Abb. 2). Die Abwesen-

heit von tert. Butylbenzol konnte in der entsprechenden Fraktion eindeutig durch das Fehlen der Absorptionsbande bei 12 μ bewiesen werden. Zusätzlich diente der gaschromatographische Vergleich mit synthetisierten C_9-Aromaten zur Identifizierung.

Zur quantitativen Analyse wurde die Gaschromatographie als die z. Zt. modernste und schnellste Analysenmethode herangezogen. Zuerst wurde die Gesamtfraktion unter Benutzung eines Argon-Chromatographen der Fa. Pye über Hochvakuumfett auf Sterchamol getrennt (s. Abb. 4). Die Komponenten

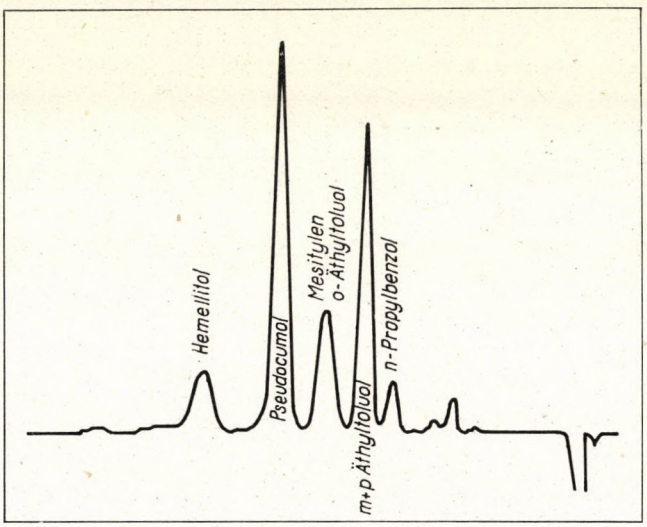


Abb. 4. C_9-Aromatenfraktion (Siedebereich 145—180°) des SO_2-Extraktes des reformierten Erdölbenzins aus Romaschkino, Hochvakuumfett (Nr. 20) auf Sterchamol, Pye

eluierten in folgender Reihenfolge: n-Propylbenzol, m- u. p-Äthyltoluol, Mesitylen und o-Äthyltoluol, Pseudocumol, Hemellitol. Eine bessere Auftrennung wurde unter Einsatz von Sapal P, ein äthoxyliertes Alkylphenol des VEB »Chemische Werke Buna«, auf Sterchamol als stationäre Phase erzielt (s. Abb. 5). Als Gerät kam der Gaschromatograph der Fa. Virus zur Anwendung. Gearbeitet wurde unter folgenden Bedingungen

Die einzelnen Komponenten eluierten in folgender Anordnung: o-Xylol u. Cumol, n-Propylbenzol, m- u. p-Äthyltoluol, Mesitylen, o-Äthyltoluol, Pseudocumol, o- u. p i-Propyltoluol, Hemellitol. Eine Auftrennung aller C_9-Aromaten wurde unter Benutzung von Tetrachlorphthalsäureestern auf Kieselgur als stationäre Phase erzielt.

Abb. 6 enthält die Gaschromatogramme von einzelnen Fraktionen des feindestillierten SO_2-Extraktes. Das auf der rechten Seite angeordnete Gaschromatogramm der Fraktion 149,3—157,7° C zeigt die Aromaten in folgender

Reihenfolge eluierend: o-Xylol u. Cumol, n-Propylbenzol, m- u. p-Äthyltoluol. Im Chromatogramm der Fraktion 163,6—164,5° C werden die Aromaten in folgender Reihenfolge eluiert: m- u. p-Äthyltoluol, Mesitylen, o-Äthyltoluol, Pseudocumol. In den hier nicht abgebildeten Chromatogrammen der anschließenden Fraktionen nehmen die Anteile der vor dem Pseudocumol eluierenden Aromaten laufend ab. Das auf der linken Seite angeordnete Gaschromatogramm zeigt eine Fraktion vom Siedebereich 171,2—173,3° C, die gekenn-

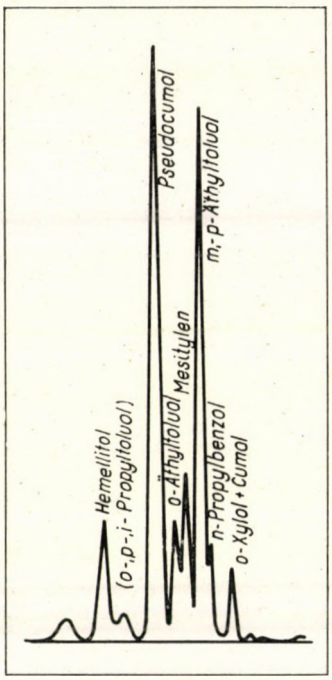


Abb. 5. C_9-Aromatenfraktion des SO_2-Extraktes des reformierten Romaschkinoer Erdölbenzins (Siedebereich 145—180°)

zeichnet ist durch ein erhebliches Absinken des Pseudocumolgehaltes gegenüber den niedriger siedenden Fraktionen und ein Wiederansteigen der vor dem Pseudocumol eluierenden Komponente. Hierbei handelt es sich um ein Gemisch von i- u. sec.-Butylbenzol, die trotz der höheren Siedepunkte vor dem Pseudocumol eluieren. Vor der Hauptkomponente Hemellitol erscheint noch ein kleiner Berg, der einem Gemisch von o- u. p-i-Propyltoluol zuzuschreiben ist.

Tabelle VI gewährt einen Überblick über die Verteilung der C_9-Aromaten im reformierten Romaschkinoer Erdölbenzin. Die erste Spalte enthält das prozentuale Verhältnis der C_9-Aromaten untereinander. Die nächste Spalte enthält die auf den gesamten Aromatengehalt im Reformat von 40,9% (be-

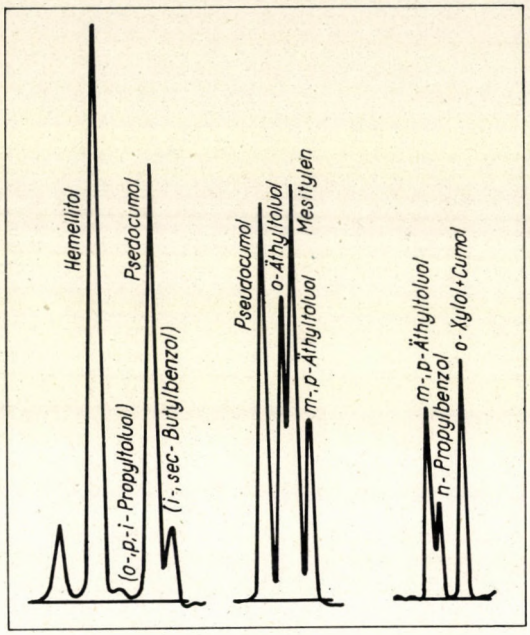


Abb. 6. C_9-Aromatenfraktion des SO_2-Extraktes des reformierten Romaschkinoer Erdölbenzins

Säulenfüllung	Sterchamol
stat. Phase	Sapal (5%)
Säulenlänge	4 m
Säulentemperatur	125° C
Schloppgas	Wasserstoff
dosierte Probemenge	1 μl
Analysendauer	12—16 min.
Schleppgasgeschwindigkeit	9 l/h

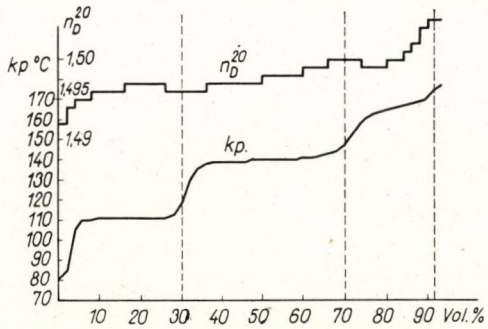


Abb. 7. Chromatogramme von Fraktionen des Aromatenextraktes des reformierten Romaschkinoer Erdölbenzins (145—180°)

stimmt nach der FIA-Methode) umgerechneten Werte. Die letzte Spalte verleiht einen Überblick über die auf das gesamte Reformat umgerechneten C_9-Aromatenanteile.

Tabelle VI

Die Verteilung der C_9-Aromaten im reformierten Romaschkinoer Erdölbenzin

	Gew.-% bezogen auf		
	C_9-Aromaten-extrakt	Aromaten-extrakt	Reformat
Cumol	1,0	0,2	0,1
n-Propylbenzol	3,9	0,8	0,3
m-Äthyltoluol	17,2	3,8	1,5
p-Äthyltoluol	11,4	2,5	1,0
Mesitylen	10 0	2,2	0,9
o-Äthyltoluol	7,6	1,6	0,6
Pseudocumol	39,1	8,5	3,4
Hemellitol	9,7	2,1	0,8

Zur Bestimmung der prozentualen Zusammensetzung der Aromaten wurde das gesamte Reformat des Romaschkinoer Erdölbenzins einer Tieftemperaturextraktion mit SO_2-n-Butan unterzogen. 38,4% des zur Extraktion eingesetzten Reformates erscheinen als reine Aromaten mit einem Brechungsindex von 1,500 im Extrakt. Das aus 54,4% des Reformates bestehende Raffinat mit einer Brechungszahl von 1,4011 enthält noch 7% Aromaten. Durch die geringe Einsatzmenge ergab sich der hohe Verlust von 7,2% (Tabelle VII).

Tabelle VII

Tieftemperaturextraktion mit SO_2-Butan

Einsatz: Reformat des Romaschkinoer Erdölbenzins (Fr. 80—180°C)

	Gewicht		n_D^{20}	φ_{70}	Aromaten-gehalt in %
	in g	in %			
Einsatz	1035	100	1,4298	0,751	
Extrakt	397	38,4	1,5000	0,870	100
Raffinat	563	54,4	1,4011	0,711	7
Verlust	75	7,2			

Der Aromatenextrakt wurde einer Feindestillation unterzogen (s. Abb. 7). Aus dem Siedediagramm erkennt man ohne Schwierigkeiten die Verteilung an Benzol, Toluol, C_8- u. C_9-Aromaten. Auskunft über die genaue Zusammensetzung der gaschromatographisch ermittelten Aromatengehalte im Extrakt des Reformates gibt die erste Spalte der Tabelle VIII. Die zweite Spalte gestattet einen Überblick über die Verteilung der Aromaten im Reformat.

Tabelle VIII

Zusammensetzung der Aromaten im Reformat des Romaschkinoer Erdölbenzins

(Einsatz: Fr. 90—180°C)

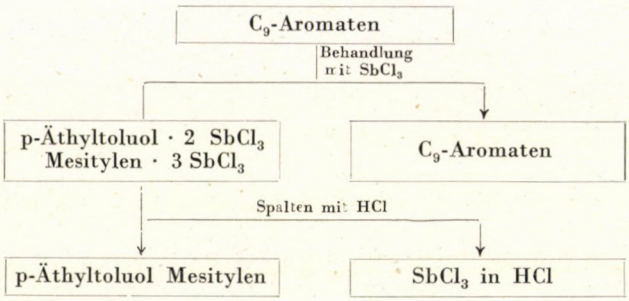
	Gew.-% bezogen auf	
	Aromaten	Reformat
Benzol	3,8	1,5
Toluol	29,8	12,2
C_8-Aromaten	40,3	16,5
davon o-Xylol	8,4	3,4
C_9-Aromaten	21,7	8,9
davon Pseudocumol	8,5	3,5
C_{10}-Aromaten	4,4	1,8
Aromaten C_6—C_{10}	100	40,91

Infolge von Entalkylierungsvorgängen hat sich während der Reformierung Benzol gebildet. Interessant ist das Zurückbleiben der C_9-Aromatenbildung gegenüber der C_8-Aromatenbildung. Während im straight-run-Benzin die C_8- und C_9-Aromaten (vgl. Tab. I) in gleicher Menge vorliegen, ergibt sich eine erhebliche Differenz im Reformat. Der C_9-Aromatengehalt beträgt nur 54% des C_8-Aromatengehaltes. Somit erreicht der Pseudocumolgehalt von 8,5% nur den o-Xylolwert. Eine destillative Abtrennung des Pseudocumols würde — verglichen mit dem o-Xylol — auf Grund der Siedepunktsabstände von den anderen Aromaten die gleichen Kosten verursachen. Durch eine Reformierung unter noch geeigneteren Bedingungen könnte der C_9-Aromatenanteil kaum wesentlich erhöht werden.

Neben der destillativen Gewinnung von Pseudocumol liegt eine weitere Möglichkeit zur Gewinnung von p-Äthyltoluol und Mesitylen durch Adduktbildung mittels Antimontrichlorid vor. Dieses von SCHAEFFER [3] und NIXON [4] für die Abtrennung von p-Xylol ausgearbeitete Verfahren läßt sich auch auf weitere Aromaten übertragen, deren Alkylgruppen symmetrisch am Kern angeordnet sind (Tabelle IX). Die Additionsverbindung bildet sich einfach durch Erhitzen eines äquimolaren Gemisches auf 60° C. Es entsteht eine homogene Mischung, aus der nach dem Abkühlen bereits auf Zimmertemperatur Kristalle der Additionsverbindung ausgeschieden werden. Aus entsprechenden Fraktionen konnten p-Äthyltoluol und Mesitylen mittels Ausfällung und anschließender Spaltung mit halbkonzentrierter Salzsäure in angereicherter Form gewonnen werden. Gegen eine technische Gewinnung von p-Äthyltoluol unter Benutzung dieser Methode sprechen die nicht quantitative Abtrennung, die für eine Oxydation zu Terephthalsäure nicht erreichbare Reinheit, die kostspielige destillative Abtrennung des ebenfalls mit Antimontrichlorid ausgefällten Mesitylens und die schwierige Regenerierung des Antimonchlorids und der Salzsäure.

Tabelle IX

Abtrennung des p-Äthyltoluols und des Mesitylens mittels Antimontrichlorid



Abschließend sei noch auf das Ergebnis eines Entalkylierungsversuches hingewiesen, der an einer 200 cm³-Kleinapparatur unter Benutzung des Böhlener Kontaktes 900/2169 an 92,6%igem Pseudocumol unter folgenden Bedingungen durchgeführt worden ist:

Kontaktvolumen	200 cm³
Belastung	0,41 Vol/Vol. h
Gas-Produkt-Verhältn.	0,96 m³/l
Temperatur	512° C
Ausbeute	70,0%

Die Zusammensetzung des Entalkylates ergibt sich zu 3,2% Benzol; 20,2% Toluol; 24,5% m-Xylol; 17,8% p-Xylol; 6,0% o-Xylol; 3,4% Mesitylen und o-Äthyltoluol; 20,6% Pseudocumol (s. Abb. 8). Bei einer etwas niedrigeren Entalkylierungstemperatur von 500° C

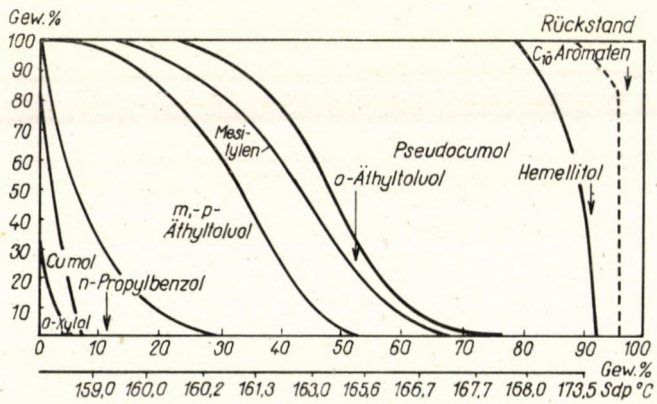


Abb. 8. Verteilung von Brechung und Siedetemperatur des feindestillierten Aromatenextraktes des reformierten Romaschkinoer Erdölbenzins

geht der Toluolgehalt um ca. 3% und bei einer Temperatur von 485° C um 12% zurück. Für eine Fahrweise mit Rückführung eignet sich die niedrige Temperatur, da hier der Pseudocumolgehalt nach der Entalkylierung bei 38,8% liegt. Bei Entalkylierungsversuchen an einer Äthyltoluolfraktion steigt der Toluolgehalt sogar bis auf 40% durch die bevorzugte Abspaltung der Äthylgruppe. Für eine technische Verwendung ist die Entalkylierung von Pseudocumol kaum geeignet.

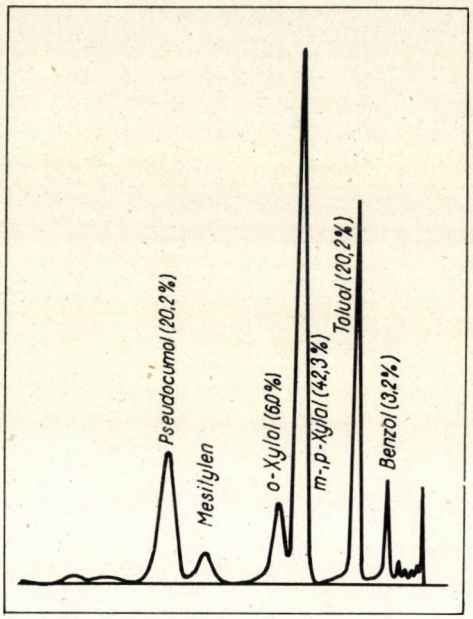


Abb. 9. Gaschromatographische Analyse eines Entalkylates

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß das Pseudocumol als einzige Komponente, die sich auf destillativem Wege in hoher Reinheit aus dem C_9-Aromatenextrakt abtrennen läßt, für eine zukünftige Erweiterung des Aromatenangebotes in Frage kommt. Nach einer sinnvollen Verwendung zu suchen, wäre Aufgabe einer koordinierten Forschung auf dem Gebiete der Erdölverarbeitung und der Plasteerzeugung.

ZUSAMMENFASSUNG

Das straight-run-Benzin aus Romaschkino wurde in einer 2 l-DHD-Versuchskammer über einen L-forming-Kontakt (Leuna) dehydriert. Die Fraktion vom Siedebereich 145—180° C wurde zur Gewinnung der C_9-Aromaten einer Tieftemperaturextraktion mit SO_2-n-Butan unterzogen. Der gewonnene Aromatenextrakt wurde feinfraktioniert. Bereits auf destillativem Wege ließ sich die Hauptkomponente Pseudocumol in I-R-spektroskopischer Reinheit isolieren.

Zur Identifizierung der C_9-Aromaten diente die I-R-Spektroskopie und der gaschromatographische Vergleich mit Gemischen synthetisierter C_9-Aromaten.

Die quantitative Bestimmung der Aromaten erfolgte auf gaschromatographischem Wege. Mit Hochvakuumfett (Nr. 20, Zeiss) und Apiezon L als stationäre Phasen auf Sterchamol konnte sowohl die Auftrennung von m- und p-Äthyltoluol als auch von Mesitylen und o-Äthyltoluol nicht erzielt werden. Mit dem Textilhilfsmittel Sapal P des VEB »Chemische Werke Buna« als stationäre Phase auf Sterchamol konnte die Trennung von Mesitylen und o-Äthyltoluol erreicht werden. Erst unter Benutzung von Tetrachlorphthalsäure-di-n-propylester als stationäre Phase auf Kieselgur gelang die Auftrennung aller C_9-Aromaten.

Zum Vergleich der bei den gas-chromatographischen Untersuchungen erhaltenen Resultate wurde nach Oxydation des Aromatengemisches ein Trennungsgang für aromatische Carbonsäuren benutzt. Aus den Ergebnissen wurde auf die ursprüngliche Zusammensetzung an Aromaten geschlossen.

Die prozentuale Verteilung der einzelnen C_9-Aromaten im Extrakt der Fraktion 145—180° auf das gesamte Reformat wurde mit der prozentualen Zusammensetzung der anderen Aromaten verglichen.

Versuche zur Isolierung von p-Äthyltoluol und Mesitylen durch Adduktbildung mit Antimontrichlorid wurden ausgeführt.

Bei der Besprechung von Entalkylierungsversuchen an Pseudocumol wird auf die Verwendung von Pseudocumol und anderen C_9-Aromaten hingewiesen.

LITERATUR

1. Toptschijew, A. W., Mussajew, J. A., Kislinski, A. N., Galporn, G. D.: Докл. Акад. Наук СССР (Doklady Akademii Nauk SSSR) **91**, 869 (1953).
2. Lincoln, J.: E. P. 828 313; 22. 6. 56; 17. 2. 60.
3. Schaeffer, W. D., Scott, C. B.: US. P. 2 793 240; 16. 11. 53; 21. 5. 57.
4. Nixon, A. C., Deal, C. H.: US. P. 2 768 222; 31. 3. 50; 23. 10. 56.

C_9 Aromatics in the Reformate of a Gasoline from Romashkino Crude

K. H. WINGERTER

Summary. Straight-run gasoline from Romaschkino was dehydrogenated in a 2 litre DHD experimental reactor on an L-forming contact (Leuna).

The fraction of the boiling range between 145 and 180° C was treated by low temperature extraction with SO_2-n-butane to separate C_9 aromatics. The aromatic extract obtained was submitted to fine fractionation. The main component, viz. pseudocumol could be separated in infrared spectrocsopic purity during distillation.

The identification of C_9 aromatics was effected by infrared spectroscopy and by comparison with mixtures of synthetic C_9 aromatics by means of gas chromatography.

Aromatics were determined by gas chromatography. The resolution of m- and p-ethyl toluenes, further of mesitylene and o-ethyl toluene could not be made with high vacuum grease (No. 20, Zeiss) and Apiezon L as a stationary phase on Sterchamol. Utilising the textile auxiliary product Sapal P from VEB »Chemische Werke Buna« as a stationary phase on Sterchamol, mesitylene and o-ethyl toluene could be separated. The resolution of all C_9 aromatics was effected successfully only with tetrachlorophthalic acid di-n-propylate as a stationary phase on kieselguhr.

To compare the results obtained by gas chromatography, one separation run was used for aromatic acids. Conclusions were drawn from the results as to the original compositions of the aromatic compounds. The percentage distribution of the individual C_9 aromatic compounds in the extract of the fraction 145—180° C referred to the total amount of the reformate is compared with the percentage compositions of the other aromatic compounds.

Attempts were made to separate p-ethyl toluene and mesitylene by means of adduct formation with stibium trichloride.

Dealkylation experiments on pseudocumol are also discussed. Attention was drawn to the application of pseudocumol and other C_9 aromatics.

Ароматические углеводороды C_9 реформинг бензина ромашкинской нефти

К. Х. ВИНГЕРТЕР

Резюме. Бензиновую фракцию ромашкинской нефти дегидрировали в двухлитровой опытной ДХД камере на катализаторе типа Л-Форминг Леуна. Фракция с температурой кипения 145—180° С с целью производства ароматических—C_9 экстрагировали смесью SO_2 — н-бутана при низкой температуре. Полученный экстракт подвергли четкому фракционированию. Псевдокумол, являющийся главной составляющей уже при дистилляции можно было отделить спектроскопической чистотой ИВ.

Для сравнивания ароматических—C_9 служила спектроскопия И. В. Газохроматографическое сравнение производили с синтетическими ароматическими—C_9.

Количественное определение ароматических было произведено газо-хроматографическим путем. Использовав в качестве стабильной фазы высоковакуумный жир тип-

«Цейс—20» или жир типа «апиезон Л» на носителе типа «Штрехамол» отделения оказалось не совершенным. Не удалось отделить м-этилтолуол от параэтилтолуола и мезитилен от орто-этилтолуола.

Применение текстильного вспомогательного материала «Шапал П» «ВЕБ Кемише Верке Буна» на носителе «Штерхамол дало возможность отделить мезитилен от орто-этилтолуола. Но отделить все ароматы C_9 удалось только применением тетрахлорфтакислый ди-н-пропил эфиром, пропитанным в кремнезём.

С целью проверки результатов, полученных газохроматографическим путем, исходную смесь ароматических углеводородов окисляли и отделили ароматические карбоновые кислоты.

По результатам могли установить состав исходных ароматических фракций.

Было сделано сравнение между распределением ароматических—C_9 ароматического экстракта фракции с температурой кипения 145—180° С и процентным распределением ароматических углеводородов реформированной бензиновой фракции.

Были проведены опыты с целью выделения п-этилтолуола и мезитилена путем образования антимонно-трихлоридного аддукта.

В дальнейшем ознакомляют с опытами дезалкиляции псевдокумола. В конце дают отчет о возможностях использования псевдокумола и других ароматов C_9.

Dr. Karl-Heinz WINGERTER; VEB Kombinat »Otto Grotewohl«, Böhlen, DDR

DIE RHEOLOGISCHEN EIGENSCHAFTEN VON ERDÖLPRODUKTEN

GY. MÓZES, M. FÉNYI, A. FEHÉRVÁRI und E. VÁMOS

(Ungarisches Erdöl und Erdgas Forschungsinstitut, Veszprém)

Eingegangen am 15. April 1962*

Die Kenntnise über rheologische Eigenschaften sind bei vielen Erdölprodukten von großer Bedeutung. Die Treibstoffe und Schmieröle besitzen bei Normaltemperaturen zumeist Newtonsche Fließeigenschaften. Die Messung der Viskosität dieser Stoffe ist weitgehend gelöst worden. Wir möchten uns daher mit diesen Fragen hier nicht befassen. Eine andere bedeutsame Gruppe der Erdölprodukte besitzt aber kolloidale Eigenschaften. Ihre Fließeigenschaften sind daher von den Newtonschen abweichend. Solche sind z. B. Schmieröle, welche durch Zusätze, wie Seifen oder Hochpolymerstoffe verdickt worden sind. In diese Gruppe gehören auch die verschiedenen Vaselinsorten, die Schmierfette, Bitumen usw. Über die Fließeigenschaften dieser Stoffe sind wir z. Z. noch bei weitem nicht so gut unterrichtet und auch die Messung dieser Eigenschaften ist zum Teil ungelöst.

Bei der Untersuchung dieser anomalen Stoffe sind die bekannten Prinzipien und Methoden der Viskosimetrie oft unzulänglich und es müssen Methoden und Prinzipien der Rheologie im weiteren Sinne zugezogen werden. Es kann natürlich in dieser Zusammenfassung nicht umfassend über diese Probleme berichtet werden, wir möchten nur auf einige, vom Standpunkt der Theorie und Praxis wichtige Gesichtspunkte hinweisen.

Viskosität von Schmierölen bei tiefen Temperaturen

Wichtige rheologische Probleme tauchen bereits bei der Untersuchung von Schmierölen bei tiefen Temperaturen auf. Bei sinkender Temperatur wird nämlich in allen Fällen eine Grenze erreicht, unter welcher die Öle Strukturviskosität aufweisen und daher ihre Viskosität von der Schubspannung abhängt. Diese Grenze hängt vom Stockpunkt und dem Charakter des Öles ab.

Paraffinhaltige Öle ändern ihre Quasiviskosität bei veränderlichem Geschwindigkeitsgradient bereits im Gebiete des Trübungspunktes, noch mehr

* Vorgetragen auf der Erdölkonferenz, Budapest, April 1962.

aber unterhalb des Stockpunktes. Stockpunkterniedrigende Zusätze mindern diese Abhängigkeit der Viskosität vom Geschwindigkeitsgradienten, jedoch eher bloß im Gebiet des Trübungspunktes.

Tiefgehend entparaffinierte und naphthenische Öle zeigen zwar im Gebiet des Stockpunktes Strukturviskosität, die Abhängigkeit vom Geschwindigkeitsgradienten ist jedoch der vorher erwähnten Gruppe gegenüber unbedeutender. Bei diesen Ölen wird nämlich das Fließvermögen des Öles nicht durch Ausscheiden einer heterogenen Phase gehemmt, sondern durch Assoziation der Ölmoleküle, also durch einen Vorgang, welcher der Glasbildung ähnlich ist (Viskositätsstockpunkt). Diese Feststellungen sind für alle Schmieröle gültig.

Unsere Untersuchungen über die sog. Kälteviskosität von Motorenölen zeigten, daß die Quasiviskosität paraffinhaltiger Öle im Intervall der Strukturviskosität in großem Ausmaße von der Kühlungsgeschwindigkeit abhängig ist. Es kommen unter Umständen Unterschiede von Größenordnungen in den Meßwerten vor. Unseren Untersuchungen nach war die Viskosität eines aus paraffinhaltigem Öl hergestellten Motorenschmieröls MM—40 mit einem Stockpunkt von —26° C bei einer Schubspannung von 2×10^5 Dyn/cm^2 etwa 10^6—10^6 cP, falls wir das Muster vor der Messung etwa 1 Stunde in einem Kühlbad von —20° hielten. Wurde aber das Bad mit dem Öl zusammen auf —20° C gekühlt, so wurden nach 0,5stündigem Stehen bei —20° C Viskositäten von der Größenordnung 10^4—10^5 cP festgestellt. Die Unterschiede können dadurch erklärt werden, daß bei größerer Kühlgeschwindigkeit viele Kristalle mit kleinem Korndurchmesser entstanden, wodurch eine höhere Viskosität erzielt wird. Diese Erscheinung ist gewissermaßen mit der bekannten Erscheinung der Stockpunktreversion verwandt.

Es muß bei solchen Messungen berücksichtigt werden, daß nacheinander folgende Messungen im Rheoviskosimeter immer geringere Meßwerte ergeben und die Viskosität in einem Rotationsviskosimeter als Funktion der Zeit abnimmt. Soll also ein Motorenöl in Hinsicht der Kälteviskosität charakterisiert werden, so sind wenigstens zwei Werte anzugeben: die Viskosität im Ruhezustand und die Viskosität im Gleichgewichtszustand nach Dauerbeanspruchung bei einer gegebenen Schubspannung.

Polymerlegierte Motorenschmieröle

Die Legierung von Motorenschmieröle mit hochpolymeren Zusätzen ist eine verhältnismäßig neue Errungenschaft der Erdöltechnologie.

Durch Zusatz von Polyisobutylen, von Polycetyl- oder Polylaurylmetacrylaten ändern sich die rheologischen Eigenschaften der Öle folgendermaßen:

a) Die Viskosität für eine gegebene Temperatur- und Schubspannung steigt bedeutend.

b) Die VT-Kurve des Öles verläuft flächer.

c) Das Öl zeigt in gewissen Temperaturintervallen eine Strukturviskosität.

Werden solche Lösungen bei verschiedenen Schubspannungen untersucht und die Geschwindigkeitsgradienten den Schubspannungen gegenüber im log—log Feld dargestellt, so entstehen Fließkurven mit Inflexionspunkten. Werden nun diese Zusätze bei verschiedenen Polymerisationsgraden und Konzentrationen untersucht, so findet sich für jeden einzelnen Stoff ein extrem niedriges und extrem hohes Gebiet der Schubspannung bzw. des Geschwindigkeitsgradienten, in welchem die Fließkurve den Ablauf einer Geraden mit dem Neigungswinkel von 45° aufweist. In diesen Gebieten zeigt also die Lösung bzw. das Öl keine Strukturviskosität.

Wenn also die durch die Strukturviskosität bewirkten schmiertechnischen Vorteile ausgenützt werden sollen, so ist es nicht gleichgültig, welcher Polymerisationsgrad und welche Konzentration gewählt wird. Da der Polymerisationsgrad und die Konzentration von einander unabhängig wirkende Faktoren sind, kann der steilste Intervall der Fließkurve willkürlich verschoben, den Verhältnissen der Schmierfläche angepaßt und durch Auswahl der Bedingungen so ausgewählt werden, daß das Öl eben unter den im Lager praktisch auftretenden Verhältnissen die nötige Strukturviskosität aufweist.

Bei der rheologischen Bewertung von polymerhaltigen Schmierölen muß die Stabilität derselben berücksichtigt werden. Eine Viskositätsabnahme kann bei diesen Ölen infolge verschiedener Gründe auftreten. Solche Änderungen können während dem Fließen pseudoplastischer Flüssigkeiten durch Orientierung der Teilchen, elastische und nicht elastische Deformationen, durch Zerstörung der Solvathülle usw. erfolgen. Die durch solche Erscheinungen hervorgerufenen Viskositätsänderungen sind völlig, oder nahezu reversibel.

Ein anderer Teil der durch Scherbeanspruchung hervorgerufenen Viskositätsabnahme wird durch teilweisen Abbau der Makromoleküle hervorgerufen. Dies verursacht eine irreversible Herabsetzung der Viskosität von legierten Ölen (Rheodestruktion).

Zur Untersuchung dieser Stabilität wurde eine Apparatur konstruiert, deren wesentlicher Teil aus einer Dieseltreibstoff-Pumpe bestand. Die Scherbeanspruchung wirkt bei unserer Einrichtung praktisch in den Düsen der Druckleitungen. Die Viskosität des Öles wird vor und nach der Scherbeanspruchung gemessen und die Abnahme als Maß des Abbaus der Makromoleküle betrachtet. Es wird dabei berücksichtigt, daß ein Teil der Viskositätsabnahme reversibel ist. Es muß daher noch untersucht werden, inwiefern und nach welcher Zeit die Viskosität des Öls regeneriert wird. Diese Erscheinungen sollen auf Abb. 1 dargestellt werden. Es wird in diesem Diagramm die Viskositätsänderung eines 5% Polycetylmetacrylat enthaltenden Motorenöles dargestellt. Aus dem Diagramm geht hervor, daß die ursprüngliche Viskosität selbst nach einer Warte-

zeit von 1000—1200 Stunden nicht vollständig hergestellt werden konnte. Die beständige Viskositätsänderung kann als Maß des Abbaus der Makromoleküle betrachtet werden.

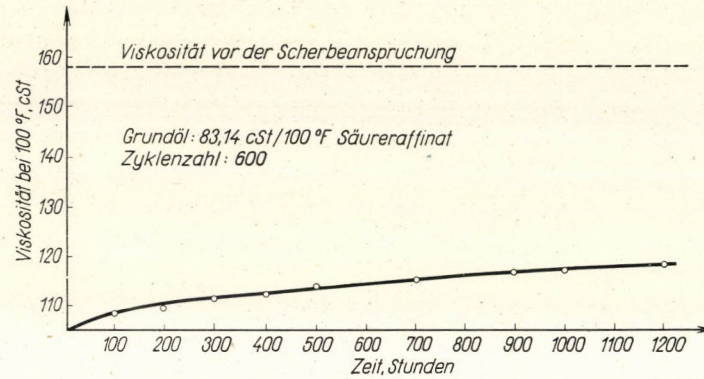


Abb. 1. Viskositätsänderung nach Scherbeanspruchung eines mit 5% Polycetylmetacrylat legierten Öles

Rheologische Eigenschaften vaselinartiger Stoffe

Nach OSTWALD sind Vaseline Isogele. Im Aufbau der Gelstruktur besitzen die Paraffinkristalle eine besondere Bedeutung. Verschiedene Vaseline und paraffinhaltige Öldestillate weisen unterhalb ihres Tropfpunktes quasiplastisches Verhalten auf.

Bisherigen Untersuchungen nach haben zwar Vaseline keine Mizellarstruktur, trotzdem ist ihr Fließverhalten infolge der vorhandenen beiden Phasen (Paraffin und Öl) anomal.

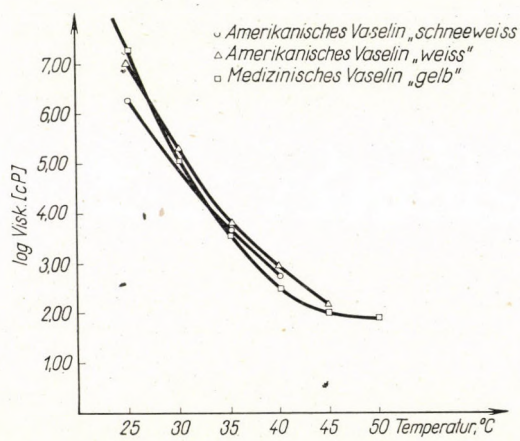


Abb. 2. Änderung der Quasiviskosität von Vaselinen als Funktion der Temperatur bei einer Schubspannung von 150 g/cm²

Da vom praktischen Standpunkt besonders das Fließverhalten unterhalb des Schmelzpunktes interessant ist, wurden unsere Untersuchungen zum größten Teil zwischen 20—50° ausgeführt. Unsere Ergebnisse zeigten, daß verschiedene Normal- und Isoparaffin enthaltende Vaseline unter 50° eine von der Schubspannung abhängige Quasiviskosität besitzen. Da die Paraffinkristalle um 50° schmelzen, ändern sich die Konsistenzeigenschaften in diesem

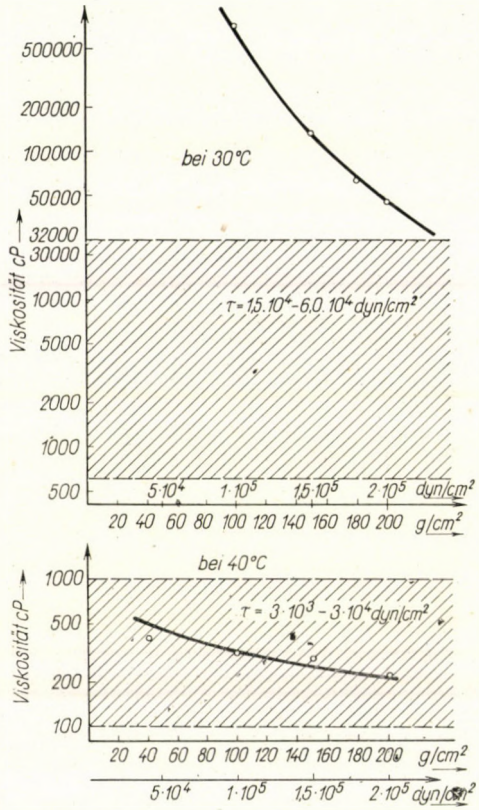


Abb. 3. Viskosität eines gelben medizinischen Vaselins, gemessen im Rheoviskosimeter und im Rotationsviskosimeter

Temperaturgebiet sprunghaft. Diese Erscheinung ist um so ausgeprägter, je mehr Normal- und Isoparaffine im Vaselin vorhanden sind. Gelbe Vaseline, welche an öligen Anteilen reicher sind, ändern ihre rheologischen Eigenschaften mit der Temperatur gleichmäßiger. Es konnte auch festgestellt werden, daß der Wert der Quasiviskosität und dessen Abhängigkeit von der Schubspannung um so höher liegt, je reicher das Vaselin an Normal- und Isoparaffinen ist.

Abb. 2 zeigt die Fließkurven von Vaselinen und die Temperaturabhängigkeit der Konsistenz. Die Viskositätszahlen wurden im Höppler-Rheoviskosimeter

bei einer Schubspannung von 150 g/cm^2 bestimmt. Es kann festgestellt werden, daß bei den hochparaffinhaltigen weißen und hochölhaltigen gelben Vaselinen ähnlicherweise eine Abnahme von 4—5 Größenordnungen in der Viskosität (10^7—10^2 cP), bei einer Zunahme der Temperatur von 25 auf 50° nachzuweisen ist.

Es soll erwähnt werden, daß das rheologische Verhalten der Vaseline von Erscheinungen der Thixotropie begleitet wird. Ein Abbruch der Viskosität kann durch Vergleich der Ergebnisse des Rheoviskosimeters und des Rotationsviskosimeters untersucht werden. Bei praktisch gleicher Schubspannung liegen die Ergebnisse im Rheoviskosimeter um einige Größenordnungen höher als im Rotationsviskosimeter. Da im Rotationsviskosimeter der zeitliche Verlauf der Viskositätsänderungen verfolgt wird, beziehen sich die hier erzielten Ergebnisse auf die »zerstörte« Struktur.

Abb. 3 zeigt die Viskositätsdaten als Funktion der Schubspannung bei 30 und 40°. Es wurden zur gleichen Zeit auch die im Rotationsviskosimeter gemessenen Maximal- und Minimalwerte ermittelt. Abbildung 3 zeigt, daß oberhalb 40° die Unterschiede verschwinden, da natürlich auch die Struktur des Stoffes durch Schmelzen der Paraffinkristalle verschwindet.

Rheologische Eigenschaften der Schmierfette

Die Schmierfette sind Gele mit mizellarer Struktur, welche ebenfalls pseudoplastische Körper darstellen, also einen Fließpunkt besitzen. Die rheologische Untersuchung dieser Stoffgruppe steht am Beginn der Entwicklung. Die bisher zur Verfügung stehenden Daten sind zur eindeutigen Charakterisierung dieser Stoffgruppe noch nicht geeignet. Es sei nur erwähnt, daß die Untersuchung dieser Körper besonders schwierig ist. Der Ausgangszustand ist schwer reproduzierbar und die rheologischen Kurven, besonders die Temperaturzusammenhänge weisen oft unregelmäßige, sprunghafte Änderungen auf. Dies steht oft mit der Bildung oder dem Zerfall von bei verschiedenen Temperaturen stabilen Molekülverbindungen im Zusammenhang. Oft zerfällt zur gleichen Zeit das submikroskopische oder mikroheterogene Gefüge in makroheterogene Phasen.

Unter den vielen Faktoren, welche die rheologischen Eigenschaften der Fette beeinflussen, soll hier beispielsweise der Zusammenhang zwischen dem Säuregrad und den rheologischen Eigenschaften von Calciumkomplexfetten erwähnt werden. Der Zusammenhang weist darauf hin, daß die Fließeigenschaften dieses komplizierten Systems durch ganz geringfügige chemische Änderungen beeinflußt werden können. Tab. I zeigt die Zusammensetzung und die physikalischen Eigenschaften der von uns hergestellten Calciumkomplexfette. Eines der Fette ist ein wenig sauer, das andere neutral, das dritte alkalisch.

Tabelle I

Kennzahlen von Calciumkomplexfetten verschiedenen Säuregrades

Kennzahlen	Alkalisch	Neutral	Sauer
Calciumoleat, Gew.-%	15	15	15
Calciumacetat, Gew.-%	6	6	6
Dynamoöl, Gew.-%	79	79	79
Säurezahl äqu., mg KOH/g	—0,36	0	+0,22
Ruhpenetration, mm/10	295	268	235
Walkpenetration, mm/10	320	308	264
Tropfpunkt, Ubb.°C, höher als	230	230	230
Synerese, % in 24 Std. bei 100°C	0	0	0
Wasser, Vol.-%	0	0	0
Korrosion an Kupfer und Stahlplatten	0	0	0

Die Alkalität wurde als äquivalente negative Säurezahl ausgedrückt. Die drei Schmierfette haben einen Tropfpunkt von 230° und abgesehen vom Säuregrad die gleiche Zusammensetzung. Die Konsistenzdifferenzen hingegen sind ganz bedeutend. Abb. 4 zeigt die Ruh- und Walkpenetration als Funktion des

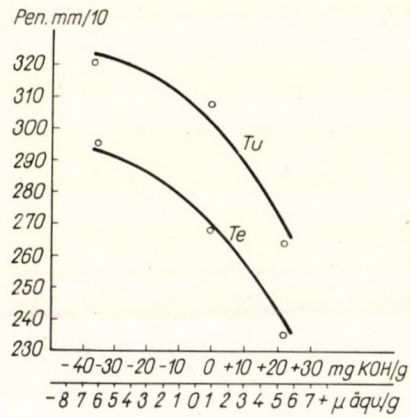


Abb. 4. Zusammenhang zwischen dem Säuregrad und der Penetration von Komplexfetten
Te: Ruhpenetration, Tu: Walkpenetration

Säuregrades. Beide Werte nehmen mit wachsendem Säuregrad ab. Die Fette wurden im Höpplerschen Rheoviskosimeter untersucht. Die Quasiviskosität wurde als Funktion der Schubspannung, der Temperatur und des Säuregrades bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, daß die Quasiviskosität, wie bei sonstigen Schmierfetten, so auch hier mit zunehmender Schubspannung abnimmt. Mit wachsendem Säuregrad wächst jedoch auch die Quasiviskosität bei konstanter Schubspannung.

Schmierfette besitzen oft eine sogenannte Gelthixotropie. Dies ist eine der Thixotropie ähnliche Viskositätsänderung, welche jedoch ohne Übergang vom

Gel- in den Solzustand vor sich geht. Schmierfette werden in dieser Hinsicht durch die Differenz der Ruh- und Walkpenetration charakterisiert. Abb. 5 zeigt, daß die Gelthixotropie dieser Fette um so höher ist, je höher der Säure-

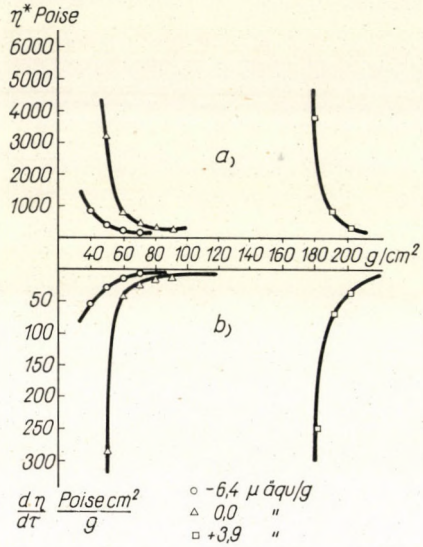


Abb. 5. Änderung der Quasiviskosität von Komplexfetten als Funktion der Schubspannung und des Säuregrades bei 60° C (*a*). Differenzierte Kurve (*b*)

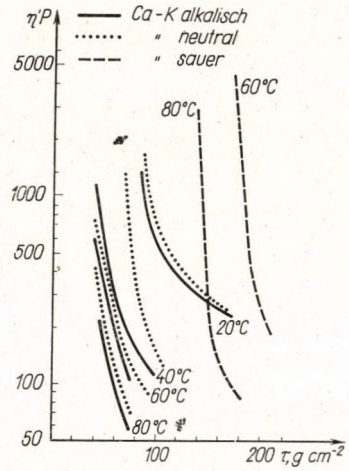


Abb. 6. Quasiviskositätskurven von Komplexfetten, gemessen im Rheoviskosimeter

grad. Der obere Teil der Abbildung 5 zeigt die Fließkurven verschieden saurer Fette bei 60°. Im unteren Teil der Abbildung wurden durch graphische Differenzierung die Änderungen der Quasiviskosität als Funktion der Schubspannung dargestellt. Mit wachsender Schubspannung nehmen die der Einheit

der Schubspannung entsprechenden Viskositätsdifferenzen ab. Die Kurven nähern sich einander. Dies weist darauf hin, daß bei genügend hohen Schubspannungen die Anfangs recht verschiedenen Fette ähnliche Quasiviskosität besitzen können.

Abb. 6 zeigt die Quasiviskositätskurven der Fette für verschiedene Temperaturen.

Es soll noch kurz darauf hingewiesen werden, daß sich eine Anzahl von chemischen Einflüssen auf die rheologischen Eigenschaften auswirkt. Der Seifengehalt ist besonders bedeutsam, jedoch kann bei gleichem Seifengehalt z. B. die Kochzeit oder die Art der Herstellung die rheologischen Eigenschaften von Schmierfetten beeinflussen.

Rheologische Eigenschaften von Bitumen

Auch die Bitumen sind kolloiddisperse Systeme, in welchen die Asphalthene die disperse Phase, die Ölanteile die kontinuierliche Phase bilden, während die Harze als Schutzkolloide wirken. Unterhalb des Erweichungspunktes besitzen auch diese Körper Fließpunkte, und weisen eine Strukturviskosität auf. In diesem Temperaturintervall ist ihre Deformation eine plastische, jedoch sind bei der Deformation außer den plastischen Eigenschaften besonders bei geblasenen Bitumen und bei nicht zu hoher Schubspannung viskoelastische Erscheinungen nachzuweisen.

Bei höherer Temperatur nehmen sowohl der Fließpunkt wie auch die elastischen Eigenschaften ab. Der Fließpunkt verschwindet bei gewissen Temperaturen ohne daß dabei auch die Strukturviskosität verschwinden würde. Im Gebiet des Erweichungspunktes verschwinden allmählich die plastischen Eigenschaften, bis schließlich der Newtonsche Zustand erreicht wird.

Die rheologischen Eigenschaften der Bitumen werden zurzeit oft durch konventionelle Kennzahlen charakterisiert. Die Penetration, der Erweichungspunkt, die Duktilität, der Brechpunkt und die Schwimmprobe weisen eigentlich mittelbar auf rheologische Eigenschaften hin. Die beste Annäherung an tatsächliche rheologische Eigenschaften wird durch die Bestimmung der Penetration erreicht. Hier ist besonders das Penetration-Temperatur-Verhalten von Bedeutung.

In Hinsicht der Penetration soll noch erwähnt werden, daß bei gegebener Temperatur für geblasene Bitumen gleicher Herkunft zwischen den Fließpunkten und der Penetration ein eindeutiger Zusammenhang besteht. Abb. 7 zeigt diesen Zusammenhang für ein Destillationsbitumen mit einem Erweichungspunkt von 49° und die aus demselben hergestellten Verblasungsprodukte.

Die Charakterisierung von Bitumen auf Grund absoluter Einheiten ist eine neuere Errungenschaft. Da die Eigenschaften der Bitumen stark tempera-

turabhängig sind, müssen bei der Bewertung in verschiedenen Temperaturintervallen verschiedene Gesichtspunkte beachtet werden. Im plastischen und viskoplastischen Temperaturintervall können die besten Ergebnisse durch Fließkurven ermittelt werden. Abb. 8 zeigt z. B. die Quasiviskosität als Funktion

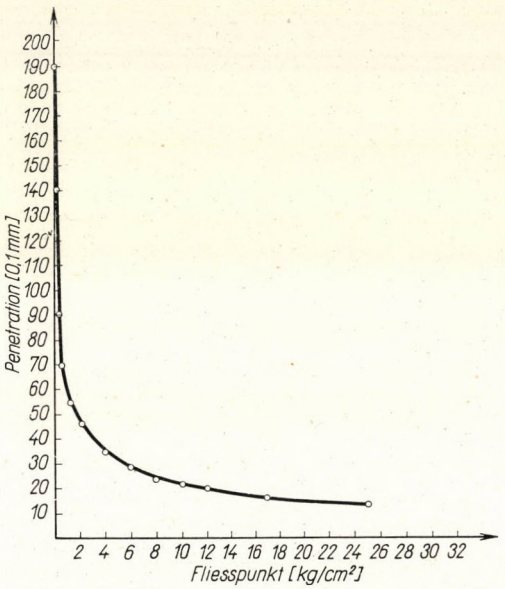


Abb. 7. Zusammenhang zwischen der Penetration und dem Fließpunkt von Nagylengyeler geblasenem Bitumen

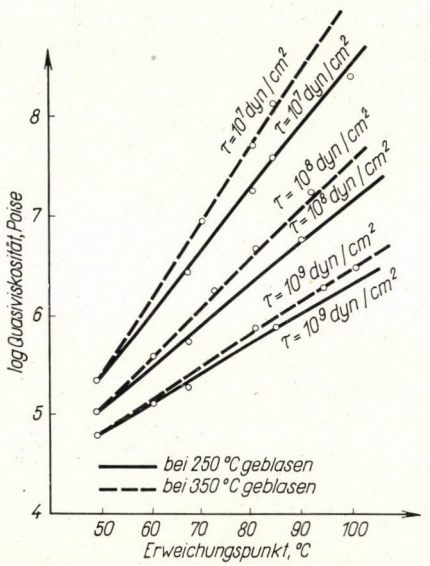


Abb. 8. Die Quasiviskosität von Nagylengyeler geblasenem Bitumen bei 30° C

der Schubspannung einiger, aus einem 50° RuK Bitumen Nagylengyeler Herkunft geblasener Produkte bei 30°. Solche Zusammenhänge weisen auf wichtige Eigenschaften hin. Die Abbildung zeigt z. B., daß bei höherer Verblasungstemperatur für gleichen Erweichungspunkt bei gleicher Schubspannung und bei 30° die Quasiviskositätswerte höher ausfallen. Diese Unterschiede nehmen jedoch mit zunehmender Schubspannung ab.

Auch oberhalb des Erweichungspunktes sind bedeutende Viskositätsunterschiede zu verzeichnen, obgleich sich die Bitumen hier bereits als Newtonsche Flüssigkeiten verhalten. Diese Unterschiede sind von der Herkunft und Verarbeitung des Bitumens abhängig.

Im tieferen Temperaturintervall machen sich bereits elastische Effekte bemerkbar. Hier müssen die rheologischen Kennzahlen nicht nur als Funktion der Deformationsgeschwindigkeit untersucht werden. Es muß das Maß der Deformation als Funktion der Zeit und ferner das Maß der Deformationsgeschwindigkeit bei gegebenen äußeren Kräften charakterisiert werden. Auch die Rückfederung und die Relaxation der Spannungen müssen untersucht werden. Es wurden verschiedene Bitumen in der Nähe von 0° in Hinsicht der Druckbeanspruchung untersucht. Es zeigte sich, daß mit wachsender Deformationszeit und steigender Temperatur bei konstanter Druckspannung das Maß der Deformation ganz unabhängig von der Herkunft der Versuchsmuster zunimmt. Es wurde auch festgestellt, daß bei konstanter Druckspannung und wachsender Deformationszeit die Rückfederung abnimmt. Verschiedene Bitumen zeigten zwar eine gemeinsame Richtung dieser Erscheinungen, jedoch in verschiedenem Maße. Ein Nagylengyeler Destillationsbitumen mit einer Penetration von 20 zeigte bei 10%iger Deformation eine Rückfederung von 50%, während ein ähnliches geblasenes Produkt eine Rückfederung von 80% aufwies.

Es konnte im Rahmen dieser kurzen Zusammenfassung kein umfassendes Bild über die rheologischen Eigenschaften der Erdölprodukte gegeben, sondern nur auf einige charakteristische Eigenheiten kurz hingewiesen werden, um dadurch ein Bild über die neuere Entwicklung und die Wichtigkeit der Rheologie auf dem Erdölgebiet hervorzuheben.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird über einige Untersuchungen auf dem Gebiet der rheologischen Eigenschaften der Erdölprodukte hingewiesen. Nach kurzem Erwähnen der viskosen Eigenschaften von Treibstoffen und Schmierölen bei normaler Temperatur wird auf das rheologische Verhalten von quasiviskosen polymerlegierten Motorenölen eingegangen. Das Kälteviskositätsverhalten von Schmierölen wird kurz behandelt. Einige rheologische Ergebnisse auf dem Gebiet der Vaseline, der Schmierfette und der Bitumen werden erwähnt. In Hinsicht der letzten Stoffgruppe werden besonders Versuche auf dem Gebiet der Elastizität hervorgehoben.

Rheological Properties of Petroleum Products

GY. MÓZES, M. FÉNYI, A. FEHÉRVÁRI and E. VÁMOS

Summary. The behaviour of rheologically anomalous petroleum products was investigated. It was established that lubricating oils possessing Newtonian flow properties at room temperature and above, exhibit an anomalous behaviour at lower temperatures due to several reasons. Lubricating oils having a "paraffin pour point" are also thixotropic.

Lubricating oils containing polymer additives are also anomalous within definite temperature and concentration ranges. The heat and shear stabilities were investigated in this connection and a characteristic number was established for the effectiveness of the additives.

Vaseline like substances are pseudo plastic gels at normal temperatures and are therefore thixotropic. When the temperature increases, the flow state is changed discontinuously and the substance exhibits normal behaviour.

As regards the rheologic properties of bitumina, it is stated in accordance with literature data that they are the function of the origin of the bitumen, of the treating method and of the temperature. The flow properties are changed from the Newtonian behaviour up to the Bingham state, and all the transitional forms can also be found.

Lubricating greases are pseudoplastic gels, the VT behaviour of which is a function of the composition and corresponds to a more or less steep continuous curve, or to a discontinuous curve. They may show thixotropic or rheopectic properties depending on the preparation method. The rheological properties of lubricating greases depend on the pretreatment to a great extent.

О реологических свойствах нефтепродуктов

ДЬ. МОЗЕШ, М. ФЕНЬИ, А. ФЕХЕРВАРИ, и Э. ВАМОШ

Резюме. Были исследованы реологические свойства аномальных нефтяных продуктов. Установили, что смазки, при высоких или нормальных температурах имеющие свойства ньютонских жидкостей при низких температурах из-за разных причин ведут себя как аномальные жидкости. Масла, при затвердивании которых выделяется парафин одновременно являются и тиксотропами.

Масла, содержащие полимеры в определенном температурном интервале и при определенной полимерной концентрации тоже имеют аномальную текучесть. Для этих масел определили число, характеризующее температурную стабильность, стабильность среза и влияние полимеров.

Вазелино-подобные материалы при нормальной температуре — подобно низкотемпературным смазкам — являются псевдопластическими гелями и в то же время тиксотропами. С повышением температуры резким скачком становятся нормально текучими.

При реологическом исследовании битумов пришли к тому, что известно из литературы — а именно: их реологические свойства зависят от происхождения, способа переработки и температуры, и имеют текучесть от нормальной до Бингамаской включительно.

Машинные смазки являются псевдопластическими гелями, их температурная кривая вязкости — имеет крутое падение или излом в зависимости от состава. Имеют трикостропическое или реопексиальное свойства, в зависимости от способа производства их. Их реологические свойства в высокой степени зависят от первоначального состояния.

Gyula Mózes
Frau Márta Fényi
Antal Fehérvári
Dr. Endre Vámos

Veszprém, Wartha Vince u. 2—6, Ungarn

AUSWERTUNG VON PRÜFLÄUFEN MIT HILFE CHEMISCHER UND PHYSIKALISCHER ANALYSE

W.-S. SCHEEL

(Institut für Verbrennungskraftmaschinen an der Schiffbautechnischen Fakultät der Universität Rostock, DDR)

Eingegangen am 15. April 1962*

Einleitung

Das komplexe Fachgebiet der Schmierungstechnik, das alle Probleme von der Herstellung bis zur Anwendung von Schmierstoffen umfaßt, erfordert zu seiner Beherrschung die verständnisvolle Zusammenarbeit von Chemiker und Physiker einerseits und Maschinen- und Motorenbauer andererseits. Die stürmisch fortschreitende Entwicklung der modernen Technik macht diese Zusammenarbeit immer bedeutungsvoller, wenn der rationellste Einsatz der Schmierstoffe in Maschinen und Motoren erreicht werden soll. Es hat dabei ziemlich lange gedauert, bis man erkannt hat, wie weit die Analyse des Chemikers bzw. Physikers im Laboratorium nützlich sein kann, und man muß dazu feststellen, daß es bis heute noch nicht befriedigend gelungen ist, eine gemeinsame Sprache zu finden.

Wenn man sich vergegenwärtigt, daß kein geringerer als LIONARDO DA VINCI sich als historisch bekannter Erster schon Ende des 15. Jahrhunderts mit Problemen der Reibung und Schmierung befaßt hat, und daß seit den ersten systematischen wissenschaftlichen Arbeiten von AMONTONS um 1700 — also seit mehr als 260 Jahren — eine ganze Menge Arbeit zur Erforschung dieser Zusammenhänge geleistet worden ist, dann kann das bis heute Erreichte noch keineswegs befriedigen. Wir müssen bekennen, daß wir immer noch mehr am Anfang als am Ende der Kenntnisse stehen. Dazu kommt, daß alle wissenschaftlichen Disziplinen, die an der Erforschung von Reibungs- und Schmierungsfragen beteiligt sein müßten, zwar in den letzten Jahrzehnten in ihrer Zusammenarbeit bemerkenswerte Fortschritte erzielt haben, aber von einem optimalen Effekt noch einigermaßen weit entfernt sind. Vielfach sind dadurch bei angestellten Versuchen nicht alle Einflußfaktoren berücksichtigt worden, wodurch sich dann bei der Auswertung unklare, manchmal auch schiefe Bilder ergeben mußten. Bei zahlreichen Arbeiten, die über Untersuchungen an geschmierten Gleitflächen berichten, ist die Art des verwendeten Schmierstoffes nicht oder nur unvollständig angegeben. Oder ein Forscher, wie der Engländer HARDY, kommt zu der kuriosen Feststellung, daß gerade bei sehr glatten Flächen die größte Reibung auftritt.

* Vorgetragen auf der Erdölkonferenz, Budapest, April 1962.

Erst ziemlich langsam beginnt sich heute die fundamentale Erkenntnis durchzusetzen, daß auch der Schmierstoff als Werkstoff des Maschinen- und Motorenbaues gewertet werden muß und als solcher bereits in die Überlegungen bei der Konstruktion einzubeziehen ist. Auch durch einen noch so hochgezüchteten Schmierstoff können konstruktive Mängel nicht ausgeglichen werden. Ganz allgemein ist festzustellen, daß der Konstrukteur über die Eigenschaften der metallischen und andersartigen Werkstoffe meist ausgezeichnet im Bilde ist, aber über den Werkstoff »Schmierstoff« nur sehr wenig oder auch garnichts weiß.

Methoden der Schmierstoff-Analyse

Wenn auch feststeht, daß Untersuchungen im Laboratorium letzten Endes keine absolute Entscheidung über Eignung oder Nichteignung eines Schmierstoffes bringen können, daß dies vielmehr einer mechanisch-dynamischen Prüfung oder besser noch einer kontrollierten Praxis-Erprobung vorbehalten bleiben muß, so kann nicht übersehen werden, daß solche analytischen Methoden hierzu wertvolle Ergänzungen bringen können. Sie ermöglichen vor allem weitgehend eine einigermaßen zutreffende Vorauswahl. Ohne Kenntnis der wichtigsten Kenndaten (Viskosität, Flammpunkt, Stockpunkt usw.) dürfte auch in der Praxis kaum ein Schmieröl eingesetzt werden. Alle Versuche, zusätzlich zu den allgemein üblichen chemischen und physikalischen Untersuchungen tiefer in die innermolekulare Struktur der Schmierstoff-Kohlenwasserstoffe einzudringen, wie z. B. mit der Infrarotspektroskopie, sind entweder zu kostspielig oder zu zeitraubend, als daß sie im breiteren Rahmen anwendbar sind.

Wertvollere Hilfe hat aber der Techniker von der labormäßigen Analyse, wenn es gilt, die Ölveränderung im Laufe des praktischen Einsatzes zu verfolgen, wobei im allgemeinen die Ermittlung des Zeitpunktes für den Ölwechsel im Vordergrund steht. Üblicherweise stützt man sich bis heute auf die Daten für Neutralisations- und Verseifungszahl, sowie der Gesamtverschmutzung als Normalbenzin-Unlösliches. Die ermittelten Werte werden in Beziehung zu den praktischen Erfahrungen beurteilt. Dem Umfang der aufzuwendenden analytischen Arbeiten sind hierbei aus ökonomischen und zeitlichen Gründen ziemlich enge Grenzen gesetzt. Es wird immer versucht, möglichst mit nur einer und zwar möglichst einfach zu ermittelnden Kennzahl die Ölwechselgrenze zu bestimmen. Hierbei wurde im Ungarischen Erdöl und Erdgas Forschungsinstitut von D. Haag in Straßenversuchen sehr interessantes und wertvolles Material verarbeitet [1]. Es erscheint recht bedeutungsvoll für die Praxis, daß hierbei eine recht deutliche Proportionalität zwischen Schlammgehalt und Verkokungsneigung festgestellt werden konnte. So scheint sich die Möglichkeit abzuzeichnen, nach dem Conradson-Test allein mit für die Praxis

ausreichender Genauigkeit die Ölwechselgrenzen zu bestimmen und zu kontrollieren. Eine noch schnellere Methode wurde mit Hilfe eines neu entwickelten Chromatoskops geschaffen.

Die viel versuchte Anwendung von Tüpfeltesten, die auch im Tankstellenbetrieb gültige Aussagen über die Ölwechselgrenze ermöglichen soll, dürfte nach dem heutigen Stand der Dinge noch als etwas problematisch anzusehen sein. Vor allem bei der Prüfung legierter Schmieröle ergeben sich nur dann exakte Beurteilungsmaßstäbe, wenn die Art des Legierungszusatzes bekannt ist und eine entsprechende Anfärbung des Chromatogramms durchgeführt wird.

Wenn es sich aber auf der anderen Seite um die Aufklärung von Schadensfällen oder Forschungsprobleme handelt, kann der Rahmen der analytischen Arbeiten weit größer gezogen werden. Der Umfang richtet sich dann nach der zu beantwortenden Frage. Einen sehr umfassenden Bericht hierüber gab kürzlich M. Brunner, Zürich [2]. Bei seinen im Eidgenössischen Material-Prüfungs-Amt durchgeführten Arbeiten werden neben dem Original-Versuchsmaterial, auch das durch Separieren entschlammte Öl und der dabei abgeschiedene Schlamm untersucht. Besonders interessant erscheint dabei die dosierte Einwirkung von Ultraschall auf Frisch- und Gebrauchtöl. Die Abnahme der Viskosität in Abhängigkeit von der Beschallungsdauer erlaubt Rückschlüsse auf Vorhandensein und Menge von Viskositäts-Index- Verbesserern. Dort wurden auch Meßblätter entwickelt, die es ermöglichen, bei Kenntnis der Ausgangsviskosität des Schmieröls aus dem Viskositätsabfall annähernd auf den Grad einer eventuell vorliegenden Kraftstoffverdünnung zu schließen. Es wird auch nachdrücklich darauf hingewiesen, daß es bei allen solchen Bemühungen entscheidend darauf ankommt, daß die zur Verfügung stehende Probe auch wirklich repräsentativ (d. h. nicht noch sekundär verschmutzt) ist und eine einwandfrei gezogene Durchschnittsprobe darstellt.

Auf Grund von Erfahrungen, die der Verfasser im Laufe einer heute mehr als 15jährigen Praxis sammeln konnte, erscheint es zweckmäßig, zunächst eine Groborientierung über den voraussichtlichen Status der Probe durchzuführen. Neben der rein visuellen Betrachtung — unterstützt durch einen papierchromatographischen Tüpfeltest — wurde eine kurze Erhitzungsprobe im Porzellantiegel durchgeführt. Aus eventuell dabei auftretenden Knackgeräuschen oder gar Schäumen können Hinweise auf merklichen Wassergehalt gewonnen werden. Auch die ungefähre Höhe des Flammpunktes kann bereits dabei festgestellt werden.

Es wird dann an der Originalprobe ohne vorheriges Filtrieren oder Separieren eine Bestimmung der Gesamtverschmutzung als Normalbenzin-Unlösliches durchgeführt. Hierbei wird nach DIN 51 557 und DIN 51 588 (Entwurf) [3] verfahren. Beim Abfiltrieren des Niederschlages ergeben sich natürlich bei Gegenwart von HD-Zusätzen zum Teil beträchtliche Schwierigkeiten.

Wir sind ihnen dadurch begegnet, daß wir in den Glasfiltertiegel 1 G 4 die doppelte Menge Kryolith als nach DIN 51 557 vorgesehen einbrachten und mit einem möglichst kleinen Unterdruck sehr langsam filtrierten. Auch bei Verwendung von Asbest anstelle von Kryolith, wie nach DIN 51 588 (Entwurf) vorgeschlagen, erscheint eine Verdopplung der Menge angebracht. Es war so in allen Fällen möglich, eine einwandfreie Filtration zu erreichen, ohne daß die Verwendung eines Membranfilters oder eines Koagulierungsmittels notwendig wurde. Anschließend wurden aus dem Filterrückstand die Harze und Asphalte mit heißem Benzol ausgewaschen und ihre Menge durch Differenzwägung bestimmt.

Aus der Oxidasche kann ein Urteil über Menge und Art des Metallabriebs gewonnen werden. Bei der Auswertung muß natürlich berücksichtigt werden, daß die Metalle durch das Ausglühen in ihre Oxide übergeführt werden. Wenn man aber die vereinfachende Annahme macht, daß aller Metallabrieb aus Eisen besteht und dann stöchiometrisch wieder von Oxid auf Metall, d. h. in diesem Falle von Fe_2O_3 auf Fe, umrechnet, dann kann man die Menge mit für die Praxis ausreichender Genauigkeit erfassen. Einige Schwierigkeiten ergeben sich zwangsläufig bei Anwesenheit von aschebildenden Legierungszusätzen. Hier muß man den Oxidasche-Gehalt des Frischöles kennen, um die Menge des Metallabriebes aus der Differenz zwischen Gesamtasche des Gebrauchtöles und Gesamtasche des Frischöles zu berechnen. Die Tatsache, daß ein Wirkstoff im Laufe der Betriebsdauer allmählich abgebaut wird und demgemäß auch der von ihm herrührende Ascheanteil geringer wird, kann nach unseren Erfahrungen vernachlässigt werden, weil diese an sich schwer exakt erfaßbare Abnahme in ihrer Größenordnung kaum ins Gewicht fällt.

Auf diesem Wege ist es mit ausreichender Genauigkeit möglich, nicht nur die Menge der Gesamtverschmutzung sondern auch deren Zusammensetzung zu ermitteln. In der weitaus überwiegenden Zahl der vom Verfasser begutachteten Fälle ergab sich die Feststellung, daß der größte Teil der Gesamtverschmutzung aus kohligen Substanzen bestand. Diese müssen aus unvollständiger Verbrennung des Kraftstoffes entstanden sein und sind in ihrer Ursache auf technische Mängel des Motors oder in unsachgemäße Fahrweise zurückzuführen. Es handelte sich also nicht um Qualitätsmängel des Schmierstoffs, wie immer so gern behauptet wird.

Neutralisationszahl und Verseifungszahl gelten ebenfalls mit als Maß für die wesenseigene Ölalterung. Ihre vorrangige Bedeutung haben diese Kennzahlen für die Beurteilung des Alterungsstatus' von Turbinenölen. Für die Begutachtung von Schadensfällen wurden sie zwar mitbestimmt, jedoch nur bei außergewöhnlicher Höhe in Ausnahmefällen mit zur Beurteilung herangezogen.

Wichtiger dürfte es sein, die Ölprobe durch Filtrieren oder Schleudern vom Schlamm zu befreien, um dann aus Viskosität und Flammpunkt des ent-

schlammten Öles ein Mass für eventuell vorliegende Verdünnung durch Kraftstoff oder Eindickung auf Grund von wesenseigener Ölalterung zu gewinnen. Vielfach sind Praktiken bekannt geworden, den Zeitpunkt für Ölwechsel dann festzulegen, wenn die gemessene Viskosität um 25% nach oben oder unten vom Frischölwert abweicht. Diese Methode dürfte aber nur sehr bedingt eine sichere Beurteilung ermöglichen, sondern kann immer nur im Zusammenhang mit anderen Kenndaten bewertet werden.

Eine Durchmusterung der festen Fremdstoffe und der Asche mit dem Mikroskop im Auflicht kann weitere unter Umständen sehr wertvolle Beurteilungsunterlagen bringen. Auch mit einer qualitativen und quantitativen Analyse der Asche lassen sich zusätzliche Erkenntnisse, besonders über die Art des Metallabriebs gewinnen.

Auswertung von Prüfläufen in unserem Institut

In unserem Institut laufen zur Zeit ausgedehnte Versuchsläufe im Rahmen einer Vertragsforschung mit der Zentrale-Entwicklung-Konstruktion (ZEK) in Roßlau. Es werden dabei das motorische Verhalten und die Schmierölveränderung untersucht bei verschiedenen Schwefelgehalten im Kraftstoff und verschiedenen Schmierölqualitäten. Das Ziel ist, hierbei gesetzmäßige Abhängigkeiten zu ermitteln.

Die erste Serie von 100 Stunden-Prüfläufen, die vorwiegend orientierenden Charakter hatten, wurde mit einem Einzylinder-Viertakt-Tauchkolben-Dieselmotor mit einem Zylinderdurchmesser $D = 100$ mm und einem Kolbenhub $s = 140$ mm durchgeführt. Die Nennleistung des Motors war $N_e = 10$ PS bei einer Nenndrehzahl von $n = 1500$ U/min.

Es wurden in den Versuchsläufen Dieselkraftstoffe mit verschieden hohen Schwefelgehalten zwischen 0,09% und 2,4% verwendet. Es handelte sich dabei um originale Kraftstoffe, ohne daß diese durch kraftstofffremde Schwefelverbindungen künstlich in ihrem Schwefelgehalt erhöht worden wären. Als Schmieröle wurden verschiedene, handelsübliche unlegierte und legierte Motorenöle aus DDR-Erzeugung und aus Importen eingesetzt. Ihre Veränderung wurde durch Untersuchung von Proben, die nach 30, 60, 90 und 100 Stunden Laufzeit entnommen wurden, im Laboratorium verfolgt.

Eine Grundvoraussetzung für einwandfreie Versuchsergebnisse war eine sachgemäße Probenahme, wobei jeweils nur soviel Analysenmaterial entnommen werden durfte, daß ein Nachfüllen von Frischöl oder gar ein Ölwechsel nicht notwendig wurde. Mit Rücksicht auf die zahlreichen möglichen Fehlerquellen wurde von vornherein darauf verzichtet, mit einem größeren Arbeitsaufwand absolut exakte Durchschnittsproben der gesamten Ölfüllung zu erhalten. Es wurde vielmehr dafür gesorgt, daß mit größtmöglicher Sorgfalt

die Probenahme in genau gleicher Weise und an der gleichen Stelle des Motors erfolgte, damit aus den so erhältlichen Relativwerten ein verwertbares Bild erhalten werden konnte.

Mit der Analyse im Laboratorium wurden folgende Werte ermittelt:

1. Gesamtverschmutzung als Normalbenzin-Unlösliches,
2. Feste Fremdstoffe als Benzol-Unlösliches,
3. Oxidasche,
4. Neutralisationszahl, und
5. Verseifungszahl.

Aus diesen Daten wurde in erster Linie die Menge und Zusammensetzung der Gesamtverschmutzung nach

1. Harzen und Asphalten als Produkten der wesenseigenen Ölalterung,
2. kohligen Bestandteilen (vorwiegend Verbrennungsruß),
3. Metallabrieb (aus der Oxidasche berechnet) bestimmt.

Von der motorischen Seite wurde hiermit in Zusammenhang das Kolbenbild nach dem Schema von E. KRUPPKE bewertet.

In der gemeinsamen von Ingenieur und Chemiker vorgenommenen Auswertung der Versuchsergebnisse ergaben sich folgende, uns wesentlich erscheinende Feststellungen:

1. Nachdem es möglich war, zunächst von einem fast völlig schwefelfreien Dieselkraftstoff aus Synthese auszugehen und später stufenweise Kraftstoffe mit höheren Schwefelgehalten bis zu 2,4% zu fahren, konnte festgestellt werden, daß bei ansteigendem Schwefelgehalt bis zu 0,5% noch keine merkliche Abweichung in der Veränderung des Kolbenbildes und des Motorenöles erkannt werden kann. Erst, wenn mehr als 0,5% Schwefel im Kraftstoff vorhanden ist, gab sich dies progressiv im Betriebsverhalten von Motor und Schmieröl zu erkennen.

2. Steigender Schwefelgehalt im Kraftstoff bewirkt eine Erhöhung der Gesamtverschmutzung, die fast ausschließlich zu Lasten der Bildung kohliger Substanzen geht. Nach unserer Ansicht dürften hierfür folgende Vorgänge verantwortlich sein:

a) Der Kraftstoffschwefel begünstigt die Unvollständigkeit der Verbrennung, also auch die Bildung von Verbrennungsruß. Es fiel in diesem Zusammenhange auf, daß die eingesetzten Kraftstoffe mit zunehmendem Schwefelgehalt auch eine progressiv ansteigende Verkokungsneigung (Conradson-Test) aufwiesen.

b) Die bei der Verbrennung gebildeten Oxide des Schwefels bilden zusammen mit dem Verbrennungswasser Schweflige- und Schwefelsäure. Diese wirken auf das Schmieröl in der Art einer Nachraffination ein, und dies kann bis zur Bildung kohliger Substanzen gehen.

3. Aus den Analysenwerten der Neutralisationszahl und der Verseifungszahl, deren Bestimmung ohnehin durch das sehr dunkle Untersuchungsmaterial erschwert war, ließ sich zwar eine Zunahme im Laufe der fortschreitenden Betriebsstunden erkennen, ergab sich jedoch keine merkliche Abhängigkeit im Sinne der gestellten Versuchsaufgaben. Es wurde deshalb später auf ihre Bestimmung verzichtet.

4. Ein Unterschied zwischen legierten und unlegierten Motorenölen ließ sich über die ersten 30 Betriebsstunden dadurch erkennen, daß in diesem Zeitraum bei legierten Ölen die Verschmutzung des Öles schneller zunahm als bei unlegierten, während andererseits das Kolbenbild bei Gegenwart von Wirkstoffen sauberer blieb. Erst bei längeren Laufzeiten zeigt sich dann das allgemein ungünstigere Verhalten der unlegierten Motorenöle.

3. Eine überraschend deutliche Übereinstimmung ergab sich beim Vergleich des im Öl nach Ablauf des ganzen Prüflaufes analytisch bestimmten Metallabriebs mit der Massenabnahme der Kolbenringe. Der aus der Bestimmung der Oxidasche ermittelte prozentuale Metallabrieb wurde auf Grund der im Motor verbliebenen restlichen Gesamtölmenge auf den absoluten Gesamtwert umgerechnet. Ein Vergleich mit dem als Massenabnahme bestimmten Verschleiß der Kolbenringe ergab in allen Fällen, daß dieser ein Drittel bis zwei Fünftel des laboranalytisch bestimmten Metallabriebs betrug. Danach kann man mit einiger Berechtigung feststellen, daß die bereits besprochene vereinfachende Annahme und die stöchiometrische Umrechnung von Oxid auf Metall eine ausreichende Genauigkeit für die labormäßige Auswertung solcher Prüfläufe ergibt.

Es ist leider unmöglich, Einzelheiten über das inzwischen erarbeitete Versuchsmaterial hier vorzulegen. Es kann aber auf Grund dieser Unterlagen gesagt werden, daß es in der beschriebenen Art der Auswertung gut möglich ist, Unterschiede in der Wirksamkeit verschiedener Typen von Legierungszusätzen festzustellen oder bei gleichem Zusatz annähernd auf die zugesetzte Menge zu schließen. Sehr deutlich gibt sich in diesem Zusammenhange die korrosionsfördernde Wirkung gewisser Oxydations-Inhibitoren in einer Erhöhung des Metallabriebs zu erkennen. Es war beispielsweise einwandfrei festzustellen, daß bei Verwendung von Thiophosphaten als Oxydations-Inhibitoren die Korrosionsförderung bei Zinkbasischen Wirkstoffen geringer war als bei Calciumbasischen.

Auf Grund verschiedener Anregungen von W. BAUER wird in Kürze auch noch die Untersuchung des durch Zentrifugieren abgetrennten Ölschlammes in die Laboratriumsarbeiten einbezogen. BAUER berichtete auf einer Gastvorlesung, die im Januar 1962 in Kurzfassung [4] veröffentlicht wurde, von Untersuchungen von Schmieröl aus einem norwegischen Tanker mit einer Götaverke-Maschine. Nach seinen Feststellungen ist die Ermittlung der Neutralisationszahl und Verseifungszahl, wobei üblicherweise der Grenzwert $NZ = 2{,}0$

angesetzt wird, nicht in allen Fällen zutreffend. In der vorstehend genannten Maschine hatte das Schmieröl nach 6000 Betriebsstunden eine Neutralisationszahl von 1,34, eine Verseifungszahl von 3,36 und einen Aschengehalt von 0,07% erreicht. Nach Separieren in einer Laborzentrifuge waren die Ziffern nur unwesentlich verändert: $NZ = 1{,}18$, $VZ = 3{,}08$ und Asche = 0,02%. Danach wäre dies Öl noch als in Ordnung zu befinden. Ein völlig anderes Bild ergab sich aber bei Untersuchung des Zentrifugierschlammes aus der Laborzentrifuge mit einer Neutralisationszahl von nicht weniger als 38. Der Rückstand aus dem Schmierölseparator des Schiffes ergab sogar eine Neutralisationszahl von 115 bei einem Aschgehalt von 9,9%.

Es ist zu vermuten, daß sich in dem Zentrifugierschlamm sowohl der Laborzentrifuge, wie auch des Schmierölseparators an Bord die sauren Bestandteile des Umlauföles — unter Umständen adsorptiv an die festen Fremdstoffe gebunden — in dieser extremen Form anreichern. Möglicherweise werden sich hier auch vom Schwefel herrührende Säurebestandteile finden. Dieser Tatbestand erscheint so bemerkenswert, daß es sich nach unserer Ansicht sehr lohnt, diesem Phänomen forschungsmäßig nachzugehen.

Darüber hinaus lassen sich zusätzlich durch Analyse des entschlammten Öles weitere Erkenntnisse gewinnen. Voraussetzung ist aber, daß eine genügend leitstungsfähige Laborzentrifuge mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von mindestens 10 000 U/min und einem g von mindestens 20 000 zur Verfügung steht. Eine Kontrolle über die vollständige Abtrennung des Schlammes kann durch mikroskopische Beobachtung erreicht werden, um nicht unnötig lange Laufzeiten der Zentrifuge in Kauf zu nehmen.

*

Wir glauben, mit der beschriebenen Methodik der Auswertung motorischer Prüfläufe durch den Ingenieur am Motor und seinen Teilen und den Chemiker im Laboratorium ein Beispiel dafür geben zu können, wie nützlich eine solche verständnisvolle Zusammenarbeit sein kann. Es erscheint uns empfehlenswert zu sein, im Interesse der weiteren wissenschaftlichen Durchdringung dieses komplexen Fachgebietes der Schmierungstechnik diese Zusammenarbeit allgemein noch weiter zu verstärken.

Für die Unterstützung dieser Arbeiten und die Genehmigung hierüber auf der Erdölkonferenz zu berichten, ist der Verfasser dem Institutsdirektor Professor KRANOLD zu Dank verpflichtet.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Reihe von Arbeiten und Normen, die in den letzten Jahren veröffentlicht wurden, befassen sich mit dem Problem der Analyse von gebrauchten Schmierstoffen mit chemischen und physikalischen Methoden. Es wurde dabei versucht, auf Grund der Untersuchungsergebnisse zu beurteilen, ob der Schmierstoff noch einsatzfähig ist oder ausgewechselt werden muß. Das wesentliche Ziel, mit Hilfe einer einfachen und labormäßig zu ermittelnden Kennzahl die Wechselgrenze festzulegen, kann aber nur bedingt als erreicht angesehen werden. Auch chromatographische Tüpfelteste, die in der Praxis sehr leicht durchgeführt werden können, geben nur bei Kenntnis der Art des Schmierstoffes und seiner Legierungszusätze eine einigermaßen sichere Beurteilungsgrundlage. Grundsätzlich setzen ökonomische und zeitliche Gründe dem Umfang der analytischen Arbeiten in diesem Zusammenhang eine Grenze.

Anders bei Analysen, die der Aufklärung von Schadensfällen dienen oder die fortschreitende Schmierstoffveränderung im Verlauf von Prüfstandsversuchen verfolgen sollen. Eine Vielzahl von analytischen Möglichkeiten, die kurz umrissen werden, lassen heute ziemlich umfassende Aussagen auf Grund der Untersuchungsergebnisse zu.

Über die Arbeitsweise und die Auswertung bei den Prüfläufen im Institut für Verbrennungskraftmaschinen an der Schiffbautechnischen Fakultät der Universität Rostock wird im einzelnen berichtet. Sie haben das Ziel, die Abhängigkeit der motorischen und Schmierstoff-Veränderungen von der Höhe des Schwefelgehaltes des verwendeten Dieselkraftstoffes zu studieren.

LITERATUR

1. Haag, D.: Schmiertechnik **8,** 179 (1961).
2. Brunner, M.: Schweizer Archiv **27,** 420 (1961).
3. DIN 51 588 (Entwurf), Erdöl und Kohle **13,** 581 (1960).
4. Bauer, W.: Schiffbautechnik **12,** 25 ff. (1962).

Evaluation of Test Runs by Means of Chemical and Physical Analyses

W. S. SCHEEL

Summary. The problem of investigation of spent lubricants by chemical and physical methods was dealt with in a number of papers and standards published in recent years. It was attempted in these to decide on the basis of experimental results, whether the lubricating oil was still usable or should be discarded. The fundamental aim to establish the characteristic value for the time limit of the oil change by simple laboratory tests cannot yet be considered totally completed. Chromatographic spot tests carried out easily in practice, furnish a somewhat reliable basis for the evaluation only in the case if the quality of the lubricating oil and the incorporated additives are known. The extent of analytcal work involved is limited on principle by economic and time factors.

It is different with analyses to serve the purposes of explaining damages or to follow up the progressing change of lubricating oils in the course of bench tests. Numerous analytical methods outlined in brief now render possible rather comprehensive statements on the basis of experimental results.

Full details are given of the methods applied and the evaluation of test runs in the Institute for Internal Combustion Engines at the Section for Shipbuilding Techniques of the University in Rostock. The test runs were carried out to study the changes of the motor and of the lubricating oil as a function of the sulphur content of the applied Diesel fuel.

Оценка моторных испытаний с помощью химического и физического анализа

В. Ш. ШЕЛ

Резюме. За последнее время было опубликовано много работ и введены стандарты по испытанию отработанных смазочных материалов химическими и физическими способами. На основании этих, принимая во внимание результаты испытаний, стремились определить, годен ли еще смазочный материал, или необходимо сменить. В настоящее время еще только отчасти можем считать решенным ту более существенную цель, чтобы определить необходимость замены масла на основании одной величины, легко измеряемой в лаборатории. Хроматографические капельные анализы легко осуществимы в практике, но их можно применять более-менее достоверно только в том случае, если характер масла и состав присадки известны. В этом отношении подробность аналитических работ принципиально ограничиваются экономическими факторами и сроками.

Другое дело, если речь идет о выявлении ущерба, или о том, что при испытании моторов на сколько изменилось масло. Имеются широкие аналитические возможности дать основательную оценку испытуемого материала. Эти вопросы излагаются автором.

Подробно ознакомляет со способами оценки моторных испытаний, проведенных на Кафедре двигателей внутреннего сгорания факультета судостроения роштокского Политехнического института. Цель этих испытаний была и изучение изменения моторов и смазочных материалов в зависимости от содержания серы в примененном дизельном топливе.

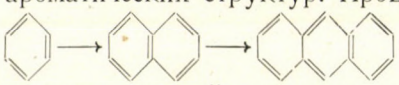
Prof. Dr. Wilhelm-Sibrand Scheel; Kammer der Technik, Rostock, DDR

ХИМИЗМ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ОКИСЛЕННЫХ НЕФТЯНЫХ БИТУМОВ

С. Р. СЕРГИЕНКО и В. А. ГАРБАЛИНСКИЙ

(Академия Наук Туркменской ССР, Ашхабад)

Поступило 15 апреля 1962 г.*

В наших прежних исследованиях низкотемпературных превращений высокомолекулярной части нефтей, как в присутствии кислорода, так и в его отсутствии, были выяснены некоторые общие закономерности. Так, например, при длительном нагревании высокомолекулярных ароматических углеводородов нефти при сравнительно низких температурах (300°), основным направлением превращений является образование конденсированных ароматических структур. Процесс этот можно схематически выразить так:  и т. д. Процесс этот является следствием протекания реакций дегидрогенизации и, частично, отщепления заместителей в циклических элементах структуры. С повышением температуры более интенсивно начинает протекать вторая реакция. В том же направлении протекают превращения и смолисто-асфальтеновой части, но реакции конденсации или уплотнения в этом случае становятся заметными при еще более низких температурах (200—260°). Уплотнение смол в асфальтены протекают тем интенсивнее, чем выше концентрация смол в нагреваемых нефтяных остатках. При воздействии кислорода, процессы дегидрогенизации циклических систем, сопровождающиеся образованием конденсированных полициклических ароматических структур протекают гораздо интенсивнее, интенсивнее идут и процессы деструкции, т. е. разрыва углерод-углеродных связей, с отщеплением заместителей в карбоциклах. В пористых материалах, особенно под влиянием солнечной радиации, дегидрогенизационно-конденсационные процессы нафтено-ароматических структур становятся заметными даже при температуре ниже 100° С.

Так как основными структурными элементами высокомолекулярной части нефти являются полизамещенные конденсированные циклические звенья, в состав которых входят карбоциклические (ароматические и циклопарафиновые) и гетероциклические кольца, соединенные между собой сравнительно короткими алифатическими мостиками (I, II, III, IV) (схема 1),

* Доклад на конференции по нефти, г. Будапешт, апрель 1962 г.

то при термической и термоокислительной обработке их, процесс будет идти в двух направлениях:

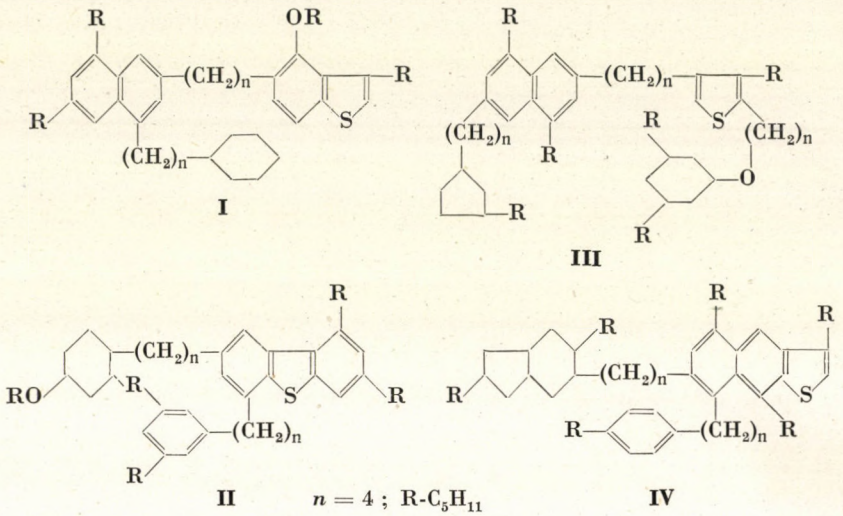


Схема 1. Возможные типы молекул нефтяных смол

1. Увеличение степени ароматичности и конденсированности полициклической части молекулы в результате дегидрогенизации ее и 2. Отщепление заместителей в циклической части молекулы («обгорание» рыхлой периферической части ее).

При окислении гудрона суммарный процесс сводится к обеднению битума водородом и обогащению углеродом; содержание же кислорода в окисленном битуме мало изменяется по сравнению с таковым в исходном сырье. Следовательно, основная часть потребляемого в процессе кислорода расходуется на дегидрогенизацию (образование воды) и на окисление легкой части продуктов расщепления исходных молекул (образование окислов углерода и органических кислородосодержащих соединений, выделяющихся в виде отдува). Было показано, что предистория нефтяных остатков, т. е. жесткость температурного воздействия на них, в предыбущих технологических процессах, очень сильно сказывается на процессе окисления и на качестве получаемых окисленных битумов. Чем менее жесткой термической обработке подвергается исходное сырье, тем сильнее и глубже процесс окисления сказывается на составе и свойствах получаемых окисленных битумов.

Наиболее интенсивно химическое превращения сырья идет в начальной стадии окисления: резко уменьшается содержание углеводородов и сильно повышается содержание асфальтенов при известной стабилизации содержания смол.

Из этого следует, что лучшим сырьем для получения окисленных битумов будут остатки высокосмолистых нефтей ароматического основания. При окислении такого сырья будет идти главным образом процесс превращения уже содержащихся в нем смол в асфальтены, процесс же образования смол из углеводородов будет играть подчиненную роль.

Так как стабильность нефтяных битумов как коллоидных систем зависит от количественного соотношения и химической природы основных компонентов, входящих в их состав (углеводороды, смолы, асфальтены), то возможность направлять технологический процесс окисления нефтяных битумов с целью получения технических продуктов заданного состава и свойств приобретает большую актуальность. В настоящем исследовании была поставлена задача на основании изучения химизма процесса окисления нефтяных остатков на различных стадиях его, установить закономерности изменения свойств битумов с изменением их химического состава. Таким путем мы надеемся подойти к решению вопроса о возможности контролировать и направлять этот сложный процесс.

С этой целью, в условиях вполне воспроизводящих заводской режим, окислению были подвергнуты два вида сырья, полученные из одной и той же нефти, — прямогонный гудрон и крекинг-остаток.

Одними и теми же методами были определены количественно (суммарно и на разных стадиях процесса) соотношения твердых, жидких и газообразных продуктов реакции и охарактеризованы свойства и состав их. Особое внимание было обращено на баланс потребления кислорода в процессе и на характеристику образующихся в процессе кислородных соединений. В качестве одной из основных задач было установление зависимости свойств получаемого окисленного битума от характера протекания процесса и количества, состава и свойств выделяющихся жидких и газообразных продуктов реакции. Таким путем мы надеемся подойти к решению вопроса о создании хорошо управляемых процессов производства окисленных нефтяных битумов с заданным комплексом технических свойств.

Экспериментальная часть

Исходные гудрон и крекинг-остаток были получены соответственно на атмосферно-вакуумной и крекинг-установках из анастасиевской нефти (Краснодарский край) на Одесском нефтеперерабатывающем заводе. Сырая нефть характеризуется небольшим содержанием легко летучих компонентов (до 100° выкипает 1,5%), смол (7,0%), асфальтенов (0,7%), серы (0,18%) и азота (0,17%). Высокий удельный вес ($d_4^{20} = 0{,}9035$) и низкая темп. застывания (—20°) нефти при относительно малой концентрации смолисто-асфальтеновых веществ, указывает на то, что циклические элементы структуры, прежде всего ароматические, преобладают в углеводородной части ее. Компонентный состав гудрона и крекинг-остатка приведен в таблице I.

Все опыты по окислению проводились на одной и той же укрупненной лабораторной установке при температуре 275° С и скорости подачи воздуха 0,3 литра в минуту на один килограмм сырья. Загрузка гудрона или крекинг-остатка составляли 13 кг. Температура окисления и скорость подачи воздуха соответствовали производственным условиям.

Опыт показал, что поглощение кислорода в процессе окисления идет неравномерно, снижаясь к концу процесса в 1,5—2 раза. При повышении температуры окисления, возрастет степень использования кислорода подаваемого воздуха. При повышении температуры окисления до 325°, наблюдается глубокая деструкция исходного сырья, сопровождающаяся значительным образованием окислов углерода и кокса.

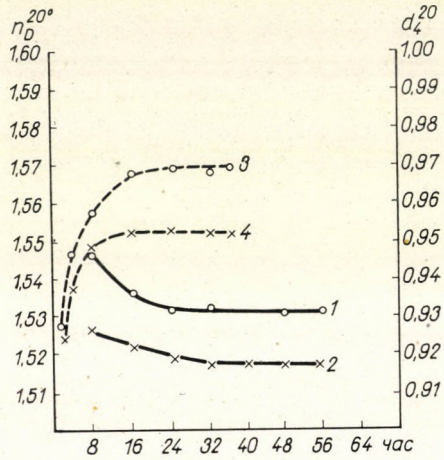


Рис. 1. Характер изменения физико-химических свойств отдува в процессе окисления прямогонного гудрона и крекинг-остатка анастасиевской нефти

1 — удельный вес и 2 — показатель преломления отдува из гудрона; 3 — удельный вес и 4 — показатель преломления отдува из крекинг-остатка

Таблица I

Исходное сырье	Т-ра размягч. °С К и Ш	Компонентный состав, %		
		углеводороды	Смолы	Асфальтены
Прямогонный гудрон	29	65,8	31,3	3,8
Крекинг-остаток	ниже + 10	70,8	17,4	9,6

В начальной стадии процесса окисления прямогонного гудрона, до 90% поглощенного кислорода идет на образование воды. В дальнейшем, по достижении температуры размягчения битума 48—50°, доля кислорода, расходуемого на дегидрогенизационные процессы, несколько снижается (86—87%); в конце процесса окисления на образование воды потребляется 69—74% кислорода, а остальная часть его идет на образование органических кислородных соединений.

При окислении крекинг-остатка менее резко выражены процессы окислительной дегидрогенизации: на образование воды расходуется 58—70% поглощенного кислорода. Здесь сказывается предварительная жесткая термическая обработка сырья (термический крекинг), в результате которой наименее стойкие соединения подверглись термической дегидрогенизации, сопровождающейся образованием ароматических конденсированных структур.

Вместе с газами и водяными парами из реактора отгоняется также смесь жидких органических соединений («отдув»).

Количество отдува составляет: для прямогонного гудрона 3—5%, для крекинг-остатка 7—8% на окисляемое сырье.

Характер изменения физико-химических свойств отдува в процессе окисления прямогонного гудрона и крекинг-остатка приведен на рис. 1, а количество выделившегося на разных стадиях процесса отдува — на рис. 2.

Содержание моноциклоароматических углеводородов как в отдуве, так и в битуме возрастает с увеличением продолжительности окисления (табл. II). Эта закономерность

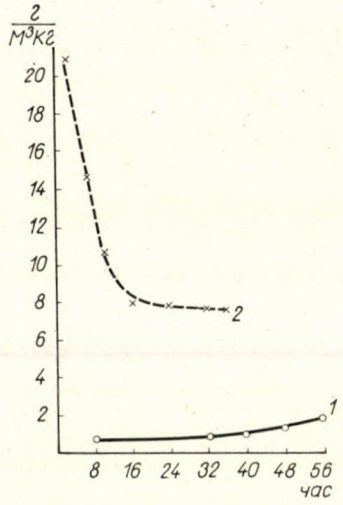


Рис. 2. Кинетика выделения отдува в граммах из одного кг сырья на 1 м³ пропущенного воздуха при окислении прямогонного гудрона (1) и крекинг-остатка (2)

Таблица II

Групповой углеводородный состав отдува и битумов, полученных при окислении прямогонного гудрона и крекинг-остатка в лабораторных условиях

Исходное сырье	Продукт	Продолжительность окисления, час	Т-ра размягчения битума, °С	Групповой углеводородный состав, %				
				ПЦП	МЦА	КБЦА	КПЦА	Суммарное количество ароматических
Прямогонный гудрон	Отдув	8	30	1,3	47,3	12,0	19,5	78,8
		24	42	отс.	51,0	10,1	15,3	76,4
		32	50	,,	53,3	7,3	13,0	73,6
	Углеводороды из битума	24	42	,,	50,0	43,7	отс.	93,7
		32	50	,,	52,7	39,6	,,	92,3
		46	70	,,	64,7	30,4	,,	95,1
Крекинг — остаток	Отдув	8	27	19,8	22,3	24,2	24,0	70,5
		17	40	16,9	25,0	24,2	26,2	75,4
		21	50	14,4	25,9	18,7	30,9	75,5
		33	85	11,0	32,2	17,1	31,5	80,8
	Углеводороды из битума	8	27	отс.	36,1	9,7	41,5	87,3
		17	40	,,	38,5	9,0	41,0	88,5
		25	61	,,	39,9	7,3	39,8	87,0

Таблица III

Свойства и состав битумов и отдува, полученных в процессе окисления гудрона анастасиевской нефти

Продукт	Продолжительность окисления час	Т-ра размягчения °С	Молек. вес	Элементарный состав, %				$\frac{C}{H}$	Эмпирическая формула	Общая формула
				C	H	S	O+N* (по разн.)			
Битумы	8	31	565	85,78	12,23	1,07	0,92	7,0	$C_{41,2}H_{69,1}S_{0,19}O_{0,07}$	$C_nH_{2n}-13,4$
	16	35	587	85,50	12,02	0,93	1,55	7,1	$C_{41,8}H_{70,6}S_{0,17}O_{0,23}$	$C_nH_{2n}-13,1$
	24	41	615	85,06	11,37	1,03	2,54	7,5	$C_{43,6}H_{69,8}S_{0,20}O_{0,63}$	$C_nH_{2n}-17,3$
	32	49	650	86,21	11,30	1,05	1,44	7,6	$C_{46,7}H_{73,4}S_{0,21}O_{0,27}$	$C_nH_{2n}-20,0$
	48	74	710	86,35	11,35	0,98	1,32	7,6	$C_{51,1}H_{30,5}S_{0,22}O_{0,24}$	$C_nH_{2n}-21,6$
	56	92	773	86,51	11,26	0,96	1,27	7,7	$C_{55,7}H_{87,0}S_{0,23}O_{0,24}$	$C_nH_{2n}-24,4$
Отдув	8	—	259	84,37	13,04	0,51	2,08	6,5	$C_{13,2}H_{32,8}S_{0,04}O_{0,33}$	$C_nH_{2n}-2,7$
	16	—	267	83,84	13,28	0,54	2,34	6,3	$C_{13,6}H_{35,5}S_{0,05}O_{0,38}$	$C_nH_{2n}-1,8$
	24	—	262	83,06	13,36	0,61	2,97	6,2	$C_{18,1}H_{35,0}S_{0,05}O_{0,49}$	$C_nH_{2n}-1,3$
	32	—	263	83,33	12,73	0,74	3,20	6,5	$C_{13,2}H_{33,5}S_{0,06}O_{0,53}$	$C_nH_{2n}-3,0$
	48	—	242	83,50	12,82	0,61	3,07	6,5	$C_{16,8}H_{31,0}S_{0,05}O_{0,46}$	$C_nH_{2n}-2,7$
	56	—	234	84,09	11,99	0,54	3,38	7,0	$C_{16,4}H_{28,1}S_{0,04}O_{0,50}$	$C_nH_{2n}-4,7$

* Содержание азота в средней пробе битума 0,78%, отдува — 0,45%.

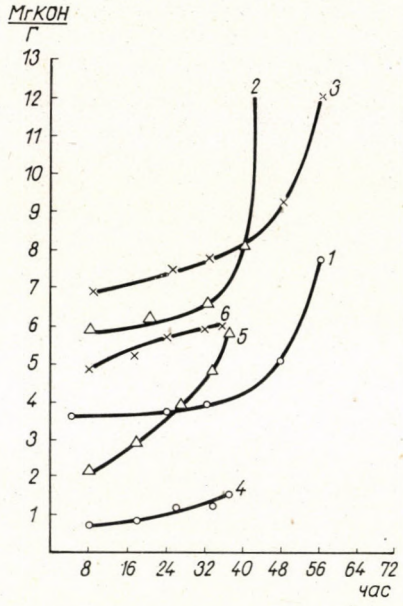


Рис. 3. Изменение содержания кислородных функциональных групп в отдуве при окислении крекинг-остатка и прямогонного гудрона

1 — кислотное число, 2 — число омыления и 3 — карбонильное число отдува из прямогонного гудрона, 4 — кислотное число, 5 — число омыления и 6 — карбонильное число отдува из крекинг-остатка

Таблица IV

Распределение кислорода в битумах и отдуве на разных стадиях окисления прямогонного гудрона

Продукт	Продолжительность окисления час	% кислорода в продукте	Кислородные функциональные группы, мгКОН/г				Распределение кислорода по функциональным группам, %			
			кислотное число	число омыления	сложно-эфирное число	карбонильное число	—COOH	$-C(=O)-O-C-$	$>C=O$	другие кислородсодержащ. соедин.
Битумы	8	0,14	0,6	3,2	2,5	2,1	—	—	—	—
	16	0,77	0,7	3,5	2,8	2,1	5,2	20,9	7,8	66,1
	24	1,76	0,7	3,8	3,1	2,8	2,4	10,0	4,7	82,9
	32	0,66	0,9	5,4	4,5	4,2	7,6	36,2	18,0	38,2
	48	0,54	0,9	6,2	5,4	4,5	9,2	57,8	24,4	8,6
	56	0,49	0,9	7,8	6,9	5,3	10,8	66,0	25,2	—
Отдув	8	1,63	3,8	6,0	2,3	7,0	13,3	8,2	12,4	65,1
	24	2,52	4,0	6,3	2,3	7,5	9,1	5,3	8,6	77,0
	32	2,75	4,2	6,7	2,5	7,9	8,6	5,4	8,3	77,7
	48	2,62	5,4	9,8	4,4	9,4	11,8	9,6	10,3	68,3
	56	2,93	7,9	18,3	10,4	12,3	15,4	20,5	12,0	52,1

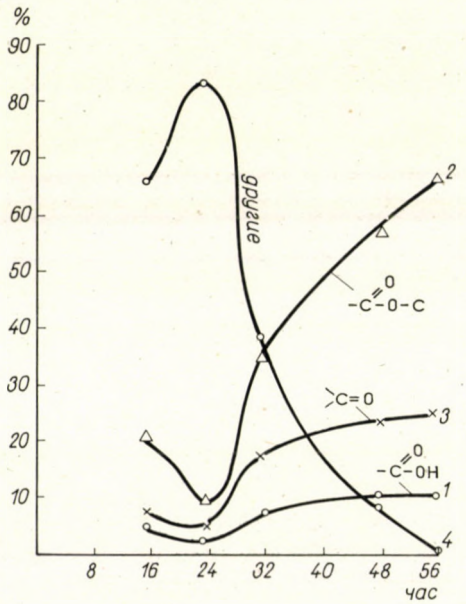


Рис. 4. Распределение кислорода по функциональным группам в битумах при окислении прямогонного гудрона

1 — кислород на образование карбоксильных соединений, 2 — кислород на образование сложных эфиров, 3 — кислород на образование карбонильных соединений, 4 — кислород в виде других кислород-содержащих соединений

наблюдалась при окислении как прямогонного гудрона, так и крекинг-остатка, хотя в первом случае она выражена сильнее. Источником образования моноциклоароматических углеводородов несомненно являются заместители в полициклических ядрах исходного сырья, которые в процессе окисления отщепляются и дегидрируются (гексаметиленовые кольца).

Элементарный состав продуктов окисления прямогонного гудрона на разных стадиях процесса (табл. III) показывает, что в начале процесса наблюдается обогащение битума кислородом до достижения некоторого максимума (2,5%), затем начинается некоторое снижение содержания кислорода, в конце процесса содержание кислорода стабилизируется.

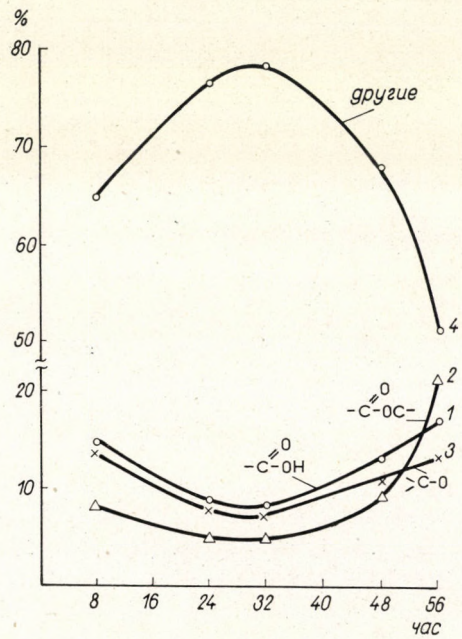


Рис. 5. Распределение кислорода по функциональным группам в отдуве при окислении прямогонного гудрона

1 — кислород на образование карбоксильных соединений, 2 — кислород на образование сложных эфиров, 3 — кислород на образование карбонильных соеди нений, 4 — кислород в виде других кислородсодержащих соединений

Как видно из данных приведенных в табл. IV и на рис. 3, 4 и 5 соотношение кислородных функциональных групп в битуме и в отдуве заметно меняется в процессе окисления.

Основная часть кислорода приходится на сложноэфирные (66%) и карбонильные (25%) группы.

Характер изменения компонентного состава битумов из прямогонного гудрона и крекинг-остатка, на разных стадиях окисления, показан в табл. V и на рис. 6.

Аналогичная картина наблюдается и в распределении кислородных соединений в отдуве.

В отличие от прямогонного гудрона окисление крекинг-остатка протекает равномерно, без резких изменений в образовании кислородных функциональных групп (рис. 3).

Битумы, полученные из крекинг-остатка, при одной и той же температуре размягчения содержат значительно больше асфальтенов, чем битумы, полученные из прямогонного гудрона этой же нефти (табл. V).

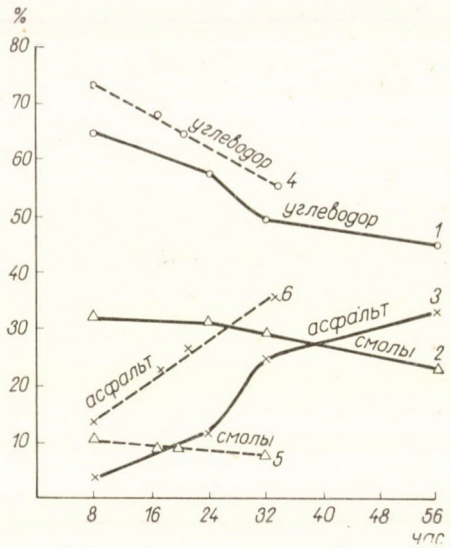


Рис. 6. Изменение компонентного состава битумов при окислении прямогонного гудрона и крекинг-остатка

1 — углеводороды, 2 — смолы и 3 — асфальтены в битумах из прямогонного гудрона; 4 — углеводороды, 5 — смолы и 6 — асфальтены в битумах из крекингостатка

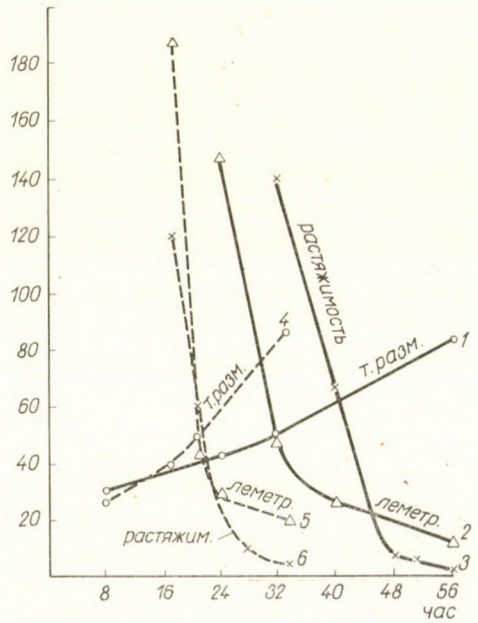


Рис. 7. Изменение качества битумов при окислении прямогонного гудрона и крекинг-остатка

1 — температура размягчения, 2 — глубина проникания иглы и 3 — растяжи- мость битумов из прямогонного гудрона; 4 — температура размягчения, 5 — глубина проникания иглы и 6 — растяжимость битумов из крекинг-остатка

Таблица V

Компонентный состав и качество битумов, полученных окислением прямогонного гудрона и крекинг-остатка

Продолжительность окисления, час	Т-ра размягч. °С		Глубина проникания иглы		Растяжимость		Компонентный состав, %						Углеводороды		Смолы	
							углеводороды		смолы		асфальтены		смолы + асфальтены		асфальтены	
	гудрон	крекинг-остаток	гудрон	крекинг-остаток	гудрон	крекинг-остаток	гудрон	крекинг-остаток	гудрон	крекинг-остаток	гудрон	крекинг остаток	гудрон	крек-ост.	гудрон	крекинг ост.
8	30	27	> 300	> 300	—	—	64,4	73,1	32,0	10,3	4,2	16,7	1,8	2,7	7,6	0,6
17	—	40	—	187	—	120	—	68,9	—	8,5	—	23,6	—	2,1	—	0,4
21	—	50	—	41	—	61	—	63,8	—	8,8	—	26,8	—	1,8	—	0,3
24	42	—	145	—	> 140	—	58,0	—	31,2	—	11,4	—	1,4	—	2,7	—
32	50	—	47	—	140	—	49,6	—	29,1	—	22,7	—	1,0	—	1,3	—
33	—	85	—	19	—	3,9	—	56,3	—	9,1	—	34,2	—	1,3	—	0,3
56	92	—	13	—	1,4	—	45,0	—	22,2	—	33,2	—	0,8	—	0,7	—

Таблица VI

Состав и свойства отдува, полученного при окислении прямогонного гудрона

Продукт	Содержание %	d_4^{20}	n_D^{20}	M	Кислотное число	Число омыления	Карбонильное число	Иодное число	Элементарный состав, %					Эмпирическая формула
									C	H	S	N	O	
Неразделенный отдув	100	0,9070	1,4998	233	6,0	8,6	12,3	21,9	84,00	12,47	0,78	0,45	2,30	$C_{16,3}H_{29,0}O_{0,3}$
Компоненты отдува:														
углеводороды	83,4	0,9062	1,4987	232	0,0	1,3	0,2	—	85,68	13,03	0,76	0,53		$C_{16,6}H_{30,2}$
нейтральные кислородные соединения	15,0	0,9932	1,5065	179	1,2	66,3	30,3	—	79,98	10,45	0,96	8,66		$C_{11,9}H_{18,7}O_{1,0}$
кислоты	1,6	0,9821	1,4710	233	282,7	—	—	19,6	70,90	10,42	0,57	18,11		$C_{13,3}H_{24,3}O_{2,6}$

Отношение $\frac{\text{смолы}}{\text{асфальтены}}$ в два раза больше, а отношение $\frac{\text{углеводороды}}{\text{смолы} + \text{асфальтены}}$ в 10 раз меньше, по сравнению с битумами гудронного варианта.

Продолжительность окисления крекинг-остатка для получения битума заданного качества в одних и тех же условиях в два раза меньше, чем при окислении прямогонного гудрона (рис. 7).

В условиях производства окисленных битумов из крекинг-остатка, происходит новообразование асфальтенов за счет реакций уплотнения и при продувке инертным газом, чего не наблюдается в случае прямогонного гудрона.

Состав отдува, полученного при окислении прямогонного гудрона

Отдув отбирался при окислении в заводском кубе в течение всего процесса. Состав и свойства отдува, после отделения от механических примесей и высушивания, приведен в табл. VI. Отдув богат кислородными соединениями (более 2% кислорода). Фракционный состав отдува:

		Кислотное число мг KOH / г
начало кипения, °C	195	—
до 200° выкипает, %	2,5	8,1
до 250° выкипает, %	14,0	10,6
до 300° выкипает %	31,0	11,7
до 350° выкипает, %	52,0	7,4

При обработке отдува 10%-ным водным раствором Na_2CO_3 были выделены кислоты в количестве 1,6%.

Кислоты отдува были разогнаны при остаточном давлении 1 мм рт. ст. на узкие фракции и охарактеризованы (табл. VII).

Таблица VII

Характеристика кислот, выделенных из отдува

Фракции	Пределы кипения при 1 мм рт. ст., °C	Выход % на сумму кислот	d_4^{20}	n_D^{20}	Молек. вес	Кислотное число	Элементарный состав, %*			Основность кислоты	Общая формула
							C	H	O		
1	60— 70	10,6	0,9718	1,4418	158	409,9	65,59	10,13	23,57	1,15	$C_nH_{2n-1,0}COOH$
4	98— 99	10,5	0,9827	1,4612	153	377,7	68,77	10,27	20,66	1,03	$C_nH_{2n-0,8}COOH$
8	119—120	11,8	0,9813	1,4765	183	290,9	72,12	10,85	16,64	0,98	$C_nH_{2n-1,2}COOH$
10	144—146	7,3	0,9818	1,4814	216	249,8	73,76	11,02	14,75	0,96	$C_nH_{2n-1,8}COOH$
11	156—157	4,1	0,9828	1,4852	221	238,8	75,13	11,08	13,29	0,94	$C_nH_{2n-2,2}COOH$
12	220—230	17,5	0,9844	1,4978	230	184,0	76,68	11,11	11,64	0,80	$C_nH_{2n-2,8}COOH$

* Во всех фракциях кислот содержится от 0,2 до 0,5% серы.

Кислоты отдува состоят, в основном, из одноосновных предельных кислот. Ароматические кислоты в отдуве не найдены.

Все фракции кислот обладают резким характерным запахом: первые фракции бесцветные, последующие — светложелтого цвета.

Отдув, после выделения кислот, разделен хроматографически на углеводороды и нейтральные кислородные соединения (Н. К. С.).

Углеводороды характеризуются следующим групповым составом:

парафино-циклопарафиновые углеводороды	48,9%
моноциклоароматические углеводороды	25,6%
конденсированные бициклоароматические углеводороды	18,0%
конденсированные полициклоароматические углеводороды	7,5%

Нейтральные кислородные соединения содержались в отдуве в количестве 14—16%. Они состоят, в основном, из сложных эфиров и карбонильных соединений.

Сравнительно высокое содержание среди кислородных соединений отдува полярных соединений, а среди углеводородов-ароматических структур, делало вероятным возможность использования добавок отдува для улучшения физико-механических свойств окисленных битумов. Экспериментальная проверка подтвердила справедливость этого предположения. Заметно улучшались адгезионные свойства битумов при добавке 10—12% отдува.

РЕЗЮМЕ

Дана количественная и качественная характеристика продуктов реакции (твердых, жидких и газообразных) на разных стадиях процесса получения окисленных нефтяных битумов из прямогонного гудрона и крекинг-остатка из анастасиевской нефти.

Показано, что основным направлением реакции в этом процессе является окислительная дегидрогенизация сырья сопровождающаяся образованием ароматических структур и выделением воды. Расход кислорода на это направление реакции составляет 70—90% при окислении прямогонного гудрона и 58—70% при окислении крекинг-остатка.

Показано, что окисленный битум из прямогонного гудрона практически не обогащается содержанием кислорода хотя в начальной стадии процесса окисления и наблюдается некоторое увеличение содержания кислорода (до 2,5%).

Изучен состав углеводородов и кислородных соединений отдува, полученного при окислении прямогонного гудрона в производственных условиях.

Chemie des Oxydationsvorganges in Erdölrückständen bei der Herstellung oxydierter Erdölbitumen

S. R. SERGIENKO und V. A. GARBALINSKY

Zusammenfassung. Um die Herstellung von oxydierten Erdölbitumen richtig zu beeinflussen, muß die Chemie des Prozesses in den verschiedenen Phasen des Vorganges eingehend studiert werden. Es sind zurzeit nur wenige Arbeiten bekannt, welche ein authentisches Bild über die Chemie dieses komplizierten und technisch wichtigen Vorganges geben.

Die grundliegenden Forschungsergebnisse über die Oxydation der aus dem im nordkaukasischen Gebiet Anastasiewo geförderten Rohöl hergestellten Destillations- und Crackrückstände werden mitgeteilt. Dieses Rohöl dient als Rohstoff zur Herstellung von oxydiertem Bitumen in der Erdölraffinerie von Odessa.

Der chemische Vorgang des Prozesses kann auf Grund der Dynamik, also aus den während des Prozesses entstehenden gasförmigen und flüssigen flüchtigen Produkten, aus deren Zusammensetzung und Menge, sowie aus der Zusammensetzung und den Eigenschaften des oxydierten Bitumens beurteilt werden.

Es wurde festgestellt, daß ein großer Teil (70—90%) des im Prozess verbrauchten Sauerstoffs in Form von Wasser vorliegt und daher für die Vorgänge der Dehydrierung verbraucht wird. Es konnte auch gezeigt werden, daß die Qualität der oxydierten Bitumen weitgehend von der Intensität der Sauerstoffabsorption während der Verblasung abhängig ist. Es wurde auch festgestellt, daß in der Anfangsperiode der Oxydation der Rückstände der größte Teil des Sauerstoffs mit dem Rohstoff reagiert, während in der abschließenden Periode der größte Teil des Sauerstoffs in gasartige und flüssige sauerstoffhaltige Verbindungen übergeht und aus den Bitumen entfernt wird. In den flüssigen flüchtigen Produkten des Prozesses sind Benzolhomologe in hohem Prozentsatz vorhanden.

Chemistry of the Oxidation Process of Petroleum Residues to Produce Blown Asphaltic Bitumina

S. R. SERGUIENKO and V. A. GARBALINSKY

Summary. In order to influence the production of blown bitumina favourably, the chemistry of the various parts of the process must be known thoroughly. Up to now only few experimental results were published which describe the chemistry of this rather intricate and industrially very important process in a reliable way.

Fundamental results of research work carried out in connection with the oxidation process of residual asphalt and of cracking residues obtained from Anastasievo (North Caucasia) crude are disclosed.

This crude represents the main raw material to produce blown bitumina in the refinery in Odessa.

The chemistry of this process may be understood on the basis of separation dynamics, the quantity and composition of gaseous and liquid volatile substances produced during blowing, *i.e.* on the basis of the blowing process, as well as according to the composition and properties of the produced blown bitumina.

It is shown that the major part of oxygen (70—90%) used in the process is utilised in the dehydrogenation process to form water. The properties of the blown asphaltic bitumina produced proved to depend on the intensity of oxygen absorption during the blowing process to a great extent. In the first stage of asphaltic residue oxidation, the large part of the oxygen forms compounds with the raw material, whereas in the final stage most of the oxygen leaves the bitumen in the form of gaseous and liquid oxygen compounds. Benzol homologues are present in large amounts in the liquid volatile products of the process.

Prof. Dr. S. R. SERGIENKO, Dipl. Ing., Cand. Sci. V. A. GARBALINSKII — Academy of Sciences of TSSR, Ashkhabad, SSSR

KOHLENWASSERSTOFFINDIVIDUEN IN BENZINEN AUS DEN POLNISCHEN UND ROMASCHKINOER ROHÖLEN AUF GRUND DER GASCHROMATOGRAPHISCHEN BESTIMMUNG, UND DEREN ISOLIERUNG

P. SZYNAGEL

(Centralne Laboratorium Tech. Nafty, Kraków, Polska)

Eingegangen am 15. April 1962*

Das Benzin und seine Fraktionen gestalten sich immer mehr als wertvolle chemische Rohstoffe. Es wird dabei an die große Menge der Individuen, die im flüssigen Benzin enthalten sind, gedacht.

Mit Rücksicht auf die Struktur lassen sich diese Individuen in 4 Gruppen einteilen, u. zw. n-Paraffine, i-Paraffine, Cycloparaffine und die Aromaten.

Die Exploitation beruht auf der Konzentration und auf der Trennung mittels Destillation oder Superfraktionierung. Dabei werden auch Prozesse benutzt, welche eine Änderung der quantitativen Initialbeziehungen oder die Bildung neuer Verbindungen statt der früheren verursachen.

Zu erwähnen sind solche Prozesse wie: Pyrolyse, Cracking, Reforming sowie Isomerisierung. Die Ergebnisse dieser Behandlungsarten sind in großem Maße sowohl von der Zusammensetzung wie von der Konzentration der Individuen im Ausgangsrohstoff abhängig, deshalb erweist sich die genaue Kenntnis der Menge dieser Individuen als unbedingt notwendig. Aus diesem Grunde wurde mit dem Studium der Menge der Individuen in den Benzinfraktionen der polnischen paraffinischen und paraffinfreien Rohölen und dem Rohöl aus dem Gebiete Romaschkino begonnen, da das letzte in nächster Zukunft den Grundrohstoff der polnischen Raffinerien bilden wird.

Bisher wurden folgende einheimische Benzine bearbeitet:

1. Benzin A_0 — aus paraffinischen Rohölen vom Sp. Gew./20° C 0,717 und den Siedegrenzen 43—146° C nach Engler aus der Vorkolonne der atmosphärischen Destillation entnommen.
2. Benzin A_1 — aus paraffinischen Rohölen vom Sp. Gew./20° C 0,743 und den Siedegrenzen 82—146° C nach Engler, als Kopffraktion aus der atmosphärischen Rohöldestillation.
3. Benzin A_1 — aus den paraffinfreien Rohölen vom Sp. Gew./20° C 0,736 und den Siedegrenzen 71—172° C, nach Engler, am Kopf der atmosphärischen Kolonne entnommen.
4. Stabilisiertes Gasolin vom Sp. Gew./20° C 0,694 und den Siedegrenzen 36—178° C, bei der Stabilisation des Rohgasolins erhalten.

Bei der Arbeit kamen nachstehende Methoden zur Anwendung: Getrocknetes Benzin wurde fraktioniert. Es wurde der Brechungsindex enger, meist zweigradiger Fraktionen bestimmt. Nachher wurde jede Fraktion unter Benutzung des »Argon« Chromatographen der Firma »PYE« analysiert.

* Vorgetragen auf der Erdölkonferenz, Budapest, April 1962.

Die Destillationsapparatur bestand aus einem elektrisch beheizten 2 Liter Kolben, einer ca. 4 m hohen und 18 m/m weiten Kolonne. Die Füllung derselben bildete Spiralen von 3 mm Durchmesser aus »Kanthal«-Draht von 0,2 mm Stärke. Die Kolonne war mit einem »Jena« Kopfelement ausgestattet.

Zur Schaffung adiabatischer Arbeitsbedingungen wurde die Kolonne entsprechend isoliert, und elektrisch in 4 unabhängigen Segmenten, bei Verwendung von Spannungstabilisatoren und Autotransformatoren erwärmt. Die effektive Leistung der Kolonne wurde unter Verwendung einer Benzol-Dichloräthan-Mischung auf 50 theoretischen Böden bestimmt. Bei einer Beziehung des Rückflusses zu der entnommenen Fraktionsmenge 40 : 1 schwankte die Zahl der Individuen in derselben von 2 bis 7.

Solche Mengen der Individuen konnten im Gaschromatograph unter Anwendung entsprechender Kolonnen ziemlich genau getrennt und bestimmt werden. Der »PYE«-Chromatograph mit Argon als Trägergas und Ionisierungsdetektor [1] wurde wie folgt benutzt:

Die Durchflußmenge des Argons wurde auf 20 ml/Min. fixiert. Die Menge der zu analysierenden Probe betrug 0,05—0,1 Mikroliter. Der Vorschub des Registrierbandes betrug 9 zoll/St, die Temperatur 20°, 50°, 100° C, je nach den Siedegrenzen der analysierten Fraktion und der Art der Kolonne, die Spannung 1000 V.

Nachdem man das Benzin in einem aus der Raffinerie gelieferten, von den Aromaten unbefreiten Zustande fraktionierte, konnte der Einfluß des Benzols festgestellt werden, indem er mit den Kohlenwasserstoffen azeotrope Gemische mit maximaler Dampfspannung bildete und die Siedetemperaturen erniedrigte. Unter diesen Umständen kommt Methylcyclopentan mit Benzol bereits in den Fraktionen von 60° C an und Cyclohexan von 70° C an vor. In den Fraktionen 78°—80° C ist aber Benzol nicht mehr zu finden. Seine Menge im Benzin ist zu gering, und reicht nicht zur Bildung des Azeotropen mit der ganzen Menge des Cyclohexans aus, welchen man bereits von 79° C an frei von Benzol erhalten kann.

Das Studium dieser Verhältnisse war bei der Chromatographie für die entsprechende Auswahl unbedingt notwendig und kann außerdem bei der technischen Produktion des Cyclohexans vorteilhaft ausgenützt werden.

Bei Trennung der Fraktionen zwischen 17°—60° C erwies sich eine Kombination zweier Kolonnen als vorteilhaft, [2] u. zw. wurde eine Kolonne mit flüssiger paraffinischer Phase, die zweite mit heterocyclischer Phase angewandt. Die flüssige Phase der unteren Kolonne bildete 3% Squalen aus Cellit (80—100 mesh). In der oberen Kolonne wurde frisch destilliertes Chinolin als flüssige Phase in einer Menge von 40% auf Cellit verwendet. Bei einer so ausgestatteten Kolonne erreicht man nicht nur eine bessere Trennung der leichten Kohlenwasserstoffe, sondern sogar die Trennung des Cyclopentans, und 2,3-Dimethylbutans vom Dimethylpentan. Diese Individuen bleiben bei normaler Füllung der Kolonnen ungetrennt.

Für die Trennung der Fraktionen 60°—68° C benutzte man in den Kolonnen Squalan als flüssige Phase in einer Menge von 10% auf Cellit.

Für die Fraktionen, welche Benzol enthalten, kann diese Kolonne nicht benutzt werden, da sie nach den Siedetemperaturen arbeitet. Da Cyclohexan und Benzol nahe Siedetemperaturen besitzen, bleiben sie ungetrennt und bilden einen gemeinsamen Pik.

Aus diesem Grunde kam für die Fraktionen 68°—80° C, die Benzol enthielten, eine stärker polare flüssige Phase zur Anwendung u. zw. Diisobutylphthalat in einer Menge von 15% auf Cellit. Dadurch wird das Retentionsvolumen des Benzols soweit gesteigert, daß seine komplette Trennung von anderen Kohlenwasserstoffen stattfindet.

Für die Fraktionen über 80° C benutzte man die Kolonnen mit n-Hexadekan als flüssige Phase in einer Menge von 10% auf Cellit. Für die Fraktionen über 90° C mit Toluolgehalt kam p-Phenyldiphenylmetan als flüssige Phase in einer Menge von 15% auf Cellit zur Anwendung.

Die registrierten Piks wurden planimetriert. Aus den Oberflächen wurde der Prozentgehalt der Bestandteile berechnet.

Zur Erzielung genauerer Resultate hat sich die Anwendung der Koeffizienten zur Korrektur gewisser Ergebnisse als notwendig erwiesen. Die Koeffi-

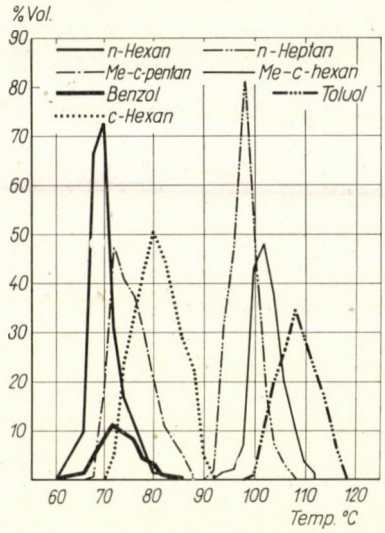


Abb. 1. Konzentration der einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen in den A 1-Benzinfraktionen aus den polnischen paraffinhaltigen Erdölen

zienten hat man auf Grund der Analyse der aus bekannten Standarden zusammengestellten Gemischen empirisch bestimmt. Auf Grund der prozentuellen Zusammensetzung der Individuen in allen untersuchten Fraktionen wurde der Anteil aller Kohlenwasserstoffe im Ausgangsbenzin und im Gesamtdestillate, d. h. in der Summe aller Fraktionen, berechnet.

Das Identifizieren der Kohlenwasserstoffe (KW.) geschah auf Grund der Kennziffern der relativen Retentionsvolumina und außerdem durch Vergleich mit den Standarden der reinen Individuen, die man teilweise im Zentrallaboratorium für Petroleumtechnologie bereitete. Es waren:

Isopentan (2-methylbutan), n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, Methylocyclopentan, Cyclohexan.

Bei der Analyse einiger Fraktionen wurde ein Spektroskop für Ramanspektren benutzt. Mit seiner Hilfe konnte man solche Individuen wie Tri-

Tabelle

Gehalt an Indivinual-Kohlenwasserstoffen bezogen auf Benzin in Gew.%

Kohlenwasserstoffe	Benzin A_0 aus einheimischen Paraffinrohölen in Gew.%	Benzin A_1 aus einheimischen Paraffinrohölen in Gew.%	Benzin A_1 aus einheimischen Paraffinfreien Rohölen in Gew.%	Stabilisiertes Gasolin aus der Raffinerie Jedlicze	Benzin aus dem Romaschkinoer Rohöl in Gew.% auf Benzin bis 160°	Ergebnisse aus den Arbeiten TOPTSCHIEWs in Gew.% bezogen auf Benzin bis 150 bzw. 175° C
i-Butan	0,03	—	—	0,01	0,02	2,01
n-Butan	0,44	0,02	0,24	1,80	0,40	3,60
Isopentan	2,73	0,28	1,18	9,34	1,91	4,40
n-Pentan	4,43	0,69	1,72	13,35	3,83	10,74
Cyclopentan	1,25	0,40	0,52	1,36	0,38	0,52
2.2-Dimethylbutan	0,09	0,09	0,10	0,78	0,06	0,13
2.3-Dimethylbutan	0,48	0,20	0,33	—	0,43	1,31
2-Methylpentan	3,30	1,51	2,60	4,75	3,26	4,74
3-Methylpentan	2,14	1,25	1,99	2,86	2,20	2,82
n-Hexan	5,89	3,96	4,00	7,52	5,70	6,58
Methylcyclopentan	5,02	3,72	4,90	4,40	2,23	1,75
Benzen	2,88	2,13	2,34	2,20	1,07	0,28 (bis 175°C)
2,2-Dimethylpentan 2.4-Dimethylpentan 2.2.3-Trimethylbutan Cyclohexan	0,68 5,63	0,48 5,39	0,58 7,38	0,42 5,90	0,28 1,38	0,40 0,62 (bis 175°C)
2.3-Dimethylpentan 2-Methylhexan 1.1-Dimethylcyclopentan 1-trans-3-Dimethylcyclopentan 1-cis-3-Dimethylcyclopentan 1-trans-2-Dimethylcyclopentan	3,17 3,83	3,60 4,77	2,55 5,33	0,12 2,78 2,66	2,27 2,41	6,55 3,59
3-Methylhexan	3,56	3,98	3,70	—	3,26	3,44
n-Heptan	5,72	7,79	5,34	4,35	6,20	6,76
Methylcyclohexan	9,16	14,62	15,33	6,59	4,25	1,91 (bis 175°C)
Äthylcyclopentan o-trans-o-Trimethylcyclopentan	1,15	2,41	0,43	0,40	1,08	0,15
1.1.3-Trimethylcyclopentan 2.2-Dimethylhexan	0,59	1,33	0,29	—	2,58	0,70
2.3-Dimethylhexan 2.4-Dimethylhexan	1,05	2,53	1,43	—	1,91	1,60
Toluen 2.3-Dimethylohexan 3.4-Dimethylhexan	3,71	5,62	5,20	1,52	2,05	0,98
4-Methyloheptan 2-Methylheptan 3-Methylheptan trans-1.4-Dimethylcyclohexan 2.1-Dimethylcyclohexan	3,28	5,38	0,67	—	3,79	7,32
cis-1-Dimethylcyclohexan trans-1.2-Dimethylcyclohexan	1,53	3,17	0,05	—	—	—
Rückstand über 118° C	28,26	—	—	—	—	—
„ „ 119° C	—	24,68	—	—	—	—
„ „ 114° C	—	—	31,80	—	—	—
„ „ 105° C	—	—	—	26,89	—	—
„ „ 120° C	—	—	—	—	47,05	—
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	

methylpentane, Methylheptane, Dimethylcyclopentane, Trimethylcyclopentane identifizieren.

Der Gehalt an Benzol und Toluol in den Fraktionen ließ sich auch mittels eines UV-Spektrophotometers kontrollieren.

Die Zusammenstellung der Individuen in Tab. I entstand auf Grund dieser Analysen.

In der Zusammensetzung der einheimischen Benzine ist der hohe Gehalt an Methylcyclopentan, Cyclohexan und Methylcyclohexan auffallend, wogegen im Benzin A_0 der Gehalt an Pentanen, n-Hexan und Cyclopentan bemerkenswert ist.

Aus der Gruppenzusammensetzung der Benzindestillate ist ersichtlich, daß Benzin A_0 36% der Cycloparaffin-KW., Benzin A_1 aus paraffinischem Rohöl 45% und A_1 aus paraffinfreien Rohöl 48% der Cycloparaffin-KW. enthält.

Unter den Cycloparaffin-KW. spielen folgende Naphthene die Hauptrolle:

Methylcyclopentan	4—5%
Cyclohexan	5—7%
Methylcyclohexan	10—15% Gewichtsgehalt in analysierten Benzinen.

Die Destillate aus den Benzinen (hauptsächlich A_1), unabhängig ob sie aus paraffinischen oder paraffinfreien Rohölen stammen, werden durch den Reichtum an Cycloparaffin-KW. charakterisiert; daneben befinden sich die Paraffin-KW. mit verzweigten Ketten in einer Menge von 26%, n/Alkane ca. 17%, Aromate ca. 8%, dabei Benzol mit einem Anteil von ca. 2,5% und Toluol mit ca. 5,5%.

Eine solche Zusammensetzung kann als vorteilhaft für die technische Ausbeutung vieler KW.-Individuen angesehen werden.

Die Begründung dieser Ansicht wird durch die Feststellung der KW-Konzentration verschiedener Fraktionen gegeben.

Die Abhängigkeit der Konzentration einzelner Individuen der Fraktionen von der Temperatur beweist nicht nur, daß dieselben meist in Grenzen von 20° vollkommen erhältlich sind, aber auch außerdem, daß solche Fraktionen wie z.B. eine zweigradige zwischen 68—70° C einen Gehalt von 50% Methylcyclopentan, und zwischen 78—80° C, 80% Cyclohexan aufweisen.

Deshalb kann die Ausbeutung dieser Individuen als vorteilhaft betrachtet werden, um so mehr, wenn man in Betracht zieht, daß sich die Gesamtmenge an Methylcyclopentan und Cyclohexan in einer Fraktion zwischen 60—90° C leicht konzentrieren läßt und, daß diese Fraktion ohne irgendwelche Schwierigkeiten direkt aus der Raffinerieinstallation zu erhalten ist.

In einer solchen 30gradigen Fraktion, sowohl aus Benzin A_0 wie A_1 bzw. Gasolin, beträgt die Konzentration des Methylcyclopentans ca. 14—16% die des Cyclohexans ca. 18—23%. Summarisch beträgt der Gehalt beider KW., ca. 35%. Die Menge muß man als beträchtlich schätzen um so mehr,

als sich durch Isomerisierung des Methylcyclopentans zu Cyclohexan der Gehalt des Cyclohexans ergiebig steigern läßt.

Die Wirtschaftlichkeit der Verarbeitung dieser Fraktion von 60—90° C kann noch gesteigert werden, wenn man die Verarbeitung auch auf n-Hexan und Benzol erweitert.

Die Konzentration des n-Hexans in dieser Fraktion beträgt ca. 22% für Benzin A_0, ca. 15% für Benzin A_1, ca. 28% für Gasolin. Dagegen beträgt die Konzentration des Benzols durchschnittlich ca. 6%.

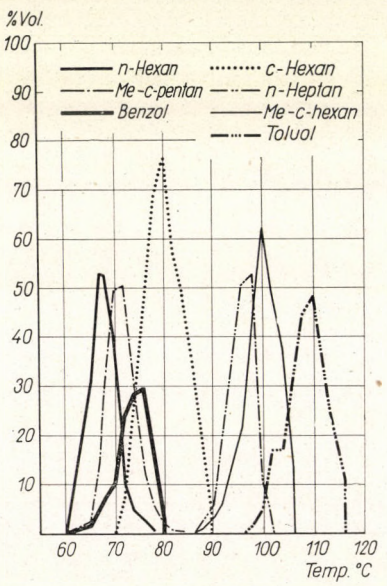


Abb. 2. Konzentration der einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen in den A 1-Benzinfraktionen aus den polnischen paraffinfreien Erdölen (Jedlicze)

Beträchtliche Vorräte dieser Individuen werden sich noch in den Vorlauffraktionen bei der Destillation zur Gewinnung des Cyclohexans bzw. in den Vorlauffraktionen nach der Isomerisierung des Methylcyclopentans, konzentrieren.

Ergänzend sollen die im stabilisierten Gasolin befindlichen Individuen noch besprochen werden. In den Gasolinfraktionen erreichen außer den schon besprochenen KW. die höchste Konzentration von über 90% n-Pentan in der Fraktion von 35—40° C und i-Pentan mit ca. 55% in der Fraktion von 25—30° C. Der Anteil einzelner KW. im Gasolin ist im Vergleich mit A_1 Benzin zugunsten der niedriger siedenden KW. verschoben. Bei einem Gehalt von ca. 15% n-Pentan, ca. 10% i-Pentan und 8% n-Hexan, bildet das Gasolin einen reichen Rohstoff für die Produktion dieser Individuen.

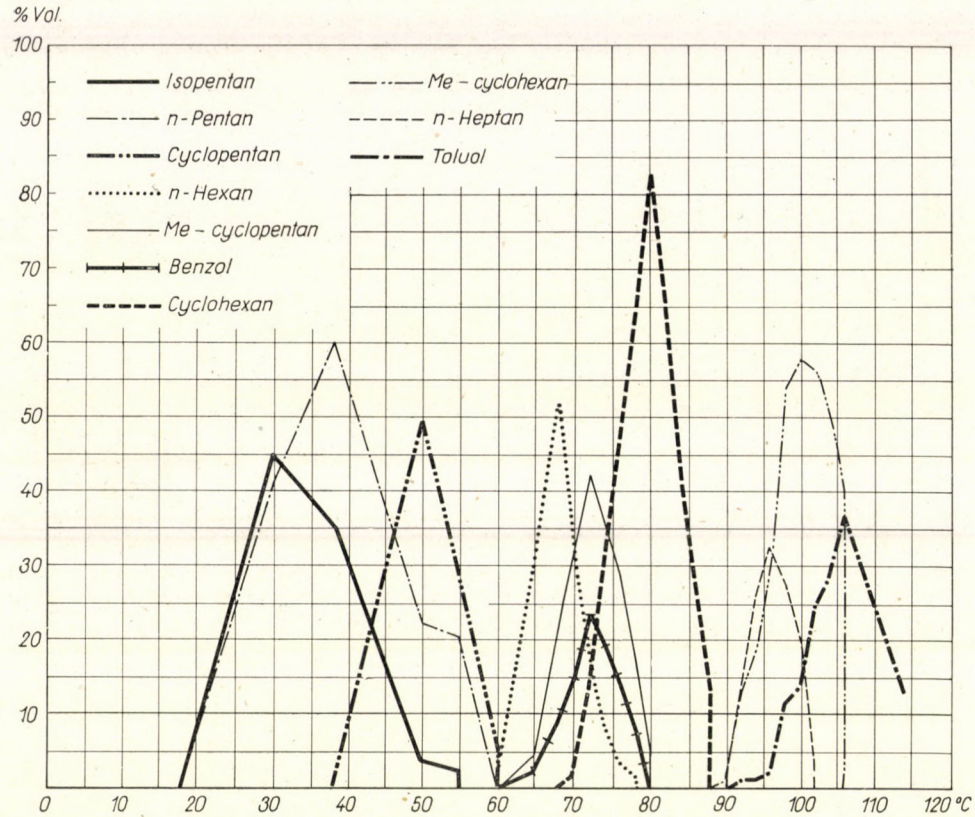


Abb. 3. Konzentration der einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen in den Fraktionen des stabilisierten Gasolin aus der Raffineria Jedlicze

Die Ausbeutungsbedingungen für i-Pentan und n-Pentan gestalten sich besonders günstig mit Rücksicht auf den großen Siedetemperaturunterschied der beiden Individuen, wie auch die Abwesenheit anderer Individuen in diesem Siedebereich.

Nach Bestimmung der Zusammensetzung der besprochenen Benzine folgten die Arbeiten der Isolierung einiger Individuen von industrieller Bedeutung wie auch zur Anwendung reiner chemischer Reagenzien.

Wie bekannt, stellen die Pentane einen wichtigen Rohstoff für die Produktion der Pflanzenschutzmittel vom Typus »Aldrin« vor, dagegen wird Cyclohexan als wichtiges Ausgangsmaterial für die Produktion künstlicher Fasern gesucht.

Das Zentrallaboratorium für Petroleumtechnologie unternahm Arbeiten zur Trennung des n-Pentans und i-Pentans aus der bis 70° C siedenden Fraktion des stabilisierten Gasolins.

Zur Fraktionierung benutzte man eine halbtechnische Kolonne mit einer Leistungsfähigkeit von ca. 35 theoretischen Böden und einer Leistung von

ca. 150 ml/St. Bei einem Verhältnis des Rückflusses zum Produkt 50 : 1 und bei der Kopftemperatur der Kolonne zwischen 27,7—28° C erhielt man Isopentan sehr hohen Reinheitsgrades mit folgenden Eigenschaften:

$$n_D\,20 = 1{,}3540 - 1{,}3543,$$

Abdampfrückstand unter 0,001%,
chromatographisch bestimmte Reinheit: 99,5%.

Eine zusätzliche Redestillation ergab ein Produkt von noch höherer Reinheit 99,9% bei einem Brechungsindex $n_D\,20 = 1{,}3539$, also fast ein Standard.

Bei der Superfraktionierung von 28°—36° C wird weiterhin eine Zwischenfraktion erhalten, welche sich als eine Mischung von n-Pentan und i-Pentan erwies und die einer Redestillation bedarf. Bei einer Kopftemperatur von 36° C—36,4° C destilliert n-Pentan in einem Verhältnis des Rückflusses 60 : 1 und besitzt folgende Eigenschaften:

$$n_D\,20 - 1{,}3580\ ,$$

Abdampfrückstand unter 0,001%
chromatographisch bestimmte Reinheit: 99,0%.

Nach einer Redestillation erhielt man eine Substanz mit Reinheit von 99,9% und einem Brechungsindex $n_D 20 — 1{,}3578$. Die Ausbeuten im Verhältnis zum verarbeiteten Rohstoff betrugen:

für i-Pentan	18%
„ n-Pentan	27% .

Der nächstfolgende KW., dessen Isolierung ausgearbeitet wurde, war n-Hexan. Dieser KW., der in Form einer engen Fraktion als chemische Reagenz und als Standardprodukt benutzt wird, wurde aus einer Gasolinfraktion zwischen 60—90° C abgesondert, u. zw. vorerst durch Superfraktionierung als eine enge Hexanfraktion von 68,5—69,5° C. Diese Fraktion wurde nach Trennung des Benzens nochmals fraktioniert und die zwischen 68,6—68,9° C isolierte Fraktion besaß schon die Eigenschaften eines reinen, auch für spektroskopische Zwecke geeigneten Präparates.

Die Durchlässigkeit des isolierten Hexans für die Welle 2200 Å erreicht 70% und für eine solche von 2500 Å ca. 100%.

Die vorher angeführten Eigenschaften der breiten Fraktion von 60—90° C und besonders die hohe Konzentration des Methylcyclopentans und Cyclohexans veranlaßten das Zentrallaboratorium zur Bearbeitung einer halbtechnischen Methode zwecks Absonderung dieser Kohlenwasserstoffe. Die Arbeiten sind im Gange, die Endresultate müssen jedoch noch abgewartet

werden. In der jetzigen Phase der Versuche wurde folgender Arbeitsgang eingeführt:

Aus der Fraktion 60°—90° C wird bis 68° C ein Vorlauf abgetrennt. Nachher scheidet man eine Methylcyclopentanfraktion bei 68—79° C ab, u. zw. zwecks Isomerisierung. Diese Fraktion enthält außer Methylcyclopentan noch Benzol und einen Teil der i-Heptane, welche während der Destillation mit Benzol azeotrope Gemische von maximaler Dampfspannung bilden, u. zw. mit niedrigerer Siedetemperatur (76,5° C), als das Cyclohexanazeotrop (77,5° C).

Auf diese Weise ermöglicht eine kontrollierte Anwesenheit des Benzols das Befreien des Cyclohexanrückstandes vom Überschuß der i-Heptane ohne jedoch dieselben gänzlich zu eliminieren.

Den Rückstand mit den Siedegrenzen 79—90° C unterwirft man einer Fraktionierung in einer Kolonne mit einer Leistungsfähigkeit von ca. 60 theoretischen Böden und trennt eine Fraktion 79°—82° C ab, die ca. 96% Cyclohexan enthält.

Die Schwierigkeit bei der Erzielung eines hochprozentuellen Cyclohexankonzentrates bildete die Beseitigung der restlichen i-Heptane, die als Azeotropen nicht beseitigt werden konnten u. zw. 2.2-Dimethylpentan, 2.4-Dimethylpentan, 2.2.3-Trimethylbutan.

Diese i-Heptane, welche eine fast identische Siedetemperatur mit Cyclohexan besitzen, werden gleichzeitig mit diesem zu einem Gemisch mitkonzentriert, aus welchem durch Superfraktionierung nur mit großen Verlusten Cyclohexan mit einer Konzentration von nicht höher als 96% zu erhalten ist. Das Produkt dieser Konzentration ist zwar für weitere Oxydationsprozesse so wie zur Herstellung von Adipinsäure und zur Verwendung in der Kunststoffindustrie geeignet, die weiteren Arbeiten befassen sich jedoch mit der Ausarbeitung einer solchen Methode, welche die Erlangung eines 98%igen Produktes ermöglichen soll.

Diese kurze Übersicht der Bemühungen, die einzelnen Individuen aus polnischen Benzinen zu trennen, bilden kaum eine Einleitung zu den weiteren Arbeiten zwecks chemischer Verwertung dieser Benzine.

In Anbetracht des immer mehr steigenden Bedarfes solcher Industriezweige wie: Kunststoffindustrie, Industrie der Pflanzenschutzmittel, Farben- und Lackindustrie, ist das Defizit der Aromaten und anderer Kohlenwasserstoffe, welche für die Produktion dieser Industrien fundamental sind, vorzusehen. Das Defizit der Aromaten, hauptsächlich des Benzols und der Xylole wird auf Toluol erweitert, welches immer mehr als Rohstoff für die Produktion von Caprolactam über die Hexahydrobenzoesäure [3]. Aus diesem Grunde erweist es sich als unbedingt notwendig, die ganze ansonsten bescheidene Menge der polnischen Benzine und des Gasolins, die reich an Cycloparaffinen und Aromaten sind, chemisch zu verwerten.

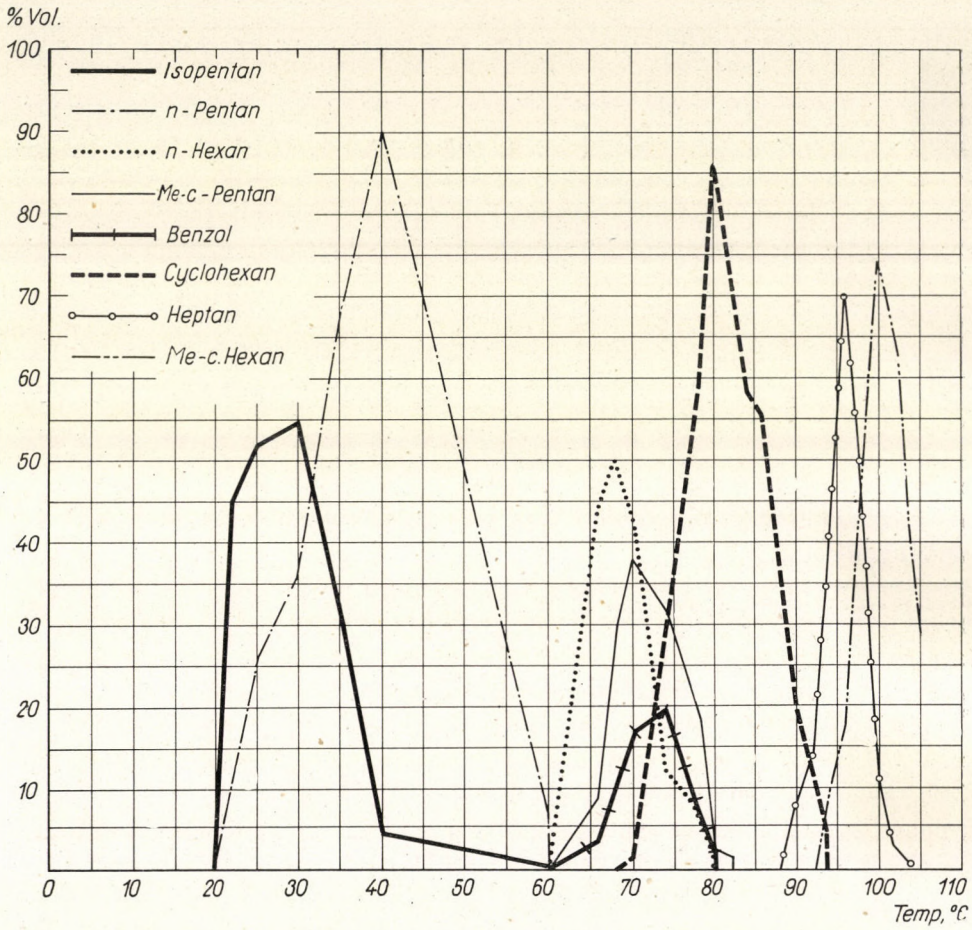


Abb. 4. Konzentration der einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen in den Benzinfraktionen aus Romaschkinoer Erdöl

Individuen im Romaschkinoer Benzin

Die Ergebnisse der Individuenforschung bis 160° C im Benzin aus dem Rohöl Romaschkino umfaßt die Tabelle. Bei der Betrachtung der prozentuellen Zusammensetzung der Individuen in den bis 120° C abgenommenen Fraktionen, bemerkt man eine Übrelegenheit der Paraffinkohlenwasserstoffe, im Vergleich zu Cycloparaffinen und eine Überlegenheit der i-Paraffinkohlenwasserstoffe zu n-Paraffinen, bei einem niedrigen Anteil an Aromaten. Diese ausgesprochen paraffinische Zusammensetzung widerspricht der Zusammensetzung der polnischen Benzine.

Eine noch größere Überlegenheit an Paraffin-KW. im Gegensatz zu den Cycloparaffinen und Aromaten im Romaschkinoer Benzin bestätigen die Untersuchungen in der UdSSR, die von TOPTSCHIJEW [4] und Mitarbeitern

ausgeführt wurden. Sie fanden einen höheren Gehalt an leichten KW. bis C_5 und einen niedrigeren Gehalt an Naphthenen und Aromaten. Wenn die Differenzen an leichten KW. bis C_5 durch Verluste beim Transport und der Lagerung leicht erklärt werden können, so lassen dagegen die höheren Anteile an Cycloparaffinen und Aromaten in unseren Untersuchungen eine andere Art des untersuchten Rohöls vermuten.

In der Tabelle geben wir zum Vergleich die Ergebnisse der von uns festgestellten Individuen im Benzin bis 160° C und jene von TOPTSCHIJEW in Benzinen bis 150 und 175° C gefundenen an. Der Gehalt an n-Hexan und n-Heptan ist in beiden Fällen annähernd gleich, dagegen erscheint der Gehalt an Methylcyclopentan, Benzen, Cyclohexan, Methylcyclohexan und Toluol bei uns bedeutend höher. Zur Kontrolle wurde der Toluolgehalt der entsprechenden Fraktionen noch mit Hilfe eines UV-Spektrophotometers festgestellt. Das Resultat stimmt mit dem auf chromatographischem Wege erhaltenen überein und beträgt 2,05%.

Obwohl die von uns gefundenen Werte des Methylcyclopentans, Cyclohexans, der Methylcyclohexane, des Benzols und Toluols im Romaschkinoer Benzin im Vergleich mit denselben Werten für die polnischen Benzine sehr niedrig sind, betragen dieselben fast das Zweifache der Resultate von TOPTSCHIJEW und erlauben demnach das untersuchte Romaschkino-Benzin günstiger zu bewerten.

Schlußfolgerungen

1. In der Fraktion bis 120° C aus dem Romaschkinoer Benzin bilden die n-Paraffine und i-Paraffin-KW. die Hauptbestandteile, wobei die n-Pentan, n-Hexan und n-Heptan-Fraktionen als ein interessantes Rohmaterial zur Absonderung dieser Individuen betrachtet werden kann.

2. Der niedrige C_6 Naphthengehalt in der Fraktion von 60—90° C hat zur Folge, daß dieses Benzin einen beschränkten Wert zur Produktion des Benzens auf dem Wege des katalyt. Reformierungsprozesses vorstellt.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Komponenten von dreierlei Benzinen und eines stabilisierten Gasolins wurden gaschromatographisch untersucht. Als Trägergas diente Argon. In den aus polnischen Rohölen erhaltenen Benzinen war die Menge des Methylcyclopentans, des Cyclohexans und des Methylcyclohexans auffallend hoch, während in den Benzinen aus Romaschkinoer Rohöl die Pentane, das n-Hexan und der Cyclopentan in größerer Menge vorhanden war. Das n-Pentan, n-Hexan und n-Heptan, die aus der bis 120° C siedenden Fraktion von Romaschkinoer Rohöl getrennt werden können, scheinen für gewisse industrielle Anwendungen wertvolle Rohstoffe zu sein. Infolge des niedrigen Naphthengehalts der Fraktion von 60—90° C ist dieses Benzin für die Herstellung von Benzol durch katalytische Reformierung nur begrenzt geeignet.

LITERATUR

1. Lovelock, J. E.: J. Chromatogr. **1,** 35 (1958).
2. Zlatkis, A.: Anal. Chem. **30,** 332 (1958).
3. World Petroleum XI. (1961).
4. Состав и своиства нефтей и бензино-керосиновых фракций. (Sostaw i Swoistwa Nieftej i benzino-kerosinowych frakcij) (Izdatielstwo Akad. Nauk SSSR) 1957. S. 277.

Gas Chromatographic Determination of individual Hydrocarbons in Gasolines from Polish and Romashkino Crudes and their Separation

P. SZYNAGEL

Summary. The components of three different gasolines and of a stabilized gasoline were investigated by gas chromatography. Argon served as a carrier gas. Remarkably high amounts of methyl cyclopentane, cyclohexane, and methylcyclohexane occurred in the gasolines from Polish crudes, whereas the gasolines from Romashkino crude contained large quantities of pentanes, n-hexane, and cyclopentane. The n-pentane, n-hexane, and n-heptane separated from the fraction up to 120° C of Romashkino crude seems to be a promising raw material with a view to certain industrial applications. Owing to the slight naphthene content of the fraction in the boiling range of 60—90° C, this gasoline is only of slight value for benzene manufacture by catalytic reforming.

Индивидуальные углеводороды в бензинах, происходящих из польской и ромашкинской нефти на основании газохроматографического определения и их изолирование

П. ШИНАГЕЛ

Резюме. Автор путем газохроматографического анализа изучал компоненты трех бензинов и в стабилизированном газолине. В качестве газа-носителя применял аргон. В бензине, полученном из польской нефти, было особенно много метилциклопентана, циклогексана и метилциклогексана, а в бензине, полученном из ромашкинской нефти, встречались в большом количестве пентаны, н-гексан и циклопентан. Изолируемые из фракции до 120° С ромашкинской нефти н-пентан, н-гексан и н-гептан оказываются ценным сырьем для определенных промышленных целей. Вследствие незначительного содержания нафтена фракции с т. к. 60—90° С, этот бензин обладает только ограниченной ценностью с точки зрения производства бензола путем каталитической реформации.

Dr. Pavel Szynagel; Kraków, Luksiewicza 1, Polska.

Printed in Hungary

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor
A kézirat nyomdába érkezett: 1963. II. 15. — Terjedelem: 10 (A/5) ív, 51 ábra

63,56773 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

PHYSIKALISCHE CHEMIE — PHYSICAL CHEMISTRY — ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

DÖRING, C. E. und HAUTHAL, H. G.: Gaschromatographische Untersuchungen an C_6-Kohlenwasserstoffen 125

ШОПОВ, Д., КОЦЕВ, Н. и ГЕОРГИЕВА, К.: Идентификация ароматических углеводородов C_7—C_9 каталитического бензина с помошью газо-жидкостной хроматографии. — (SHOPOV, D., KOTSEV, N. and GEORGIEVA, K.: Identification of C_7—C_9 Aromatic Hydrocarbons in Catalytic Gasolines by Gas-liquid Chromatography 137

CHEMISCHE TECHNOLOGIE — CHEMICAL TECHNOLOGY — ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

BAXA, J. und VESELÝ, V.: Oxydation der Schmieröle, III. Über die Oxydation mittelviskoser Schmieröle aus dem Muchanowo-Erdöl 147

KISIELOW, W. und MARZEC, A.: Einige Regelmässigkeiten in der Zusammensetzung polnischer Erdöle und ihre geochemische Bedeutung 163

WINGERTER, K. H.: Die C_9-Aromaten des Reformates eines Romaschkinoer Erdölbenzins 177

MÓZES, GY., FÉNYI, M., FEHÉRVÁRI, A. und VÁMOS, E.: Die rheologischen Eigenschaften von Erdölprodukten 191

SCHEEL, W.-S.: Auswertung von Prüfläufen mit Hilfe chemischer und physikalischer Analyse 203

СЕРГИЕНКО, С. Р. и ГАРБАЛИНСКИЙ, В. А.: Химизм процесса получения окисленных нефтяных битумов. — (SERGIENKO, S. R. and GARBALINSKII, V. A.: Chemistry of the Oxidation Process of Petroleum Residues to Produce Blown Asphaltic Bitumina 213

SZYNAGEL, P.: Kohlenwasserstoffindividuen in Benzinen aus den polnischen und Romaschkinoer Rohölen auf Grund der gaschromatographischen Bestimmung, und deren Isolierung 227

10. VI. 1963

Index: 26.007

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 37. FASCICULUS 3.

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST
1963

ACTA CHIM. HUNG.

ACTA CHIMICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK IDEGEN NYELVŰ KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI

CSŰRÖS ZOLTÁN

TECHNIKAI SZERKESZTŐ

FINÁLY ISTVÁN

BUDAPEST XI. MAGYARI ISTVÁN U. 10.

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

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

A közlésre szánt kéziratok a technikai szerkesztő címére küldendők.

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

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

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

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

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

Acta Chimica
Budapest 502, Postafiók 24.

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

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

HALBMIKRO- UND MIKROBESTIMMUNG DER CARBOBENZYLOXYGRUPPE

H. MEDZIHRADSZKY-SCHWEIGER

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

Eingegangen am 23. August 1962

Die Reinheit von Zwischenprodukten, die bei Peptidsynthesen verwendet werden, läßt sich oft durch Elementaranalyse nicht einwandfrei prüfen. Dies ist besonders dann der Fall, wenn es sich um schlecht oder gar nicht kristallisierende Produkte handelt. Es ist somit angezeigt die Identifizierung bzw. Reinheitsprüfung derartiger Zwischenprodukte durch eine möglichst einfache Bestimmung ihrer signifikanten Gruppen durchzuführen. Dieses Bestreben führte in letzterer Zeit zur Ausarbeitung verschiedener Bestimmungsmethoden, die jedoch noch in vieler Hinsicht zu ergänzen wären.

Aminogruppen werden im Laufe von Peptidsynthesen sehr oft durch Carbobenzoxylierung vorübergehend geschützt. Durch kvantitative Bestimmung der N-Carbobenzyloxygruppe ($C_6H_5CH_2OOC-$) einer geschützten Aminosäure oder eines geschützten Peptids ließe sich ihre analytische Kontrolle auf sehr kennzeichnende Art ergänzen. In der Tat sind schon einige, diesem Zweck dienende Verfahren beschrieben worden.

Nach MICHEEL und SCHLEPPINGHOF [1] läßt sich die Carbobenzyloxygruppe durch spektrophotometrische Ermittlung des bei ihrer Hydrogenolyse entstehenden Toluols bestimmen:

$$R-COOCH_2C_6H_5 + H_2 \xrightarrow{Pd/CaCO_3} R-H + CO_2 + CH_3C_6H_5$$

Ein anderes Verfahren, das von PATCHORNIK und EHRLICH-ROGOZINSKI [2] ausgearbeitet wurde, beruht darauf, daß die Carbobenzyloxygruppe von Bromwasserstoff-Eisessig bei 80—100° quantitativ gespalten wird, wobei u. a. Benzylbromid entsteht:

$$R-COOCH_2C_6H_5 + HBr \xrightarrow{AcOH} R-COOH + BrCH_2C_6H_5.$$

Der benzolische Auszug des Reaktionsgutes, der die ganze Menge des entstandenen Benzylbromids enthält, wird neutralisiert, dann mit Anilin umgesetzt und der dabei entstandene Bromwasserstoff durch Titrierung mit einer Natriummethylatlösung unter Anwendung von Thymolblau ermittelt.

Etwas später haben PATCHORNIK und SHALITIN [3] eine viel einfachere Methode beschrieben, die auf der Bestimmung des bei der Hydrogenolyse der Carbobenzyloxygruppe freigesetzten Kohlendioxids beruht. Letzteres wird mit

Stickstoff in eine Lösung von Benzylamin in Dioxan-Äthanol übergetrieben, wobei nach Gleichung

$$2\ C_6H_5CH_2NH_2 + CO_2 \rightarrow C_6H_5CH_2NHCOONH_3CH_2C_6H_5$$

das Benzylammoniumsalz der Benzylcarbaminsäure entsteht, dessen Menge schließlich durch Titrierung mit einer Natriummethylatlösung unter Anwendung von Thymolblau ermittelt werden kann. Das Prinzip dieser Kohlendioxidbestimmung ließ sich auch zur quantitativen Bestimmung von Aminosäuren durch ihre Decarboxylierung und von N-Carboxy-Aminosäureanhydriden (Leuchsschen Anhydriden) heranziehen.

Die große Bedeutung, die der Carbobenzyloxy-Schutzgruppe bei den Peptidsynthesen zukommt, veranlaßte uns zur weiteren Vereinfachung ihrer Bestimmung. Wie bekannt, läßt sich die Carbobenzyloxygruppe auch durch saure oder alkalische Hydrolyse quantitativ spalten, vorausgesetzt, daß die Konzentration der Säure bzw. Lauge genügend hoch ist. Dadurch läßt sich die oft heikle katalytische Hydrierung (s. oben) umgehen. Zur quantitativen Bestimmung des bei der Hydrolyse entstehenden Kohlendioxids konnte die Methode der blasenfreien Destillation von SCHULEK und Mitarbeitern [4] sehr vorteilhaft angewandt werden.

Es schien von Anfang an vorteilhafter die Spaltung der Carbobenzyloxygruppe nicht durch alkalische, sondern durch saure Hydrolyse zu bewirken. Vorversuche zeigten, daß sich die N-Carbobenzyloxygruppe geschützter Aminosäuren und Aminosäurederivate durch kurzes Kochen mit 6—7 n Schwefelsäure quantitativ spalten läßt. Es ist nicht angezeigt eine geringere Säurekonzentration zu wählen, da dann die Hydrolyse viel langsamer verläuft, weiterhin die Ergebnisse fallweise ungenau sind. SCHULEK und Mitarbeiter haben die Geschwindigkeit der CO_2-Entwicklung durch die Tropfgeschwindigkeit der zur Säure kontinuierlich zugesetzten Carbonatlösung geregelt. Da die Säurespaltung der Carbobenzyloxyverbindungen keine Momentreaktion darstellt, so hängt die Geschwindigkeit der Destillation von der Geschwindigkeit der Hydrolyse ab. Deswegen und auch wegen der schlechten Löslichkeit der Carbobenzyloxyverbindungen wurde die in das Reaktionsgefäß eingeführte Substanz mit Wasser vermengt und zum gekochten Gemisch die zur Hydrolyse nötige Schwefelsäuremenge allmählich zugesetzt. Das unten ausführlich beschriebene Verfahren ist zur Bestimmung der Carbobenzyloxygruppe sowohl im Halbmikro- wie auch im Mikromaßstab geeignet.

Durchführung der Bestimmung

Die Bestimmung wird im Schulekschen Apparat (Abb. 1) durchgeführt. Dieser besteht aus einem elektrisch heizbaren langhalsigen Destillierkolben von ungefähr 100 ml Fassungsraum mit angesetztem Hahntrichter,

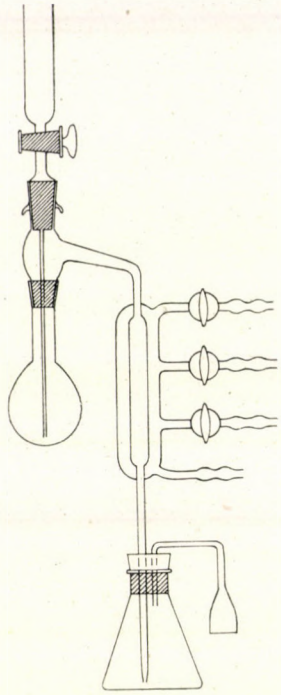


Abb. 1

dessen Ablaufrohr fast bis an den Boden des Kolbens reicht. Das seitliche Ablaufrohr des Zwischenstückes bildet das Ausflußrohr eines Kühlers und reicht bis an den Boden des Vorlagekolbens. Die drei Ausflußrohre des Kühlmantels dienen zur Regelung des Kühlwasserniveaus.

Das Halbmikroverfahren

In den Kolben werden 40—50 mg der Carbobenzyloxyverbindung eingeführt, einige Siedesteinchen und dann 10 ml Wasser zugesetzt. Jetzt wird mittels des Zwischenstückes der Kühler und der Hahntrichter angesetzt und dann die Heizung eingeschaltet. Man läßt das Gemisch 3 Min. sieden ohne den Kühler mit Wasser zu speisen, wodurch der ausströmende Wasserdampf die Luft bzw. die letzten Reste des Kohlendioxids aus der Apparatur vertreibt. Inzwischen mißt man in den Vorlagekolben 10 ml einer 0,1 n Bariumhydroxidlösung ein und bedeckt dessen Oberfläche mit n-Pentan. Der Vorlagekolben wird mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen, in die eine Bohrung wird ein U-förmig gebogenes Rohr geschoben, dessen kelchförmig erweitertes Ende mit einem mit Bariumhydroxidlösung angefeuchteten Wattebausch ver-

schlossen ist. Durch die andere Bohrung des Korkes schiebt man das Ablaufrohr des Kühlers, schaltet das Kühlwasser ein, wobei der Hahn des untersten Ausflußrohres geöffnet wird. Gleichzeitig wird das Ablaufrohr des Kühlers bis zum Boden des Vorlagekolbens geschoben. Jetzt wird der Hahn des untersten Ausflußrohres geschlossen und zugleich der Hahn des mittleren Ausflußrohres geöffnet, wodurch die Bariumhydroxidlösung in das Kühlrohr bis zu einer gewissen Höhe eindringt. Nun läßt man zur siedenden Lösung aus dem Hahntrichter 10 ml 8 n Schwefelsäure allmählich hinzufließen, nicht schneller, als dies ohne Verdrängen der Bariumhydroxidlösung aus dem Kühlrohr möglich ist. Nach einigen Minuten ist im Kühlrohr die Ausscheidung von Bariumcarbonat merkbar. Der ganze Vorgang wird durch Regelung der elektrischen Heizung, weiterhin durch Einführung von Wasser durch den Hahntrichter und gegebenenfalls durch Einstellen des höchsten Kühlwasserniveaus (wozu das dritte Ausflußrohr des Kühlmantels dient) so geleitet, daß das Niveau der Bariumhydroxidlösung bis zur Mitte des Kühlers reicht. Es ist darauf zu achten, daß sich das Volumen des Reaktionsgemisches nicht unter 10 ml verringert, da dann schon Schwefelsäure mit den Dämpfen mitgerissen werden kann.

Die Hydrolyse und das Übertreiben des entstandenen Kohlendioxids ist der Regel nach binnen 15—20 Min. beendet. Dies läßt sich daran erkennen, daß die Trübung der im Kühlrohr befindlichen Bariumhydroxidlösung verschwindet. Nun wird durch stufenweises Ablassen des Kühlwassers die Bariumhydroxidlösung aus dem Kühlrohr verdrängt, der Vorlagekolben gesenkt und das Kühlrohr mit Wasserdampf nachgespült. Nachher titriert man die mit Thymolblau versetzte Bariumhydroxidlösung mit 0,1 n Salzsäure bis zum grünen Farbumschlag. — Zwecks Titerstellung titriert man 10 ml der frischen Bariumhydroxidlösung mit 0,1 n Salzsäure. Der Unterschied im Salzsäureverbrauch gibt die Menge des entstandenen Kohlendioxids an. 1 ml 0,1 n Salzsäure ist mit 2,2005 mg Kohlendioxid äquivalent.

Als Testsubstanzen wurden verschiedene, N-Carbobenzyloxylierte Aminosäuren und Aminosäurederivate herangezogen.

Das Mikroverfahren

Nachdem das Halbmikroverfahren zu befriedigenden Ergebnissen führte, haben wir daraus ein Mikroverfahren entwickelt. Die Bestimmung läßt sich in beim Halbmikroverfahren gebrauchten Apparat durchführen, auch wird die Arbeitsweise nicht geändert, nur muß die Menge des zur Aufschlämmung der Substanz dienenden Wassers und der Säure auf die Hälfte (5—5 ml) vermindert werden. Die Einwaage beträgt 4—6 mg, die Vorlage wird mit 10 ml 0,01 n Bariumhydroxidlösung beschickt, die Rücktitrierung und Titerstellung der Bariumhydroxidlösung erfolgt mit 0,01 n Salzsäure. Da während der Operation das Eindringen einer mit ungefähr 0,2–0,3 ml 0,01 n Bariumhydroxidlösung äqui-

Tabelle I

Untersuchte Substanz*	Einwaage, mg	Berechnete CO_2-Abgabe mg	Gefundene CO_2-Abgabe mg	Gefundene CO_2-Abgabe in % des ber. Wertes (aus dem Mittelw.)
Z—Glu$(OH)_2$	56,70 42,10	8,87 6,59	8,89 6,58	100,08
Z—Glu(NH_2)(OH)	44,60 55,23	7,01 8,68	7,00 8,64	99,70
Z—Gly—N_2H_3	48,20 58,00	9,50 11,44	9,53 11,37	99,80
Z—Phe—OH	40,40 58,30	5,94 8,58	5,81 8,48	98,20
Z—Asp$(OH)_2$	56,40 38,30	9,29 6,31	9,20 6,18	98,50
Z—Asp(OC_2H_5)(OH)	41,30 53,20	6,16 7,93	6,18 7,92	100,10
Z—Glu$(OCH_2C_6H_5)$(OH)	71,40 63,70	8,46 7,55	8,49 7,57	100,30
Z—Gly—Gly—OH	48,40 50,70	8,00 8,38	7,97 8,35	99,63

valente Menge Kohlendioxids aus der Luft unvermeidlich ist, muß die Bestimmung mit einem Blindversuch ergänzt und eine entsprechende Korrektion in Rechenschaft gezogen werden. Es genügt jedoch wenn man einer laufend durchgeführten Bestimmungsreihe bloß einen Blindversuch anschließt. Wegen der nur schwachen Trübung, die zu Beginn das entstandene Bariumcarbonat im Kühlrohr verursacht, läßt sich das Klarwerden der Reagenzlösung nicht scharf beobachten. Deshalb haben wir die Destillation bei jeder Bestimmung nach 15 Min. unterbrochen. Die Ergebnisse der Bestimmungen sind in Tabelle II zusammengefaßt.

Tabelle II

Untersuchte Substanz*	Einwaage, mg	Berechnete CO_2-Abgabe mg	Gefundene CO_2-Abgabe mg	Gefundene CO_2-Abgabe in % des ber. Wertes (aus dem Mittelw.)
Z—Glu(OH)$_2$	6,250	0,978	0,974	99,44
	5,325	0,833	0,827	
Z—Glu(NH_2)(OH)	6,830	1,073	1,078	99,95
	6,450	1,013	1,008	
Z—Gly—N_2H_3	4,570	0,900	0,897	99,88
	5,210	1,027	1,028	
Z—Phe—OH	5,450	0,801	0,806	100,11
	5,430	0,798	0,795	
Z—Asp(OH)$_2$	6,730	1,108	1,092	98,35
	6,640	1,093	1,073	
Z—Asp(OC_2H_5)(OH)	7,120	1,062	1,066	100,90
	5,130	0,765	0,776	
Z—Glu($OCH_2C_6H_5$)(OH)	6,670	0,790	0,792	99,90
	6,180	0,732	0,729	
Z—Gly—Gly—OH	5,460	0,903	0,902	99,85
	4,985	0,824	0,822	

* Die Testsubstanzen wurden in unserem Institut hergestellt und durch wiederholtes Umkristallisieren bis zum konstanten Schmp. gereinigt und getrocknet. Die abgekürzte Schreibweise der Aminosäurederivate entspricht dem Vorschlag von BRAND und EDSALL [5]. Z = = $C_6H_5CH_2OOC$—

*

Herrn Prof. V. BRUCKNER sei für die Anregung dieser Arbeit und für seine wertvollen Ratschläge auch an dieser Stelle gedankt. Frl. G. FARKAS sei für ihre geschickte und zuverlässige experimentelle Mitarbeit bestens gedankt.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird ein Halbmikro- und Mikroverfahren zur Bestimmung der Carbobenzyloxygruppe beschrieben, nach welchen man das bei der sauren Hydrolyse entstehende Kohlendioxid nach der Methode von SCHULEK und Mitarbeiter [4] maßanalytisch bestimmt.

LITERATUR

1. MICHEEL, F., SCHLEPPINGHOF, B.: Microchim. Acta **1954,** 494
2. PATCHORNIK, A., EHRLICH-ROGOZINSKI, S.: Anal. Chem. **33,** 803 (1961).
3. PATCHORNIK, A., SHALITIN, Y.: Anal. Chem. **33,** 1887 (1961).
4. MAROS, L., SCHULEK, E., MOLNÁR-PERL, I., PINTÉR-SZAKÁCS, M.: Acta Chim. Hung. **26,** 459 (1961).
5. BRAND, E., EDSALL, J. T.: Ann. Rev. Biochemistry **16,** 223 (1947).

Semimicro and Microdetermination of the Carbobenzyloxy Group

H. MEDZIHRADSZKY-SCHWEIGER

Summary. A simple method is presented for the semimicro and micro determination of the carbobenzyloxy group. Carbon dioxide liberated in the acid hydrolysis of the carbobenzyloxy group is measured by titrimetry, according to the principle of the determination of carbon dioxide evolved by SCHULEK and co-workers [4].

Полумикро- и микроопределение карбобензилокси-группировки

Х. МЕДЗИХРАДСКИ-ШВЕЙГЕР

Резюме. Автором разработан простой полумикро- и микрометод для определения карбобензилокси-группировки. Освобождающуюся при кислотном гидролизе карбобензилокси-группировки двуокись углерода определяет титриметрически, согласно принципу определения двуокиси углерода, разработанному *Шулеком* с сотрудниками [4].

Frau Hedvig MEDZIHRADSZKY-SCHWEIGER; Budapest VIII. Múzeum körút 4/b.

FLÜCHTIGKEITSANSTIEG VON OXIDEN DURCH WASSERDAMPF

J. NEUGEBAUER

(Forschungsinstitut für Technische Physik der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 30. Dezember 1962

Bekanntlich steigt bei Anwesenheit von Wasserdampf die Flüchtigkeit einiger Oxide an. Diese Erscheinung wurde zuerst von MILLNER und NEUGEBAUER [1] bei WO_3, W_4O_{11}, WO_2, MoO_3 beschrieben und von anderen Verfassern auch bei BeO [2], ZnO [3] und TeO_2 [4] gefunden. Bei diesen Oxiden erfolgt die erhöhte Verflüchtigung in einem wirklichen Gas, ohne das Auftreten eines wasserhaltigen Bodenkörpers, das Sublimatum ist das gleiche wasserfreie Oxid, welches verflüchtigt wurde. Dies unterscheidet diese Oxide und die von uns im folgenden beschriebenen vom SiO_2, welches in superkritischem Wasserdampf (also nicht in einem wirklichen Gas) flüchtig ist, und vom B_2O_3, welches sich als H_3BO_3 kondensiert.

GLEMSER und Mitarb. [3, 4, 5] schreiben diese Erscheinung, an Hand von quantitativen Untersuchungen, gasförmigen Hydroxiden zu.

Durch Gewichtsverlustmessungen in strömenden Gasen (z. T. mittels einer Thermowaage) und durch Identifizierung des Sublimatums konnten wir bei zwei weiteren Oxiden einen Anstieg der Flüchtigkeit durch Wasserdampf eindeutig feststellen. Eines dieser Oxide ist das V_2O_5, dessen Flüchtigkeit bei der Temperatur seines flüssigen Zustandes, von 900° C an begann, und das andere das Cr_2O_5, welches von 350° C an flüchtig zu werden begann.

Die Oxide MoO_2, CrO_3, Cr_2O_3, GeO_2, SnO_2, TiO_2, TaO_2 und SiO_2 zeigten unterhalb 1000° C und Nb_2O_5 unterhalb 1300° C keinen Anstieg der Flüchtigkeit (bzw. keine Flüchtigkeit) infolge der Anwesenheit von Wasserdampf. Dies ist bei MoO_2 auffallend, da das WO_2 durch Wasserdampf deutlich flüchtig wird [1]. Auch wenn Mo als Verunreinigung in WO_2 anwesend ist, wirkt es flüchtigkeitsvermindernd.

Die Versuche mit Chrompentoxid seien hier ausführlicher beschrieben. Außer den bekannten Oxiden des Chroms Cr_2O_3 und CrO_3, gibt es ein weniger bekanntes, intermediäres Oxid, das dunkelbraune, fast schwarze, ferromagnetische Pentoxid Cr_2O_5. Den Temperaturbereich seiner Existenz bestimmte VASENIN i. J. 1947 [6]. Nach ihm schmilzt zuerst das CrO_3 an der Luft geglüht und bei weiterer Erhöhung der Temperatur beginnt es von 267° C an in einer exothermen Reaktion Sauerstoff zu verlieren. Dieser Prozeß endet bei 348° C.

Die Zusammensetzung des entstandenen Produktes steht Cr_2O_5 sehr nahe und ist bis 435° C stabil. Hier beginnt es in endothermer Reaktion Sauerstoff zu verlieren und wird in das wohlbekannte Cr_2O_3 umgewandelt. Diese Umwandlung endet bei 511° C.

Nach dieser Vorschrift haben wir aus pulverisiertem und bei 110° C getrocknetem CrO_3 (LKB Produkt) bei 335° C Chrompentoxid hergestellt. Die Bildung von Chrompentoxid läßt sich dadurch wahrnehmen, daß die CrO_3-Schmelze trotz Erhöhung der Temperatur (196° → 335°) erstarrt. Das entstandene Produkt wurde wieder gepulvert, und dessen Flüchtigkeit in getrocknetem Luftstrom bei 350° C geprüft. Obzwar ein geringer Gewichtsverlust entstand, war keinerlei Sublimatum an den kälteren Teilen des Glührohres zu sehen und es konnte auch keine Chromverbindung in der Waschflasche nach dem Glührohr nachgewiesen werden. In einem Wasserdampfstrom dagegen lagerte sich bei 350° C eine erhebliche Menge braunes Sublimatum ab, welches sich zum großen Teil als CrO_3 erwies, und auch im Wasser der Waschflasche erschien Chromsäure. Dreimal nacheinander mit derselben Substanz zeigte dieser Versuch die gleichen Resultate: ohne Wasserdampf nur geringer Gewichtsverlust ohne Sublimatum, mit Wasserdampf aber ein größerer Gewichtsverlust und ein Sublimatum aus CrO_3.

Aus der Tatsache, daß das Sublimatum nicht Cr_2O_5, sondern CrO_3 war, könnte man folgern, daß sich die Reaktion $CrO_3 \rightarrow Cr_2O_5$ vielleicht umkehrt und das Pentoxid wieder zu Trioxid oxydiert wird, wodurch die Flüchtigkeit auch ohne Wasserdampf erklärt wird. Diese Annahme wurde aber vollständig unhaltbar durch den Versuch, bei welchem in reinem Wasserdampf bei 350° C Chrompentoxid hergestellt wurde. Die Reaktion verläuft also bei 350° C auch in Wasserdampf in der Richtung $CrO_3 \rightarrow Cr_2O_5$, und zwar wegen dem sich stets erneuernden Gasraum, vollständig. Ebenso wurde festgestellt, daß beim langsamen Abkühlen des Cr_2O_5 keine Oxydation erfolgt.

So ist die wahrscheinliche Erklärung dafür, daß CrO_3 als Sublimatum aus Cr_2O_5 erscheint, die folgende: mit der flüchtigen Verbindung, die aus Cr_2O_5 und H_2O entsteht, verbinden sich jene labilen O-Atome, die auch ohne Wasserdampf entweichen (die den geringen Gewichtsverlust verursachen) und auf solche Weise enthält der flüchtige Komplex Cr und O in einem Verhältnis, welches dem CrO_3 nahe kommt.

Die beiden bekannteren Oxide des Chroms, das CrO_3 und das Cr_2O_3 zeigen keine Erhöhung der Flüchtigkeit bzw. keine Flüchtigkeit mit Wasserdampf*.

Da die Flüchtigkeit von WO_2 mit Wasserdampf bzw. die Nichtflüchtigkeit von MoO_2 unter den gleichen Bedingungen etwas Unerwartetes und daher auch eine schwerwiegende Tatsache ist, sei hier erwähnt, daß diese beiden

* GLEMSER und MÜLLER fanden bei CrO_3 eine Erhöhung der Flüchtigkeit bei 180° C [9].

Oxide nacheinander öfter wiedergeprüft wurden, und es sich immer herausstellte, daß das MoO_2 nie flüchtig wurde, das WO_2 aber in einer H_2-H_2O Gasmischung sublimierte, und das Sublimatum bei genügend großer Strömungsgeschwindigkeit des Gases (durch Einengen des Gasstromes in eine Kapillare), wirklich goldbraunes WO_2 war. Bei langsamer Gasströmung war das Sublimatum, dem Gleichgewicht an dem kälteren Ort entsprechend, ein höheres Oxid. In dieser Hinsicht stimmen unsere Erfahrungen mit jenen von MEYER, OOSTEROM und OEVEREN [7] nicht überein, die bei WO_2 keine Flüchtigkeit fanden (in wasserhaltigem Stickstoff). Auch die Erfahrungen von BLACKBURN und Mitarbeitern [8], wonach WO_2 im Vacuum in $WO_3 + W$ zerfällt, gilt in einer Mischung H_2O-H_2O nicht, was braunes Sublimatum bei uns erwies.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde bei V_2O_5 und bei Cr_2O_5 eine erhöhte Flüchtigkeit in Gegenwart von Wasserdampf gefunden. MoO_2 war im Gegensatz zu WO_2 nicht flüchtig, und sogar eine Molybdänverunreinigung im WO_2 verminderte die Flüchtigkeit des letzteren in Gegenwart von Wasserdampf.

LITERATUR

1. MILLNER, T., NEUGEBAUER, J.: Nature **163**, 601 (1949).
2. CLYDE, HUTCHISON, MALM: J. Am. Chem. Soc. **71**, 1338 (1949).
3. GLEMSER, O., VÖLZ, H. G., MEYER, B.: Z. anorgan. Chem. **292**, 311 (1957).
4. GLEMSER, O., v. HAESELER, R.: Naturwiss. **47**, 467 (1960).
5. GLEMSER, O., v. HAESELER, R.: Z. anorgan. Chem. **316**, 168 (1962).
6. VASENIN, F. I.: J. Gen. Chem. USSR **17**, 450 (1947).
7. MEYER, G., OOSTEROM, J. F., VAN OEVEREN, W. J.: Rec. Trav. Chim. **78**, 417 (1959).
8. BLACKBURN, D. E., HOCH, M., JOHNSTON, H. L.: J. Phys. Chem. **62**, 769 (1958).
9. GLEMSER, O., MÜLLER, A.: Naturwiss. **49**, 279 (1962).

Increasing the Volatility of Oxides by Water Vapour

J. NEUGEBAUER

Summary. Experimental evidences proved that the volatility of V_2O_5 and Cr_2O_5 increases in the presence of water vapour. However, MoO_2 was found to be not volatile, in contrast to WO_2. The volatility of WO_2 in the presence of water vapour is markedly reduced when molybdenum is present as contaminant.

Увеличение летучести окислов путем водного пара

Й. НЕЙГЕБАУЕР

Резюме. Автор экспериментально установил, что в присутствии водного пара увеличивается летучесть V_2O_5 и Cr_2O_5. В противоположность WO_2, MoO_2 не является летучим. В присутствии водного пара летучесть WO_2 заметно снижается при наличии примеси молибдена.

Dr. Jenő NEUGEBAUER; Budapest II. Pusztaszeri út 57/69.

ÜBER DIE WIRKUNG EINES SINUSSTROMS AUF ELEKTRODENVORGÄNGE, XII.*

WIRKUNG EINES SINUSSTROMS AUF DIE ÜBERSPANNUNG AN DER PLATINKATHODE BEI GROSSEN STROMDICHTEN

T. ERDEY-GRÚZ, J. DÉVAY, GY. HORÁNYI 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 3. Januar 1962

In unseren früheren Mitteilungen [1, 2] wurde dargelegt, daß Wechselstrom die Überspannung an Quecksilber- und Platinkathoden in n H_2SO_4-Lösung verringert. Die Abnahme der Überspannung ist um so größer, je größer die Dichte und je geringer die Frequenz des Wechselstromes ist. Die Erscheinung läßt sich damit erklären, daß die Tafelsche Beziehung [3—13], die die Überspannung als Funktion der Stromstärke beschreibt, nicht linear ist und daher die periodische Schwankung des Elektrodenpotentials, die durch den Wechselstrom verursacht wird, das Zeitmittel der Überspannung gegenüber der, bei Gleichstrom gemessenen Überspannung verschiebt. Dementsprechend wurden unter Berücksichtigung der Kapazität der Elektrode Gleichungen abgeleitet, die die durch Wechselstrom verursachte, periodische Änderung der Überspannung [14] sowie die Verschiebung des Zeitmittels der Überspannung ($\Delta\bar{\eta}$) [15] beschreiben. Hiernach ist

$$\Delta\bar{\eta} \cong -b \ln I_0(B) + b\left\{\frac{1}{4}\left(\frac{A}{I_0(B)}\right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} d_n^2\right\}, \qquad (1)$$

wo

$$d_n = \left(\cos n\frac{\pi}{2} + \sin n\frac{\pi}{2}\right)\frac{2I_n(B)}{\sqrt{A^2 + (n\omega)^2}} \quad (n = 1, 2, 3\ldots)$$

und $A = \dfrac{i_=}{Cb}$, $B = \dfrac{i_m}{Cb\omega}$, $i_=$ die Stärke des Gleichstromes, i_m die maximale Stärke des Wechselstromes, C die Kapazität der Elektrode, ω die Kreisfrequenz des Wechselstromes ($\omega = 2\pi f$, wo f die Frequenz ist), $I_0(B)$ und $I_n(B)$ modifizierte Besselfunktionen erster Art und b die entsprechende Konstante der Tafelschen Gleichung $\eta = a + b \ln i_=$ zur Beschreibung der Überspannung sind.

Die Erscheinung konnte mittels einer Germaniumdiode, deren Kennlinie der Tafelschen Gleichung ähnlich war und mittels eines parallel geschalteten Kondensators modelliert werden. Der Wechselstrom verursacht am Modell eine Spannungsverschiebung, die der genannten ähnlich ist [16].

* Mitteilung XI: Magyar Kém. Foly. **68,** 190 (1962). Acta Chim. Hung. **37,** 65 (1963).

Die Überspannungsverringerung, die durch Wechselstrom an Platinkathoden bei großen Stromdichten verursacht wurde, zeigte ein quantitativ einigermaßen verschiedenes Verhalten, weshalb diese Frage auf die, im Folgenden dargestellte Art, gesondert untersucht wurde.

Meßverfahren und Meßergebnisse

Das Meßverfahren, die verwendete Einrichtung und die Vorbehandlung der Platinkathoden stimmten mit jenen der früheren Mitteilung [2] überein. Vor Beginn der Messungen wurden die Elektroden, als Kathoden geschaltet, mit der größten, in den Messungen verwendeten Stromstärke einer 20stündigen Vorelektrolyse unterzogen. Im Elektrolysegefäß wurde durch energisches Rühren für die Entfernung der haftenden Gasblasen gesorgt. Trotz Rührung schwankte die an der Pt-Elektrode beobachtete Überspannung, weil die an der Elektrodenoberfläche haftenden Blasen die wirksame Oberfläche der Elektrode veränderten und die Stromdichte deshalb schwankte. Bei den Meßergebnissen wurde immer der der maximalen wirksamen Elektrodenoberfläche entsprechende minimale Wert der Überspannung angegeben. Der Spannungsabfall am Ohmschen Widerstand der Lösung zwischen der Öffnung der Luggin-kapillare und der Elektrodenoberfläche (ca. 10 Ω) wurde auf die, in der angeführten Arbeit [2] dargelegte Art berücksichtigt. Die Überspannungswerte konnten bei den größten Stromdichten bis auf etwa ± 10 mV genau reproduziert werden. Die angegebenen Werte sind die Mittelwerte aus 4 Messungen.

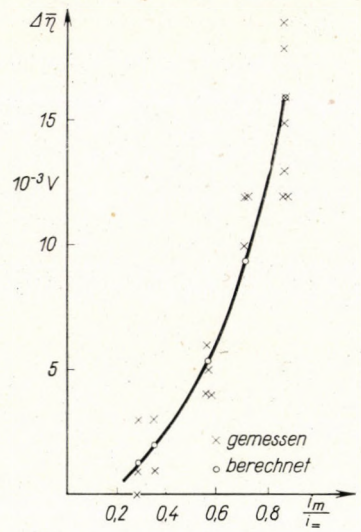


Abb. 1. Überspannungsabnahme an der Platinkathode durch Wechselstrom als Funktion von $\frac{i_m}{i_=}$

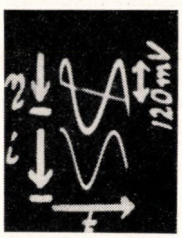


Abb. 2. Oszillogramm der periodischen Überspannungsänderung an der Platinkathode ($i_= = 5 \cdot 10^{-3}$ A, $i_m = 4{,}2 \cdot 10^{-3}$ A, $f = 500$ Hz, Elektrodenoberfläche 4,2 mm²)

Die Gleichstrom-Polarisationsversuche an den, in Glasrohre geschmolzenen Platinblechen der Oberfläche 4,2 bzw. 1 mm² und des Reinheitsgrades 99,99% ergaben einen Zusammenhang zwischen der Überspannung (η) und der Gleichstromstärke ($i_=$) vom Typ der Tafelschen Gleichung

$$\eta = a + b \log i_=$$

Tabelle I

Überspannungsabnahme an der Platinkathode durch überlagerten Wechselstrom

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Oberfläche mm^2	f HZ	$i_=$ 10^{-3} A	i_m 10^{-3} A	$\frac{i_m}{i_=}$	Gemessen $\Delta\overline{\eta}$ 10^{-3} V	Gemessen ΔP 10^{-3} V	Berechnet $\Delta\overline{\eta}$ 10^{-3} V	Berechnet ΔP 10^{-3} V
4,2	500	5,00	4,20	0,85	15	152	16,0	149
4,2	750	5,00	4,20	0,85	12	143	16,0	149
4,2	1000	5,00	4,20	0,85	12	147	16,0	149
1,0	500	1,19	1,02	0,85	18	156	16,0	149
1,0	750	1,19	1,02	0,85	13	153	16,0	149
1,0	1000	1,19	1,02	0,85	19	147	16,0	149
4,2	500	2,00	1,41	0,70	12	99	9,4	105
1,0	500	0,475	0,335	0,70	10	100	9,4	105
1,0	500	0,950	0,670	0,70	12	104	9,4	105
4,2	500	4,00	2,26	0,56	6	75	5,4	78
4,2	500	5,00	2,82	0,56	5	81	5,4	78
4,2	750	5,00	2,82	0,56	4	78	5,4	78
4,2	1000	5,00	2,82	0,56	4	80	5,4	78
4,2	500	2,00	0,70	0,35	3	50	2,0	45
4,2	500	4,00	1,41	0,35	1	43	2,0	45
4,2	750	5,00	1,41	0,28	0	23	1,2	22
4,2	1000	5,00	1,41	0,28	1	23	1,2	22

mit $b = -0{,}138$. Die Meßwerte der Verminderung des Zeitmittels der Überspannung ($\Delta\overline{\eta}$) infolge der Einwirkung von Wechselstrom sind mitsamt der zugehörigen Werte von f, $i_=$ und i_m in den Spalten 1—6 der Tab. I angegeben. In Spalte 7 ist die Größe der durch den Wechselstrom verursachten periodischen Änderung der Überspannung (ΔP) eingetragen. Es läßt sich feststellen, daß im untersuchten Intervall die gemessenen Werte von $\Delta\overline{\eta}$ und ΔP innerhalb der Fehlergrenze von der Frequenz unabhängig sind. Die Abhängigkeit der untersuchten Werte von $i_=$ und i_m sowie von der Oberfläche der Elektrode ist nicht eindeutig, wenn wir jedoch die Abhängigkeit vom Quotienten $\frac{i_m}{i_=}$ ins Auge fassen, läßt sich feststellen, daß für gleiche $\frac{i_m}{i_=}$ praktisch gleiche Werte

bestehen. Dies geht klar aus Abb. 1 hervor, auf der $\Delta\overline{\eta}$ als Funktion von $\frac{i_m}{i_=}$ aufgetragen ist. Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß $\Delta\overline{\eta}$ um so größer ist, je größer $\frac{i_m}{i_=}$ ist.

Abb. 2 zeigt ein typisches Beispiel der periodischen Änderung der Überspannung an der Platinelektrode, wie sie mittels des Oszilloskops gemessen wird. Auf der Abbildung ist die Phase des Wechselstromes ($i_\sim$), die Richtung der Zeitachse, die Richtung der negativeren Überspannung und der Maßstab der Überspannung angegeben.

Es läßt sich feststellen, daß die Kurve bei negativeren Überspannungen flacher verläuft, als bei positiveren. Weiterhin ist ersichtlich, daß zwischen Überspannung und Strom praktisch keine Phasenverschiebung vorliegt.

Deutung der Ergebnisse

Der Mangel einer Phasenverschiebung zwischen Überspannung und Wechselstrom weist darauf hin, daß im Falle der angewandten, verhältnismäßig großen Stromdichten, die Kapazität der Elektrode ohne Einfluß auf die Ausbildung der Momentanwerte der Überspannung ist. In diesem Fall läßt sich die Verschiebung des Zeitmittels der Überspannung schematisch durch Abb. 3 veranschaulichen. Unter der Wirkung des polarisierenden Stromes $i_=$

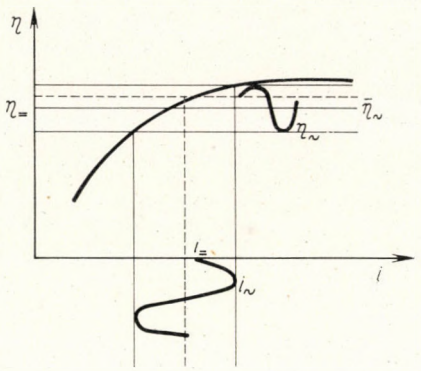


Abb. 3. Schema der durch Wechselstrom verursachten Überspannungsänderung

tritt an der Elektrode, der Tafelschen Gleichung entsprechend, die Überspannung $\eta_=$ auf. Durch Überlagerung des Wechselstromes $i_\sim$ über den Gleichstrom $i_=$ ändert sich die Gesamtstromstärke periodisch. Wenn die Überspannung immer der jeweiligen Gesamtstromstärke entspricht, ändert sie sich der Kurve $\eta_\sim$ entsprechend. Da die Amplitude der Kurve $\eta_\sim$ in Richtung größerer Überspannungen geringer ist, als in Richtung geringerer Überspannungen, ist das Zeitmittel $\overline{\eta}_\sim$ geringer als $\eta_=$.

Der Einfluß der Kapazität der Elektrode auf die Änderung der Überspannung kann offenbar deshalb vernachlässigt werden, weil bei Gleichstrom großer Dichte der Widerstand, der sich aus der Tafelschen Gleichung ergibt, so gering ist, daß neben ihm die Wirkung der Kapazitanz auf die Gestaltung des Potentials vernachlässigt werden kann.

Bei der mathematischen Untersuchung der Verschiebung der Überspannung, die durch die Asymmetrie der Tafelschen Gleichung verursacht wird, muß berücksichtigt werden, daß der Gesamtstrom, der durch die Elektrode fließt, die Summe der Gleich- und Wechselstromstärke ist. Demnach ist laut der Tafelschen Gleichung die augenblickliche Überspannung im Falle von überlagertem Wechselstrom

$$\eta_{=\sim} = a + b \ln (i_{=} + i_m \sin \omega t), \tag{2}$$

wo ω die Kreisfrequenz des Wechselstromes ist. Die Gleichung gilt nur für $i_m < i_{=}$, da die Tafelsche Gleichung nur auf kathodische Ströme anwendbar ist. Durch Umformung erhalten wir den Ausdruck

$$\eta_{=\sim} = a + b \ln i_{=} + b \ln \left(1 + \frac{i_m}{i_{=}} \sin \omega t\right). \tag{3}$$

Wenn wir berücksichtigen, daß

$$\eta_{=} = a + b \ln i_{=}, \tag{4}$$

d. h. die bei Gleichstrompolarisation erhaltene Überspannung ist, so beträgt die augenblickliche Verschiebung der Überspannung infolge des überlagerten Wechselstromes

$$\Delta\eta = \eta_{=\sim} - \eta_{=} = b \ln \left(1 + \frac{i_m}{i_{=}} \sin \omega t\right) = b \ln \left(\frac{i_m}{i_{=}} \sin \omega t\right), \tag{5}$$

da $\frac{i_m}{i_{=}} < 1$, so daß die rechte Seite der Gleichung in eine Reihe entwickelt werden kann:

$$\Delta\eta = b \left| \frac{i_m}{i_{=}} \sin \omega t - \frac{1}{2} \left(\frac{i_m}{i_{=}}\right)^2 \sin^2 \omega t + \frac{1}{3} \left(\frac{i_m}{i_{=}}\right)^3 \sin^3 \omega t + \ldots \right.$$

$$\left. \ldots + (-1)^{n-1} \frac{1}{n} \left(\frac{i_m}{i_{=}}\right)^n \sin^n \omega t \right|. \tag{6}$$

Das Zeitmittel der Verschiebung der Überspannung erhalten wir durch Integration über die Periodendauer (T)

$$\overline{\Delta\eta} = \frac{1}{T} \int_0^T \Delta\eta \, dt. \tag{7}$$

Indem die Integration ausgeführt wird, erhalten wir

$$\Delta\bar{\eta} = -b\left\{\frac{1}{4}\left(\frac{i_m}{i_=}\right)^2 + \frac{1}{4}\cdot\frac{1}{2}\cdot\frac{3}{4}\left(\frac{i_m}{i_=}\right)^4 + \right.$$

$$+\frac{1}{6}\cdot\frac{1}{2}\cdot\frac{3}{4}\cdot\frac{5}{6}\cdot\left(\frac{i_m}{i_=}\right)^6 + \ldots + \frac{1}{2n}\cdot\frac{1\cdot3\cdot5\cdot\ldots\cdot(2n-1)}{2\cdot4\cdot6\cdot\ldots\cdot2n}\cdot$$

$$\left.\cdot\left(\frac{i_m}{i_=}\right)^{2n}\right\}. \qquad (8)$$

Es läßt sich also feststellen, daß im Falle einer vernachlässigbaren Elektrodenkapazität die Verschiebung der Überspannung lediglich eine Funktion von $\frac{i_m}{i_=}$ ist.

Spalte 8 der Tab. I und Abb. 1 enthalten die nach obiger Formel berechneten Werte der Überspannungsverschiebung. Wie ersichtlich, stimmen gemessene und berechnete Werte innerhalb der Meßgenauigkeit gut überein.

Eine Erklärung dafür, warum für gleiche Werte von $\frac{i_m}{i_=}$ die gemessenen Werte von ΔP praktisch gleich sind, kann durch folgende Überlegung gefunden werden.

Die Überspannung an der Elektrode ist am größten, wenn durch das System der maximale Strom $i_= + i_m$, und am geringsten, wenn der minimale Strom $i_= - i_m$ fließt. Demnach ist die, durch den Wechselstrom verursachte, periodische Änderung der Überspannung nach der Tafelschen Gleichung

$$\Delta P = b\,[\ln(i_= + i_m) - \ln(i_= - i_m)] = b\ln\frac{i_= + i_m}{i_= - i_m}. \qquad (9)$$

Indem wir den Bruch auf der rechten Seite durch $i_=$ dividieren, wird

$$\Delta P = b\ln\frac{1+\frac{i_m}{i_=}}{1-\frac{i_m}{i_=}}, \qquad (10)$$

d. h. ΔP hängt nur vom Verhältnis $\frac{i_m}{i_=}$ ab.

Die derart berechneten Werte von ΔP sind in Spalte 9 der Tab. I enthalten. Ein Vergleich mit den gemessenen Werten weist eine hinreichende Übereinstimmung auf.

In einer früheren Mitteilung wurde die Modellierung der Verschiebung der Wasserstoffüberspannung, die durch überlagerten Wechselstrom an einer Quecksilberkathode verursacht wird, durch eine Germaniumdiode behandelt [16]. Die Modellierung wurde auch im Falle der Platinelektroden mit vernach-

lässigbarer Kapazität versucht, indem in der Meßeinrichtung die Elektrolysezelle durch die Diode ersetzt und die auftretende Spannung gemessen wurde. Im Falle der Diode war bei Gleichstrompolarisation die Konstante b der Gleichung

$$\eta_{=} = a + b \ln i_{=},$$

die den Zusammenhang zwischen Spannung und Stromstärke beschreibt, gleich 0,108. Ergebnisse von Messungen und Berechnung bei Anwendung von überlagertem Wechselstrom unter verschiedenen Bedingungen sind in Tab. II und auf Abb. 4 enthalten. Aus diesen Ergebnissen lassen sich Schlüsse ziehen, die mit jenen für die Platinelektrode übereinstimmen; die Überspannungsabnahme, die durch Wechselstrom an einer Elektrode mit vernachlässigbarer Kapazität hervorgerufen wird, läßt sich also durch eine Diode der entsprechenden Kennlinie modellieren.

Tabelle II

Spannungsverminderung an der Germaniumdiode durch überlagerten Wechselstrom

f HZ	$i_{=}$ 10^{-6} A	i_m 10^{-6} A	$\frac{i_m}{i_{=}}$	Gemessen $\Delta\overline{\eta}$ 10^{-3} V	Gemessen ΔP 10^{-3} V	Berechnet $\Delta\overline{\eta}$ 10^{-3} V	Berechnet ΔP 10^{-3} V
500	80	56,3	0,705	8	79	7,3	77
500	60	42,3	0,705	7	74	7,3	77
200	80	56,3	0,705	7	77	7,3	77
1000	80	56,3	0,705	8	80	7,3	77
500	80	49,3	0,617	5	69	5,3	67
500	60	35,2	0,588	4	62	4,7	63
500	80	42,3	0,529	4	58	3,7	54
200	80	42,3	0,529	3	59	3,7	54
1000	80	42,3	0,529	4	60	3,7	54
500	80	35,2	0,440	3	47	2,4	44
500	100	42,3	0,423	2	45	2,2	42
500	80	28,2	0,353	2	36	1,6	34
500	100	35,2	0,353	1	37	1,6	34
200	80	28,2	0,353	1	36	1,6	34
1000	80	28,2	0,353	2	34	1,6	34

Auf Grund der Versuche kann man feststellen, daß im Falle der Elektrolyse mit Gleichstrom bei hoher Stromdichte in Hinblick auf die durch den Wechselstrom verursachte Überspannungsverringerung ein Grenzfall vorliegt, in dem die Kapazität der Elektrode vernachlässigt werden kann, so daß zur Beschreibung von $\Delta\overline{\eta}$ nicht Gleichung (1), sondern Gleichung (8) geeignet ist.

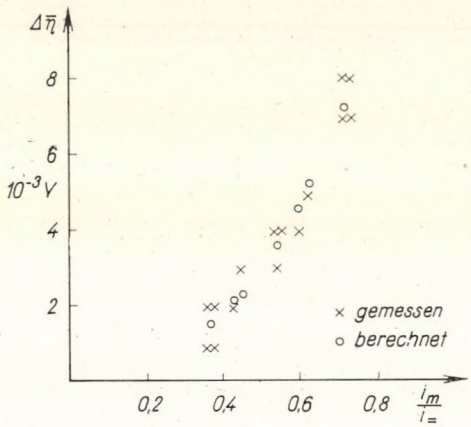


Abb. 4. Spannungsabnahme an der Germaniumdiode durch Wechselstrom als Funktion von $\frac{i_m}{i_=}$

In diesem Fall ist die Verschiebung der Überspannung von der Frequenz unabhängig und ihre Größe wird durch $\frac{i_m}{i_=}$ bestimmt. Die Folgerungen aus den Ergebnissen stimmen mit einigen Literaturangaben [17—19] überein, nach denen bei Wasserstoff- bzw. Metallionenabscheidung an verschiedenen Kathoden die Abnahme der Überspannung vom Verhältnis der Gleich- und Wechselstromintensität abhängt.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Abnahme der Wasserstoffüberspannung an der Platinkathode infolge von überlagertem Wechselstrom hängt im Falle großer Gleichstromdichten nur vom Verhältnis der Wechsel- und Gleichstromintensität ab und ist von der Frequenz des Wechselstromes unabhängig. Diese Feststellung ist dann gültig, wenn die Gleichstromintensität die Wechselstromintensität übertrifft und wenn die Gleichstromdichte so groß ist, daß der, der Tafelschen Gleichung entsprechende Widerstand gering gegenüber der Kapazitanz der Elektrode ist. Die Überspannungsverschiebung kommt infolge der Asymmetrie der Tafelschen Gleichung zustande. Die Verhältnisse können durch eine Germaniumdiode gut modelliert werden.

LITERATUR

1. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., VAJASDY, I., HORÁNYI, GY.: Magyar Kémiai Folyóirat **67,** 244 (1961); Acta Chim. Hung. **30,** 29 (1961).
2. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., VAJASDY, I.: Magyar Kémiai Folyóirat **68,** 185 (1962); Acta Chim. Hung. **37,** 53 (1963).

3. TAFEL, J.: Z. phys. Chem. **50,** 641 (1905).
4. BOWDEN, F. P.: Proc. Roy. Soc. London **126 A,** 107 (1929).
5. ERDEY-GRÚZ, T., VOLMER, M.: Z. phys. Chem. **A 150,** 203 (1930).
6. HICKLING, A., SALT, F. W.: Trans. Faraday Soc. **37,** 334 (1941).
7. FRUMKIN, A.: Acta Physicochim. URSS **18,** 183 (1943).
8. JOFA, Z. A., FRUMKIN, A.: Acta Physicochim. URSS **18,** 183 (1943).
9. JOFA, Z. A., FRUMKIN, A.: *Ж. Физ. Хим.* (Sch. Fiz. Khim.) **18,** 268 (1944).
10. DE BÉTHUNE, A. J., KIMBALL, G. E.: J. Chem. Phys. **13,** 53 (1945).
11. O'M BOCKRIS, J.: Chem. Revs. **43,** 525 (1948).
12. POST, B., HISKEY, C. F.: J. Amer. Chem. Soc. **72,** 4203 (1950).
13. O'M BOCKRIS, J., POTTER, E. C.: J. Electrochem. Soc. **99,** 169 (1952).
14. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., HORÁNYI, GY., VAJASDY, I., MÉSZÁROS, L.: Magyar Kémiai Folyóirat **67,** 378 (1961); Acta Chim. Hung. **30,** 431 (1961).
15. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., VAJASDY, I., HORÁNYI, GY., MÉSZÁROS, L.: Magyar Kémiai Folyóirat, **67,** 446 (1961); Acta Chim. Hung. **32,** 363 (1962).
16. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., HORÁNYI, GY., VAJASDY, I., MÉSZÁROS, L.: Magyar Kémiai Folyóirat **68,** 143 (1962); Acta Chim. Hung. **35,** 265 (1963).
17. GOODWIN, H. M., KNOBEL, M.: Trans. Amer. Electrochem. Soc. **37,** 617 (1920).
18. COOPER, W. R.: Trans. Faraday Soc. **18,** 102 (1922).
19. ISGARISHEW, N. A., KUDRYAVCEW, N. T.: Z. Elektrochem. **38,** 131 (1932).

Effect of Sinusoidal Current on Electrode Processes, XII.

Effect of Sinusoidal Current on the Overpotential Occurring on the Platinum Cathode at High Current Densities

T. ERDEY-GRÚZ, J. DÉVAY, GY. HORÁNYI and I. VAJASDY

Summary. The decrease of the hydrogen overpotential on the platinum cathode under the effect of a superposed alternating current proved to depend, at a high current density of the applied d. c., only on the intensities of the applied a. c. and d. c., and it was independent of the frequency of a. c. This statement is valid when the intensity of d. c. exceeds that of a. c., further, when the current density of d. c. is so high that the resistance according to the Tafel equation is low in respect to the capacitance following from the capacity of electrode. The shift in overpotential is due to the asymmetry of the Tafel equation. The studied conditions can readily be simulated with the aid of a germanium diode.

Влияние синусоидального тока на электродные процессы, XII.

Влияние синусоидального тока на перенапряжение, возникающее на платиновом катоде при больших плотностях тока

Т. ЭРДЕИ-ГРУЗ, Й. ДЕВАИ, ДЬ. ХОРАНИ и И. ВАЯШДИ

Резюме. Снижение перенапряжения водорода на платиновом электроде, возникающее при действии наложенного переменного тока, в случае большой плотности постоянного тока зависит только от отношения интенсивности переменного и постоянного тока, и является независимым от частоты переменного тока. Указанное положение действительно в случае, если интенсивность постоянного тока превышает интенсивность переменного тока, и в случае, если плотность постоянного тока настолько большая, что соответствующее уравнению Тафеля сопротивление является малым по сравнению с электроемкостью, обусловленной емкостью электрода. Сдвиг перенапряжения происходит вследствие асимметрии уравнения Тафеля. Имеющиеся условия хорошо моделируемы при помощи германиевой диоды.

Prof. Dr. Tibor ERDEY-GRÚZ
Dr. József DÉVAY
György HORÁNYI
Frau Irma VAJASDY

Budapest VIII. Puskin u. 11—13.

КЕРАМИЧЕСКАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

М. КОРАХ и А. Ш. МОЛЬДВАИ

(Технический Химический исследовательский институт Академии наук Венгрии, Будапешт)

Поступило 16 марта 1962 г.

1. Введение

Один из авторов настоящей работы уже несколько десятков лет применял в практике — для определения относительной пористости керамических масс — измерение скорости абсорпции цветных жидкостей. При помощи калибрированной пипетки подавал капли одинакового объема на различные массы и секундомером измерял время абсорпции капель. Этот метод, вопреки его примитивности, давал хорошо используемые результаты. Благодаря бурному развитию хроматографии как в области аналитики, так и в практике химической технологии возникла мысль исследовать в полном объеме и во всей глубине данный метод. Настоящая статья представляет собой лишь начало этой работы. История хроматографии показывает, что почти каждое методическое усовершенствование приводило к все новым научным и практическим результатам, поэтому наше мнение, что сообщаемые здесь данные позволят дальнейшее развитие в этой области, особенно в отношении аналитической химии.

Для хроматографических методов характерно, что одна из фаз не является самостоятельной, а фиксирована к поверхности определенного носителя. Носитель может иметь зернистую, волокнистую или другую поверхность. Другая фаза, жидкая или газообразная, проходит через отверстия предыдущей фазы; она находится в постоянном соприкосновении с фиксированной фазой. Отличительной чертой хроматографических методов является далее и то, что носитель неподвижен; сорпционный профиль распространяющейся на нем фазы определяется обменом с циркулирующей флюидной фазой.

Применяемая в хроматографии фиксированная фаза является всегда сорпционной фазой, на которой может создаться как адсорбция так и абсорбция (напр. *адсорпционная хроматография).*

Если же поверхность носителя покрыта жидким растворителем, в котором проходящие флюидные фазы растворяются в различной мере, при создании равновесия распределения, то этот метод называется *распределительной или раздельной хроматографией.*

Со временем создались различные виды хроматографии. Из них в последнее время все большее значение имеет так наз. *газовая хроматография*. Это обозначение представляет собой ссылку на состояние циркулирующей флюидной-фазы, участвующей в разделении.

Хроматографическая неподвижная фаза (зернистый носитель) в одном из новейших методов, в так наз. *капиллярной хроматографии*, замещена единственным металлическим капилляром [16].

В научно-исследовательской работе создались различные методы, которые можно считать хроматографическими. Их классификация и отделение друг от друга является часто произвольным.

Резюмируя вышеизложенное, хроматографией можно называть все процессы разделения, при которых разделение составных частей происходит при распределении их между неподвижной фазой большей поверхности и проходящей через последнюю циркулирующей фазой [7].

Описываемый в данной работе метод назван нами *керамической хроматографией* и считается одним из предельных случаев распределительных хроматографических методов (напр. *бумажная хроматография)*. Для данного метода характерно, что в качестве носителя употребляются *цельные* керамические плитки (напр. глазурованные плитки, предварительно обожженные фарфоровые трубы и т. д.). С бумажной хроматографией показывает аналогичность своим формированным, плиткообразным абсорпционным органом, а с колонной хроматографией — трехразмерным заполнением пространства. Пока исследовались лишь классические тела, как будет пояснено в дальнейшем. Кроме того мы намерены исследовать также и другие формированные тела, а не только трубы или плиты, а именно: тонкие как бумага плиты, пористые керамические стержни или блоки (для исследования пространственного эффекта). Эти формированные тела будут не только глинистые, а также оксидно-керамические, силикагельные и т. д. Наконец будут проведены также испытания с *слоистыми телами* составленными из керамических плиток различной структуры.

В противовес с простой бумажной хроматографией одно из преимуществ керамической хроматографии заключается в том, что кислотоупорность и теплостойкость последней значительно выше. Преобразование хроматограмм путем нагрева или обжига по нашему мнению может дать более глубокую картину о качестве исследуемых материалов, что в бумажной и колонной хроматографии одинаково невозможно. Но по нашему мнению керамическая хроматография, кроме того, имеет и другое важное значение, на которое кажется хроматографы до сих пор не обратили должного внимания и которое заключается в взаимодействии *твердых и нетвердых фаз*. В хроматографии бумага или другой материал до сих пор играли роль нейтрального абсорбирующего материала. Различным способом подготовленная и выполненная бумага (промытая кислотой, гидрофобная, импрегнированная

ионообменной смолой) и небумажные материалы, напр. зернистые слои, наклеенные на стеклянные полоски, подлежат аналогичной оценке. Главную роль играли абсорбированные, несущие, заполняющие, разделимые, элюирующие и т. п. фазы. По нашему мнению в случае керамических материалов пористая структура носителей — открытые или частично закрытые поры, размеры пор и распределение пор по размеру, общая пористость и т.д. — далее влияние пористой структуры на абсорбированный материал, особенно в процессе термообработки, позволит сделать новые выводы относительно вышеупомянутого взаимодействия и, вследствие этого, также относительно *структуры керамических тел*, ведь первая мысль, как упоминалось, возникла как раз с этой стороны.

Наблюдение за адсорпционными явлениями целесообразно проводить на материалах с большей удельной поверхностью. Чем больше удельная поверхность тела, тем больше материала вяжется на нем. Удельная поверхность хроматографических адсорбентов сравнительно большая *(См. табл. I)*. Испытания были проведены аналогично с бумажной хроматографией — с нижеследующими отожженными пористыми керамическими телами:

отожженные неглазированные плитки (бисквитные)
массные плитки для отожженных неглазированных санитарных изделий
массные плиты для отожженных фаянсовых посуд
фарфоровая масса, отожженная (изг. на червячном прессе)
термолитные кирпичи
обыкновенные кладочные кирпичи
кровельные черепицы.

Испытания сравнивались с параллельно проведенными бумажно-хроматографическими методами, при применении хроматографических бумаг Ватман № I и Шлейхер-Шюлл 2043/Б. Перед испытаниями была определена так наз. видимая пористость силикатных тел *(См. табл.* II). Определение видимой пористости следующее: отношение между весом воды, поглощаемой керамическим телом при его насыщении водой и весом сухого образца (выраженное в процентах).

Была определена также удельная поверхность керамических образцов; для этого был использован метод адсорбции метиленовой голубой* *(см. табл.* I), чтобы могла быть установлена взаимосвязь между параметрами и хроматограммами.

2. Предварительные испытания

2.1 Наша техника испытания заключалась в так наз. *восходящем* методе: образцы помещались в несущий раствор, налитый до 1—1,5 см-вой

* Измерения провел *Я. Кабаи*, кандидат хим. наук (Кафедра коллоидной химии Технического Университета Л. Этвёша), за что выражаем ему здесь искреннюю благодарность.

Таблица I

Удельная поверхность адсорбентов

Наименование адсорбента	Удельная поверхность м²/г	Примечание
Пемза, кварцевая пыль	0,4	Данные из литературы*
Фарфор	1,6	«
Диатомная земля	22,0	«
Кизельгур	90,0	«
Натуральный бентонит	84,0	«
Активированный бентонит	300,0	«
Отмученный каолин	80,0	«
Фуллерова земля	129,0	«
Различные виды боксита	83 — 289	«
Силикагели	260 — 750	
Гели гидрата Al_2O_3	175 — 600	«
Размолотый графит	30,0	«
Костяной уголь	120,0	«
Предв. обожженная фарфоровая масса	17,3	Собственные измерения
Термолит	10,5	«
Масса для отожженной фаянсовой посуды	5,3	«
Кровельная черепица	4 — 4,5	«
Бисквитная плита	3,7	«
Кладочные кирпичи	3,5	«

* См.: Литература [7, 61].

Таблица II

Видимая пористость пористых керамических тел

Наименование массы	Видимая пористость, %
Масса для пред. обожженного фарфора	30,7
Термолит	123,6
Масса для отожженной фаянсовой посуды	14,5
Кровельные черепицы	20,4
Бисквитные плитки	13,8
Кладочные кирпичи	22,0
Санитарные изделия	2,6

высоты в плоскодонную стеклянную ванну. Образцы устанавливались в ваннах вертикально. В качестве несущего раствора чаще всего применялись следующие растворители: нормальный бутанол: ледяной уксус: вода =

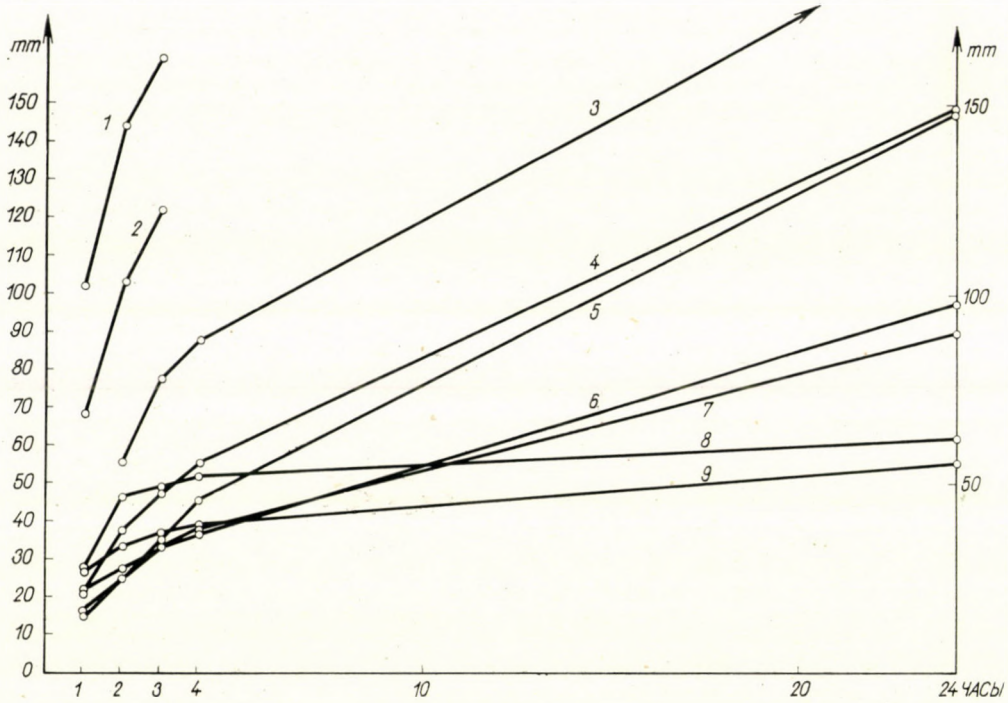


Рис. 1. Подъем фронта растворителя в зависимости от времени
1. Ватман № 1; 2. Шлеихер Шюлл; 3. термолитные кирпичи; 4. санитарное изделие; 5. отожженные неглазурованные плитки (бисквитные); 6. кровельные черепицы; 7. предварительно обожженный фарфор; 8. масса для отожженной фаянсовой посуды; 9. обыкновенные кладочные кирпичи

= 4:1:5. Нанесение пятен красителей (перечисление красителей см. в пункте 2.2) производилось на лицевой стороне керамических тел, прибл. в 3 см-вой высоте, считая от их низа. На линию старта с помощью кровяной пипетки (гематоцитометра) было нанесено 0,05 мл исследуемого или подобранного для наблюдения раствора. Пятна на линии старта располагались друг от друга на 3 см-вом расстоянии.

Керамические плитки перед их употреблением промывались дестиллированной водой или растворителем, затем высушивались. Нанесенные на плитки капли также высушивались и керамические тела помещались в хроматографирующий раствор лишь после 4—24 часов. Система пятен, образовавшаяся на плитках, называется хроматограммой.

Использованные для испытаний пористые керамические тела были, как правило, плоскостенные, и их толщина колебалась в пределах от 4 до 30 мм.

Бисквитные плитки были изготовлены крупнопроизводственным методом, на фрикционном прессе, при давлении около 200 кг/см². Температура

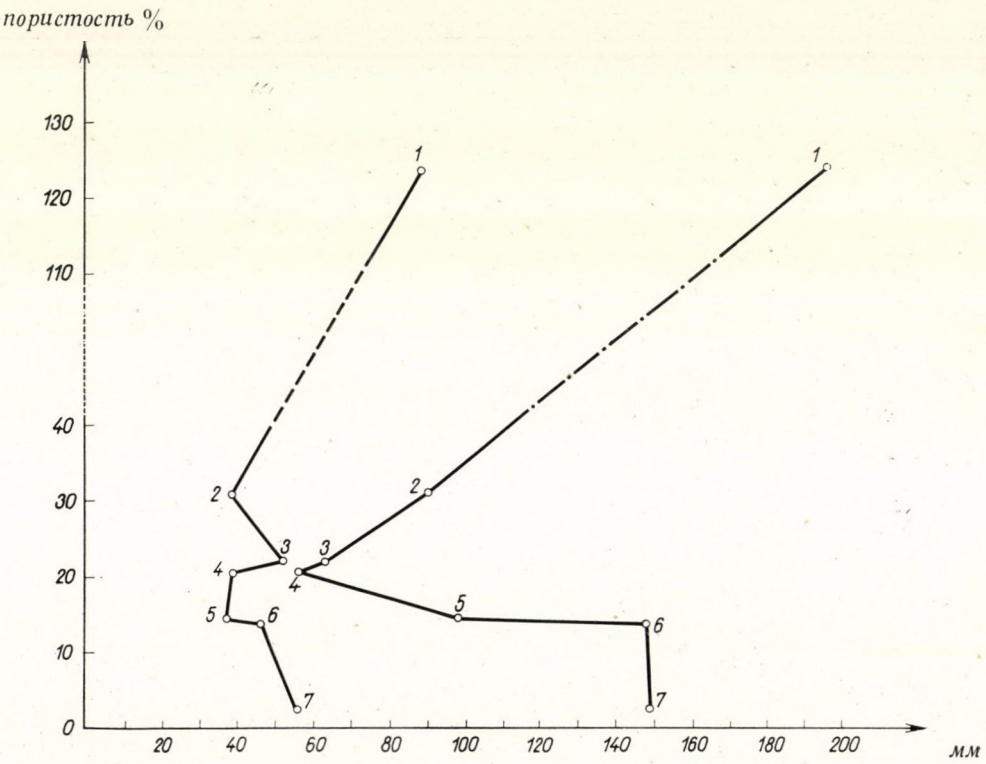


Рис. 2. Подъем фронта растворителя в зависимости от видимой пористости (подъем 4 часа). 1. термолитные кирпичи; 2. предварительно обожженный фарфор; 3. обыкновенные кладочные кирпичи; 4. кровельные черепицы; 5. масса для отожженной фаянсовой посуды; 6. отожженные неглазурованные плитки (бисквитные); 7. санитарное изделие

обжига находилась в пределах 1150—1200° С. Размеры плиток были следующие: $150 \times 150 \times 4 - 6$ мм.

Массные плитки для фаянсовой посуды изготовлялись отливкой, они были так наз. заводские пробные плитки. Температура обжига составляла прибл. 1300° С. Размер плиток был следующий: $110 \times 50 \times 5$ мм.

Обе массы дали *пригодные для оценки хроматограммы.*

Весьма интересные наблюдения получились при испытаниях, проведенных на трубах из *фарфоровой массы* предварительно обожженной при температуре около 900° (толщина стенок 6 мм, высота 150 мм, внешний диаметр 50 мм), так как они дали неравномерные результаты. При испыта-

ниях с основным растворителем были получены «восходящие» пятна красителей, но их перемещение было очень медленное. При использовании другой комбинации растворителей (соляная кислота — ацетон — вода) пятна расширялись горизонтально. Хотя и произошло некоторое распределение, даже после длительного времени не создалась пригодная хроматограмма (были

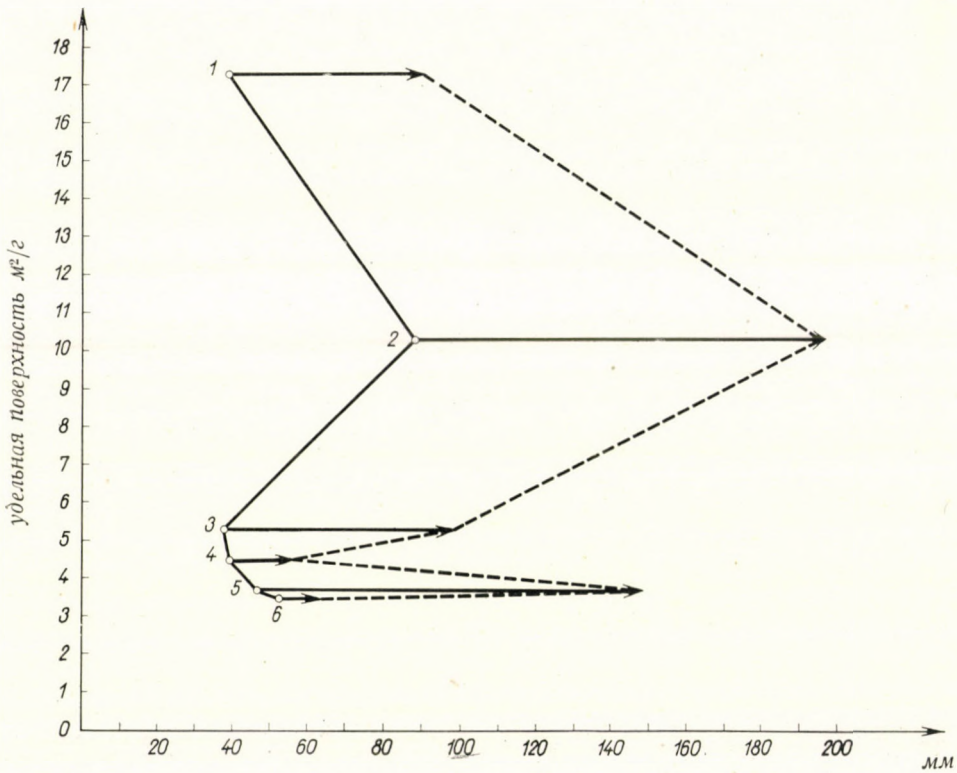


Рис. 3. Подъем фронта растворителя в зависимости от удельной поверхности (подъем 4 часа) 1. предварительно обожженный фарфор; 2. термолитные кирпичи; 3. масса для отожженной фаянсовой посуды; 4. кровельные черепицы; 5. отожженные неглазурованные плитки (бисквитные); 6. обыкновенные кладочные кирпичи

проведены 52 и 98 часовые испытания). Причина этого поведения вероятно заключается в том, что пористость предварительно обожженного фарфора не упорядочена в такой мере, как остальных масс, что препятствует плавной подаче материала (см. рис. 2). Исходя из этого поведения, вероятно можно будет сделать дальнейшие выводы относительно своеобразной структуры фарфоровой массы (представляющей собой частично кристаллическую, частично же стеклянную фазу).

У *термолитных кирпичей* подъем фронтовой линии наблюдается лишь прибл. после 2 часов, т. е. окрашивание массы от смачивающего действия

смеси растворителей появляется только после этого времени. В виду большой толщины тела не были получены пригодные для оценки хроматограммы.

Кровельные черепицы были различного выполнения. У некоторых типов подъем растворителя происходит быстро, у других «восхождение» очень

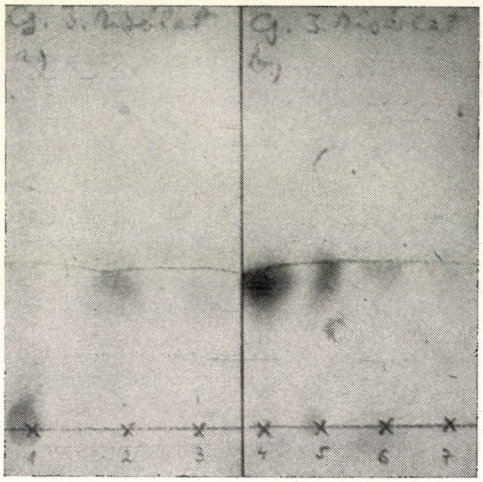


Рис. 4. Хроматограмма на плитках для фаянсовой посуды красителями 1—7

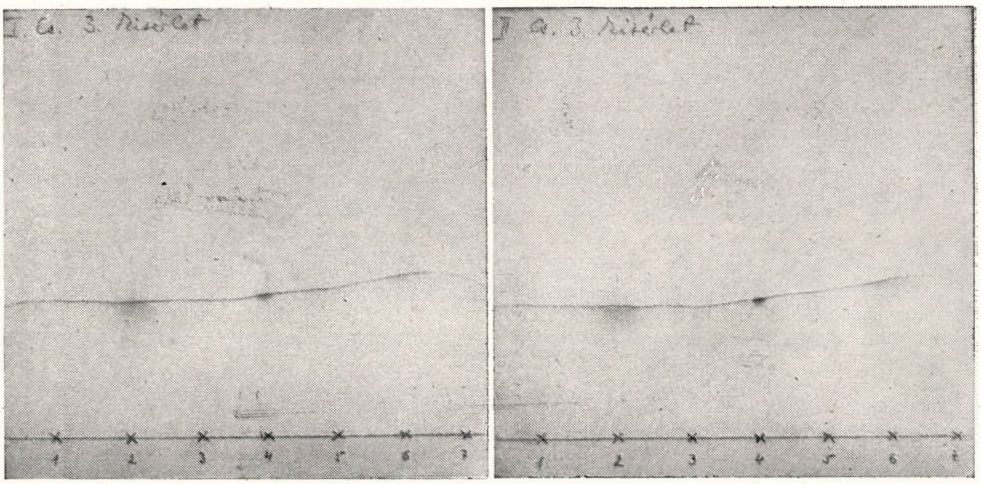


Рис. 5а и *5б.* Хроматограмма на бисквитных плитках параллельно составленная красителями 1—7

медленное. На двух образцах фронтовая линия поднималась чрезвычайно медленно и весь процесс проявился в равномерно поднимающемся темно-красном оттенке. Эти явления наблюдались на сильно отожженных черепицах (см. образец 4 и 5 в таблице III).

Таблица III

Подъем фронта различных растворителей в зависимости от времени (в мм/час)

Бисквитные плитки (высотой в 150 мм)

	1 час	2 часа	3 часа	4 часа	24 часа
1. образец	15	25	37	—	148
2. образец	20	25	37	48	—
3. образец	14	24	32	45	—
4. образец	15	25	34	45	—
Среднее значение	16	25	35	46	—

Масса для отожженной фаянсовой посуды (высотой в 100 м)

1. образец	15	27	40	—	98
2. образец	18	24	33	40	—
3. образец	14	24	30	36	—
4. образец	16	24	32	37	—
Среднее значение	15	25	34	37	—

Предварительно отожженный фарфор (высотой в 150 мм)

1. образец	24	27	30	36	92
2. образец	19	30	38	42	100
3. образец	20	25	30	34	85
4. образец	24	30	35	38	85
Среднее значение	22	28	33	38	90

Термолитные кирпичи (высотой около 280 мм)

1. образец	—	53	75	89	190
2. образец	—	60	80	87	203
Среднее значение	—	56	78	88	196

Кладочные кирпичи (высотой около 280 мм)

	1 час	2 часа	3 часа	4 часа	24 часа
1. образец	30	53	55	57	66
2. образец	30	38	40	43	53
3. образец	25	62	64	66	—
4. образец	25	35	38	42	71
Среднее значение	28	47	49	52	63

Кровельные черепицы (высотой около 250 мм)

1. образец	35	39	41	43	70
2. образец	33	35	40	42	70
3. образец	30	51	54	59	80
4. образец	20	23	24	25	30
5. образец	20	25	26	27	31
Среднее значение	27	34	37	39	56

Отожженная санитарная масса (высотой в 150 мм)

1. образец	20	40	50	—	149
2. образец	24	42	52	66	—
3. образец	23	37	48	50	—
4. образец	19	32	42	51	—
Среднее значение	21	38	48	56	—

Бумага Ватмана № 1 (высотой в 170 мм)

1. образец	110	150	165
2. образец	115	155	170
3. образец	82	127	153
Среднее значение	102	144	162

Бумага Шлейхера-Шюлла № 2043/*B* (высотой в 170 мм)

1. образец	68	103	122

Толщина *кладочных кирпичей* аналогична с термолитом. Подъем фронтовой линии наблюдается трудно, границы теряются.

2.2 Наблюдалось также продвижение фронта растворителей в исследуемых пористых керамических телах. Эти данные могут быть изображены

в диаграммах (1 час, 2 часа, 3 часа, 4 часа и 24 часа). Колебания высоты фронта, наблюдаемые у различных масс были аналогичны с величинами, измеренными на хроматографических бумагах *(см. табл.* III *и рис.* 1*)*.

В ходе дальнейших испытаний, проводимых с красителями:

1. метиленовой голубой, 2. эозином, 3. малахитовой зеленой, 4. фуксиновой, 5. метиловой фиолетовой, 6. анилиновым эозином, 7. бромтимоловой голубой и смесью основных растворителей было установлено, что *одни и те же компоненты* дают при повторяющихся испытаниях *последовательно*

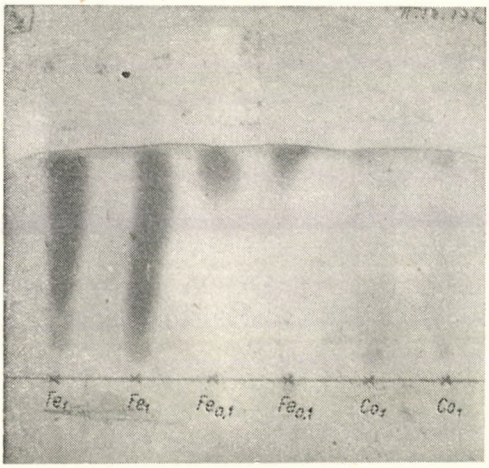


Рис. 6а. Хроматограмма раствора анорганической соли F_1 — 1 моль хлорида железа. Составленная параллельно с $Fe_{0,1}$ = 0,1 моль хлорида железа, и Co_1 = 1 моль хлорида кобальта, на бисквитной плитке *предварительно обработанной* раствором KSCH

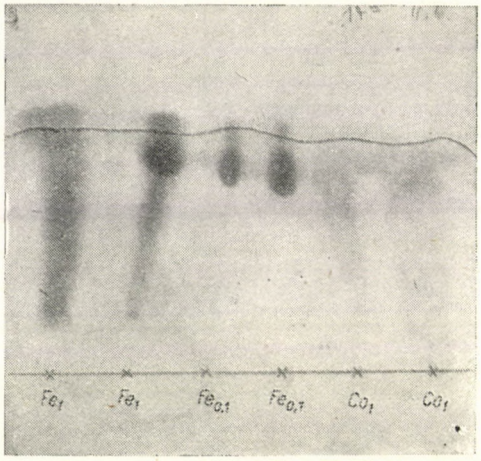


Рис. 6б. Те же растворы, как на рис. *6а*, на предварительно не обработанной бисквитной плитке, с пятнами *проявленными* раствором KSCH

анологично расположенные хроматограммы. Были материалы, у которых подъем происходил в форме исходящей капли (напр. у анилинового эозина), у других (напр. у метиленовой голубой), имело место так наз. явление «хвоста». Это поведение в случае некоторых красителей было характерно для нескольких днищ, напр. для эмалированных плиток и для плиток фаянсовой посуды (рис. 4 и 5).

2.3 У хроматограмм *проявление* (напр. применение роданида калия (рис. 6а и 6б), сероводородной воды и подобных реагентов) было дополнено последующей термообработкой. Пятна (хроматограммы) растворов некоторых анорганических солей могут быть характерно проявлены *одним нагреванием*, без обработки химикатами. У некоторых солей кобальта, меди и железа хроматограммы плиток, сохраненных при 10°, при нагреве плиток до 30° окрашиваются. Проявление нагреванием происходит в течение различного времени, характерного для отдельных химикатов; продолжитель-

ность проявления составляет: у нитрата кобальта — 15 минут, у сульфата железа — 25 минут, а у нитрата железа — 35 минут, т. е. после истечения упомянутого времени проявляется хроматограмма в более ярких, ограниченных пятнах. Это явление до некоторой степени можно было вызвать также на бумажных хроматограммах параллельных испытаний. Проявление термообработкой оказалось несколько раз повторимым.

2.4 В хроматографии керамических плиток исследовалась также концентрация растворов, нанесенных в смесях. Опыты производили таким образом, что из одного и того же соединения (анорганических солей) приго-

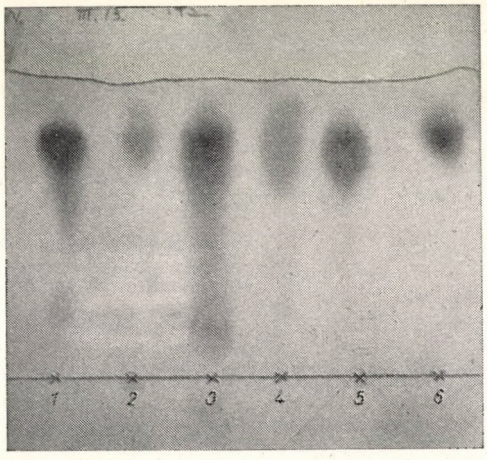


Рис. 7. 17-часовая хроматограмма растворов солей железа различных концентраций. 1 — хлорид железа (1 моль), 2 — хлорид железа (0,1 моли), 3 — сульфат железа (0,5 моли), 4 — сульфат железа (0,1 моли), 5 — нитрат железа (0,5 моли), 6 — нитрат железа (0,1 моли)

товлялись растворы двух различных концентраций и из них наносились капли одинакового объема на линию старта, в 3 см-вом расстоянии друг от друга. У цветных материалов на наведенных хроматограммах в случае образца с большей концентрацией высота пятен во много раз увеличилась по сравнению с высотой образцов с меньшей концентрацией. Так напр. у растворов сульфата железа длина пятна 0,5 мольного раствора после 17 часов вместе с «хвостом» составляла 60 мм, в то время как длина 0,1 мольного раствора за такое же время достигала лишь прибл. 20 мм *(рис. 7)*.

2.5 По сравнению с бумажными хроматограммами *(табл. 2* и *рис. 1)* диаграммы являются более плоскими, отлогими. Это обстоятельство позволяет более быстрое измерение времени, но за то с точки зрения скоростного анализа невыгодно. Естественно нет никакого препятствия сконструировать керамические плитки или стержни с более крутым подъемом фронта. Керамическая хроматография должна развиваться также в этом направлении.

Сопоставляя видимую пористость и удельные поверхностные данные с высотой подъема в течение 4 часов (рис. 2 и 3) особенно заметно, что у исследуемых масс, за исключением термолита, видимая пористость и удельная поверхность тем меньше, чем больше высота подъема. Кроме того предварительно отожженный фарфор, в отличие от всех остальных керамических масс, при значительно большей удельной поверхности показывает только пониженный подъем, или же скорость продвижения жидкости незначительная. Одним словом: как поведение термолита, так и поведение предварительно отожженной фарфоровой массы отличается от поведения остальных исследованных керамических масс, особенно что касается величин удельной поверхности и видимой пористости. Это, вероятно, связано структурой массы, упомянутой в пункте 2.1.

3. Составление хроматограмм отдельных групп соединений

Группы соединений, которые были подвержены испытаниям, в основном на бисквитных плитках, были следующие: органические красители, анорганические соли и органические некрасящие соединения.

3.1 Перечень использованных для испытаний красителей см. в пункте 2.2. Растворы приготовлялись с 0,1%-ной концентрацией. С красителями снимались восходящие хроматограммы. *(См. рис. 4 и 5).*

Одна часть красителей показывала характерное поведение *независимо* от качества пористой массы, а другая часть — *в зависимости* от качества массы. Независимо от качества массы в большинстве случаев продвигался в фронте эозин, анилиновый эозин, фуксин и бромтимолевая голубая, без образования «хвоста», в то время как на бумаге пятна тех же красителей образовывались с хвостом. Фронтом продвигалась также метиловая фиолетовая, но исходящий след нанесения капель можно было наблюдать у каждой массы в стартовой линии, хотя и бледным цветом, при чем основная часть красителя поднялась. Это поведение у остальных красителей не наблюдалось.

Наиболее характерное поведение показывала метиленовая голубая и малахитовая зеленая. Перемещение этих двух красителей по различным массам происходило по разному; так напр. на бисквитной плитке и фаянсовой посуде их перемещение можно оценивать одинаковым, на предварительно отожженном фарфоре с небольшим отходом от линии старта или с несистематичным подъемом, показывая отклоняющиеся результаты по отдельным образцам.

Характерным может быть для исследуемого соединения также направление «хвоста»: у метиленовой голубой хвост располагается над пятном, а у малахитовой зеленой — под ним. Таким образом к одной части исследо-

ванных растворов красителей пористые керамические плитки оказались пригодными для составления хроматограмм. Аналогично с бумагой, также керамические тела являются *специфическими* по отдельным соединениям, что подтверждается хроматограммами составленными на двух различных бумагах, применяемых для сравнения. Проведенные с перечисленными красителями испытания показывают, что у применяемых керамических адсорбентов большие молекулы красителей не вмешаются в более узкие поры и ввиду их ассиметричной структуры размещаются направленными на поверх-

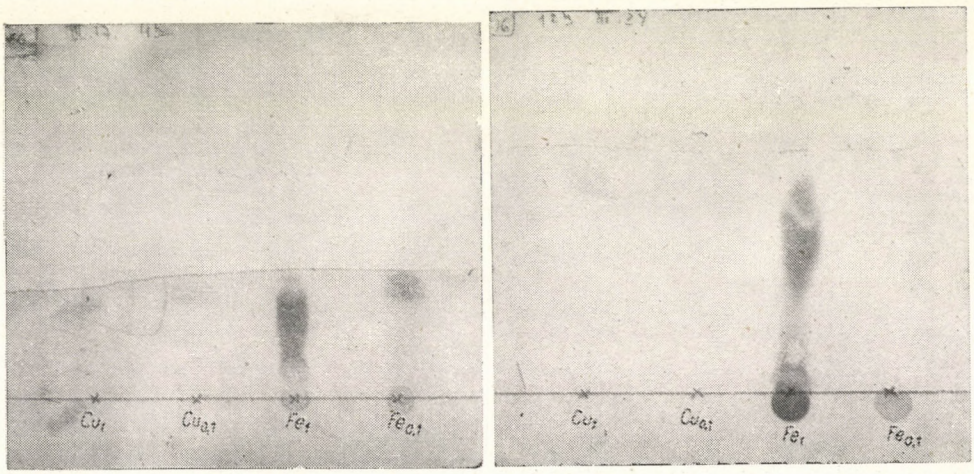


Рис. 8а, 8б Хроматограмма солей цветных металлов. Cu_1 = хлорид меди (1 моль), $Cu_{0.1}$ = хлорид меди (0,1 моли), Fe_1 = хлорид железа (1 моль), $Fe_{0.1}$ = хлорид железа (0,1 моли) а) после 4 часов, б) после 12 часов наведения

ность. Все таки было бы преувеличено судить из этих качественных анализов об адсорбтивной ориентации.

3.2 Проводились испытания с различными металлическими солями, в первую очередь с солями кобальта, меди и железа *(см. таблицу IV.)* и ориентировочные опыты с солями никеля, цинка и марганца. Как на бумаге, так и на керамической плитке применялся метод восходящей хроматографии. В качестве раствора — носителя употреблялась смесь бутанола — ледяного уксуса и воды. Характерная картина хроматограммы создалась уже в течение 4—5 часов *(См. рис. 8а* и *8б)*. При этих испытаниях мы хотели ориентироваться также в том направлении, какая будет хроматограмма в случае одинаковых катионов и различных анионов и наоборот, в случае различных катионов и одинаковых анионов. Исследовалось также влияние концентрации раствора на скорость продвижения. Для вышеперечисленных целей из отдельных материалов были составлены растворы различной молярности, которые хроматографировались параллельно. Кроме того на бисквитных

плитках исследовалась возможность проявления пятен специфическими реагентами.

Было установлено, что на плитке размером в 150×150 мм полное время пробега составляет 17 часов. При этом времени фронт еще не дошол до верхнего края плитки, но пятна уже характерно оформились.

Хроматограммы, создавшиеся о цветных ионах, ориентируют о разницах концентрации при одинаковом объеме (0,05 мл) раствора (см. пункт 2.4). Хроматограммы параллельных и повторенных испытаний дают последовательно пятна одинаковой формы и расположения. Пятна даже после длительного времени (20—24 месяцев) показывают картину свежего испытания. Так напр. соли железа и меди были нанесены на такие плитки, которые предварительно промывались 1%-ным раствором роданида калия и затем высушивались. На этих образцах можно было особенно четко наблюдать перемещение пятен и разницы концентраций применяемых растворов *(см. рис. 6а и 6б)*.

Таблица IV

Состав растворов солей металлов

Наименование солей	Концентрация растворов	
$CuCl_2 + 2H_2O$	1 моль	0,1 моль
$CuSO_4 + 5H_2O$	0,5 моли	0,1 моль
$CoCl_2 + 6H_2O$	1 моль	0,1 моль
$Co(NO_3)_2 + 6H_2O$	0,5 моли	0,1 моль
$FeCl_3 + 6H_2O$	1 моль	0,1 моль
$Fe(NO_3)_3 + 9H_2O$	0,5 моли	0,1 моль
$FeSO_4 + 7H_2O$	0,5 моли	0,1 моль

3.3 При испытаниях, проводимых с органическими некрасящими* соединениями, техника испытания была такая же, как у предыдущих методов.

Из моно- и олигосахаридов исследовалась арабиноза, глюкоза и мальтоза. Применялись следующие смеси растворителей: бутанол : ледяной уксус : вода (4:1:5), бутанол : этанол : вода (4:1:5), бутанол : пиридин : бензол : вода (5:2:1:3).

В качестве проявителей использовались: анилиновый фталат, альфанафто-резорцин, 4% дифенилспирта, 4% этанол раствор анилина и конц. фосфорная кислота (5:5:1) в свежем растворе. Средняя продолжительность испытания составляла 8—24 часа. Контрольное испытания проводилось

* Испытания связанные с этой группой соединений были проведены кандидатом хим. наук *Я. Неделковичом* (Кафедра пищевой химии Будапештского Технического Университета). Здесь выражаем ему искреннюю благодарность.

на бумаге Шлейхер-Шюлла № 2043/Б с продолжительностью 48—72 часов. Было установлено, что пятна на керамической плитке менее ограничены, чем на бумаге; имело место также образование «хвоста». Разделение смеси не было полностью удовлетворительное и оказалось менее разборчивым, чем на бумаге.

Из перечисленных проявителей наиболее пригодным оказался дифениламиновый проявитель, так как им удалось проявить как восстанавливающие, так и невосстанавливающие сахариды. Его недостаток заключается в том, что после некоторого времени посинеет и закрывает пятна.

Из носителей наилучшие результаты получились с смесью бутанола-этанола и воды; бутанол с пиридином не оправдал себя. Керамическое хроматографирование улучшило характерное распределение и размещение пятен, но оно требует больше растворителей и больше времени к проведению испытания.

Из аминокислот исследовался аланин, тирозин и цистин. Смеси растворителей: фенол : вода (8:2), н. бутанол : ледяной уксус : вода (4:1:5). Проявитель: 96%-ный этанол с 0,2%-ным содержанием нингидрина. Средняя продолжительность наведения: 12—15 часов. Наблюдения и здесь были подобны опытам, полученным в связи с углеводами.

Пытались проводить также испытания, в большинстве ориентировочного характера, с летучими органическими кислотами (уксусной и муравьиной кислотой) и альдегидами (формальдегидом, ацетальдегидом и фурфуролом). Эти соединения в примененной форме не дали пригодную для оценки хроматографическую картину. Кислоты даже проявителями не могли быть найдены на плитках, а альдегиды расположились в виде сплошных вертикальных полос.

4. Выводы

4.1 Резюмируя вышеизложенное можно установить, что стоит заниматься использованием плиток, созданных из пористых керамических тел, главным образом эмалированных плиток, для целей хроматографирования, но для увеличения поверхности набега кажется более целесообразным применение плиток увеличенного размера, величиной в 300×150 мм. На плитках таких размеров вероятно удастся более уточнить керамическую хроматографию, с ее использованием к двухразмерному методу. Вырабатываемые при крупнопроизводственных условиях неэмалированные бисквитные плитки дешевые и аналогичной структуры и отличаются равномерной адсорбционной способностью. Потребность растворителей для бисквхитных плиток больше, чем для бумаги. Проведенные на них испытания воспроизводимые. Полученные на них диаграммы имеют продолговатую форму. Границы проявления 40—50 гамма *(См. рис. 1)*.

4.2 У керамических плиток наблюдались значительные разницы в скорости перемещения растворов и адсорбционной способности плиток. Причина наблюдаемых разниц вероятно заключается в разности пористой структуры силикатных тел. Данные, полученные из определения удельной поверхности и проведенные до сих пор адсорбционные испытания представляют собой новый метод для определения объема открытых пор керамических тел и их сравнения. Измеренные на керамических телах сравнительно небольшие величины удельной поверхности показывают, что пористая система этих тел состоит из пор, содержащих дефектные места.

Как известно, красители употребляются для измерения удельных поверхностей, хотя для измерения абсолютной поверхности не рекомендуются. Во всяком случае *сравнение между собой* адсорбентов подобной структуры (напр. керамических тел) при помощи красителей возможно. Полученные результаты дают хорошо используемые относительные результаты, которые в промышленных лабораториях могут быть использованы даже для контроля непрерывного производства.

4.3 Ввиду того, что во многих отраслях химической промышленности в материало- и теплообменных процессах часто применяются капиллярнопористые тела, данный вопрос имеет также производственное значение. Промышленное развитие непрерывно требует исследование и испытание самых разнообразных органических и анорганических промышленных адсорбентов. Особенно важно исследование свойств механически прочных адсорбентов. Керамические тела на силикатной базе относятся к этой группе и их значение тем больше, так как они устойчивы на ряд химических воздействий, в отличие от бумаги, применение которой ограничено разлагающим действием кислот и щелочей. Это обстоятельство дало повод хроматографам применять вместо бумаги иные слои и материалы.

РЕЗЮМЕ

Исследовалась керамическая хроматография, как метод, находящийся между бумажной и колонной хроматографией. Как показали проведенные до сих пор испытания, данный метод в некоторых отношениях уже оказался более выгодным, чем бумажная хроматография и обещает также ответ на некоторые вопросы в области исследования структуры керамических тел (напр. пористости).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Burstall, F. H., Davies, G. R., Linstead, R. P. et al.: J. Chem. Soc. London, 1950,** 516.
2. **Cramer, F.: Papierkromatographie (Verlag Chemie, 1953) 3. Aus. 111 p.**
3. *Эрдеи-Груз, Т., Шай, Г.:* Теоретическая физическая химия, (Будапешт) 1959.
4. *Хайс, И. М., Мацек, К.:* Справочник бумажной хроматографии (Издательство АН, Будапешт) 1961.
5. *Романков, П. Г.:* Доклад в Акад. наук Венгрии, класс VII., 24. IV. 1960 г.
6. *Шай, Г.:* Основы газовой хроматографии. (Издательство АН, Будапешт 1961) 32 стр.
7. *Вамош, Э.:* Хроматография. (Техническое Издательство, Будапешт) 1959, 13 стр.

Keramische Chromatographie

M. KORACH und Á. S. MOLDVAI

Zusammenfassung. Keramische Chromatographie als ein Verfahren zwischen Papier- und Säulenchromatographie wurde studiert. Nach den bisher durchgeführten Versuchen scheint dieses Verfahren von einigen Standpunkten schon vorteilhafter zu sein, als die Papierchromatographie, und bei der Strukturforschung von keramischen Körper scheint es bei der Lösung gewisser Probleme (wie z. B. Porosität) behilflich zu sein.

Ceramical Chromatography

M. KORACH and Á. S. MOLDVAI

Summary. Ceramical chromatography as an intermediate method between paper and column chromatography was studied. According to the experiments carried out thus far, the method appears to be more favourable than paper chromatography, and it seems to be promising also in the research into the structure of ceramical bodies, in solving certain problems (such as porosity).

Prof. Dr. Mór KORACH; Budapest XI. Budafoki út 8.
Mrs. Á. S. MOLDVAI; Budapest XII. Szarvas Gábor út 22.

STUDY OF THE DIFFUSION OF IODIDE IONS

S. LENGYEL, J. TAMÁS and A. VÉRTES

(Department of Physical Chemistry and Radiology, L. Eötvös University, Budapest)

Received April 18, 1962

Researches on transport processes are important in the study of the structure of ionic solutions. The use of radioactive and stable isotopes makes the study of diffusion possible in cases where no concentration differences occur, if isotopes of the same element are considered as the same kind of component. This phenomenon is often called self diffusion.

Diffusion of a component is a consequence of variations in concentration. The process is considered thermodynamically as a movement of particles in a viscous medium under the influence of a "force" F which is equal to the negative gradient of the chemical potential $\mu = \mu_0 + RT \ln a$ of the component in question, *i. e.*

$$F = -\frac{\partial \mu}{\partial x}, \tag{1a}$$

if the movement takes place in the direction of the X axis. Here $a = c \cdot \gamma$ is the activity of the component in the solution.

In the case of self diffusion *i. e.* the diffusion of the isotope, in $\mu = \frac{\partial H}{\partial n_i} - T\frac{\partial S}{\partial n_i}$ the second term only depends on the coordinates, the first one being constant. Thus we have

$$\frac{\partial \mu}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T} = -T\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{P,T}, \tag{1b}$$

where G, H, S and T are the Free Entalpy (Gibbs free-Energy), Entalpy, Entropy and temperature resp. of the mixture, n_i the number of moles of the component.

In treating the diffusion process kinetically [1] at a point of the solution characterized by the values c of concentration and $\vec{v} = \vec{F}/f$ of velocity of diffusion, the flux of the component, *i. e.* the moles flowing through a cross section q perpendicular to $\vec{v}$ during time $d\tau$

$$d\vec{n} = cq\vec{v}d\tau \tag{2}$$

Combining (1*a*) and (2) with the equation expressing Fick's law, one obtains for the diffusion coefficient [2]

$$D = \frac{kT}{f}\left(1 + c\frac{d\ln\gamma}{dc}\right). \tag{3}$$

Here γ is the activity coefficient, $f = \frac{1}{\omega}$ the coefficient of friction and ω denotes the mobility, that is the average velocity of the particles of the component under the influence of unit force.

Since in the case of self diffusion the activity coefficient practically does not change with the concentration of the tracer, instead of (3) we have

$$D_S = \frac{kT}{f}. \tag{4}$$

Two methods are generally used for the measurement of D_S. The diaphragm method [3—9] has the disadvantage of demanding a large quantity of material and thus of being expensive in many cases. In the authors' measurements the microcapillary method [5], [10—18] was used.

A capillary tube with one open end was filled as usual with the solution containing the tracer and the filled tube put in a solution of the same composition but without tracer. The isotope content of the microcapillary was determined before diffusion and after it.

The value of the diffusion constant was evaluated from the analysis data and the duration of diffusion in the following manner. According to Fick's second law in every point of the capillary tube

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_S \Delta c \tag{5}$$

or

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_S \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \tag{6}$$

since one dimensional diffusion only takes place. Here c denotes the concentration of the tracer and Δ the Laplacian operator. The boundary conditions valid in the ideal case are

$$c(x, 0) = \begin{cases} c_0 & \text{if } 0 \leq x \leq l \\ 0 & \text{if } x > l \end{cases} \tag{7}$$

and

$$c(l, t) = 0$$

at any t value, where l is the length of the capillary tube. The solutions of differential equation (6) with boundary conditions (7) are known.

However, it should be mentioned that the boundary condition $c(l, t) = 0$ does not correspond exactly to the facts since during the diffusion process there is always a certain quantity of the isotope outside the capillary. This fact could be taken into account if the function $c(l, t) = c(t)$ determined by the diffusion taking place outside the capillary in all directions of space were known. The solution of equation (6) with such boundary conditions is a difficult mathematical problem to solve. A correction of the tube length $\Delta l > 0$ may be used instead. The value of Δl has to be determined with solutions for which the diffusion constant is known. Some authors [10], [14], [15] recommend the stirring of the solution outside the capillary tube in order to realize condition (7). The disadvantage of stirring is the possibility of causing convection inside the capillary tube, which may result in deviations of opposite sign too. In such cases a correction $\Delta l < 0$ can be used or it is necessary to determine the optimum velocity of stirring at which $\Delta l = 0$. However, the optimum stirring velocity depends on the viscosity of the solution.

The authors of the present paper preferred the method without stirring and determined the corrected length $l + \Delta l$ of the microcapillary tube by diffusion measurements of $^{131}I^-$ ion in aqueous potassium iodide and lithium chloride solutions for which reliable values of the diffusion constant are found in the literature [17, 4].

The solution of equation (6) under boundary conditions (7) is [15]

$$\frac{c}{c_0} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left[\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 D_S t}{4l^2}\right] \cos \frac{(2n+1)\pi x}{2l}. \qquad (8)$$

Thus the concentration of the tracer is a function of the parameter x. The ratio of the average concentration in the microcapillary tube to the initial concentration c_0 is

$$\frac{\bar{c}}{c_0} = \frac{\int_0^l c(x)\,dx}{c_0 l} = \frac{8}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 D_S t}{4l^2}\right]. \qquad (9)$$

The authors computed the values of terms of the polynomial (9) for several values of the product $D_S t$ at $l = 4$ cm (See Table I).

As seen in Table I it is sufficient to use the first term only if an accuracy of 0.01 per cent is desired, in all cases where $D_S t \geq 6$. This condition can be satisfied by a 3 to 5 days duration of diffusion. In such cases

$$\frac{\bar{c}}{c_0} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left[-\frac{\pi^2 D_S t}{4l^2}\right]. \qquad (10)$$

Table I

$D_s t$	$n=0$	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$
0.5	0.925793	0.055511	0.005820	0.000467	0.000024
1.7	0.769389	0.010497	0.000057		
2.9	0.639405	0.001985	0.000001		
4.1	0.531384	0.000375			
5.3	0.441611	0.000071			
6.5	0.367004	0.000013			
7.7	0.305001	0.000003			
8.9	0.253475				
10.1	0.210650				
11.3	0.175066				
12.5	0.145486				
13.7	0.120908				
14.9	0.100483				
16.1	0.083507				
17.3	0.069399				
18.5	0.057675				

Table II

In potassium iodide solution		In lithium chloride solution	
t (sec)	l (mm)	t (sec)	l (mm)
87180	0.53	102600	0.11
103920	0.49	109200	0.32
170400	0.54	167400	0.24
247680	0.34	180000	0.50
340200	0.40	196800	0.32
426000	0.28	251100	0.34
		261000	0.42
		271000	0.34
		280000	0.21
		345300	0.32

The values of c and c_0 were determined by the use of ^{131}I of a specific activity of 5 mc/ml (half life 8.14 days), the time of diffusion was measured directly, D_S was equal to $1.944 \cdot 10^{-5}$ cm^2 sec^{-1} in the case of a $c = 0.9176$ molar potassium iodide [17] solution and $D_S = 1.140 \cdot 10^{-5}$ cm^2 sec^{-1} in that

of a $c = 3.911$ molar lithium chloride [4] solution. The apparent length was calculated by the use of equation (10) and the correction Δl by subtraction of the directly measured length of the tube (microcapillary tubes with an inner diameter of 0.6 to 0.8 millimeters were used). In Table II the Δl values found for different diffusion times are given. In cases where the value of $D_S t$ was

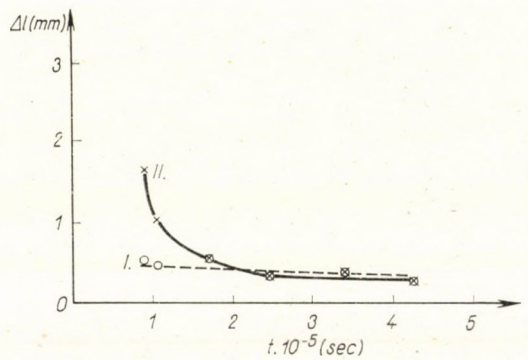


Fig. 1. Values of Δl plotted against time, in a solution of potassium iodide

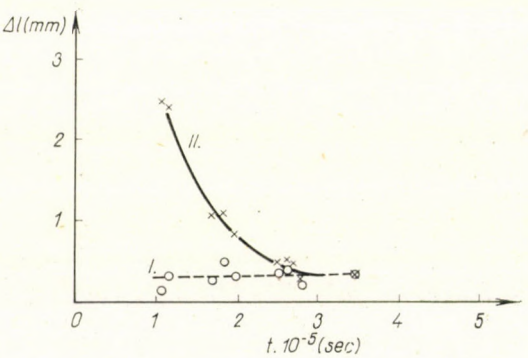


Fig. 2. Values of Δl plotted against time, in a solution of lithium iodide

below the stated limit, the corresponding value of Δl was determined graphically by the diagram $\frac{D_S t}{l^2}$ against $1 + \log \frac{\bar{c}}{c_0}$.

Since in the measurements the time of diffusion was varied and two kinds of solutions were used for which the diffusion constant was quite different, it seems justifiable to state that within the limits of the other errors the same value of the correction $\Delta l = 0.35$ mm can be used independently of diffusion time and diffusion constant if the value of $\frac{D_S t}{l^2}$ is restricted to the interval 0.07 to 0.53, these being the minimum and maximum values occurring in the

experiments. This length correction involves an increase of 1.73 percent in the value of D_S, if a microcapillary of 40 mm length is used.

The values of the second, third etc. terms of (9) can be amalgamated with the deviation caused by the lack of fulfilment of boundary conditions (7) and altogether taken into account by a length correction Δl. This makes the calculations much simpler. Diagrams 1/II and 2/II show the values of Δl taken in this sense as a function of t. For this correction we also obtain the constant value of $\Delta l = 0.35$ mm, if $\frac{D_S t}{l^2} > 0.21$.

It should be mentioned that the value of Δl is independent of the viscosity of the solution, if no convection takes place, a circumstance which can be

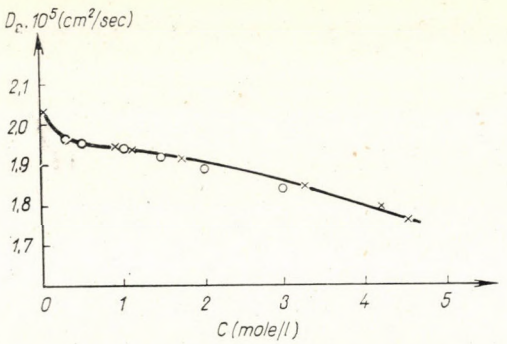


Fig. 3. Self-diffusion of I^- ions in potassium iodide solutions of various concentrations (data of MILLS and KENNEDY [17]

assured by correct thermostation. On the other hand, the value of Δl in the stirring modification of the method, or the optimum stirring velocity corresponding to $\Delta l = 0$, depends on viscosity [5, 12]. This also is an advantage of the modification suggested by the authors.

Table III

c	$D_{s(l)}$	$D_{s(l+\Delta l)}$
0.028	1.997	2.032
0.918	1.898	1.931
1.092	1.904	1.938
1.720	1.885	1.918
3.277	1.815	1.847
4.170	1.764	1.795
4.498	1.734	1.765

After determining the conditions to be fulfilled in the use of the microcapillary method without stirring, the authors measured the self diffusion coefficient of the iodide ion in aqueous potassium iodide solutions at 25° C for several values of concentration. Table III and Fig. 3 contains the values calculated with $[D_S\ (l + \Delta l)]$ and without $[D_S\ (l)]$ length correction in the molarity range 0.028 to 4.498.

SUMMARY

A modification to the microcapillary method of diffusion constant measurement was elaborated. No stirring is used, but a correction of the capillary length instead. The value of the correction is determined by calibration with substances of known diffusion coefficient.

Using the method suggested, the values of self diffusion coefficient of iodide ions in aqueous potassium iodide solutions are determined at various concentrations at 25° C.

LITERATURE

1. Adamson, A. W.: J. Phys. Chem. **58,** 514 (1954).
2. Erdey-Grúz, T., Schay, G.: Elméleti Fizikai Kémia, II. (Tankönyvkiadó, Budapest) 1952. (In Hungarian)
3. Nielsen, J. M., Adamson, A. W., Cobble, J. W.: J. Amer. Chem. Soc. **74,** 446 (1952).
4. Stokes R. H. Woolf L. A. Mills R.: J. Phys. Chem. **61,** 1634. (1957)
5. Mills, R.: J. Amer. Chem. Soc. **77,** 6116 (1955).
6. Stokes, R. H.: J. Amer. Chem. Soc. **72,** 2243 (1950).
7. Stokes, R. H.: J. Amer. Chem. Soc. **72,** 763 (1950).
8. Mills, R.: J. Phys. Chem. **61,** 1258 (1957).
9. Mills, R.: J. Phys. Chem. **61,** 1631 (1957).
10. Wang, J. H.: J. Phys. Chem. **58,** 686 (1954).
11. Johnson, P. A., Babb, A. L.: J. Phys. Chem. **60,** 14 (1956).
12. Berne, E., Berggren, J.: Acta Chem. Scand. **14,** 428 (1960).
13. Friedman, A. M., Kennedy, J. W.: J. Amer. Chem. Soc. **77,** 4499 (1955).
14. Wang, J. H., Robinson, C. V., Edelman, J. S.: J. Amer. Chem. Soc. **75,** 466 (1953).
15. Wang, J. H.: J. Amer. Chem. Soc. **73,** 510 (1951).
16. Wang, J. H.: J. Amer. Chem. Soc. **73,** 4181 (1951).
17. Mills, R., Kennedy, J. W.: J. Amer. Chem. Soc. **75,** 5696 (1953).
18. Anderson, J. S., Saddington, K.: J. Chem. Soc. **1949,** 381.

Untersuchungen über die Diffusion von Jodidionen

S. LENGYEL, J. TAMÁS und A. VÉRTES

Zusammenfassung. Eine modifizierte Mikrokapillarmethode wurde zur Messung der Diffusionskonstante entwickelt. Es wird dabei kein Rühren angewendet, jedoch wird eine Korrektion der Kapillarlänge eingeführt. Der Korrektionswert wird durch Eichung mit Substanzen bekannter Diffusionskoeffizienten bestimmt.

Mittels der empfohlenen Methode wurden die Selbstdiffusionskoeffizienten von Jodidionen in wässerigen Kaliumjodidlösungen verschiedener Konzentration bei 25° C gemessen.

Исследование самодиффузии иодистых ионов

Ш. ЛЕНДЕЛ, И. ТАМАШ и А. ВЕРТЕШ

Резюме. Авторы разработали коррективный прием для т. н. микрокапиллярного метода измерения диффузинонной постоянной без перемешивания. С учетом этого в величинах D_{δ} получается изменение в 1,73%.

Ползуясь данным методом, авторы определили самодиффузию ионов J^- в растворах KJ различной концентрации, при помощи изотопа J^{131}, при 25°C.

Prof. Dr. Sándor LENGYEL
József TAMÁS
Attila VÉRTES
Budapest VIII. Puskin u. 11—13.

ÜBER DIE GRUNDGLEICHUNGEN DER KONVERSION IN STATIONÄREN REAKTOREN

G. SCHAY, Á. PETHŐ und F. NAGY

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

Eingegangen am 16. Mai 1962

Stationär verlaufende Gasreaktionen in strömenden Systemen werden in der Literatur für gewöhnlich auf Grund der Konstanz der Massengeschwindigkeit längs der Kolonne behandelt: aus den Massenbilanzen der reagierenden Stoffe lassen sich Konversionskurven bzw. Geschwindigkeitskonstanten ableiten. Im folgenden soll gezeigt werden, daß von den hydrodynamischen Kontinuitätsgleichungen ausgehend Gleichungen gewonnen werden können, in denen statt der Massengeschwindigkeit die lineare Strömungsgeschwindigkeit (oder die mit ihr proportionale Volumgeschwindigkeit) vorkommt. Diese ist bekanntlich bei Reaktionen, die mit einer Änderung der Molzahl verbunden sind, auch unter stationären Verhältnissen nicht konstant, die Konstante der Massengeschwindigkeit kann jedoch auch aus unseren Gleichungen abgeleitet werden.

Es sei zu dieser Frage bemerkt, daß sich das Problem in der Gaschromatographie ähnlich stellt, nur ist hier infolge der Sorptionsprozesse auch die Massengeschwindigkeit längs der Säule nicht konstant, so daß sich die Veränderlichkeit der Strömungsgeschwindigkeit mathematisch auf keinen Fall beheben läßt. Die prinzipielle Wichtigkeit dieses Umstandes für die Gaschromatographie wurde schon an anderer Stelle eingehend erörtert [1]. Physikalisch sind jedoch eine chromatographische Säule und ein katalytischer Reaktor miteinander verwandt, und die folgenden Ausführungen sind aus dieser Analogie entstanden. Es soll auch gezeigt werden, inwiefern die hydrodynamische Betrachtungsweise der üblichen gegenüber gewisse Vorteile bietet.

Die übliche Grundlage der Berechnungen bildet, unter isotherm-isobaren Bedingungen, die Gleichung [2]:

$$w_i = -B\frac{dn_i}{dv} \quad \text{bzw.} \quad \frac{v}{B} = -\int_{n_i^0}^{n_i}\frac{dn_i}{w_i}. \tag{1}$$

Es ist: w_i = Konversionsgeschwindigkeit der Komponente i des Gasgemisches in der Volumeinheit des Reaktors (Mol/s. ml); v = Volumen vom Kolonneneintritt an gerechnet (ml); B = Gemischmenge, die in der Zeitein-

heit dem Reaktor zugeführt wird (g/s); n_i = Molzahl der Komponente i in der Mengeneinheit des Reaktionsgemisches, ursprüngliche Molzahl n_i^0 (Mol/g).

Das Integral auf der rechten Seite von (1) ist auch im Fall einer einfachen Geschwindigkeitsgleichung nicht unmittelbar zu berechnen, da derartige Gleichungen nicht als Funktionen der Molzahlen, sondern der Partialdrücke bzw. der Volumkonzentrationen vorzuliegen pflegen. Zur Durchführung der Integration muß daher der Ausdruck der Reaktionsgeschwindigkeit zunächst umgestaltet werden, was jeweils besondere Überlegungen erfordert. Ein weiterer Nachteil von (1) ergibt sich daraus, daß die Einführungsgeschwindigkeit des Gasgemisches in ihr in Masseneinheiten vorkommt, während bei Gasreaktionen die Volumgeschwindigkeit die unmittelbar leichter zu messende Größe ist.

Mit Rücksicht auf diese Gesichtspunkte wird im folgenden statt (1) eine Gleichung abgeleitet, die in Kenntnis eines expliziten Ausdrucks für die Reaktionsgeschwindigkeit ohne Umgestaltung zu integrieren ist, und dabei die leichter zu messende Volumgeschwindigkeit der Einführung enthält. Weiterhin ergibt diese Behandlungsweise des Problems noch einen Zusammenhang, aus dem die Endkonzentration jeder beliebigen Komponente, mithin die Konversion ohne Analyse, in Kenntnis nur der Volumgeschwindigkeit des Reaktionsgemisches am Anfang und am Ende der Kolonne bestimmt werden kann.

Es sei ein Reaktor von konstantem Querschnitt betrachtet, der gegebenenfalls auch einen Katalysator enthalten mag. Durch den Reaktor strömt ein Gasgemisch unter isotherm-isobaren Verhältnissen, wobei die Geschwindigkeit der Zuführung konstant gehalten wird. Es sei:

q (cm^2)	Querschnitt des Reaktors
L (cm)	Länge des Reaktors
ϱ (g_K/ml)	Wirkliche Dichte des Katalysators
ϱ^* (g_K/ml)	Scheinbare Dichte des Katalysators
l (cm)	Koordinate in Strömungsrichtung
v (ml)	Volumen des Reaktors bis zum Ort mit der Koordinate l
τ (s)	Zeit
c_i (Mol/ml)	Konzentration der Komponente i im Gasgemisch
n_i (Mol/g_G)	Molzahl der Komponente i in der Mengeneinheit
B (g_G/s)	Massenströmungsgeschwindigkeit
V (ml/s)	Volumgeschwindigkeit
$\mathfrak{v}$ (cm/s)	Durchschnittliche lineare Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches im freien Volumen des Reaktors [V (freier Querschnitt, wobei letzterer ohne Katalysator gleich q ist, mit Katalysator jedoch $q(1-\varrho^*/\varrho)$].
w_{i1} und w_{i2} (Mol/s. ml)	Geschwindigkeit der Bildung bzw. der Zersetzung der Komponente i in der freien Volumeinheit des Reaktors.

Unter Vernachlässigung der Diffusion und unter isotherm-isobaren Bedingungen lautet die hydrodynamische Kontinuitätsgleichung für die Komponente i :

$$\frac{\partial(\mathfrak{v}\, c_i)}{\partial l} - (w_{i1} - w_{i2}) + \frac{\partial c_i}{\partial \tau} = 0\,,$$

woraus für den stationären Fall $\left(\frac{\partial c_i}{\partial \tau} = 0\right)$

$$w_{i1} - w_{i2} = \frac{d(\mathfrak{v}\, c_i)}{dl} \tag{2}$$

folgt. Mit Rücksicht auf:

$$q\, dl = dv \text{ und } q\left(1 - \frac{\varrho^*}{\varrho}\right)\mathfrak{v} = V \tag{3}$$

kann (2) umgeformt werden:

$$\left(1 - \frac{\varrho^*}{\varrho}\right)(w_{i1} - w_{i2}) = \frac{d(Vc_i)}{dv}\,. \tag{4}$$

Die Umsatzgeschwindigkeiten der einzelnen Komponenten sind nicht unabhängig voneinander, sondern die Größen $w_{i1} - w_{i2}$ stehen im Verhältnis der entsprechenden stöchiometrischen Zahlen r_i zu einander (r_i ist bei Abnahme der Konzentration c_i negativ zu nehmen, für etwa vorhandene inerte Komponenten im Gemisch ist $r_i = 0$). Setzt man:

$$w_{i1} - w_{i2} = r_i\, W \tag{5}$$

so hat man statt (4):

$$\left(1 - \frac{\varrho^*}{\varrho}\right) r_i\, W = \frac{d\,(Vc_i)}{dv} \tag{6}$$

und über alle vorhandenen Komponenten (inerte mit inbegriffen) summiert

$$\left(1 - \frac{\varrho^*}{\varrho}\right) W\, \Sigma r_i = \frac{d\,(V\, \Sigma c_i)}{dv}\,. \tag{7}$$

Kann das Gasgemisch als ideales Gas behandelt werden, so gilt:

$$c_i = \frac{x_i\, P}{RT},\ \Sigma c_i = \frac{P}{RT} = C, \tag{8}$$

wo x_i den entsprechenden Molenbruch, P den Gesamtdruck bedeutet. Aus (7) wird hiermit:

$$\left(1 - \frac{\varrho^*}{\varrho}\right) W\, \Sigma r_i = C\, \frac{dV}{dv}\,. \tag{9}$$

Daraus folgt für den Fall, daß $\Sigma r_i = 0$ ist (Reaktion ohne Änderung der Molzahl), die allgemein bekannte Tatsache, daß dann

$$V = V^\circ = \text{konst.} \tag{10}$$

Ist das Gasgemisch nicht mehr ideal, so hat man statt (8)

$$c_i = \frac{x_i P}{z RT} \tag{11}$$

und, solange die Regel von Amagat als gültig angenommen werden darf, gilt hier für den Kompressibilitätskoeffizienten z :

$$z = \Sigma x_i z_{i,P}, \tag{12}$$

wo $z_{i,P}$ den Koeffizienten der reinen Komponente i bei dem Druck P bedeutet. Wenn man noch als weitere Näherung annehmen darf, daß sich das nach (12) berechnete z mit der Zusammensetzung praktisch nicht ändert (was bei mäßigen Drücken wohl noch zutreffen mag), so bleibt die Beziehung (10) auch für reale Gase gültig. Ist die letztere Vernachlässigung jedoch nicht mehr zulässig, so ändert sich die Strömungsgeschwindigkeit auch im Fall einer Reaktion ohne Änderung der Molzahl. Unter der Annahme von $z = \text{konst.}$ bleibt die gesamte Gaskonzentration auch mit realen Gasen konstant, d. h. man hat noch immer die zu (8) ähnliche Beziehung:

$$\Sigma c_i = C = \text{konst.} \tag{13}$$

Es folgt dann aus (6), mit $V = V^\circ$, in integrierter Form:

$$\left(1 - \frac{\varrho^*}{\varrho}\right) \frac{v}{V^\circ} = \int_{c_i^0}^{c_i} \frac{dc_i}{r_i W} = \int_{c_i^0}^{i} \frac{dc_i}{w_{i1} - w_{i2}}. \tag{14}$$

Wenn sich die Molzahl ändert, d.h. $\Sigma r_i \neq 0$ gilt, dann kann zunächst W aus (6) und (9) eliminiert werden, und man erhält:

$$C \frac{r_i}{\Sigma r_i} = \frac{d(Vc_i)}{dV}, \quad \frac{r_i}{\Sigma r_i} dV = d(Vx_i) \tag{15}$$

oder integriert:

$$\frac{r_i}{\Sigma r_i} (V^\circ - V) = V^\circ x_i^\circ - V x_i. \tag{16}$$

Aus dieser Gleichung läßt sich, bei gegebener Konversion $x_i^\circ \to x_i$, die Ausströmungsgeschwindigkeit V berechnen, oder — was praktisch von größerem Interesse ist — aus der direkten Messung von V die Endkonzentration, und hiermit die erreichte Konversion:

$$x_i = x_i^\circ \frac{V^\circ}{V} - \frac{r_i}{\Sigma r_i} \left(\frac{V^\circ}{V} - 1\right). \tag{17}$$

Es sei hierzu bemerkt, daß dieses Verfahren zur Bestimmung der Konversion auch dann noch verwendet werden kann, wenn die Reaktion ohne

Änderung der Molzahl verläuft. In diesem Fall kann man nach dem Reaktor, aber noch vor Messung der Ausströmungsgeschwindigkeit eine geeignete Komponente aus dem Reaktionsgemisch entfernen (z. B. im Fall der Wassergasreaktion den Wasserdampf kondensieren) und damit künstlich eine Änderung der Molzahl herbeiführen.

Setzt man den aus (16) folgenden Ausdruck von V in (9) ein, so folgt:

$$\left(1 - \frac{\varrho^*}{\varrho}\right) W \Sigma r_i = - CV^\circ \frac{x_i^\circ - \dfrac{r_i}{\Sigma r_i}}{\left(x_i - \dfrac{r_i}{\Sigma r_i}\right)^2} \frac{dx_i}{dv} \tag{18}$$

oder in eine zur Integration unmittelbar geeignete Form umgeschrieben:

$$\frac{dv}{V^\circ} = - \frac{C}{\Sigma r_i} \left(x_i^\circ - \frac{r_i}{\Sigma r_i}\right) \frac{dx_i}{\left(x_i - \dfrac{r_i}{\Sigma r_i}\right)^2 w \left(1 - \dfrac{\varrho^*}{\varrho}\right)}. \tag{19}$$

Will man jedoch, in Kenntnis einer expliziten Geschwindigkeitsgleichung, zur tatsächlichen Integration fortschreiten, so ist zu bedenken, daß die Umsatzgeschwindigkeit W im allgemeinen nicht nur von x_i (bzw. c_i) abhängt, sondern auch von den Konzentrationen anderer Komponenten. Bei einer Reaktion mit Änderung der Molzahl, die bei konstantem Druck verläuft, ist der Zusammenhang zwischen den durch die Reaktionsgleichung miteinander verknüpften Konzentrationen jedoch nicht ganz einfach. Um die entsprechenden Beziehungen abzuleiten, wollen wir eine Ausgangsmenge von 1 Mol betrachten, die von der Komponente i mithin x_i° Mole enthält. Wenn der Grad des Reaktionsfortschritts mit ξ bezeichnet wird, so ist die bei diesem Umsatz vorhandene Molzahl:

$$n_i' = x_i^\circ + r_i \xi \tag{20}$$

und über alle Komponenten summiert:

$$\Sigma n_i' = 1 + \Sigma r_i \xi, \tag{21}$$

somit:

$$x_i = \frac{n_i'}{\Sigma n_i'} = \frac{x_i^\circ + r_i \xi}{1 + \Sigma r_i \xi}. \tag{22}$$

Für eine andere Komponente j gilt dieselbe Beziehung, es ist einfach überall der Index j statt i zu schreiben.

Für eine explizite Integration von (19) scheint mithin die Reaktionskoordinate ξ die geeignetere Variable zu sein. In der Praxis der reaktionskinetischen Untersuchungen wird man jedoch auf diese Integration zumeist ver-

zichten, vielmehr nach der Bestimmung der Konversionen gemäß (17) durch graphische Differentiation der erhaltenen Konversionskurve W aus (19) unmittelbar zu erhalten suchen (wie das auch unter Verwendung der Gl. (1) üblich ist).

Das eben gesagte soll an einem einfachen Beispiel erläutert werden. Betrachten wir eine einfache Reaktion erster Ordnung in homogener Phase:

$$A \rightarrow B + C$$

und die Gaszufuhr bestehe aus reinem A. Es ist dann:

$$x_A^\circ = 1, \qquad r_A = -1, \qquad \Sigma r_i = +1 .$$

Damit wird aus (18):

$$w = -CV^\circ \frac{2}{(1+x_A)^2} \frac{dx_A}{dv} . \tag{23}$$

Mit der Konversion ξ ausgedrückt gilt ferner:

$$x_A = \frac{1-\xi}{1+\xi}, \; dx_A = \frac{2}{(1+\xi)^2} d\xi, \; \frac{2}{(1+x_A)^2} = \frac{(1+\xi)^2}{2},$$

mithin aus (23):

$$w = -CV^\circ \frac{d\xi}{dv} . \tag{24}$$

Ist die Reaktion von der ersten Ordnung, so gilt noch:

$$w = -kc_A = -k \frac{P}{RT} x_A = -k \frac{P}{RT} \frac{1-\xi}{1+\xi}$$

und wegen $C = P/RT$ wird schließlich die Gleichung, aus der die Geschwindigkeitskonstante zu errechnen ist:

$$k = V^\circ \frac{1+\xi}{1-\xi} \frac{d\xi}{dv} \; (s^{-1}) . \tag{25}$$

Zum Schluß sei noch gezeigt, daß unsere Gleichungen der üblichen Gl. (1) gleichwertig sind, d. h. daß aus ihnen auf die Konstante von B gefolgert werden kann. Zwischen den Größen B, V, c_i und n_i bestehen die Identitäten:

$$B = V\Sigma c_i M_i \text{ und } n_i = \frac{c_i}{\Sigma c_i M_i} , \tag{26}$$

wo die M_i die Molgewichte (g/Mol) der Komponenten bedeuten. Es gilt somit:

$$Vc_i = Bn_i\,, \tag{27}$$

so daß auf der rechten Seite von (6) Bn_i statt Vc_i eingesetzt werden kann. Multipliziert man nun (6) mit M_i und summiert über alle Komponenten, so erhält man:

$$\left(1 - \frac{\varrho^*}{\varrho}\right) W \Sigma r_i M_i = \frac{d\,(V \Sigma c_i M_i)}{dv}\,. \tag{28}$$

Infolge der Bedeutung der stöchiometrischen Zahlen r_i ist jedoch $\Sigma r_i M_i = 0$, es gilt somit:

$$V \Sigma c_i M_i = B = \text{konst.} \tag{29}$$

Da sich ferner w_i in (1) auf die Einheit des Gesamtvolumens (nicht nur auf das freie Volumen) des Reaktors bezieht, sind auch die linken Seiten von (4) und (1) einander gleich, so daß die Gleichwertigkeit der beiden Rechenweisen voll erwiesen ist.

ZUSAMMENFASSUNG

Statt der üblichen Konversionsgleichung, die auf der Konstanz der Massengeschwindigkeit in einem stationären Durchflußreaktor beruht, wird die bei Änderung der Molzahl ebenfalls veränderliche Durchflußgeschwindigkeit berücksichtigt, und die entsprechende Konversionsgleichung abgeleitet. Es wird die Gleichwertigkeit der beiden Rechenweisen gezeigt, weiterhin auf die Möglichkeit hingewiesen, aus der Änderung der Strömungsgeschwindigkeit den erfolgten Umsatz zu bestimmen.

LITERATUR

1. SCHAY, G.: Theoretische Grundlagen der Gaschromatographie, (VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin) 1960.
2. Siehe z. B. HOUGEN, O. A., WATSON, K. M.: Chemical Process Principles. (Wiley and Sons, New York) 1949.

On the Fundamental Equations of the Conversion Taking Place in Stationary Reactors

G. SCHAY, Á. PETHŐ and F. NAGY

Summary. Instead of the conventional equation of conversion which is based on the constancy of mass velocity in a stationary flow reactor, the authors took into account the change of the flow rate with the change of mole number, and they evolve the corresponding conversion equations. It was proved that both methods of calculation are equivalent. Further, it is pointed out that the degree of conversion which occurred can be determined by the change of flow rate.

Об основных уравнениях конверсии, происходящей в стационарных реакторах

Г. ШАИ, А. ПЕТЁ и Ф. НАДЬ

Резюме. Вместо обычного уравнения конверсии, основывающегося на том, что в стационарном переливном реакторе скорость массы постоянная, авторы берут во внимание аналогичное изменение скорости потока по мере изменения молярного числа, и выводят соответствующее уравнение конверсии. Показывают, что оба метода расчета равноценные. Далее указывают на то, что получившееся превращение определимо из изменения скорости потока.

Prof. Dr. Géza SCHAY
Dr. Árpád PETHŐ
Dr. Ferenc NAGY
Budapest II. Pusztaszeri út 57/69.

UNTERSUCHUNG DER KATALYTISCHEN HYDRIERUNGSKINETIK IN FLÜSSIGER PHASE, IV.*

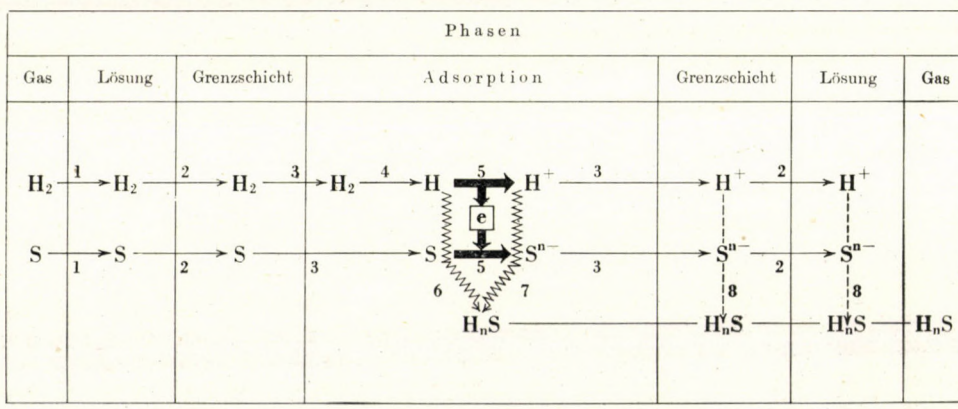
DIE ROLLE DES ELEKTRODENPOTENTIALS AM PLATINKATALYSATOR IN WÄSSERIGEN LÖSUNGEN

F. NAGY, I. TELCS und GY. HORÁNYI

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

Eingegangen am 24. Mai 1962

In früheren Mitteilungen [1] wurde auf Grund der Untersuchung von Teilvorgängen der kontaktkatalytischen Hydrierung in flüssiger Phase auf die geschwindigkeitsbestimmende Rolle der Diffusion des Wasserstoffes an die Katalysatorenoberfläche hingewiesen. Hierbei wurden außer eigenen Meßergebnissen auch die Feststellungen von SOKOLSKI [2] verwendet, wonach sich das Elektrodenpotential verschiedener Metallkatalysatoren während der Reaktion dem Gleichgewichtspotential gegenüber positiv verschiebt und die Reaktionsgeschwindigkeit sowie die Aktivierungsenergie unter sonst gleichen Umständen vom Ausmaß dieser Potentialverschiebung abhängen. Unbekannt bleiben jedoch aus den Arbeiten von SOKOLSKI die mathematische Gestalt des Zusammenhanges zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und dem Elektrodenpotential des Katalysators und der Grund dieses Zusammenhanges. In der vorliegenden Mitteilung wird die Geschwindigkeit der Hydrierung verschiedener Substrate an Platin als Katalysator zwecks Feststellung des Zusammenhanges zwischen Geschwindigkeit und Potential, sowie zur Aufklärung der Ursache dieses Zusammenhanges untersucht.



Schema 1

* Mitteilung III: Acta Chim. Hung. **25**, 193 (1960)

Die Teilvorgänge der kontaktkatalytischen Hydrierung können, in Anbetracht dessen, daß an der Katalysatoroberfläche in wäßriger Lösung sowohl die Reduktion, als auch die Oxydation des Wasserstoffes und des Substrats verlaufen kann, durch Schema 1 dargestellt werden (siehe S. 295), wo S das Substrat und H_nS das hydrierte Produkt bezeichnen. Die einzelnen Teilvorgänge sind: 1. Auflösung von Gasen in der Flüssigkeit; 2. Diffusion der in der flüssigen Phase gelösten Substanzen durch die haftende Grenzschicht an die Katalysatoroberfläche; 3. Adsorption; 4. Dissoziation der adsorbierten Wasserstoffmoleküle; 5. Elektrochemische Oxydation bzw. Reduktion (die auch in mehreren Stufen verlaufen kann); 6. Oberflächenreaktion mit Radikalmechanismus; 7. Oberflächenreaktion mit Ionenmechanismus; 8. Elektrolytische Dissoziation. (Natürlich sind sämtliche Vorgänge im Prinzip umkehrbar.)

In dieser Arbeit wird die Reduktion bzw. Hydrierung von Substraten untersucht, die bei der Reduktion Wasserstoff aufnehmen und deren reduzierte Form nicht als Säure dissoziiert, d. h. bei denen S^{n-} in der Lösung nicht vorhanden ist. Dementsprechend fehlen die Teilvorgänge 2 und 3 des S^{n-}, sowie der Teilvorgang 8, der der Säure-Basen-Dissoziation des Produktes entspricht. Derartige Substrate liefern — im Gegensatz zu den ionisierten Redoxsystemen — kein gut definiertes Redoxpotential, da sich ein solcher nur einstellt, wenn an der Oberfläche des Metallkatalysators sowohl die Elektronenanlagerung (Reduktion) als auch die Elektronenabgabe (Oxydation) mit meßbarer Geschwindigkeit vor sich geht. Der Mangel eines wohldefinierten Redoxpotentials bei den untersuchten Substraten bedeutet also, daß die Abgabe von Elektronen gehemmt ist und somit nicht mit endlicher Geschwindigkeit verläuft, wenngleich der umgekehrte Vorgang, die unmittelbare Elektronenaufnahme vom Katalysator — der Teilvorgang 5 — vorhanden ist. Demgegenüber gibt platiniertes Platin (sowie auch Nickel- und Palladiumkatalysatoren) eine gute Wasserstoffelektrode, d. h. der Wasserstoff weist an diesen Metallen ein wohldefiniertes Redoxpotential auf, woraus folgt, daß der Teilvorgang 5 mit Wasserstoff in beiden Richtungen mit endlicher Geschwindigkeit verläuft. Es ist also wahrscheinlich, daß bei kontaktkatalytischen Hydrierungen in flüssiger Phase an Metallkatalysatoren der Vorgang $H_2 \rightleftarrows 2H^+$ potentialbestimmend ist. Dies bedeutet natürlich noch nicht, daß das gemessene Potential zugleich ein Gleichgewichtspotential ist, aus dem sich der Partialdruck des Wasserstoffgases, das sich mit dem adsorbierten Wasserstoff im Gleichgewicht befindet, nach der Nernstschen Formel berechnen ließe. Hierzu ist notwendig, daß bei der elektrochemischen Oxydation des Wasserstoffes bzw. bei der elektrochemischen Reduktion der Wasserstoffionen keine nennenswerte Überspannung auftritt.

Zur Bestimmung des Zusammenhanges zwischen Hydriergeschwindigkeit und Elektrodenpotential muß die Geschwindigkeit bei unverändertem

Katalysator, Substrat, Lösungsmittel und bei konstanter Temperatur variiert werden. In früheren Mitteilungen [1] wurde gezeigt, daß bei der Reaktion mit gasförmigem Wasserstoff der Teilvorgang 2 geschwindigkeitsbestimmend wirkt. Da dies ein Diffusionsvorgang ist, dessen Geschwindigkeit von der Dicke der haftenden Flüssigkeitsschicht abhängt, läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit nur durch Änderung der Rührintensität verändern, was in einem gegebenen Apparat nur innerhalb enger Grenzen möglich ist. Es ist daher zweckmäßig, die Hydrierung unter solchen Umständen auszuführen, unter denen der Teilvorgang 2 mit der chemischen Reaktion nicht in Reihe geschaltet und daher nicht geschwindigkeitsbestimmend ist. Hierzu ist die sogen. Elektrohydrierung geeignet (der Begriff wurde von SCHLYGIN [3] eingeführt). Während der Elektrohydrierung verläuft die Reaktion bei negativer Polarisation des Katalysators, also mittels elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoffes, so daß mit der chemischen Reaktion die Teilvorgänge 2 und 3 der Wasserstoffionen, oder wenn die Reaktion nach 6 verläuft, der Teilvorgang 5 des Wasserstoffes in Reihe geschaltet sind. Es ergibt sich natürlich die Frage, ob zu einer gegebenen Geschwindigkeit das gleiche Elektrodenpotential gehört, wenn die Reaktion mittels gasförmigen Wasserstoffes oder durch Elektrohydrierung verläuft. In unseren Versuchen war der Katalysator eine platinierte Platinelektrode und die der Reaktionsgeschwindigkeit entsprechende Stromdichte maximal 1 mA/cm^2. Bei derart geringen Stromdichten ist die Überspannung an der platinierten Elektrode vernachlässigbar gering. Als experimenteller Beweis wurde jedenfalls die Potentialabhängigkeit der Hydriergeschwindigkeit an der gleichen Elektrode unter gleichen Verhältnissen einerseits mittels gasförmigen Wasserstoffes und anderseits durch Elektrohydrierung bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. I zusammengestellt, wo die zur gegebenen Geschwindigkeit

Tabelle I

Geschwindigkeit mA	Elektrodenpotential des Katalysators mV	
	A	*B*
	p.-Nitrophenol	
1,84	262	263
1,40	265	265
1,00	268	269
	Acetylendicarbonsäure	
3,90	24	22
2,60	32	31
1,70	43	44

gehörigen Elektrodenpotentiale bei gewöhnlicher Hydrierung in Spalte *A*, bei Elektrohydrierung in Spalte *B* angegeben sind.

Aus den Angaben der Tab. I ist ersichtlich, daß zur gleichen Geschwindigkeit bei der unmittelbaren Hydrierung und der Elektrohydrierung innerhalb der Fehlergrenzen das gleiche Elektrodenpotential gehört, wie auf Grund der geringen Überspannung des Wasserstoffes an der platinierten Platinelektrode zu erwarten ist. Zur Bestimmung des Zusammenhanges zwischen Geschwindigkeit und Potential sind die beiden Verfahren also gleichwertig. Die Elektrohydrierung weist hierbei zahlreiche Vorteile auf. Einerseits läßt sich die Geschwindigkeitsmessung auf eine Strommessung zurückführen. Wenn man bedenkt, daß 1 mA einer Wasserstoffaufnahme von rund $7 \cdot 10^{-3}$ ml/min entspricht, zeigt sich, daß auf diese Weise die Messung solch geringer Geschwindigkeiten möglich wird, die auf gasvolumetrischem Wege nur äußerst schwerfällig zu bewerkstelligen wäre. Anderseits ist bei der Elektrohydrierung die Diffusion des gelösten Wasserstoffes als geschwindigkeitsbestimmender Vorgang ausgeschaltet. Die Diffusion des Substrates läßt die Messung viel größeren Geschwindigkeiten zu, ohne daß sie geschwindigkeitsbestimmend wird, da die Konzentration des Substrates in der Lösung etwa 0,1 mol/l betragen kann, während die Konzentration des Wasserstoffes bei 1 Atm. Druck nur etwa 10^{-3} mol/l erreicht. So war z. B. der Diffusionsgrenzstrom des Wasserstoffes an einer der verwendeten Elektroden 5 mA. Aus dem Ausdruck des Diffusionsgrenzstromes

$$I_D = k_D x_0 , \tag{1}$$

wo I_D der Diffusionsgrenzstrom, k_D die Geschwindigkeitskonstante des Diffusionsvorganges und x_0 die Konzentration des Wasserstoffes in der Lösung (ca. 10^{-3} mol/l) ist, erhalten wir durch Einsetzen der Werte für I_D und x_0

$$k_D = 5 \cdot 10^3 \text{ mA} \cdot \text{l/mol}. \tag{2}$$

Da die Diffusionskonstante der gelösten Substanzen von gleicher Größenordnung ist, wird die Stromstärke I_s, die der Diffusion des Substrats an die Katalysatoroberfläche entspricht

$$I_s = k_D \Delta y , \tag{3}$$

wo Δy den Konzentrationsabfall des Substrates in der haftenden Schicht bedeutet.

Aus (2) und (3) folgt unter Berücksichtigung dessen, daß der Grenzwert von Δy die Substratkonzentration y_0 in der Lösung (d. h. ca. 10^{-1} mol/l) ist, ein Grenzwert von $5 \cdot 10^2$ mA des Diffusionsstromes des Substrates. Die Reaktionsgeschwindigkeit I_H, bei der der Konzentrationsabfall des Substrates

in der haftenden Schicht innerhalb der Versuchsfehler noch vernachlässigt werden kann, d. h.

$$\Delta y \approx 0{,}05\ y_0$$

wird, beträgt nach (3)

$$I_H = 25\ \text{mA}.$$

Bis zu dieser Geschwindigkeit ist also die Diffusion des Substrats noch rasch genug, um die Adsorptionsphase mit der Konzentration im Inneren der Lösung

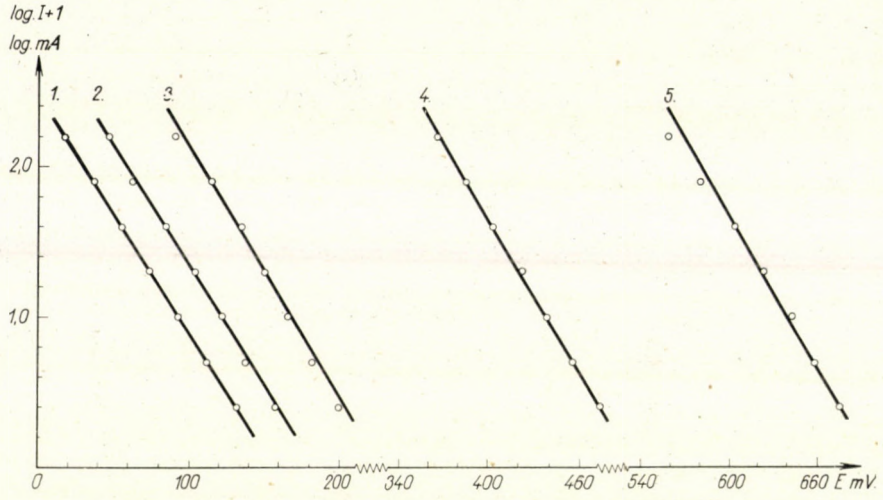


Abb. 1

praktisch im Gleichgewicht zu halten. Ein weiterer Vorteil der Elektrohydrierung ist das größere Intervall, in dem die Geschwindigkeit gemessen werden kann: bei einem Mindeststrom von 0,1 mA beträgt dieses Intervall nach obigem Beispiel rund zwei Größenordnungen. Eine derartige Geschwindigkeitsänderung stößt bei der gewöhnlichen Hydrierung auf die Beschränkung durch den geringen Diffusionsgrenzstrom des Wasserstoffs, sowie auf Schwierigkeiten bei der Konstruktion einer entsprechenden Apparatur.

Demnach ist die Elektrohydrierung ein recht geeignetes Verfahren um an einem gegebenen, zusammenhängenden Katalysator bei konstanter Substratkonzentration den Zusammenhang zwischen Hydriergeschwindigkeit und Elektrodenpotential zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde der Zusammenhang von Stromstärke und Elektrodenpotential in stationärem Zustand für verschiedene Substrate in n KOH-Lösung bestimmt. Die Meßergebnisse sind in Abb. 1. und in Tab. II angeführt, und zeigen, daß zwischen Reaktionsgeschwindigkeit (I) und Potential (E) (siehe Abschnitt Versuchsmethode) folgende Beziehung besteht:

$$\log\ I = \log\ I_0 - bE\,.$$

Tabelle II

Substanz	v, mA	b, 1/mV
1. Propargylalkohol	$3{,}0 \cdot 10$	$1{,}60 \cdot 10^{-2}$
2. Acetylendicarbonsäure	$8{,}5 \cdot 10$	$1{,}59 \cdot 10^{-2}$
3. Acroleindiäthylacetal	$6{,}5 \cdot 10^{2}$	$1{,}68 \cdot 10^{-2}$
4. p-Nitrophenol	$3{,}4 \cdot 10^{7}$	$1{,}72 \cdot 10^{-2}$
5. Jodessigsäure	$8{,}7 \cdot 10^{10}$	$1{,}71 \cdot 10^{-2}$

bzw.

$$I = I_0 \exp_{10}(-bE). \tag{5}$$

Dieser Zusammenhang, der formal der Geschwindigkeitsgleichung der Elektrodenvorgänge ähnlich ist, war für die kontaktkatalytische Hydrierung bisher nicht bekannt. Aus der Gleichung ergeben sich einige wesentliche Gesichtspunkte für die kinetische Untersuchung. Erstens kann die Hydrierbarkeit verschiedener Substrate und die Aktivität von Katalysatoren auf Grund der, mittels direkter Hydrierung bestimmter Geschwindigkeitskurven nicht verglichen werden, da nach Gleichung (5) die Geschwindigkeit auch vom Potential abhängt, das immer auftritt, auch wenn es nicht berücksichtigt wird. Deshalb kann sowohl die Hydrierbarkeit, als auch die katalytische Aktivität nur auf Grund von Geschwindigkeiten angegeben werden, die bei dem gleichen Potential bestimmt wurden. Hierzu ist die Konstante I_0 der Gleichung (5) geeignet, die die Geschwindigkeit auf das Potential 0 bezogen angibt. Die Konstante b ändert sich nämlich nur wenig mit dem Alter des Katalysators und der Art des Substrats. Aus den I_0-Werten der Tab. II ist z. B. ersichtlich, daß sich die Hydrierbarkeit der untersuchten Substanzen wie $1 : 2{,}8 : 2{,}2 \cdot 10 : 1{,}1 \cdot 10^{6} : 2{,}9 \cdot 10^{9}$ verhält. I_0 kann auch zur Bestimmung des Zusammenhanges zwischen Hydriergeschwindigkeit und Substratkonzentration verwendet werden. Bei der Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit von I_0 für verschiedene Substrate ergab sich, daß bei Verbindungen von Kohlenstoff—Kohlenstoff mit Doppel- bzw. Dreifachbindungen, von der Acetylendicarbonsäure abgesehen, I_0 im Bereich meßbarer Konzentrationen von der Konzentration praktisch unabhängig ist. Versuchsergebnisse für Acetylendicarbonsäure sind auf Abb. 2 dargestellt, aus der ersichtlich ist, daß I_0 mit wachsender Konzentration einem Grenzwert zu strebt. Im Falle einer Nitroverbindung, dem p-Nitrophenol, für welche die Abhängigkeit von I_0 von der Konzentration auf Abb. 3 dargestellt ist, findet sich ein andersartiger Zusammenhang.

Wie auch aus den beispielsweise angeführten Polarisationskurven ersichtlich ist, besteht zwischen der Reduktion von Nitroverbindungen und

der Hydrogenolyse von Halogenessigsäuren einerseits, sowie der Hydrierung von Kohlenstoff—Kohlenstoff mit Doppel- bzw. Dreifachbindungen anderseits ein wesentlicher Unterschied. Nach Abb. 1 lassen sich Kohlenstoff—Kohlenstoff-Bindungen am gegebenen Katalysator nur bei Potentialen unterhalb

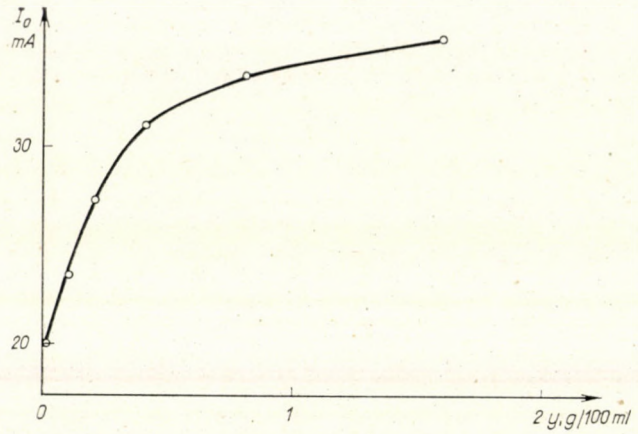


Abb. 2

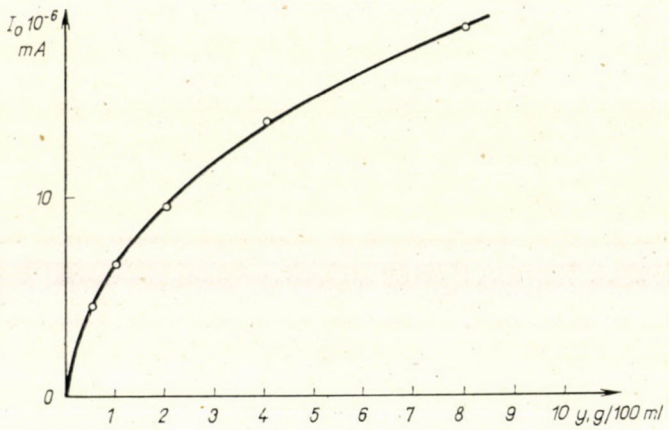


Abb. 3

von 200 mV mit meßbarer Geschwindigkeit hydrieren, während dies beim p-Nitrophenol bereits bei 300—500 und bei der Jodessigsäure sogar zwischen 500 und 700 mV möglich ist.

Noch auffälliger wird der Unterschied zwischen den beiden Gruppen von Verbindungen, wenn man versucht, die Elektrohydrierung an einer blanken Platinelektrode auszuführen. Beim p-Nitrophenol finden wir, wie aus Tab. III ersichtlich, daß die, zu der gleichen Geschwindigkeit gehörigen Potentialwerte

Tabelle III

I, mA	0,25	0,5	1,0	2,0	4,0	8,0	16,0
	an blankem Platin						
E, mV	330	312	292	272	252	233	214
	an platiniertem Platin						
E, mV	458	440	421	402	383	364	345

am blanken Platin nur etwa um 130 mV negativer sind, als am Platinierten. Dieser Unterschied rührt offenbar in erster Linie vom Oberflächenunterschied des blanken und platinierten Platins her. Demgegenüber konnte an Kohlenstoff—Kohlenstoff mit Doppel- und Dreifachbindungen an blankem Platin

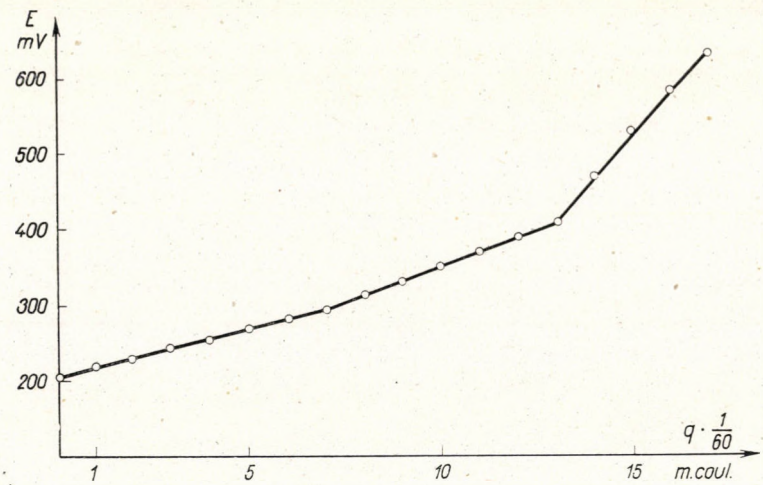
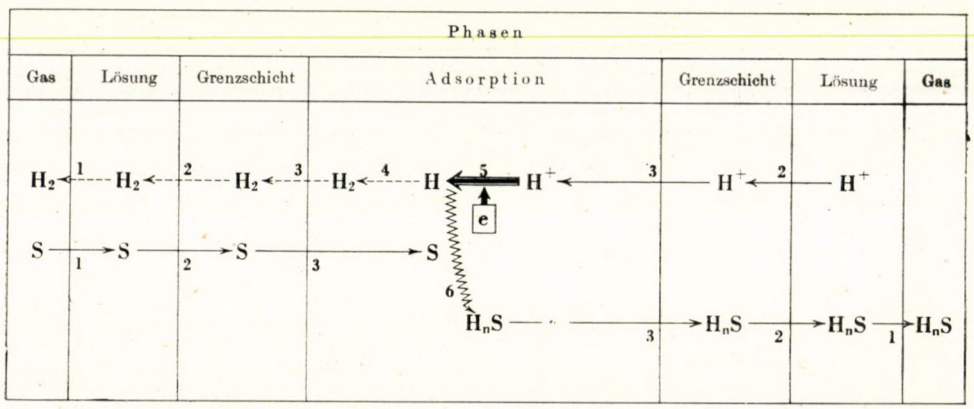


Abb. 4

bis —150 mV keine meßbare Hydriergeschwindigkeit erzielt werden, obwohl dies um 300 mV negativer ist, als das Potential, bei dem diese Verbindungen am platinierten Platin mit meßbarer Geschwindigkeit hydriert werden.

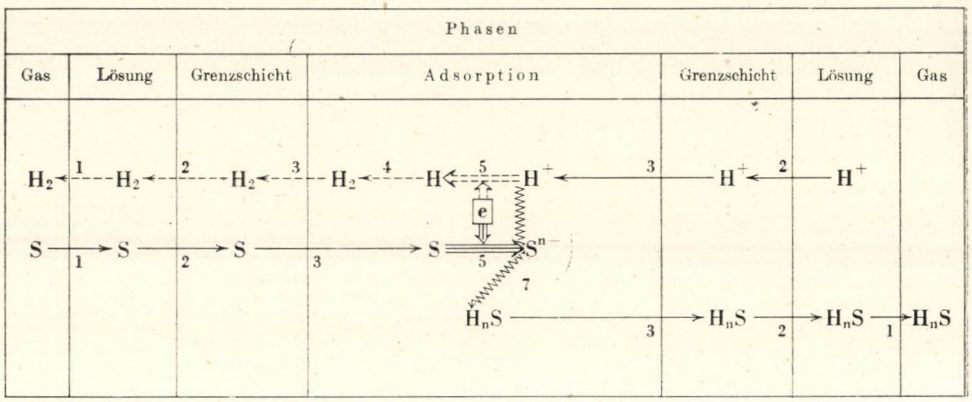
Von einem verschiedenen Mechanismus der Hydrierung der beiden Gruppen von Verbindungen zeugt auch eine Beobachtung der Ladekurve des Platins in der, bei der Reduktion verwendeten Grundlösung, ohne Substrat. Die Meßergebnisse sind auf Abb. 4 dargestellt, wo das Potential des Katalysators als Funktion der zur positiven Polarisation nötigen Ladung dargestellt ist. Aus Abb. 4. läßt sich feststellen, daß die Oxydation des adsorbierten Wasserstoffes (Umwandlung in H^+-Ionen), wie auch aus der Elektrochemie bekannt,

bei etwa 400 mV beendet ist, während die weitere Ladungsmenge zur Umladung der als Kondensator betrachteten Doppelschicht verwendet wird. Wie erwähnt, verläuft die Hydrierung der Verbindungen Kohlenstoff—Kohlenstoff mit Doppel- bzw. Dreifachbindungen mit meßbarer Geschwindigkeit nur unterhalb 200 mV. In diesem Potentialbereich enthält der Katalysator, wie aus der Ladekurve ersichtlich, noch adsorbierten Wasserstoff. Die andere Gruppe von Verbindungen, p-Nitrophenol und Jodessigsäure wird auch bei Potentialen, die positiver, als 400 mV sind, wo also der Katalysator nach der Ladekurve keinen adsorbierten Wasserstoff mehr enthält, noch mit meßbarer Geschwindigkeit hydriert. Die beiden Gruppen von Verbindungen, die im weiteren Verlauf mit *A* und *B* bezeichnet werden sollen (*A* für Kohlenstoff—Kohlenstoff mit Doppel- bzw. Dreifachbindungen, *B* für Nitroverbindungen und Halogenessigsäuren), werden auf Grund des oben auseinandergesetzten Verhaltens bei der Elektrohydrierung vermutlich nach verschiedenen Mechanismen hydriert. Nach dem Schema der Teilvorgänge der kontaktkatalytischen Hydrierung in flüssiger Phase verläuft die eigentliche chemische Reaktion bei den Verbindungen der Gruppe *A* wahrscheinlich über den Weg 6, bei jenen der Gruppe *B* über den Weg 7; d. h. die Hydrierung der Verbindungen des Typs *A* verläuft über einen radikalischen, jene des Typs *B* über einen Ionenmechanismus. Demnach lassen sich die Teilvorgänge der Elektrohydrierung der Verbindungen der Gruppe *A* und *B* durch Schema 2 beschreiben. Im Schema 2 wurden die Teilvorgänge, die möglich, aber zum Zustandekommen der Reaktion nicht notwendig sind, da sie mit der Reaktion nicht in Reihe geschaltet sind, durch Strichelung angedeutet.



Schema 2 (Typ A)

Zum weiteren Beweis des angenommenen Mechanismus der Hydrierung wurden Elektrohydrierungen in Grundlösungen mit schwerem Wasser (D_2O) ausgeführt.



Schema 3 (Typ B)

Untersuchen wir vorerst, welche Teilvorgänge bei der Elektrohydrierung der Verbindungen der Typen *A* und *B* geschwindigkeitsbestimmend sein können.

Auf Grund des Schemas 2 der Hydrierung von Verbindungen des Typs *A* kann, da nach unseren Untersuchungen die Geschwindigkeit eine Funktion des Potentials ist, der Teilvorgang 5 des Wasserstoffes und die Oberflächenreaktion 6 geschwindigkeitsbestimmend sein. Wie erwähnt, war in unseren Versuchen die maximale Stromdichte 1 mA/cm^2. Bei derart geringen Stromdichten tritt am platinierten Platin erfahrungsgemäß keine nennenswerte Überspannung auf. Demnach ist es unwahrscheinlich, daß der Teilvorgang 5 des Wasserstoffes geschwindigkeitsbestimmend ist. Teilvorgang 6, die Oberflächenreaktion, ist nach dem Schema eine Funktion der Aktivität der an der Oberfläche adsorbierten Wasserstoffatome, die dem Wasserstoff im Gasraum das Gleichgewicht hält, dessen Druck wiederum nach der Nernstschen Gleichung eine Funktion des Elektrodenpotentials ist. Wenn tatsächlich der Teilvorgang 6 geschwindigkeitsbestimmend ist, muß sich das Elektrodenpotential bei der Elektrohydrierung in schwerem Wasser ebenso verschieben, wie der Potentialwert, der zur gleichen Aktivität der an der Oberfläche adsorbierten Deuteriumatome gehört. Weiterhin muß bei Verlauf des Vorganges 6 mit Deuterium auch ein Isotopeneffekt auftreten, d. h. zur gleichen Geschwindigkeit muß eine größere Oberflächenaktivität des Deuteriums gehören, was einer Verschiebung des Elektrodenpotentials in negativer Richtung gleichkommt, da sich die Aktivität der adsorbierten Deuteriumatome mit dem Gleichgewichtsdruck (D_2) parallel verändert und zu einem größeren D_2-Druck nach der Nernst-schen Gleichung ein negativeres Elektrodenpotential gehört.

Bei Verbindungen des Typs *B* kann, da der Vorgang auch in diesem Falle eine Funktion des Potentials ist, auf Grund des angenommenen Schemas 3, Teilvorgang 5 des Substrates, oder die entsprechende Oberflächenreaktion, Teilvorgang 7, geschwindigkeitsbestimmend sein. Wenn letzterer geschwindig-

keitsbestimmend wäre, müßte auch in diesem Fall ein kinetischer Isotopeneffekt auftreten und sich das, zu einer gegebenen Geschwindigkeit gehörige Potential in negativer Richtung verschieben. Wenn Teilvorgang 5 des Substrates geschwindigkeitsbestimmend ist, tritt kein kinetischer Isotopeneffekt auf und das zur gegebenen Geschwindigkeit gehörige Potential verschiebt sich nicht in negativer Richtung. Der Teilvorgang 5 des Substrates ist eine elektrochemische Reduktion, deren Geschwindigkeit in erster Linie vom absoluten Elektrodenpotential abhängt, so daß sich der in gewöhnlichem Wasser gemessene Potentialwert bei gleicher Geschwindigkeit in schwerem Wasser in demselben Maße verschiebt, wie das absolute Elektrodenpotential.

Von den Verbindungen des Typs *A* wurde die Elektrohydrierung der Acetylendicarbonsäure und des Propargylalkohols in 1 n Laugelösung in gewöhnlichem und in schwerem Wasser untersucht. Als Vergleichselektrode diente in beiden Fällen eine H_2-Elektrode in 1 n KOH-Lösung bei 1 atm. Druck. Die Meßergebnisse sind in Tab. IV angeführt.

Tabelle IV

		Acetylendicarbonsäure				Propargylalkohol		
I, mA		0,05	0,10	0,15	0,30	0,10	0,15	0,30
E_1	KOD	112	97	89	73	89	84	76
E_2, mV	KOH	165	150	142	127	122	118	107
$E_1 - E_2$, mV		−53	−53	−53	−54	−33	−32	−31

Aus den Angaben der Tabelle ist ersichtlich, daß im Falle der Acetylendicarbonsäure zur gleichen Geschwindigkeit in schwerem Wasser ein um 53 mV negativerer Potentialwert gehört, als in gewöhnlichem Wasser. Beim Propargylalkohol beträgt dieser Unterschied 32 mV. Untersuchen wir, inwieweit diese Versuchsergebnisse unsere Vorstellung über den Mechanismus des Vorganges unterstützen.

Wie bereits ausgeführt, hängt die Geschwindigkeit im Falle von Verbindungen des Typs *A* von der Aktivität der adsorbierten Wasserstoff — bzw. Deuteriumatome ab; diese Aktivität ist wegen der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung proportional dem Gleichgewichtsgasdruck und dieser wiederum eine Funktion des Potentials, laut der Nernst-schen Gleichung, d. h.

$$\varphi_{H_2} = \varphi^{\circ}_{H_2} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]}{\sqrt{p_{H_2}}} \tag{6}$$

bzw. im Fall von Deuterium

$$\varphi_{D_2} = \varphi^{\circ}_{D_2} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[D^+]}{\sqrt{p_{D_2}}}, \tag{7}$$

wo $\varphi^{\circ}_{H_2}$ und φ_{D_2} bzw. φ_{H_2} und $\varphi^{\circ}_{D_2}$ das Elektrodenpotential bzw. Normalpotential des Wasserstoffes und des Deuteriums, p_{H_2} und p_{D_2} den entsprechenden Gasdruck bedeuten.

Als Vergleichselektrode diente eine Wasserstoffelektrode in KOH-Lösung der gleichen Konzentration mit gewöhnlichem Wasser, bei einem Wasserstoffdruck von 1 Atm. Das Potential dieser Elektrode (φ_V) ist

$$\varphi_V = \varphi^{\circ}_{H_2} + \frac{RT}{F} \ln [H^+]. \tag{8}$$

Die gegen diese Elektrode gemessene EMK (E_{H_2}) in gewöhnlichem Wasser und (F_D) in schwerem Wasser beträgt:

$$E_{H_2} = \varphi_{H_2} - \varphi_V = -\frac{RT}{2F} \ln p_{H_2} \tag{9}$$

bzw.

$$E_{D_2} + \varphi_{D_2} - \varphi_V + \varepsilon_\circ = \varphi^{\circ}_{D_2} + \varepsilon_D - \frac{RT}{2F} \ln p_{D_2}, \tag{10}$$

wo $\varepsilon_\circ$ das Diffusionpotential ist.

Zur Bestimmung des Diffusionspotentials wird die EMK in der gleichen Grundlösung gemessen, in der die Hydrierung ausgeführt wird, und der Druck des Deuteriums 1 Atm. beträgt (d. h., an der Elektrode D_2 entwickelt wird). Laut Gleichung (10) ist die gemessene EMK (E°_D)

$$E^{\circ}_{D_2} = \varphi^{\circ}_{D_2} - \varphi^{\circ}_{H_2} + \varepsilon_D . \tag{11}$$

Auf Grund der Messungen beträgt dieser Wert

$$E^{\circ}_{D_2} = -30 \text{ mV} . \tag{12}$$

Nach Gleichungen (9)—(12) ist der Potentialwert, der zum gleichen Wasserstoff- bzw. Deuteriumdruck gehört, um 30 mV negativer als in gewöhnlichem Wasser,

$$E_{D_2} - E_{H_2} = E^{\circ}_{D_2} = -30 \text{ mV}; \; p_{H_2} = p_{D_2} .$$

Wenn auch der Isotopeneffekt berücksichtigt wird, wonach im Fall von Deuterium zur gleichen Geschwindigkeit eine größere Aktivität, und somit ein größerer Druck des Deuteriums gehört, als im Falle von Wasserstoff, so erfolgt laut Gleichung (10) eine weitere negative Verschiebung des Potentials. Zusammenfassend läßt sich also, wenn der angenommene Mechanismus der Hydrierung der Verbindungen des Typs A richtig ist, über das Potential bei gleicher Geschwindigkeit in Wasserstoff und Deuterium folgender Zusammenhang angeben:

$$E_{D_2} - E_{H_2} < -30 \text{ mV}, \; I = \text{konst.} \tag{13}$$

Wie aus der Zusammenstellung der Versuchsergebnisse in Tab. IV ersichtlich, trifft die Beziehung (13) tatsächlich zu. Dies liefert einen weiteren Beweis dafür, daß die Verbindungen des Typs *A* nach dem angenommenen Mechanismus hydriert werden, d. h., daß unter den Verhältnissen der Elektrohydrierung eine Radikalreaktion an der Oberfläche geschwindigkeitsbestimmend ist.

Als Beispiel einer Verbindung des Typs *B* wurde die Elektrohydrierung von p-Nitrophenol in gewöhnlichem und schwerem Wasser untersucht. Die Meßergebnisse sind in Tab. V enthalten.

Tabelle V

I, mA		0,05	0,10	0,15	0,30
E_1 mV	KOD	327	315	307	293
E_2 mV	KOH	314	301	293	278
$E_1 - E_2$, mV		13	14	14	15

Aus Tab. V geht hervor, daß das bei gleicher Geschwindigkeit gemessene Elektrodenpotential im Fall des p-Nitrophenols in schwerem Wasser, im Gegensatz zur Elektrohydrierung der Verbindungen des Typs *A*, nicht negativer, sondern positiver ist, also in gewöhnlichem Wasser. Auch diese experimentelle Tatsache bekräftigt, daß die Hydrierung der Verbindungen der Typen *A* und *B* nach verschiedenen Mechanismen verläuft. Untersuchen wir nun, wie sich die beim p-Nitrophenol gefundenen experimentellen Ergebnisse, auf Grund des angenommenen Mechanismus deuten lassen. Wenn tatsächlich der Teilvorgang 5 des Substrats geschwindigkeitsbestimmend ist, so ist dessen Geschwindigkeit, wie die der elektrochemischen Reduktionen im allgemeinen, eine Funktion des Elektrodenpotentials. Im gegebenem Fall behaupten wir also, daß das während der Hydrierung gemessene Potential nicht dem Potential der Gleichgewichts-Wasserstoffelektrode entspricht, da nach Anzeige der Ladekurve die Elektrodenoberfläche überhaupt keinen Wasserstoff mehr enthält. Beziehungen (6) und (7) sind hier also nicht mehr gültig und die Gleichungen (9) und (10) gelten lediglich in der Form

$$E_{H_2} = \varphi - \varphi_V \tag{14}$$

und

$$E_{D_2} = \varphi - \varphi_V + \varepsilon_D \,. \tag{15}$$

Laut Annahme ist die Reaktionsgeschwindigkeit, wenn der Teilvorgang 5 des Substrats geschwindigkeitsbestimmend ist, allein eine Funktion des Katalysatorpotentials (φ), d. h. es gehört zur gleichen Geschwindigkeit das gleiche

Potential, unabhängig davon, ob die Elektrohydrierung in gewöhnlichem oder schwerem Wasser ausgeführt wird. Das heißt, die gemessenen EMK ergeben

$$E_{D_2} - E_{H_2} = \varepsilon_D, \; I = \text{konst.}$$

Das Diffusionspotential kann in Kenntnis des auf Wasserstoff bezogenen Normalpotentials des Deuteriums aus Gleichung (11) berechnet werden. Dieses Normalpotential ist nach [4]

$$\varphi_{D_2} - \varphi_{H_2} = -44 \text{ mV}. \tag{17}$$

Unter Verwendung der Beziehung (17) erhalten wir aus Gleichung (11) und (12) den Wert des Diffusionspotentials

$$\varepsilon_D = 14 \text{ mV} \tag{18}$$

und damit aus Gleichung (16) die Beziehung

$$E_{D_2} - E_{H_2} = 14 \text{ mV}; \; I = \text{konst.} \tag{19}$$

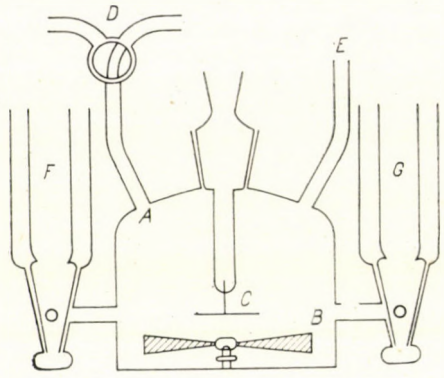
Das heißt, daß bei der Hydrierung in gewöhnlichem und schwerem Wasser das zur gleichen Geschwindigkeit gehörende Potential in letzterem um 14 mV positiver ist. Nach den Angaben der Tab. V besteht im Falle des p-Nitrophenols tatsächlich dieser Zusammenhang, was die Richtigkeit unserer Vorstellung über den Mechanismus des Vorganges beweist.

Versuchsmethodik

a) *Die Apparatur.* Das auf Abb. 5. dargestellte Reaktionsgefäß ist im wesentlichen eine elektrolytische Zelle. Im Gefäß A ist die, in einen Schliffstöpsel eingeschmolzene, beiderseitig platinierte Platinelektrode mit einem Durchmesser von ca. 3 cm untergebracht. Ebenda befindet sich der mit Polyäthylen überzogene eiserne Rührpropeller B, der durch einen außen umlaufenden Magneten bewegt wird. Gefäß A ist über die Leitung E mit einer Mikrogasbürette verbunden. Der Apparat kann über den Hahn D mit sauerstoff-freiem Stickstoff bzw. Wasserstoff gefüllt werden. In den, mit dem Gefäß A verbundenen Schliffhähnen F und G sind einerseits die zur Elektrolyse nötige, stromleitende Hilfselektrode, anderseits die Vergleichselektrode zur Potentialmessung untergebracht. Beide bestehen aus platiniertem Platin, tauchen in eine Lösung, deren p_H identisch mit dem der Reaktionslösung ist und werden mit Wasserstoff von 1 Atm. Druck gespült. Das Reaktionsgefäß ist von einen Temperiermantel umgeben, in dem Wasser aus einem Ultrathermostat umläuft. Das Schema der elektrischen Schaltung der Apparatur ist auf Abb. 6. dargestellt. Den elektrolysierenden Strom liefert eine regelbare, stabilisierte Gleichstromquelle, die EMK wird mittels eines Röhrenvoltmeters gemessen (eine genauere Beschreibung der Einrichtung s. [5]).

b) *Verlauf der Messungen.* Nach Anfertigung der Elektroden wird die Apparatur mit der Grundlösung derart aufgefüllt, daß der Flüssigkeitsspiegel in den Gefäßen A, F und G gleich hoch wird. Hiernach werden die Schliffhähne F und G geschlossen, so daß die Stromleitung lediglich durch die Flüssigkeitsschicht zwischen den Schliffen gewährleistet wird. Hierdurch wird die Möglichkeit eines Stofftransportes zwischen den Gefäßen vermindert. Nach einsetzen der Elektroden wird zwecks Aktivierung die Katalysatorelektrode im Stickstoffstrom anodisch polarisiert, wobei die beiden anderen Elektroden im Wasserstoffstrom als Kathoden dienen. Nach Unterbrechung des Stromes stimmt das Potential der Hilfselektrode mit dem der Vergleichselektrode innerhalb von 1 mV überein. Hierauf wird die Katalysatorelektrode im Wasserstoffstrom während 15—20 min gegen die Hilfselektrode kathodisch polarisiert, bis nun das Potential der Katalysatorelektrode mit dem der Vergleichselektrode innerhalb von 1 mV übereinstimmt. Im weiteren Verlauf wird der Schliffstöpsel des Gefäßes

A — je nach der Art der Messung im Wasserstoff- oder Stickstoffstrom — vorsichtig angehoben, und die gewünschte Menge einer Stammlösung des untersuchten Substrats eingefüllt. Wenn in Wasserstoff gemessen wird, d. h. im Fall einer unmittelbaren Hydrierung, wird nach der Auffüllung des Apparates mit Wasserstoff und Einschalten der konstanten Rührung



Abb, 5

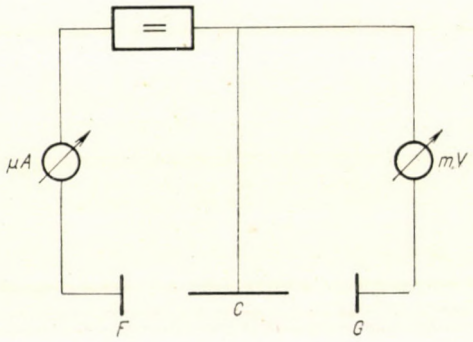


Abb. 6

bekannter Drehzahl, der Wasserstoffverbrauch an der Gasbürette verfolgt. Bei der Elektrohydrierung arbeitet man im Stickstoffstrom, stellt die gewünschte Stromstärke am stabilisierten Gleichstromgenerator ein und wartet ab, bis das zugehörige Elektrodenpotential konstant wird. Hierauf geht man auf den nächsten Stromwert über. Bei der Elektrohydrierung wird immer nachgeprüft, ob der Zusammenhang zwischen Stromstärke und Elektrodenpotential von der Rührgeschwindigkeit unabhängig ist. Der Katalysator wird wegen seiner Alterung zeitweise durch eine längere anodische und kathodische Polarisation in der Grundlösung regeneriert. Die Grundlösung wird aus zweifach destilliertem Wasser hergestellt und vor der Verwendung einer mehrstündigen Vorelektrolyse unterworfen.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde festgestellt, daß die Geschwindigkeit der kontaktkatalytischen Hydrierung an Platin in flüssiger Phase eine Funktion des Elektrodenpotentials ist und, daß zu einem gegebenen Potential die gleiche Geschwindigkeit gehört, unabhängig davon, ob die Hydrierung mittels gasförmigen Wasserstoffes oder elektrolytisch erfolgt.

Die Elektrohydrierung (Hydrierung durch Elektrolyse) weist im Gegensatz zur unmittelbaren Hydrierung zahlreiche Vorzüge auf. Die Diffusion des gelösten Wasserstoffes ist, da sie mit der Reaktion nicht in Reihe verläuft, nicht geschwindigkeitsbestimmend, so daß sich bei der Elektrohydrierung größere Geschwindigkeiten erzielen lassen. Weiterhin ermöglicht die Elektrohydrierung eine bequeme Geschwindigkeitsmessung und der Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und Elektrodenpotential läßt sich durch sie bestimmen.

Zwischen der Geschwindigkeit der Hydrierung und dem Elektrodenpotential des Katalysators wurde folgende Beziehung festgestellt:

$$\log I = \log I_0 - bE,$$

wo I die Geschwindigkeit der Hydrierung, E das Elektrodenpotential des Katalysators, I_0 und b Konstanten sind. Die Konstante b hängt nur in geringem Maße von der Art des Substrats und dem Zustand des Katalysators ab. I_0, das noch eine Funktion der Konzentration des Substrats ist, kann als Maß der Hydrierbarkeit des Substrats dienen.

Durch Messungen unter Verwendung von schwerem Wasser wurde festgestellt, daß Kohlenstoff-Kohlenstoff mit Doppel- und Dreifachbindungen nach einem Radikalmechanismus durch adsorbierte Wasserstoffatome hydriert werden, während aromatische Nitroverbindungen und Halogenessigsäuren nach einem Ionenmechanismus reduziert werden.

LITERATUR

1. Mitteilung I: NAGY, F., MÓGER, D., PETHŐ, Á.: Acta Chim. Hung. **25,** 99 (1960);
Mitteilung II: NAGY, F., MÓGER, D., NYITRAY, I.: Acta Chim. Hung. **25,** 177 (1960);
Mitteilung III: NAGY, F., TELCS, I.: Acta Chim. Hung. **25,** 193 (1960).
2. SOKOLSKIJ, D. V.: Вестник Акад. Наук Казах ССР. No. 8. 66. 1954.
3. SCHLYGIN, A. I.: Труды сов. по электрохим. Акад. Наук. СССР. 1953. 22.
4. HODGMAN, C. D.: Handbook of Chemistry and Physics. 42-nd Edition 1960—1961. 1743.
5. TELCS, I., NAGY, F.: Magy. Kém. Folyóirat, **67,** 496 (1961).

Kinetical Investigation of Catalytic Hydrogenation in Liquid Phase, IV.

Role of Electrode Potential of Platinum Catalyst in Aqueous Solutions

F. NAGY, I. TELCS and GY. HORÁNYI

Summary. It was found that the rate of contact catalytical hydrogenation on platinum in a liquid phase depends on the electrode potential, and that the same rate belongs to a given potential, independently of the fact whether hydrogenation is carried out with gaseous hydrogen or by electrolysis.

Electrohydrogenation (hydrogenation carried out by electrolysis) offers a number of advantages over direct hydrogenation. The diffusion of dissolved hydrogen is no rate-determining factor here as this diffusion does not proceed in series with the hydrogenation reaction, and so higher rates can be attained when applying electrohydrogenation. Moreover, in the case of electrohydrogenation, rates can comfortably be measured, and it is also possible to establish the correlation between the rate and the electrode potential.

Namely, between the rate of hydrogenation and the electrode potential of the catalyst, the following correlation was found:

$$\log I = \log I_0 - bE$$

where I is the rate of hydrogenation, E the electrode potential of the catalyst and I_0 and b constants. Constant b depends only to a small extent on the nature of substrate and on the condition of catalyst. Constant I_0, in turn, which also depends on the concentration of the substrate, may serve as a measure of the hydrogen degree of hydrogenation of the substrate. In experiments carried out with heavy water it was proved that double and treble C—C bonds can be hydrogenated according to radical mechanism by adsorbed hydrogen atoms while aromatic nitro-compounds and halogen acetic acids can be reduced according to an ionic mechanism.

Кинетическое исследование каталитической гидрогенизации в жидкой фазе, IV.

Роль электродного потенциала платинового катализатора в водных растворах

Ф. НАДЬ, И. ТЕЛЧ и ДЬ. ХОРАНИ

Резюме. Авторы установили, что скорость контактно-каталитической гидрогенизации на платине в жидкой фазе является функцией электродного потенциала, и что к данному потенциалу принадлежит та-же самая скорость, независимо от того, проводят-ли гидрогенизацию газообразным водородом, или электролитически.

Электрогидрогенизация (гидрогенизация, проводимая электролизом) обладает рядом преимуществ по сравнению с прямой гидрогенизацией. Диффузия растворенного водорода не является определяющим скорость фактором, так как она не проходит последовательно реакции, следовательно при электрогидрогенизации достижимы более большие скорости. Кроме этогоэлектро гидрогенизация позволяет более удобное измерение скорости и определение зависимостимежду скоростью и электродным потенциалом.

Между скоростью гидрогенизации и электродным потенциалом катализатора установлена следующая зависимость:

$$\log I = \log I_0 - bE$$

где I — скорость гидрогенизации, E — электродный потенциал катализатора, I_0 и b — постоянные. Постоянная b только в незначительной степени зависит от качества субстрата и состояния катализатора. Постоянная I_0, которая является также функцией концентрации субстрата, может служить мерой гидрируемости субстрата. В процессе измерений с тяжелой водой авторы установили, что двойные и тройные связи C—C гидрируемы путем адсорбированных водородных атомов согласно радикальному механизму, а ароматические нитросоединения и галоидированные кислоты восстанавливаемы согласно ионному механизму.

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

DETERMINATION OF UNIT CELL AND SPACE GROUP OF CROTOCINE AND CROTOCOL

A. KÁLMÁN

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

Received July 4, 1962

Crotocine ($C_{19}H_{24}O_5$), a new antibiotic with fungicidal properties was first developed and described under the name of antibiotic-T by the workers of the Department of Pharmacology, University Medical School and of the Research Institute of Pharmaceutical Industry [1]. According to more recent investigations crotocine is the product of a *Cephalosporium* species and it is assumed to be the ester of isocrotonic acid and of an alcohol, the composition of which is still unknown.

This primary alcohol termed crotocol ($C_{15}H_{20}O_4$), was produced along with crotocine by J. GYIMESI [1] in adequately pure, crystalline form.

For the determination of the crystal data, oscillating-crystal photographs taken with CuK_α ($\lambda = 1.542$ Å) radiation, as well as equi-inclination Weissenberg photographs were used. Lattice parameters obtained from single-crystal photographs were controlled and refined, using a Philips X-ray diffractometer.

Crystallographic data of crotocol

Crotocol crystals crystallized from a mixture of acetone and petroleum ether were a few mm long, almost colourless needles elongated along the *a* axis. Crystals of larger size contain mother liquor inclusions. The unit cell of crotocol was found to be orthorhombic with lattice constants as follows:

$$a = 6.85 \pm 0.02 \text{ Å}; \; b = 22.19 \pm 0.06 \text{ Å}; \; c = 8.34 \pm 0.04 \text{ Å}$$

From this the axial ratios are:

$$a : b : c = 0.3086 : 1 : 0.3757.$$

The density was measured picnometrically using petroleum ether and found to be $d_m = 1.37 \pm 0.01$ g/ml, thus assuming four crotocol molecules per unit cell, the calculated density is $d_c = 1.374$ g/ml.

The photographs indicate the following conditions for systematic extinction: (h00) present only for $h = 2n$, (0k0) only for $k = 2n$ and (00l) only for

$l = 2n$. No other systematic extinctions were observed. This points to the fact of the space group of crotocol being

$$D_2^4 - P2_12_12_1$$

which falls within the class of the orthorombic enantiomorphous hemihedral crystals.

Crystallographic data of crotocine

Crotocine crystallized from methyl alcohol forms almost colourless plates, 1 to 2 mm thick and several mm long, belongs to the monoclinic system. The lattice constants are:

$$a = 10.36 \pm 0.04 \text{ Å}; \; b = 9.02 \pm 0.05 \text{ Å}; \; c = 9.27 \pm 0.06 \text{ Å}; \; \beta = 93°12' \pm 10'.$$

From this the axial ratios are

$$a : b : c = 1.147 : 1 : 1.119.$$

Density measured by flotation is $d_m = 1.265 \pm 0.005$ g/ml, and if there are two crotocine $C_{19}H_{24}O_5$ molecules per unit cell, the calculated density is $d_c = 1.267$ g/ml.

According to the photographs (0k0) reflections are present only for $k = 2n$. Since no other systematic extinctions were observed the space group could be

$$C_2^2 - P2_1 \text{ or } C_{2h}^2 - P2_1/m.$$

In the space group $P2_1/m$ a centre of symmetry is present, while in space group $P2_1$ it is absent. In order to verify whether the space group of crotocine possesses a centre of symmetry a statistical survey of intensity distributions as proposed by WILSON [2, 3] was applied.

Considering that in crotocine only carbon and oxygen atoms* with nearly identical numbers of electrons are contained in a sufficiently large number, an ideal distribution could be surmized.

WILSON suggests two distinguishing ratios for ideal distribution of which

$$_{\bar{1}}\varrho = 0.637$$

is valid for centrosymmetric, and

$$_1\varrho = 0.785$$

for non-centrosymmetric distribution.

* Owing to their small X-ray scattering, hydrogen atoms may be neglected.

Besides WILSON's criteria for the identification of centrosymmetry the statistical test proposed by HOWELLS, PHILLIPS and ROGERS [4] can very profitably be made use of.

This latter method predicts function

$$_1N(z) = 1 - (\exp - z)$$

for non-centrosymmetrical structure and another

$$_{\bar{1}}N(z) = \operatorname{erf}\left(\frac{1}{2}z\right)^{1/2*}.$$

function for centrosymmetrical structure.

For determining the presence or absence of the mirror plane m, *i. e.* the centre of symmetry, a statistical survey of intensities of (hk0) reflections was made by using both the above mentioned methods. Intensities were measured by visual estimation of equi-inclination Weissenberg photographs using the so-called "multiple film" technique. Intensity-fluctuations caused by absorption were not corrected taking the small linear absorption coefficient of crotocine into consideration. For statistical analysis 110 reflections were used. The calculations were carried out by applying the method described by LIPSON and COCHRAN [6].

For the Wilson ratio the value

$$\varrho = 0.792$$

was obtained which shows a 0.9% deviation from the theoretical value predicted for a non-centrosymmetric unit cell. It appears from distribution function $N(z)$ (Fig. 1) that the distribution of the projection perpendicular to the [001] zone axis is consistent with the acentric distribution. This indicates the space group of crotocine to be

$$C_2^2 - P2_1$$

of the monoclinic hemimorphous class.

We plan to do further work on these compounds and to examine a crotocine or crotocol derivate containing a heavy atom (*e. g.* bromide) in order to be able to determine with the aid of the Patterson function, the signs of structural amplitudes.

Crystallographic data permitted the physico-chemical measurements to be evaluated and the values of molecular weights to be definitely established.

* erf(x)is the error function to be found in a tabulated form in literature [5], $N(z)$ is a ratio obtained from the number of reflection intensities which are less than or equal to a I_z intensity in the zone and from the number of all reflections in the zone. $z = \frac{I_z}{\langle I \rangle}$, where I_z is an optional and $\langle I \rangle$ is the average intensity of the investigated zone

The results obtained were in full agreement with the crystallographic results published in the present paper. Thus, the molecular weight of crotocine is 332, its chemical formula $C_{19}H_{24}O_5$, while for crotocol $M = 264$ and its chemical formula is $C_{15}H_{20}O_4$.

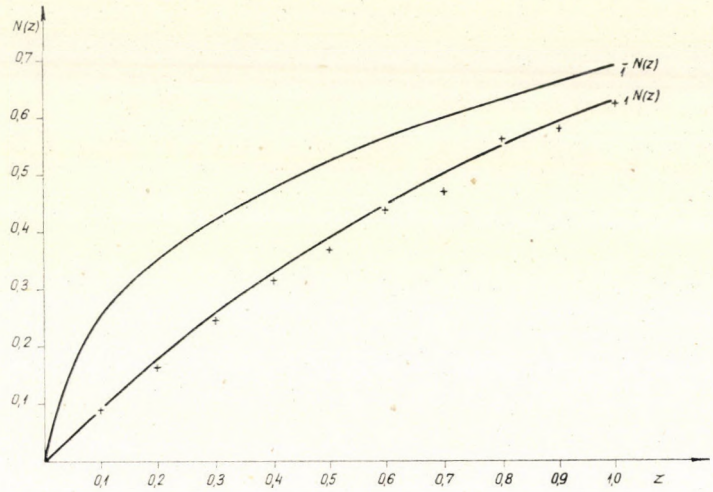


Fig. 1. Curve $\bar{1}N(z)$ is the centrosymmetrical and curve $_1N(z)$ the non-centrosymmetrical function for ideally statistical substances. The points of the experimental curve denoted by crosses were computed from intensities of zone (hk0) of crotocine

The author wishes to express his thanks to Dr. J. GYIMESI for supplying the samples and data referring to them, as well as to Dr. I. NÁRAY-SZABÓ and Dr. K. SASVÁRI for their valuable support.

SUMMARY

X-ray diffraction data obtained from crotocol crystals lead to an orthorombic unit cell with the edges $a = 6.85$ Å, $b = 22.19$ Å, $c = 8.34$ Å. X-ray data are consistent with the $P2_12_12_1$ space group. The observed density is $d_m = 1.37$ g/ml, $Z = 4$. Crotocine belongs to the $P2_1$ monoclinic space group since a statistical survey of intensities made from (hk0) reflections has shown the distribution to be acentric ($\varrho = 0.792$). Dimension of unit cell: $a = 10.36$ Å, $b = 9.02$ Å, $c = 9.27$ Å, $\beta = 93°12'$. The measured density $d_m = 1.265$ g/ml, $Z = 2$.

LITERATURE

1. GYIMESI, J. et al.: Nature **185,** 908 (1959).
2. WILSON, A. J. C.: Acta Cryst. **2,** 318 (1949).
3. WILSON, A. J. C.: Research (London) **2,** 246 (1949).
4. HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C., ROGERS, D.: Acta Cryst. **3,** 210 (1950).
5. JAHNKE, E., EMDE, F.: Tables of Functions, (Teubner, Leipzig) 1939.
6. LIPSON, H., COCHRAN, W.: The Determination of Crystal Structures, (G. Bell and Sons Ltd. London) 1953.

Bestimmung der Elementarzelle und Raumgruppe des Crotocins und Crotocols

A. KÁLMÁN

Zusammenfassung. Nach den Röntgendiffraktionsuntersuchungen gehört das Crotocol ($C_{15}H_{20}O_4$) zur rhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$, die Kanten der Elementarzelle sind: $a = 6{,}85$, $b = 22{,}19$, $c = 8{,}34$. Das gemessene spezifische Gewicht beträgt $d_m = 1{,}37$ g/ml, $Z = 4$. Das Crotocin ($C_{19}H_{24}O_5$) gehört dagegen zur Raumgruppe $P2_1$, weil die aus den Reflexionen (hk0) erhaltenen Intensitätsstatistiken eine azentrische Verteilung ($\varrho = 0{,}792$) aufwiesen. Die Dimensionen der Elementarzelle waren: $a = 10{,}36$, $b = 9{,}02$, $c = 9{,}27$, $\beta = 93°12'$. Das gemessene spezifische Gewicht betrug $d_m = 1{,}265$ g/ml, $Z = 2$.

Определение основной клетки и пространственной группы кротоцина и кротокола

А. КАЛЬМАН

Резюме. Согласно рентгендиффракционным испытаниям кротокол ($C_{15}H_{20}O_4$) принадлежит к ромбической пространственной группе $P2_12_12_1$, ребра основной клетки: a = 6,85; $b = 22{,}19$ и c = 8,34. Измеренный удельный вес $d_m = 1{,}37$ г/мл, $Z = 4$. Кротоцин ($C_{19}H_{24}O_5$) принадлежит к пространственной группе $P2_1$, так как статистики интенсивности, приготовленные из рефлексий (hk0), обнаруживали ацентрическое распределение ($\varrho = 0{,}792$). Размеры основной клетки: a = 10,36; b = 9,02; c = 9,27; $\beta = 93°12'$. Измеренный удельный вес $d_m = 1{,}265$ г/мл, $Z = 2$.

Alajos KÁLMÁN; Budapest II. Pusztaszeri út 57/69.

STUDIES ON THE STRUCTURE OF AQUEOUS SOLUTIONS CONTAINING TWO ELECTROLYTES BY DENSITY DETERMINATIONS

S. LENGYEL and GY. FÉZLER

(Department of Physical Chemistry and Radiology, L. Eötvös University Budapest)

Received July 18, 1962

A model relating to the structure of concentrated ionic solutions

In the study of relations between density and composition of liquid mixtures the investigation of the density of aqueous solutions containing two electrolytes proved to be of some interest.

In order to explain the simple empirical relation

$$s = \varrho_0 + a + \gamma c - \beta c \ln c$$

found [1, 2] between density s and molarity c of concentrated aqueous ionic solutions, one of the present authors set up a model for the structure of such solutions (see reference [2] denoted in the text by **I**). According to the hypothesis described in **I**, the concentrated solution of an electrolyte is composed of ionic hydrates in which the configuration of water molecules differs from that in pure water and, on the boundaries of the hydrates the water molecules of different hydrates fit together more loosely than in pure water. In the hypothesis referred to it is also assumed that during dilution of a solution of high concentration a hydration structure characteristic for the ionic species becomes completed without changes in the configuration of the inner water molecules. It is also further assumed that the density of the packing of ionic hydrates does not depend on concentration over a certain limiting concentration value.

According to the model based on this picture, the ion is represented by a sphere equal in volume to the volume needed by the ion in solution, this sphere being surrounded by a continuous medium (the solvent) with a density varying with the distance from the centre of the ion. The ionic hydrates thus defined fit together with gaps, whose total volume per unit volume of the solution is assumed to be independent of concentration. In the calculations based on this model each ionic species can be characterized by two parameters: the radius r_i of the sphere equal in volume to the volume needed by the ion in the solution and, the constant β_i of the formula

$$\varrho(r) = \varrho_0 + \frac{3000\,\beta_i}{8\pi L}\,\frac{1}{r^3} \qquad (1)$$

expressing the density of the continuous medium surrounding the sphere by which the ion is represented. In formula (1) ϱ_0 denotes the density of pure water and L is Avogadro's number.

By the use of this model the study of the density of solutions containing two electrolytes became viable. The following questions arose. Is the model suitable for application to such electrolyte solutions? Is it possible to use the parameters characteristic of the individual ionic species for evaluating the density of solutions containing more than one electrolyte? How does the volume of the gaps depend on the composition of the solution, especially on the ratio of the concentrations of the two electrolytes? Which formula can be calculated for the density as a function of concentrations c_1 and c_2 of the two electrolytes?

Application of the relations valid for simple aqueous electrolyte solutions to the solutions containing two electrolytes

Let c_1 and c_2 be the concentrations of the binary electrolytes M_1X_1 and M_2X_2 respectively, high enough to ensure suitability of the model described in the previous section. The model of the solution is composed of the models of the hydrates. The models of the hydrates of the ions M_1, M_2, X_1 and X_2 are spheres of the radii r_{M_1}, r_{M_2}, r_{X_1} or r_{X_2}, respectively, representing the ions surrounded by a continuous medium with a density distribution characterized by the parameters β_{M_1}, β_{M_2}, β_{X_1} or β_{X_2}, respectively, according to equation (1). This continuous medium represents the solvent in the hydration sphere. The hydrates fit together with gaps whose total volume in 1000 millilitre of solution we denote by v. According to equation I-(6) the average volume of a hydrate is equal to

$$\frac{4R^3\pi}{3} = \frac{1000 - v}{2L(c_1 + c_2)}, \tag{2}$$

where L is Avogadro's number.

The mass, 1000 s, of 1000 millilitres of the solution is equal to the sum of the mass of the ions and that of the hydration water since there is no water outside the hydration spheres. Thus we have

$$Lc_1\left(\int_{r_{M_1}}^{R} 4r^2\pi\varrho_{M_1}\,dr + \int_{r_{X_1}}^{R} 4r^2\pi\varrho_{X_1}\,dr\right) +$$

$$+ Lc_2\left(\int_{r_{M_2}}^{R} 4r^2\pi\varrho_{M_2}\,dr + \int_{r_{X_2}}^{R} 4r^2\pi\varrho_{X_2}\,dr\right) + M_1c_1 + M_2c_2 = 1000\,s. \tag{3}$$

In equation (3) the molar weights of the two electrolytes are denoted by M_1 and M_2 respectively and the average volumes of the hydrates of the individual

ionic species are assumed to be equal, this being expressed in the identity of the upper integration limits [cf. with equations I-(4), I-(5) and I-(6)].

Substituting into (3) the corresponding functions (1), carrying out the integrations and taking into account the equations (2), I-(11), I-(15), I-(17), I-(19), I-(20) and I-(21) we obtain for the density of the solution the following formula

$$s = \varrho_0 + \left(\gamma_1 + \beta_1 \ln \frac{\varrho_0}{\varrho_0 + \alpha_1}\right) c_1 + \left(\gamma_2 + \beta_2 \ln \frac{\varrho_0}{\varrho_0 + \alpha_2}\right) c_2 - \\ - (\beta_1 c_1 + \beta_2 c_2) \ln (c_1 + c_2) - \frac{v}{1000} \varrho_0 + \\ + (\beta_1 c_1 + \beta_2 c_2) \ln \left(1 - \frac{v}{1000}\right), \qquad (4)$$

where the two electrolytes are denoted by the subscripts 1 and 2 respectively. In equation (4) the constants α, β and γ characteristic for the electrolytes only occur, in contrast to the parameters β_i and r_i characteristic for the individual ionic species, which are not contained explicitly in the equation. Thus equation (4) is independent of the arbitrariness involved with the determination of the parameters β_i and r_i (see **I.** page 103).

By the calculations leading to equation (4) it is not possible to determine the function according to which the density of the solution varies with concentrations c_1 and c_2 since v is an unknown function of the composition of the solution. On the other hand, from the experimental values of density at given concentrations the values of v can be calculated, v being the only unknown quantity in equation (4) in the case of electrolytes for which the values α, β and γ are known.

For v, *i. e.* the total volume of the gaps one only obtains values of considerable accuracy if the composition and the density of the solution are determined with high accuracy, for otherwise the value of v is of the order of the errors.

Measurement of the density of aqueous solutions containing two electrolytes

The authors measured the density of some aqueous solutions containing two electrolytes with an accuracy of about $1 \cdot 10^{-5}$ g/millilitres. The composition of the solution was also determined with a high degree of accuracy.

Several methods are described in literature for measuring the density of liquids. The main methods are (a) the method with the use of pyknometer [3], (b) or the differential pyknometer [4], (c) the method of the falling

drop [5], (d) and the method using a swimmer [6]. Each of these methods meets the above requirements in accuracy. However, the method using a differential pyknometer needs much time, hence it is unsuitable for serial measurements and is used in cases where only small variations of density occur ($\Delta s < 0.001$ g/millilitre). The method of the falling drop is very accurate, 10^{-6} being the order of the errors. However, it has the disadvantage that it needs extra calibrations for the different values of density occurring in the measurements at various concentrations of the same solution. In addition to

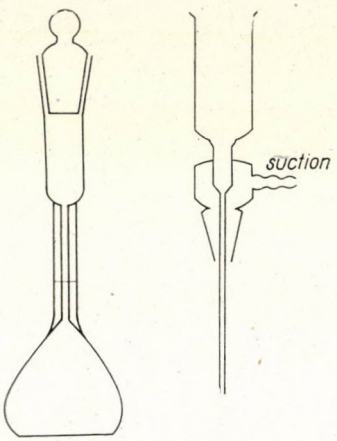


Fig. 1

this, the electrolytes may be soluble in the liquid forming the drop and this may lead to very considerable errors mainly in concentrated solutions. The method with the use of a swimmer is perhaps the most accurate, the error being of the order of 10^{-7} g/millilitre. However, the method has the disadvantages that the determination of flotation-temperature is difficult, and the method itself is limited to very narrow concentration ranges. For these reasons the authors preferred to use a simple type of pyknometer.

The authors used a pyknometer with one neck of 35 millimetres length and 2 millimetres inner diameter. The volume of the pyknometer was approximately 30 millilitre. It was filled by using a capillary funnel (see Fig. 1) and graduated with distilled water, in the following way. It was filled to different levels above the mark, the distance between the liquid surface and the mark being measured by a cathetometer with an accuracy of 0.02 millimetres and the filled pyknometer was weighed with an adjusted set of weights. While filling, the temperature was maintained at 25° C with a maximum deviation of ± 0.002° C. This method yielded an accuracy of 10^{-5} g/millilitres in the density, provided the weighing error did not exceed $3 \cdot 10^{-4}$ grams.

Reagents of analytical grade were used. Potassium and sodium chloride were desiccated at 250° C, sodium nitrate at 200° C and potassium fluoride at 300° C to weight constancy. Ammonium chloride was purified and dried by sublimation.

For preparation of solutions of known composition a graduated 100 ml flask with a neck of 3 millimetre inner diameter was used. The exactly weighed solid electrolyte was dissolved in distilled water and by the use of a syphon pumped into the graduated flask, which, after a thermostation during 30 minutes, was filled up to the mark with distilled water.

The pyknometer was filled with the solution, after rinsing several times, by the use of the syphon.

Tables I to V contain the obtained values of the relative density S_4^{25}, referred to the absolute density of pure water at 4° C, for the systems KCl—

Table I

Density of the system $NH_4Cl—KCl—H_2O$

c_{NH_4Cl} = 0.8000 mole/l		c_{NaHCl} = 2.0000 mole/l	
c_{KCl} mole/l	S_4^{25}	c_{KCl} mole/l	S_4^{25}
0	1.01015	0	1.02797
0.2502	1.02145	0.3669	1.04413
0.6455	1.03910	0.7931	1.0626
1.1303	1.06037	1.4093	1.08877
1.7582	1.08749	1.8746	1.10829
2.3593	1.11301	2.2006	1.12190
2.8203	1.13231		

Table II

Density of the system $KCl—NH_4Cl—H_2O$

c_{KCl} = 0.8000 mole/l		c_{KCl} = 2.0000 mole/l	
c_{NH_4Cl} mole/l	S_4^{25}	c_{NH_4Cl} mole/l	S_4^{25}
0	1.03392	0	1.08685
0.3868	1.03984	0.3552	1.09183
0.7801	1.04560	0.7594	1.09735
1.5331	1.05640	1.6909	1.10962
2.4839	1.06937	2.2787	1.11709
3.5657	1.08349	2.8686	1.12447
4.6784	1.09742	3.2778	1.12952

Table III

Density of the system $KCl-KF-H_2O$

c_{KCl} = 0.8000 mole/l		c_{KCl} = 2.0000 mole/l	
c_{KF} mole/l	S_4^{25}	c_{KF} mole/l	S_4^{25}
0	1.03392	0	1.08681
0.2984	1.04788	0.2091	1.09621
0.4309	1.05417	0.3719	1.1035
0.9551	1.07808	0.8567	1.1248
1.2161	1.08984	1.4970	1.15235
1.7884	1.11519	1.8371	1.16678
2.6372	1.15171	2.2387	1.18354

Table IV

Density of the system $NaCl-NaNO_3-H_2O$

c_{NaCl} = 2.0000 mole/l	
c_{NaNO_3} mole/l	S_4^{25}
0	1.07539
0.7961	1.11678
1.0253	1.12846
1.3695	1.14599
1.7337	1.16438
1.9955	1.17746
2.1109	1.18325

Table V

Density of the system $KCl-NaCl-H_2O$

c_{KCl} = 2.000 mole/l	
c_{NaCl} mole/l	S_4^{25}
0	1.08685
0.8431	1.11817
1.1107	1.12786
1.4332	1.13962
1.7554	1.15110
2.1235	1.16422
2.4923	1.17733

NH_4Cl-H_2O; $KF-KCl-H_2O$; $NaNO_3-NaCl-H_2O$ and $NaCl-KCl-H_2O$, at various compositions. The value of the relative density of water at 25° C was taken to be 0.99707 (see *e.g.* HODGMAN: Handbook of Chemistry and Physics, 44th ed., 1962—1963. p. 2198.).

Conclusions relating to the density of packing of ionic hydrates

Using the data of Tables III and V, the volume v of the gaps was computed for solutions with $c_1 = 2{,}0000$ mole/liter potassium chloride containing various quantities of potassium fluoride or sodium chloride. For this purpose equation (4) was transformed into

$$v = \frac{1000}{\varrho_0 \log e} (\beta_1 c_1 + \beta_2 c_2) \log \left(1 - \frac{v}{1000}\right) + S(c_1, c_2), \tag{5}$$

where

$$S(c_1, c_2) = 1000 + \frac{1000}{\varrho_0} \left[\left(\gamma_1 + \beta_1 \ln \frac{\varrho_0}{\varrho_0 + a_1} \right) c_1 + \right.$$

$$\left. + \left(\gamma_2 + \beta_2 \ln \frac{\varrho_0}{\varrho_0 + a_2} \right) c_2 - (\beta_1 c_1 + \beta_2 c_2) \ln (c_1 + c_2) \right] - s. \tag{6}$$

The values of $S(c_1, c_2)$ were calculated on the basis of the data of Tables III and V, respectively, and of Tables I-I, I-II and I-III, which contain the values of a, β and γ for the different alkali halides. Finally, equation (5) was solved in each case by the method of iteration. The values of v obtained are shown in Tables VI and VII.

According to Table I-VII the value of v is, in the case of sodium chloride, equal to 2.11 ml, and in that of potassium fluoride equal to 6.53 ml, at 25° C. As seen on Tables VI and VII, in a potassium chloride solution the addition of sodium chloride slightly increases the density of packing of ionic hydrates. The addition of potassium fluoride on the other hand decreases it considerably, *i.e.* the total volume of the gaps is increased in the latter case, where at $c_{KF} = 2.24$ this volume is almost as large as in a potassium fluoride solution free from other salts.

Table VI

c_{NaCl}	0	0.84	1.11	1.43	1.76	2.12	2.49
v ml	2.59	2.17	2.20	2.07	2.10	2.08	2.00

Table VII

c_{KF}	0	0.21	0.37	0.86	1.50	1.84	2.24
v *ml*	2.59	2.93	3.29	4.04	4.75	5.04	5.42

Thus, as far as the structure of an aqueous solution containing two electrolytes is concerned, it seems possible to draw conclusions relating to the density of packing of the ionic hydrates, on the basis of the model and hypothesis

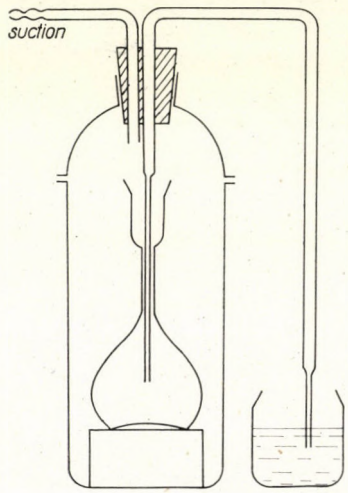


Fig. 2

described in I and in the present paper. For this reason one has to study the variation of density with composition.

The use of density data in the literature for this purpose is possible only when the accuracy of the density and concentration measurements exceed certain values. In other cases the computed value of v is of the same order as the errors. The data of BERECZ and collaborators [7, 8] can be used in part. These data lead to the following values of v for aqueous solutions containing alkali chlorides and hydrochloric acid at 25° C

M=	Li	Na	K
c_{HCl}	3.25	2.24	2.13
c_{MCl}	1.31	3.17	2.37
v ml	0.5	1.3	1.1

In order to make comparison possible, the following values of v should be cited from Table I-VII, for the corresponding binary solutions

HCl	LiCl	NaCl	KCl
0.4	0.8	2.1	2.6

The comparison leads to the conclusion that in every case the presence of hydrochloric acid, *i.e.* of hydrogen ions decreases the volume of gaps, *i.e.* increases the density of packing of the ionic hydrates.

SUMMARY

The density of the systems $NH_4Cl-KCl-H_2O$; $KCl-KF-H_2O$; $NaCl-NaNO_3-H_2O$ and $KCl-NaCl-H_2O$ were measured at 25° C at various compositions.

Using the equations derived in reference [2], conclusions are drawn relating to the density of packing of the ionic hydrates in two of the afore-mentioned systems.

LITERATURE

1. LENGYEL, S.: Faraday Society Discussions, **24,** 223 (1957).
2. LENGYEL, S.: Acta Chim. Hung. **37,** 87 (1963).
3. KIRSCHENBAUM, I.: Physical Properties and Analysis of Heavy Water, 1951. p. 7.
4. WASHBURN, E. X., SMITH, E. R.: J. Research Nat. Bur. Stand. **12,** 305 (1934).
5. BARBORN, H. G., HAMILTON, W. F.: Am. J. Physiol. **69,** 654 (1924).
6. LEWIS, G. N., MCDONALD, R. T.: J. Phys. Chem. **1,** 341 (1933).
7. BERECZ, E., ANDRÁS, L., GEIGER, I.: Magyar Kém. Folyóirat, **66,** 85 (1960).
8. BERECZ, E., HORÁNYI, GY.: Magyar Kém. Folyóirat, **67,** 152 (1961).

Strukturuntersuchungen durch Dichtebestimmung von wässerigen Lösungen zweier Elektrolyten

S. LENGYEL und GY. FÉZLER

Zusammenfassung. Die Dichten der Systeme $NH_4Cl—KCl—H_2O$; $KCl—KF—H_2O$; $NaCl—NaNO_3—H_2O$ und $KCl—NaCl—H_2O$ wurden bei 25°C bei verschiedenen Konzentrationen gemessen,

Mittels der in einer früheren Mitteilung [2] abgeleiteten Gleichungen wurden Folgerungen in bezug auf die Dichte der Packung der Ionenhyrate bei zwei der obenerwähnten Systemen gezogen,

Определение плотности водных растворов, содержащих два электролита, с целью изучения структуры раствора

Ш. ЛЕНДЬЕЛ и ДЬ. ФЕЗЛЕР

Резюме. Авторы определили плотность 25°-ных водных растворов, содержащих электролитные пары $NH_4Cl—KCl$; $KCl—KF$; $NaCl—NaNO_3$ и $KCl—NaCl$, при различных концентрациях.

Пользуясь зависимостями, выведенными в работе [2], авторы делают выводы относительно степени плотности прилегания гидратированных ионов в случае электролитов, упомянутых в работе.

Prof. Dr. Sándor LENGYEL
Gyula FÉZLER
Budapest VIII. Múzeum körút 6—8.

HALOGEN-CONTAINING ALUMINIUM ALCOHOLATES

I. FÖLDESI

(Institute of Organic Chemistry, Pharmaceutical Faculty, Medical University, Budapest)

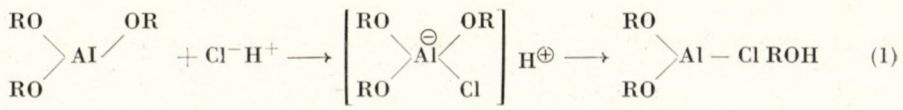
Received April 1, 1961, revised text received September 2, 1961

In a lecture delivered in 1958 in Leipzig [1], some reactions of interest were mentioned which take place between aluminium chloride and alcohol, further between aluminium chloride and aluminium alcoholate. The obtained end product is in a fair accordance with the halogen-containing aluminium alcoholates already described in an earlier communication [2].

The first halogen-containing aluminium alcoholate of this type, aluminium chloro-isopropylate (or by its more correct name: diisopropoxyaluminium chloride) has been discovered by GÁL and co-workers [3]. By adding defined amounts of carbon tetrachloride to the reaction mixture of metallic aluminium and isopropanol, diisopropoxyaluminium chloride is precipitated already from the hot mixture as a crystalline product, being poorly soluble in isopropanol, after a vigorous reaction. On cooling, it was isolated in a fair yield (72—75%). This is interpreted as follows. In the reaction of aluminium with alcohol nascent hydrogen is liberated which reduces carbon tetrachloride (or other halogenated hydrocarbons) to hydrochloric acid, and this latter replaces one of the alkoxy groups.

This explanation of the reaction induced us to apply, instead of halogenated hydrocarbon, the halogen itself. In this communication, the preparation of diisopropoxyaluminium iodide is described. However, also other iodides, bromides or even chlorides may be prepared in a similar way.

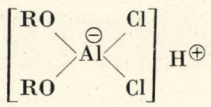
Obviously, such halogen substitution may also be carried out by leading calculated amounts of dry hydrogen haloid into the solution of aluminium isopropylate [2]. This method was extended by TOKÁR and SIMONYI [4] to several compounds, proving that dialkoxyaluminium chloride forms when one mole of dry hydrogen chloride is applied:



(1)

I

while on the effect of two moles of hydrogen chloride, diisopropoxyaluminium chloride hydrochloride



II

is obtained. On using larger amounts of hydrogen chloride, no further increase takes place in the chlorine content of the compound.

The problem arose whether it is possible to prepare end product **I** from compound **II** as well. Therefore, a molar benzene solution of compound **II** was mixed with a molar solution of aluminium isopropylate. On allowing the mixture to stand for a long period, the characteristic crystals of compound **I** appeared in a well developed form described earlier by us [2]. On filtering, and drying in vacuum over calcium chloride, these crystals proved to contain one atom of chlorine per molecule.

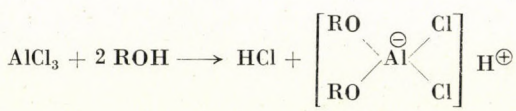
This fact, together with data of literature known in other fields as well [5], and the observation of GROSSE and MAVITY [6], DAVIDSON and BROWN [7] according to which, on allowing a mixture of adequate ratio of AlR_3 and $AlCl_3$ to stand for a certain period, homogeneous $RAlCl_2$ or R_2AlX can be obtained (where X is halogen or —OR), directed our attention to thoroughly examining also the reaction between aluminium chloride and aluminium alcoholate. On adding aluminium chloride to the benzene solution of aluminium isopropylate, aluminium chloride dissolved in a few minutes under slight development of heat, though under such conditions aluminium chloride does not disclose a similar solubility in benzene alone. On allowing the mixture to stand, crystals characteristic of compound **I** were similarly obtained, according to the reaction

$$2(RO)_3Al + AlCl_3 \rightarrow 3(RO)_2AlCl \qquad (2)$$

III

It must be noted here that in general, these compounds can be treated with cold benzene while on a prolonged boiling in hot benzene even a Friedel—Crafts reaction may take place in the case of some easily decomposing compounds.

It appeared to be of interest to examine also the product obtained on dissolving aluminium chloride in alcohol. It is known since long that instead of a simple dissolution, certain chlorine atoms are replaced here by alcoholate. However, in literature [8—14] various and often contradictory formulae are given for the formed end product though it readily fits in the mentioned sequence, according to the equation



(3)

IV

For the purpose of identification, the decomposition by heat and the investigation of the decomposition products already described by TOKÁR and SIMONYI [4] for compound **II** were carried out. The amount of the formed products was in a fair accordance with the data of these authors. The experiments were performed under identical conditions with the sole difference that the small amount of hydrochloric acid liberated was bound. The product of heat decomposition proved to possess the formula O=Al—Cl.

On boiling aluminium chloride with isopropanol, the chloride completely dissolved, and on cooling the solution, a product of the same crystal form was obtained as compound **II**.

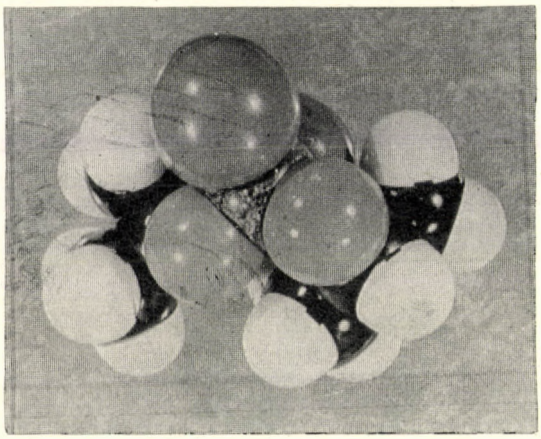


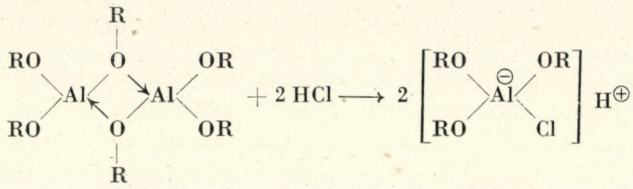
Fig. 1

The chelate model of the diisopropoxydichloroaluminate anion is disclosed in Fig. 1. The hydrogen cation is in an ionogenic relation to this anion.

A further problem is the order of magnitude of the molecule of dialkoxyaluminium chloride. According to the measurements by MEHROTRA [15, 16] in a benzene solution and on the basis of tension data, the order of magnitude of aluminium alcoholates proved to be dimeric, $Al_2(OR)_6$ with the exception of the aluminium tert. amylate containing three tertiary carbon atoms which is incapable of associating to a dimer, due to steric hindrance. The dimeric nature of aluminium chloride [17], aluminium hydride [18], trimethylaluminium [19—22] was observed and interpreted by a number of authors.

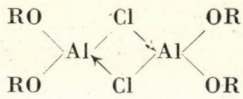
Similarly, also dialkoxyaluminium chlorides can be considered as dimeric compounds. The formula **V** fits to aluminium alcoholate which dimeric form easily decomposes on the effect of other nucleophilic reactants, such as

hydrochloric acid:



V VI

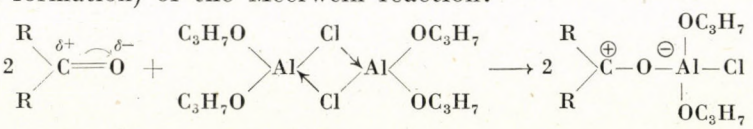
Compound **VI** is not stable, in that it converts into dimeric dialkoxyaluminium chloride under cleavage of alcohol



VII

On the effect of further molecules of hydrochloric acid, the already stable compound **II** with one Al atom forms. Obviously, also the anion of a metal haloid [23] is capable of decomposing the dimeric state. Similarly, this can be carried out by any compound of moiety of electron binding power stronger than that of O in the alcoholate bond, *e.g.* also metal hydrides [24] or metal alcoholates [25]. The derivatives of aluminium alcoholates formed with the alcoholates of other metals are often compounds with well defined melting points or boiling points [25]. These compounds are frequently considered also as complex compounds.

The capability of complex formation explains why aluminium compounds are suitable for use in a wide field, both in Friedel—Crafts and in Meerwein—Ponndorf—Verley—Oppenauer reactions and in other processes as well. In complex formations of this type, the dimeric aluminium compound decomposes and it converts into a more stable form, as a complex with the moiety of a stronger nucleophilic nature than oxygen. Complex formation is promoted by the improved electrophilic nature of the aluminium alcoholate, *e.g.* effected by replaced one of its alkoxy groups by haloid. Namely, the haloid atom possesses a higher electron affinity than the alkoxy group oxygen atom of the, and thus the electrophilic strength of haloid-substituted aluminium alcoholate obviously increases. Consequently, owing to the higher negative inductive effect of the chlorine atom ($-I_S$ effect), dialkoxyaluminium chloride has a stronger electrophilic character, and thus it promotes the initial phase (complex formation) of the Meerwein reaction:



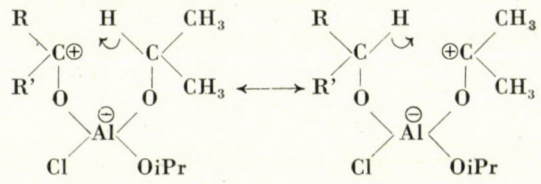
VII **VIII**

Some complexes of this type disclose solubilities markedly exceeding those of the initial oxo compounds. On applying haloid-containing aluminium isopropylates, complete dissolution is attained in a few minutes. *E. g.* the aluminium complex of benzoin forms a red solution whose colour intensity is proportional to the quantity of complex present. With dialkoxyaluminium chloride the red tint characteristic of this complex appears already in a few minutes at room temperature while the same colour intensity is attained in the presence of aluminium alcoholate free of haloid only in some hours at room temperature.

The next phase of the Meerwein reduction is the transfer of hydrogen anion which readily takes place when the spatial position within the complex is favourable. The transfer of hydrogen anion is independent of the decomposition of complex, in contrast to the formula given by GÁL [26]. Instead, it takes place in two phases, as proved already earlier [27]. This is supported by the reduction carried out with halogen containing aluminium isopropylate. Namely, when the transfer of hydrogen anion would be connected with the decomposition of the complex, reduction should gradually decrease in the case of halogen substitution as the capability of decomposition of the complex gradually diminishes. Since however the rate of reduction, particularly in the beginning phase, increases, the transfer of the negative hydrogen anion must be independent of the decomposition of the complex to acetone and aluminium alcoholate.

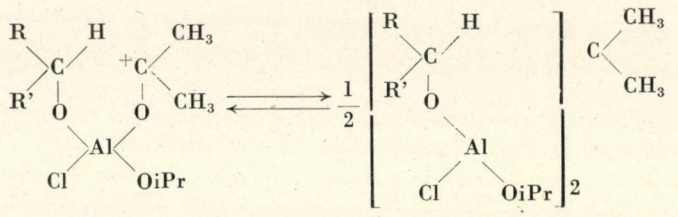
β-Benzoin oxime readily forms stable cyclic complexes with aluminium alcoholates. Within the complex, the reduction takes place up to 50% [2] because within the complex the jump and re-jump of the hydrogen anion attains an equilibrium at just 50%. The decomposition of the complex, in turn, requires already higher energy.

Thus, the transfer of hydrogen anion must be independent of the decomposition of complex:



IX **X**

The last step, *i. e.* the decomposition of the complex and the cleavage of acetone takes place more difficultly just in the presence of chlorine-containing aluminium alcoholate because, owing to the higher negative inductive effect ($-I_s$ effect) of the chlorine atom, the decomposition of the complex occurs less readily, as it promoted just the formation and preservation of the complex



X **XI**

Consequently, while the haloid-containing aluminium alcoholate increases the rate of complex formation in the initial phase of the Meerwein reduction, it exerts a just opposite effect in the last step of the process in that it retards the decomposition of the complex compound required for the formation

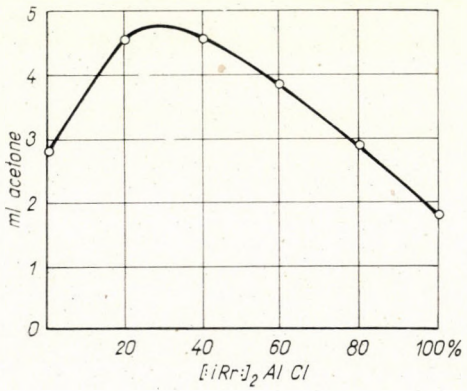


Fig. 2

of the carbonyl bond, by stabilizing the complex form. Therefore, the optimum reducing effect must be sought somewhere between the aluminium alcoholate and dialkoxyaluminium chloride.

The realization of the above-discussed conversion **II** → **I** and equation (2) proves the formation of an equilibrium between the various haloid-containing aluminium alcoholates. This trend to Wattain an equilibrium obviously also exists between a halogen-containing aluminium alcoholate forming a complex with an oxo-compound and a still unsubstituted aluminium alcoholate. Thus, the transition is gradual while the obtained curve is continuous. The optimum reducing effect can be found between both extreme values. In these experiments benzoin served as a model compound because the formed acetone can be removed by steam distillation, and thus, titrations can easily be carried out.

The data of Fig. 2 were obtained with diisopropoxyaluminium chloride prepared by the carbon tetrachloride method. However, on using diisopropoxy

aluminium chloride prepared by other methods (such as introduction of hydrogen chloride, by aluminium chloride or oxychloride), curves of similar shape were obtained. This furnished at the same time further data to the identification of diisopropoxyaluminium chloride prepared by different methods. Optimum reduction was attained between 30 and 40%.

Experimental

Dibenzyloxyaluminium chloride

Anhydrous carbon tetrachloride (4.25 g = 3 ml = 0.0275 mole) was dropwise added to the boiling mixture of 1.35 g (0.05 mole) of dry aluminium foils, 11.5 g (11 ml = 0.106 mole) of benzylalcohol, 20 ml of anhydrous benzene and 0.05 g of mercury(II)chloride. After initial heating, boiling could be maintained by the steady addition of carbon tetrachloride for two hours. Boiling was then continued three hours about until aluminium was completely dissolved. On sedimentation, the decanted clear supernatant liquid was allowed to cool, affording white crystals of dibenzyloxy aluminium chloride. On recrystallization from benzene and washing with a mixture of benzene and petroleum ether, yield 8.2 g (60%), dried in vacuum over paraffin.

$C_{28}H_{28}O_4Al_2Cl_2$ (553.306) · Calcd.: Cl 12.80; Al 9.76. Found: Cl 12.77; Al 9.81%.

The direct preparation could only be carried out in benzene as solvent while without any solvents or in a toluene solution, the product decomposed on the effect of the reaction heat, yielding white fumes. Earlier, it could only be prepared by leading dry hydrogen chloride into aluminium benzylate [4].

Di-p.tolyloxyaluminium chloride and diethoxyaluminium chloride could be prepared in a similar way (yields: 52% and 68%, respectively).

Diisopropoxyaluminium iodide

Iodine (6.35 g = 0.05 g-atom) was added in small portions at room temperature, under periodical cooling, to the mixture of 1.35 g (0.05 mole) of aluminium foils, 20 ml of anhydrous isopropanol and 0.05 g of mercury(II) chloride. The next portion was always added when the previous one colour of the entirely disappeared. On approaching the end of reaction, the product began to precipitate from the slightly warm reaction mixture. At the end, the colour of iodine hardly disappeared even on heating. About 80% (5.1 g) of the applied amount of iodine was consumed until the full amount of aluminium was converted. On cooling, the mixture was filtered, the precipitate washed with about 5 ml of anhydrous isopropanol, recrystallized from benzene or isopropanol, and dried. Yield: 7 g (51.5%) of almost white, cream-coloured product.

$C_{12}H_{23}O_4Al_2I_2$ (544.132) · Calcd.: I 46.70; Al 9.90. Found: I 46.50; Al 9.93%.

The product proved to be extremely unstable. On allowing to stand a few days, it became brown, liquified and decomposed.

Reaction of aluminium chloride with aluminium isopropylate

The solution of 34 g (0.167 mole) of aluminium isopropylate in 180 ml of anhydrous benzene was treated with 11.1 g (0.083 mole) of freshly sublimed pulverized aluminium chloride. After dissolution of this latter, the mixture was heated an hour, allowed to stand overnight, completed with benzene to 250 ml, and used for reduction as a molar solution of diisopropoxyaluminium chloride. The crystals precipitated on prolonged standing (1—2 months at 20°) were of the same shape as those of the products obtained by other methods. The composition of the product dried in vacuum over paraffin was also identical with that of the other products.

$C_{12}H_{23}Al_2Cl_2O_4$ (361.230) · Calcd.: Cl 19.63; Al 14.93. Found: Cl 19.90; Al 14.65%.

Reaction of aluminium chloride with isopropanol

Freshly sublimed pulverized aluminium chloride (13.32 g = 0.1 mole) was added at room temperature to 100 ml of isopropanol. The mixture became quickly warm. On heating it 10 minutes, aluminium chloride completely dissolved. The white crystals which appeared on cooling (24 g) were recrystallized from isopropanol. The product (15 g, 69%) disclosed the same solubility, crystal form, reducing power and composition (on drying over calcium chloride and paraffin) as hydrogen diisopropoxydichloroaluminate.

$C_6H_{15}O_2AlCl_2$ (217.080) · Calcd.: Cl 32.68; Al 12.43. Found: Cl 32.83; Al 12.20%.

Decomposition by heat

The above product (10.8 g = 0.05 mole) was transferred into a 50 ml flask connected with a distilling pipe and a combined condenser. The receiver flask cooled by a mixture of salt and ice contained 20 ml of a sodium hydroxide solution of known titer. On heating the 50 ml-flask on an oil bath, decomposition commenced at 140° under development of white fumes. The temperature of the oil bath was raised to 190° in 3 hours. The thermometer inserted in the distilling pipe showed at first 36° and rose up to 60°, to again decline to room temperature in the last period, indicating that decomposition practically ended in the first two hours.

Data of the fractionation of 4.6 g of distillate :

2.76 g (60% of the distillate), isopropyl chloride, b. p. 36°, d_4^{20}: 0.853; calcd.: Cl 45.15, found: Cl 44.1%.

0.322 g (7% of the distillate), diisopropylate, b. p. 69° 1.194 g (26% of the distillate), isopropanol, b. p. 82°; d_4^{20}: 0.785.

The alkaline liquid in the receiver indicated 9.6 ml of 1.0 *N* HCl, corresponding to 0.35 g (0.0096 mole) of HCl (10% of the original Cl content, 20% of the cleaved Cl content, while the residual cleaved Cl was obtained as isopropyl chloride, with a minimum loss of chlorine).

The flask contained 3.9 of g of residual product consisting of aluminium oxochloride AlClO (78.437). Calcd.: Cl 34.40; Cl 45.20. Found: Al 34.52; Cl 44.98%.

Changes in the rate of reduction by altering the electrophilic nature of aluminium isopropylate

Reagents applied :

1. 0.5 *M* solution of aluminium isopropylate in anhydrous benzene,
2. 0.5 *M* solution of diisopropoxy aluminium chloride (prepared by *a)* the carbon tetrachloride method, *b)* with gaseous hydrochloric acid, *c)* with aluminium chloride, and *d)* by dissolving aluminium oxochloride) in anhydrous benzene.
3. Six portions of 0.42 g (0.002 mole) of repeatedly recrystallized benzoin of m. p. 313° (28).

Procedure applied

Aluminium isopropylate solutions containing 20%, 40%, 60%, 80% and 100% of diisopropoxy aluminium chloride were prepared from the reagents. Then 10 ml portions of the solutions were transferred by pipettes equipped with rubber ball into the decomposition flasks of about 150 ml of the Schulek—Vastagh apparatus. The solutions in the flasks (corresponding to 0.05 mole of aluminium isopropylate) were treated with 0.42 g portions of benzoin, stoppered, and allowed to stand 2 hours at 20°, under periodical shaking. Then 70 ml of distilled water and, in order to decompose the complex, 5 ml of 20% sulphuric acid were added, and the liquid, distilled into 10 ml of a 5% solution of hydroxylamine chlorohydrate neutral to methylorange. The amount of hydrochloric acid liberated was established by titration with 0.1 *N* sodium hydroxide. The results are shown in the Table.

Thanks are expressed to Prof. Dr. O. CLAUDER for providing facilities for this study in his Institute.

Table

	$Al(O-i-Pr)_2Cl$ %	Alkali consumption, ml			
		a	*b*	*c*	*d*
1	0	2.6	2.6	2.65	2.6
2	20	4.6	4.65	4.6	4.55
3	40	4.65	4.6	4.6	4.6
4	60	3.7	3.6	3.7	3.65
5	80	2.9	3.0	2.85	2.95
6	100	1.8	1.85	1.85	1.8

SUMMARY

Some new methods are presented for the preparation of dialkoxyaluminium chlorides, in order to facilitate the development of a uniform theory of halogen-containing aluminium alcoholates. According to the investigations, the compound obtained on dissolving aluminium chloride in isopropanol is identical with the product formed from aluminium isopropylate on the effect of an excess of dry hydrogen chloride. Experimental evidences are presented for the disproportionation of aluminium alcoholates and of aluminium compounds with different halogen contents. Diisopropoxyaluminium chloride is a dimeric compound which, on forming a complex with moieties of the molecule of higher electrophilic character, decomposes to an aluminium-containing compound. In the initial phase of the Meerwein reduction, similarly an aluminium alcoholate of such a dimeric state reacts. This new interpretation of the Meerwein reduction is also supported by the experiments carried out with haloid-containing aluminium alcoholates.

LITERATURE

1. Földesi, I.: Lecture delivered in Leipzig, Oct. 31, 1958.
2. Gál, Gy., Földesi, I., Krasznai, I.: Magyar Kém. Foly. **63,** 5 (1957); Acta Chim. Hung. **16,** 279 (1958).
3. Gál, Gy., Tokár, G., Simonyi, I.: Magyar Kém. Foly. **61,** 268 (1955).
4. Tokár, G., Simonyi, I.: Magyar Kém. Foly. **63,** 172 (1957).
5. Kocheshkov, K. A., Nesmeyanov, A. N.: Synthet. Methody v Oblasti Metalloorg. Soedinenii. (Moskva) Vol. 4.
6. Von Grosse, A., Mavity, S.: J. Org. Chem. **5,** 106 (1940).
7. Davidson, N., Brown, H. C.: J. Am. Chem. Soc. **64,** 322 (1942).
8. Norris, F. J., Sturgia, B. M.: J. Am. Chem. Soc. **61,** 1413 (1939).
9. Thomas, Ch. A.: Anhydrous Aluminium Chloride in Organic Chemistry. (New York) 1941. p. 52.
10. Kuchkarov, A. B., Sujkin, N. Y.: Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel Khim. Nauk **954,** 470; C. A. **48,** 13514b (1954).
11. Mizsuc, Kogat: Japanese Pat. 115 (52); C. A. **48,** 1410, h (1954).
12. Funk, H., Rogler, E.: Z. anorg. Chem. **252,** 323 (1944).
13. Baddeley, G.: J. Chem. Soc. **1943,** 527.
14. Baddeley, G., Plant, J.: J. Chem. Soc. **1943,** 527.
15. Mehrotra, R. C.: J. Indian Chem. Soc. **30,** 585 (1953); C. A. **48,** 5612 (1954).
16. Mehrotra, R. C.: J. Indian Chem. Soc. **31,** 85 (1954); C. A. **48,** 9249d (1954).
17. Cf. under 9, p. 15.
18. Hurd, D. T.: Chemistry of the Hydrides (New York) 1952. p. 95.
19. Burawoy, A.: Nature **155,** 269 (1945).
20. Coates, G. E.: Quart. Reviews **4,** 217 (1950).
21. Roundle, R. E.: J. Am. Chem. Soc. **69,** 1327 (1947).
22. Roundle, R. E., Sturdivant, J. H.: J. Am. Chem. Soc. **69,** 1561 (1947).
23. Child, W. C., Adkins, H.: J. Am. Chem. Soc. **47,** 798 (1925).

24. SCHMITZ-DUMONT, O., HABERNICKEL, V.: Naturwiss. **39,** 20 (1952).
25. MEERWEIN, H., BERSIN, TH.: Ann. **476,** 113 (1929).
26. GÁL, GY., KRASZNAI, I.: Magyar Kém. Folyóirat **63,** 183 (1957).
27. JACKMAN, L. M., MILLS, J. A.: Nature **164,** 789 (1949).
28. FUSON, R. C., WEINSTOCK, H. H. JR., ULLYOT, O. E.: J. Am. Chem. Soc. **57,** 1803 (1935).

Über halogenhaltige Aluminiumalkoholate

I. FÖLDESI

Zusammenfassung. Einige neue Methoden wurden zur Herstellung von Dialkoxyaluminiumchloride ausarbeitet, um die Entwicklung einer einheitlichen Theorie über halogenhaltige Aluminiumalkoholate zu ermöglichen. Nach den Versuchsergebnissen ist die bei dem Lösen des Aluminiumchlorids in Isopropanol erhaltene Verbindung mit jenem Produkt identisch, das sich bei der Einwirkung vom überschüssigen trockenem Wasserstoffchlorid auf Aluminiumisopropylat ergibt. Zur Disproportionierung von Aluminiumalkoholaten und von Aluminiumverbindungen mit verschiedenem Halogengehalt werden experimentelle Beweise vorgelegt. Die Diisopropoxyaluminiumchloride sind dimere Verbindungen, die — unter Komplexbildung mit den über stärkeren elektrophilen Charakter verfügenden Teilen des Moleküls — zu einer aluminiumhaltigen Verbindung zerfallen. Auch in der Anfangsphase der Meerweinschen Reduktion reagiert ein Aluminiumalkoholat in solchem dimerischen Zustand. Diese neue Deutung der Meerweinschen Reduktion wird durch die mit Aluminiumalkoholaten unterschiedlichen Halogengehalts durchgeführten Versuche gleichfalls unterstützt.

Галоидсодержащие алкоголяты алюминия

И. ФЁЛЬДЕШИ

Резюме. Автор разработал несколько новых методов для получения алюминий-хлородиалкилатов с целью создания единого воззрения в области галоидсодержащих алкоголятов алюминия. Продукт, получившийся в результате растворения хлористого алюминия в изопропиловом спирте, согласно исследованиям является тождественным продукту, получающемуся из изопропилата алюминия при действии избыточного количества сухого солянокислого газа. Автор приводит экспериментальное подтверждение относительно диспропорционирования алкоголятов алюминия и в различной степени галоидсодержащих алюминиевых соединений. Состояние хлористого диалкокси-алюминия димерное, и при образовании комплекса с бóльшими сегментами молекулы электрофильного характера разлагается на соединение содержащее алюминий. В начальной фазе восстановления Мервейна вступает в реакцию тоже алкоголят алюминия такого димерного состояния. Такое новое понимание восстановления Мервейна хорошо подтверждают исследования, проведенные с галоидсоржащими алкоголятами алюминия.

Dr. István FÖLDESI; Budapest XI. Budafoki út 38.

INVESTIGATIONS ON THE OXIDATION OF COALS

Á. RETEZÁR

(Technical University for Chemical Industry, Veszprém)

Received April 6, 1961*

The object of the present experiments on the oxidation of coals was to establish the ways and the extent of the conversion of coal, as a high-molecular substance, into products readily soluble mainly in water or in organic solvents, with the aid of a cautious mild oxidative decomposition, and to prepare from these products some precisely defined substances which facilitate the elucidation of the problem of coal structure.

In our experiments, a geologically young brown coal, lignite of Várpalota, and a Hungarian peat, that of Nádasdladány served as substances. Namely, these contain appreciable quantities of humic acid extractable with diluted alkali. On subjecting these initial substances to oxidation, the coal substance can be readily converted into such oxidation products from which, on repeated treatment with alkali, a, let us say, secondary humic acid substance can be extracted.

In respect to the temperature of the reaction, according to our experiences, it appeared advisable to commence and conduct the oxidation of Hungarian coal types of high content of humic acid at the lowest temperature possible, in order to obtain the maximum amount of the desired primary oxidation products, and to avoid during the experiment the danger of exposing the primary oxidation products to losses due to a partial or complete secondary oxidation. It follows from the afore-going considerations that on the oxidation of coals one must always keep in mind that besides the primary oxidation process, a secondary oxidation process tending to reduce the quantity of the primary product may start at any moment. Therefore, the temperature of oxidation and the duration of treatment must be chosen in a way to avoid the predominance of the decomposing effect of secondary oxidation on the products. Thus, our experiments were carried out at 40, 60 and 80°.

It is hardly possible to predict the optimum duration of the reaction. Namely, this always depends on the coal substance to be oxidized, and, respec-

* Lecture delivered at the Coal Conference of the Coal Commission of the Hungarian Academy of Sciences, December 1960.

tively, on its content of crude or converted humic acid (by adequate pre-treatment), and on the quantity of the oxidized products formed from humic acids. Obviously, the conditions of oxidation considered to be ideal can be best approached by conducting the operations at a temperature of 40° or below. The duration of treatment varied from 40 to 90 hours, depending on the type of coal applied and the temperature of reaction.

As regards the experimental technique, known amounts of finely pulverized crude or pre-treated peat or lignite were suspended in known amounts of water, in order to homogeneously distribute the initial substances over a large area. The aqueous suspension containing the substance to be oxidized was transferred into the reaction vessel and heated to a predetermined temperature. The aqueous suspension of peat or lignite was then kept at the same temperature till the end of the experiment. The volume of the reaction mixture increased by the predetermined amount of hydrogen peroxide which was periodically added. Vapours of the reaction mixture were retained by a reflux condenser. During an experimental series, samples of 10 ml oxidation product were withdrawn from the flask every 6 and 12 hours, respectively. In order to maintain a constant volume, distilled water of always the same volume was added to the reaction mixture. On following this method, it was possible to determine the total amount of oxidation products dissolved in the flask, provided the amount of dissolved products was determined in the 10 ml sample previously withdrawn.

In our experiments, 100 g samples of the lignite of Várpalota were made up to a suspension with 1000 ml of water, while in the case of the peat of Nádasdladány the suspension was prepared from 700 g of peat and 7000 ml of water.

A 30% solution of hydrogen peroxide served as oxidizing agent. In intervals of one hour, 4.5 ml/100 g substance were added to the reaction mixture.

A special method was evolved for the quantitative determination of the oxidized product formed on the oxidation of humic acids present in coal. This method should be quick and precise, in order to furnish informations during the experiment on the progress of the oxidation process proper. The principle of the method applied is as follows. The substance to be examined (in a solid state or in a solution) is boiled with excess 30% hydrogen peroxide at a temperature about 100°, in a specially designed decomposition flask till the full amount of hydrogen peroxide is consumed, and the organic substance to be oxidized is completely converted into carbon dioxide and water. The developed carbon dioxide was dried over silica gel, absorbed by soda lime and weighed. The quantity of oxidized substance was calculated from the weight of carbon dioxide absorbed.

The quantity of humic acid and fulvic acid corresponding to 1 g of carbon dioxide was established by analyzing purified preparations.

From the data and from experiences collected during our coal oxidation experiments, the following conclusions could be drawn.

The experimental data proved that the humic acid substances of peat and lignite do not show the same behaviour against oxidation by hydrogen peroxide. Also this phenomenon supports our opinion, *i. e.* that the humic acids of coals in different stages of carbonization cannot possess the same chemical and physical composition.

The pre-treatment of coal with diluted nitric acid proved to be not only a process reducing the quantity of ash but also a means of fundamentally converting humic acid substances. The conversion of coal substances on the pre-treatment with nitric acid was observed in our experiments as well. Namely, the humic acid substances of coals pre-treated with nitric acid proved to be oxidized more readily than those of untreated coal, and also the quantity of oxidation products markedly exceeded that of the fulvic acid prepared from untreated coal.

It was found that, even on applying certain catalysts, hydrogen peroxide used as an oxidizing agent does not completely decompose. The undecomposed part of hydrogen peroxide accumulates and is built up into the organic substance, presumably in the form of organic peroxides.

These organic peroxides, however, as was established in later experiments, decompose when the substance is heated to higher temperatures, and thus they induce undesirable secondary oxidation processes.

The coloured crude oxidation product proved to consist of two different substances: an organic substance of crystalline structure which on purification yields a white product, and a coloured gummy product the so-called subhumic acid (according to BAILEY, KIMBERLEY and WARD [2]).

Further it was found, that hydrochloric acid can be used as an agent reducing the quantity of ash which does not react, even on heating, with the humic acids of coal. On reducing the quantity of ash by treatment with hydrochloric acid, the liberated metal ions are built up into the oxidation product.

Also the content of sulphur and nitrogen of coal migrate into the oxidation products.

As has previously been already mentioned, the microscopic investigation of the oxidation products of coals disclosed the presence of substances of crystalline structure which cannot be considered as a homogeneous compound. The yellow tint of the crude product is due to the presence of the constituent denoted as subhumic acid.

Similar data are found in literature as well. FUCHS [3], on subjecting to chromatography the aqueous solution of crude (untreated) brown coals, liberated from their ash content and oxidized with 5—10% hydrogen peroxide as a pre-oxidizing agent, detected the presence of about 70 organic acids. Among

others, phthalic, mellitic, formic, acetic, succinic, levulinic and veratric acids were identified.

During our experiments, the idea of using ozone or anodic oxygen instead of hydrogen peroxide for the oxidation of coals had already emerged earlier. Namely, it was expected that on using active oxygen it would be possible to suppress and to completely eliminate the formation of coloured subhumic acids as by-products.

This expectation was in every respect verified by the results obtained in our experiments with anodic oxygen.

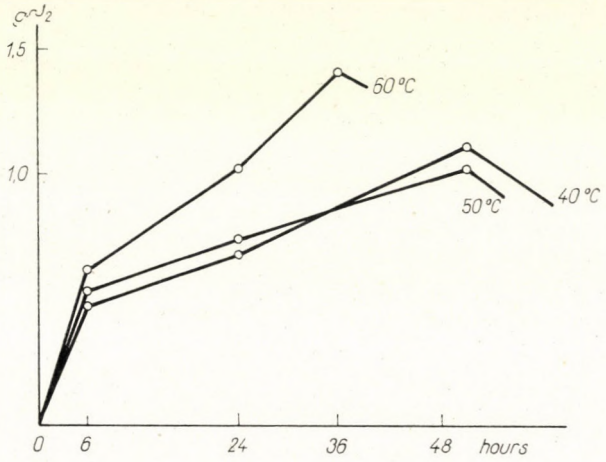


Fig. 1

In these experiments, a glass cylinder of about 9 cm inner diameter served as an electrolytic cell. A spiral shaped lead anode plate of 22.56 sq.dm. surface was placed in this cell. A diaphragm with a graphite rod cathode in its centre was located in the centre of the cell. A 1% solution of sulphuric acid in which finely pulverized peat of Nádasdladány was suspended served as electrolyte. The volume of the electrolyte ranged 600 ml, with 30 g samples of peat suspended in it. The peat suspension was oxidized at 40.50 and 60°, at current densities of 0.05, 0.066 and 0.086 A/sq.dm. It was not possible to agitate the coal particles suspended in the electrolyte, and this affected the quantity of water-soluble oxidation products obtained in a detrimental sense.

The amount of oxidation products accumulated in the aqueous solution was determined in the way already previously described, in the experiments with hydrogen peroxide.

On separating the solution with the oxidation products from the non-oxidized residues, a colourless clear liquid was obtained which contained no subhumic acid contamination at all.

According to the experimental data, the quantity of humic acid oxidized depended also in these experiments on the temperature of oxidation. Besides, over certain quantities of organic acids dissolved, secondary reactions reducing the quantity of obtained products must similarly be taken into account.

The experimental data of an experimental series are shown in a Table. In respect to the oxidation period, the time of formation of predominant primary products is given. After this period, secondary reactions predominate. This is indicated in Fig. 1 by the declining trend of the curves.

Table

Weighed peat : 30 g (containing 15.58 g of humic acid) ; humic acid-C : 59.00%

t, °C	Oxidation period, hours	Total org. substance dissolved, g CO_2	Humic acid equ. g	Utilization of humic acid, %
40	6	0.486	0.224	1.44
	24	0.696	0.320	2.55
	48	1.111	0.513	3.33
50	6	0.527	0.249	1.53
	24	0.743	0.338	2.17
	48	1.068	0.493	3.16
60	6	0.612	0.281	1.82
	24	1.237	0.572	3.64
	48	1.444	0.667	4.28

In the experiments carried out so far with anodic oxidation, the quantities of oxidation products were smaller than those in the experiments with hydrogen peroxide. This may be mainly due to the poor mixing conditions in the stagnant liquid column of the electrolytic cell applied. This deficiency can probably be eliminated by an adequate modification of cell design.

The shape of the curve of 50° in Fig. 1 is obviously due to the too late withdrawal of samples. Namely, the optimum period of oxidation ranges at this temperature between 36 and 40 hours.

Though the experiments carried out so far were rather of an orientative nature, the data point to promising possibilities which encourage further oxidation experiments with anodic oxygen and ozone.

SUMMARY

Oxidation experiments with hydrogen peroxide were carried out with peat of Nádasdladány and with lignite of Várpalota with the aim of evolving a method for the preparation of water-soluble oxidation products. A 30% solution of hydrogen solution was added to an

aqueous solution of the initial substances. On carrying out oxidation experiments at 40, 60 and 80°, optimum values were obtained at 40°. Pre-treatment with nitric acid proved to markedly loosen the organic substance of lignite. Thus, pre-treated lignite on oxidation with hydrogen peroxide disclosed a much smaller resistance to the oxidizing agent than the untreated coal. The oxidation product of coal in the aqueous solution proved to be a substance of crystalline structure whose colour is due to the presence of a gummy contamination, the so-called subhumic acid. In further experiments, peat of Nádasdladány was oxidized with anodic oxygen at 40, 50 and 60°, at a current density of 0.05—0.086 amp/sq. dm. Optimum yields were obtained at 60°. The solution containing the oxidized coal products was absolutely clear and colourless, coloured subhumic acids were absent.

LITERATURE

1. RETEZÁR, Á.: Veszprémi Vegyipari Egyetem Közl. **3**, 1 (1959).
2. BAILEY, A. E. W., KIMBERLEY, G. E., WARD, G.: Fuel **33**, 209 (1954).
BAILEY, A. E. W., KIMBERLEY, G. E., TURNER, R., WARD, S. G.: Fuel **34**, 37 (1955).
3. FUCHS, W.: Neue Fortschritte bei der chemischen Untersuchung von Kohlen. Brennstoff-Chemie, Sonderausgabe **39**, 1 (1958).

Untersuchungen über die Oxydation von Kohlen

Á. RETEZÁR

Zusammenfassung. Die Oxydation der Huminsäuresubstanz des Torfes von Nádasdladány bzw. des Lignits von Várpalota mittels Wasserstoffperoxids wurde mit der Zielsetzung untersucht, um ein Verfahren zur Herstellung der bei dieser Oxydation gebildeten wasserlöslichen Produkten zu entwickeln. Das 30%ige Wasserstoffperoxid wurde einer wässerigen Suspension der Kohlensubstanz zugefügt. Bei den bei 40, 60 und 80° C durchgeführten Oxydationsversuchen ergaben sich optimale Werte bei 40°. Es wurde beobachtet, daß sowohl die organische Substanz des Torfes wie auch jene des Lignits durch die Voroxydation mittels Salpetersäure in beträchtlichem Maße aufgelockert wird. Demzufolge wird diese Substanz — bei der Behandlung mit Wasserstoffperoxid — weniger widerstandsfähig als die unbehandelte. Es wurde ferner festgestellt, daß das in der wässerigen Lösung anwesende Kohlenoxydationsprodukt eine kristalline Struktur besitzt. Seine Farbe ist der Gegenwart eines gummiartigen Produktes, der sogenannten Subhuminsäureverunreinigung zuzuschreiben. In weiteren Versuchen wurde der Torf von Nádasdladány mittels anodischen Sauerstoffs bei einer Stromdichte von 0,05—0,086 A/dm² bei 40,50 und 60° oxydiert. Die die oxydierten Kohlenprodukte enthaltende Lösung war vollkommen farblos und wasserklar, die färbende Subhuminsäure war nicht vorhanden.

Исследования по окислению угля

А. РЕТЕЗАР

Резюме. Автор изучал окисление перекисью водорода гуминовокислотных веществ торфа из окружности Надаждладань и лигнита из Варпалоты, с целью разработки метода получения образующихся в процессе окисления воднорастворимых веществ. 30%-ную перекись водорода добавлял к водной суспенсии угольного вещества. В процессе опытов по окислению, проведенных при 40, 60 и 80°, оптимальные результаты получались при 40°. Согласно наблюдениям автора, предварительное окисление азотной кислотой в значительной степени расшатывает органическое вещество как торфа, так и лигнита, в результате чего — в процессе обработки перекисью водорода — обработанное сырье обнаруживает меньшее сопротивление в отношении окисляющего средства, чем не обработанное. Автор установил, что присутствующий в водном растворе продукт окисления угля обладает кристаллической структурой, а его цвет обуславливается наличием загрязнения камедеподобного характера, т. н. подгуминовой кислоты. В следующих опытах автор окислял надаждладаньский торф анодным кислородом при 40, 50 и 60°-ах, плотностью тока в 0,05—0,086 А/дм². Оптимальные значения получены при 60°-ах. Раствор, содержащий окисленные продукты угля, был совершенно бесцветным, прозрачным, красящая его надгуминовая кислота отсутствовала.

Prof. Dr. Árpád RETEZÁR; Budapest XI. Bartók Béla út 86.

G. W. GRAY: Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals

Academic Press, London and New York 1962. pp. 314. Price 63 s.

Three quarters of a century ago the discovery of the first anisotropic liquid substance, which was styled a "liquid crystal" made a great sensation. Since then many physicists and chemists have studied these substances, and much knowledge concerning the "mesomorphic systems" was accumulated, so a monograph covering this field is really welcome. This monograph, being the first on this subject in English, appeals primarily to those who are engaged in research on liquid crystals, but the author hopes that its content will be of value to all students of chemistry and physics. It is a pity that no attempt has as yet been made to give even a short outline of the relations of liquid crystals to the properties of biological systems. — After an introductory chapter the smectic, nematic and cholesteric mesophases are dealt with, their identification and the determination of the transition temperatures. In Chapter IV the molecular arrangement and order in the nematic mesophase is discussed on the ground of swarm theory (evolved by E. BOSE in 1909) which is generally accepted today, although the distortion hypothesis of ZOCHER (1927) has its merits too. After reviewing the X-ray, spectroscopic and proton resonance studies on the mesomorphic phases, other physical characteristics are described after the behavior of the mixtures of liquid crystals. The very important relationship between mesomorphic behavior and chemical constitution is treated in Chapter VIII in detail, and the regular trends of mesomorphic transition temperatures for homologous series in Chapter IX. The last Chapter X discusses the effects of substituents and of steric factors on mesomorphic thermal stabilities.

This clearly written and lucid text can be warmly recommended to all who are interested in the role of intermolecular attractions in determining the properties of matter. There are a few beautiful photographs and a number of good figures. Printing and binding are excellent, but the price is rather high.

I. NÁRAY-SZABÓ

A. F. WELLS: Structural Inorganic Chemistry

3rd Edition, Oxford University Press, London 1962. pp. 1055, Figs. 363. Price 70 s.

This important book on inorganic structural chemistry has now appeared in the third edition (1st Ed. 1945, pp. 590, Figs. 175; 2nd Ed. 1950, pp. 727, Figs. 237) and the increase of its volume illustrates the expansion of our structural knowledge on inorganic matter. To the general part dealing with the theory of chemical bonds and the experimental methods of structural chemistry, has been added a chapter on the geometrical basis of crystal chemistry, based largely on the original work of the author. — The detailed presentation of the inorganic structures is given in a somewhat peculiar system and as the author himself states in the preface, this book is not a perfectly balanced presentation of the published facts. His plan was to describe the structural chemistry of the non-metals (and their compounds) and in this way covered much of the structural chemistry of metals. Other metals are treated in several chapters (copper, silver and gold in Chapter XXIII, other B subgroup elements having inert electron pairs, *i. e.* Hg, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi and Te in Chapter XXIV, the Group VIII metals in Chapter XXV and the lanthanides and actinides in Chapter XXVI). Chapter XXVII (the last) deals with metals and alloys. — Many compounds of the same metals are dispersed in different parts of the book, *e. g.* the trichlorides of lanthanides, p. 340, oxychlorides p. 392, oxides p. 465, nitrides p. 1026 (between metals and alloys), their phosphates are not mentioned. The treatment of phosphates is not adequate, their most important

representative, apatite merits two lines and the very numerous apatite family nothing. The terms "structure family" and "sister structures" are also not mentioned, although examples of it, like the perovskite family are dealt with.

But, apart from such little shortcomings, the book remains an indispensable guide for all crystal structure workers and a rich source for anybody seeking for structural information on inorganic matter.

I. NÁRAY-SZABÓ

J. SCHORMÜLLER: Lehrbuch der Lebensmittelchemie

Springer-Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg 1961. XXIII + 728 Seiten, mit 120 Abb. Preis Ganzl. DM 49,60.

Auf dem V. Internationalen Kongreß für Biochemie in Moskau i. J. 1961 wurde bekanntlich ein Symposium der Besprechung der biochemischen Grundlagen der Lebensmittelindustrie gewidmet. Dadurch wurde die dynamische Auffassung TÄUFELS international anerkannt, nach welcher die Lebensmittelwissenschaft nicht zu den beschreibenden statischen Wissenschaften gehört, sondern die biochemischen Änderungen der Lebensmittel fortwährend berücksichtigt, und auf solche Weise in beträchtlichem Maße auf die zeitgemäße Biochemie und Physiologie fußt, diese Kenntnisse anwendet bzw. mit ihren spezifischen eigenen Beobachtungen ergänzt und weiter entwickelt. Das Werk von SCHORMÜLLER schließt sich dieser Auffassung vollkommen an, und ist bestrebt — in Gegensatz zu den jahrzehntenlang konventionell üblichen beschreibenden, analytischen und statischen Methoden der Literatur der deutschen Lebensmittelwissenschaft —, die für Lebensmittelchemiker und -Technologen unentbehrlichen Kenntnisse vom Standpunkt der zeitgemäßen Dynamik zusammenzufassen. Ein solches Buch wurde schon seit langer Zeit erwartet, weil seit dem Jahre 1927 — d. h. seit dem Erscheinen des »Lehrbuch der Lebensmittelchemie« von TILLMANS — kein zusammenfassendes Werk über die Lebensmittelwissenschaft in deutscher Sprache erschien, obwohl — wie von SCHORMÜLLER ganz richtig darauf hingewiesen wird — »Es leuchtet ein, daß ein unseren heutigen Möglichkeiten entsprechendes und umfassendes Bild für ein bestimmtes Lebensmittel nur dann entworfen werden kann, wenn wir es seiner Herkunft wie seiner Verwendung nach physiologisch-chemisch erfassen. Nur unter Berücksichtigung derartiger Gedankengänge werden wir wesentliche, die Analytik entscheidend ergänzende Aufschlüsse gewinnen, die unser Urteil über biologischen oder diätetischen Wert und Bekömmlichkeit, über zweckmäßige Verarbeitungsgänge, Vorratspflege und Erhaltung festlegen. Die Betrachtung der Lebensmittel als meist recht komplizierte Stoffgebilde muß zwangsläufig einseitig sein. Sie liefert unter dieser Blickrichtung zweifellos eine Fülle von Material über Bestandteile und Aufbau der Nähr- und Wirkstoffträger, dringt aber nicht zur entscheidend wichtigen Frage nach den kausalen Zusammenhängen all dieser Erscheinungen vor und verzichtet auf wesentliche, in ihrer Ausschöpfung fördernde und klärende Forschungsmöglichkeiten, wie sie die physiologische Chemie in überreicher Zahl darbietet... Die Lebensmittelchemie weist ein reiches in langen Jahrzehnten ohne zunächst strenge Sichtung gesammeltes Material zur Kenntnis vieler, mengenmäßig zurücktretender, doch spezifisch die Eigenart eines Lebensmittels bedingender Begleitstoffe auf, deren Einordnung in drei wichtigen Fragestellungen präzisiert werden kann (K. TÄUFEL, 1943/56):

1. Welches Bild bieten uns bei physiologisch-chemischer Betrachtungsweise die Lebensmittelbausteine?

2. Wie treten nichtphysiologische Umsetzungen an Lebensmitteln in Erscheinung?

3. Wie fassen wir vom physiologisch-chemischen Standpunkt aus Veränderungen der Lebensmittel bei Verarbeitung und Lagerung auf?«

Das umfangreiche Buch, das ernst bestrebt alle diese Fragen ausführlich zu beantworten, gliedert sich in zwei Teilen. *Der erste Teil* beginnt mit einer Darlegung der Entwicklung der Lebensmittelwissenschaft, weist auf die komplizierte Natur der Probleme der zeitgemäßen Lebensmittelchemie hin, beschreibt die Bausteine der Lebensmittel, faßt die Grundlagen der Ernährungslehre zusammen, und bespricht die Bereitungsweise der Speisen bzw. die Lebensmittelkonservierung. Zum Abschluß des ersten Teiles werden die Lebensmittelfarbstoffe beschrieben und die diesbezügliche Literatur aufgezählt.

Der zweite Teil befaßt sich mit besonderen speziellen Themen, mit Lebensmitteln tierischen bzw. pflänzlichen Ursprungs, mit Speiseölen und -fetten, mit Genußmitteln, Süßmitteln, Gewürzen und alkoholischen Getränken. Dann folgt eine Beschreibung der Eigenschaften und der qualitativen Anforderungen an Wasser (Mineralwässer), Luft und Gebrauchsgegenständen. Auch die Verpackungsprobleme werden kurz erörtert. In diesem Abschnitt

ist es von besonderem Wert, daß die große Zahl der meist nur unlängst nachgewiesenen und identifizierten Verbindungen, die auch in geringen Mengen in bezug auf Geschmack, Aroma bzw. physiologischen Wert eine große Bedeutung besitzen, gleichfalls berücksichtigt wird. Die in der gesamten Besprechungsweise überall hervortretende dynamische Auffassung führt den Leser unvermeidlich zur Erkenntnis, daß im Verhalten der Lebensmittel die selben Naturgesetze gültig sind, die die lebenden Organismen kennzeichnen und mit denen man daher auch in der Lebensmitteltechnologie rechnen muß.

SCHORMÜLLERS Werk ist hauptsächlich als ein Lehrbuch zu betrachten, d. h. es dient als Hilfsmittel bei der Bildung junger Fachleute. Mit Rücksicht auf seinen weiten Überblick, auf die Neuartigkeit des erfaßten Materials und auf die schon mehrmals betonte vollkommen zeitgemäße dynamische Auffassung kann jedoch das Buch von älteren Fachleuten der Lebensmittelwissenschaft und der Lebensmittelindustrie gleichfalls erfolgreich studiert werden. Das Werk berücksichtigt eine sehr umfangreiche Literatur. Neben den Hinweisen auf die deutsche und angelsächsische Literatur wäre aber zweckdienlich gewesen, auch Mitteilungen in anderen Sprachen zu berücksichtigen, wodurch der Wert des Buches noch mehr erhöht werden könnte. Die Ausstaltung des Buches ist musterhaft, sie entspricht volkommen dem üblichen und bekannten Styl des Verlegers.

L. TELEGDY-KOVÁTS

L. TELEGDY-KOVÁTS und Frau M. SZILAS-KELEMEN:

Élelmiszerek burkoló csomagolása (Umhüllungsverpackung von Lebensmitteln)

Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1962. pp. 260. Preis 46 Ft.

Es wird in diesem Buch die Umhüllungsverpackung der Lebensmittel, d. h. jene Art der Verpackung besprochen, wobei das Lebensmittel in einem aus biegsamem, flexiblem dünnem Material bereiteten Behälter bzw. Beutel verpackt oder mit einer dünnen Verpackungsschicht einfacher oder komplexer Struktur umhüllt wird. In der Lebensmittelindustrie ist bekanntlich die Verpackung von entscheidender Bedeutung. Diese Bedeutung wurde von den Leitern der Industrie vollkommen erkannt, so daß die ungarische Lebensmittelindustrie ein großes Gewicht auf eine zeitgemäße Verpackung ihrer Produkte legt. Daher war die wissenschaftliche Bearbeitung und Zusammenfassung dieses Problems schon äußerst aktuell.

Die Verfasser besprechen die Probleme der Umhüllungsverpackung mit gewisser Maßhaltung und in einer proportionalen Verteilung, wobei jedoch alle wichtigen Einzelheiten in erforderlichem Maße erwähnt werden. Nach einer kurzen Einleitung und Darlegung der Ökologie der Lebensmittelverpackung folgt eine ausführliche Beschreibung der zeitgemäßen Packmaterialien, der verschiedenen Papiere und Papierderivate, Kunststoff-Folien, Metallfolien in ihren einfachen und komplizierteren Variationen.

Im Abschnitt »Über die Anwendung zeitgemäßer Verpackungsmaterialien« legen die Verfasser zuerst durch theoretische Überlegungen eine entsprechende Grundlage zur zweckdienlichen Anwendung der verschiedenen Verpackungsmaterialien in der Lebensmittelindustrie. Die Umstände und die Folgen der Wasserdampfdurchlässigkeit wie auch die Berechnungsweise der vom Standpunkt der Lebensmittelindustrie und der Konsumenten gleicherweise wichtigen maximalen Lagerfähigkeitsdauer sind auf wissenschaftlichem Niveau, aber doch einfach und leicht verständlich behandelt.

Im Rahmen der Praxis der Umhüllungsverpackung wird eine kurze allgemeine verpackungstechnische Zusammenfassung geboten. Dabei wird die Anwendung der Umhüllungsverpackungen in der Fleischindustrie, Milchindustrie, Backindustrie, Süßwarenindustrie, für Rohprodukte, für alkoholfreie und alkoholhaltige Getränke, für Genußmittel, Gewürze, geschmackverstärkende Mittel, Suppenpulver und verschiedene andere Lebensmittelerzeugnisse ausführlich beschrieben. Die Umhüllungsverpackung der konservierten Produkte und in diesem Bereich auch die der bei zeitgemäßer Ernährung sich immer mehr verbreitenden raschgekühlten halbfertigen und fertigen Lebensmittel wird besonders ausführlich besprochen.

Ein weiterer Vorzug des Buches ist, daß die Untersuchungsmethoden und die Planung, Einstellung und Auswertung der Lagerungsversuche ausführlich und auf eine in der Praxis gut anwendbare Weise beschrieben werden.

Im Abschnitt über die lebensmittelhygienische Beurteilung der Verpackungsmaterialien geben die Verfasser einen vorzüglichen Überblick über den heutigen Stand dieses wichtigen Problems.

Es ist ein großer Verdienst der Verfasser, daß sie — in vollkommener Erkenntnis der erwarteten Entwicklungsrichtung — das Studium des Problems der Umhüllungsverpackung der Lebensmittel schon vor mehreren Jahren begannen und ihre Forschungen in zahlreichen Mitteilungen auch in ausländischen Zeitschriften veröffentlichten. Als Ergebnis ihrer Tätigkeit erhalten jetzt die Fachleute der ungarischen Lebensmittelindustrie ein solches Buch, das in bezug auf den Überblick und auf die tiefgehende Behandlung des Problems bzw. auf die Besprechung aller Aspekte der Lebensmittelindustrie einzigartig ist. Trotz seiner gedrungenen Besprechungsweise ist das Buch bedeutend umfangsreicher als die auf diesem Gebiet bisher erschienenen Werke. Das in der Literatur reichlich zur Verfügung stehende, jedoch natürlich nicht immer ganz verläßliche Material wurde von den Verfassern äußerst sorgfältig gesichtet, und nur nach einer erforderlichen kritischen Überprüfung angewandt.

Die ungarische Lebensmittelindustrie steht z. Z. vor einer die bisherigen bedeutend übertreffenden Entwicklung, wobei eine zweckdienliche Anwendung der zeitgemäßen Verpackungskenntnisse unentberlich ist. Daher ist das Buch über die »Umhüllungsverpackung der Lebensmittel« von bahnbrechender Wichtigkeit.

Vom Verlag *Műszaki Könyvkiadó* wurde das Werk in einer der Bedeutung und dem Niveau des Buches entsprechenden geschmackvollen Ausstattung, auf gutem Papier herausgegeben.

G. Török

Stig Veibel: Analytik organischer Verbindungen

Akademie Verlag, Berlin. 1960. 320 Seiten. Preis geb. DM 24.—

Professor Veibels Buch über die funktionelle Gruppenanalyse ist zuerst in dänischer Sprache erschienen und erst dessen vierte Auflage wurde 1954 ins Englische und 1957 ins Russische übersetzt. Die nun herausgekommene deutsche Übersetzung ist eigentlich die fünfte Auflage des Werkes, welche im Vergleich zur englischen Ausgabe wesentlich erweitert und umgearbeitet wurde.

Wie der Verfasser im Vorwort bemerkt, ist die neue Auflage durch die in den letzten Jahren beobachtbare rasche Entwicklung der funktionellen Gruppenanalyse begründet. Wir waren dieser Entwicklung auch selbst Zeugen und konnten beobachten, daß die Bestrebungen von Professor Veibel durch diese stürmische Entwicklung weitgehend gerechtfertigt wurden. Er setzte sich nämlich bereits in der ersten Auflage seines Werkes das Ziel, die Methoden der organischen Analyse auf neuen Wegen weiterzuentwicklen. Laut Professor Veibel sollten den Grund der Untersuchungen rasche Titrationsverfahren bilden, die mit den im Laufe qualitativer Beobachtungen gewonnenen Erfahrungen ergänzt, zu raschen und solchen quantitativen Feststellungen ausreichender Genauigkeit führen können, die die unzweifelbare und vollkommene Identifizierung der unbekannten Verbindungen zur Folge haben. Dies bedeutet jedoch keineswegs, daß man auf diese Weise sämtliche von der Staudinger und Shriner-Fuson Schule angewandten Methoden, wie z. B. die Bestimmung von physikalischen Konstanten, entbehren könnte, sondern, daß die raschen Äquivalenzgewicht bestimmenden Verfahren von Professor Veibel eine sehr verläßliche Ergänzung der organischen qualitativen Analyse bilden.

Ein besonderer Wert des Buches liegt darin, daß es das Werk eines solchen analytischen Chemikers ist, der sich seit Jahrzehnten mit dem theoretischen und praktischen Unterricht der organischen Analyse beschäftigt. Demgemäß sind Aufbau und Beschreibungen des Buches dermaßen didaktisch, daß es auch als Lehrbuch für Universitätsstudenten dienen kann.

Die ersten drei Kapitel des Buches geben in verhältnismäßig eng gehaltenen Grenzen die Beschreibung der üblichen Methoden der Elementaranalyse und Vorversuche, die zur Vorbereitung der eigentlichen Identifikationsverfahren unbedingt nötig sind. Die weiteren Abschnitte machen mit den Methoden bekannt, die zum Nachweis und zur raschen Bestimmung der einzelnen funktionellen Gruppen geeignet sind. So befassen sich mehrere Kapitel mit den Reaktionen der Hydroxyl- und Carbonylgruppen, unter diesen mit den Reaktionen der Aldehyde, Ketone, Ketonsäuren, Kohlenhydraten, Carbonsäuren, Säurehalogeniden, Laktonen, Estern. Die weiteren Kapitel machen mit den Reaktionen und Bestimmungsverfahren der Alkoxylgruppen, Aminen, Aminosäuren, Amiden, Nitrilen, Isocyaniden, Diazo- und Azoverbindungen, Hydrazinen und Nitroverbindungen, Nitroso- und Isonitrosoverbindungen, substituierten Hydroxylaminen, aktiven Sauerstoff enthaltenden Verbindungen, Halogenverbindungen und schwefelhaltigen Substanzen bekannt. Ein besonderer Abschnitt beschäftigt sich mit den Reaktionen der ungesättigten Verbindungen und Kohlenwasserstoffen.

Professor VEIBEL hat aus der unendlich großen Zahl der in der Literatur auffindbaren Reaktionen diejenigen ausgewählt und angeführt, die genügend verläßlich und zum spezifischen Nachweis geeignet sind. Dasselbe bezieht sich auch auf die Methoden der quantitativen Bestimmung. Obwohl die Beschreibung von gewissen Methoden, die zur Bestimmung einiger funktioneller Gruppen — besonders im Mikromaß — unentbehrlich sind, fehlt, ist das Buch in dieser Form viel einheitlicher und entspricht den analytischen Ansprüchen der präparativen organischen Chemie und des Unterrichts.

Da die Schreibart des Buches äußerst einfach und gemeinverständlich ist, eignet sich das Werk zum Alltagsgebrauch der ungarischen organischen Chemiker und Analytiker vorzüglich.

L. MÁZOR

Gas Chromatography Abstracts 1960. Edited by C. E. M. KNAPMAN

Butterworths Scientific Publications, London. 1961. Price. 42 s.

By the publication of the volume Gas Chromatography Abstracts 1960, the endeavour of the "Gas Chromatography Discussion Group" to facilitate for theoreticians and practical people the orientation in this field of science, was again crowned with success. It is known to those working in the domain of gas chromatography that after the production of the issues 1958 and 1959 this is the third volume to appear in the planned series.

The fact that the present publication contains a number of abstracts exceeding by 158 that of the previous one, bears evidence to the still wider-spreading use of gas chromatography The number of the abstracted journals has been also increased.

The Editorial Committee proposes to issue, during 1963, a cumulative index covering the 1958—1962 volumes.

The only objection brought forward in connection with the complication of the previous volumes has been the use of *Chemical Abstracts* journal abbreviations rather than those given in the standardized World List of Scientific Publications. We believe that as readers of Gas Chromatography Abstracts, we must agree with the policy of the Editors, since unlike the abbreviation system suggested, Chemical Abstracts is accessible to anyone.

We wish to express our hope that in years to come, further similarly useful volumes will add to the wealth of this series of publications.

P. FEJES

Printed in Hungary

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

A kézirat nyomdába érkezett: 1963. II. 28. — Terjedelem: 10 (A/5 ív), 34 ábra

63.56937 — Akadémiai Nyomda Budapest — Felelős vezető: Bernát György

REANAL CHEMICALS



Reagents

Fine Chemicals

Amino Acids

and

Derivatives

Peptides

Indicators

Enzymes

Nucleoproteides

Carbohydrates

Biochemicals

Radiochemicals

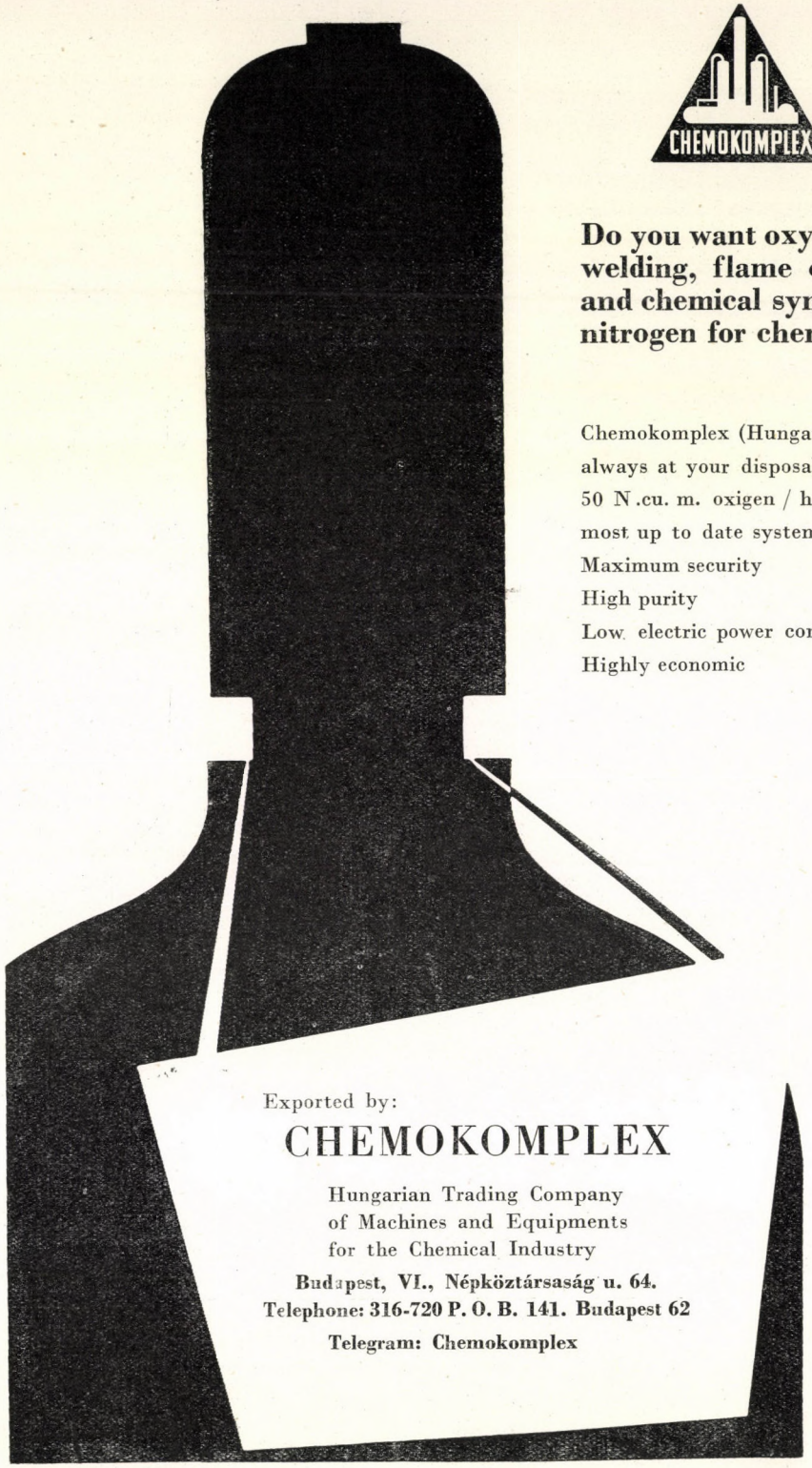
Photochemicals

"REANAL" Factory of Laboratory Chemicals.

Exported by MEDIMPEX. Budapest 502 P.O.B. 34.

BUDAPEST 70. HUNGARY

P.O.B. 54.



CHEMOKOMPLEX

Do you want oxygen for welding, flame cutting and chemical synthesis, nitrogen for chemicals?

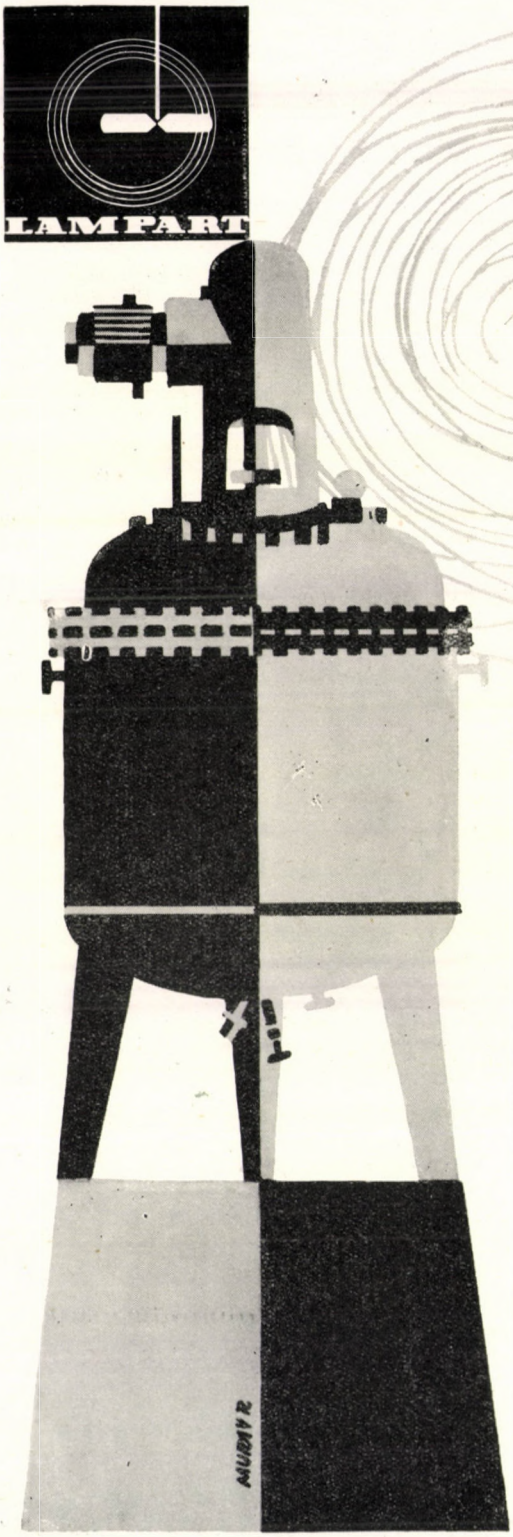
Chemokomplex (Hungary) is always at your disposal with its 50 N.cu. m. oxigen / hour units most up to date system
Maximum security
High purity
Low electric power consumption
Highly economic

Exported by:

CHEMOKOMPLEX

Hungarian Trading Company
of Machines and Equipments
for the Chemical Industry

Budapest, VI., Népköztársaság u. 64.
Telephone: 316-720 P. O. B. 141. Budapest 62
Telegram: Chemokomplex



LAMPART

Glass Enamel "UNIVER 80"

Corrosion resistant glass-enamelled LAMPART equipments:

a) reaction vessels, 30—3000 lit.
b) distilling plants
c) pressure and vacuum filters
d) evaporating pans
e) single- and multi-bottle type heat exchangers and shell condensers

Furthermore, we export chemical equipment processed on the basis of individual designs as well as serial machines for the chemical and pharmaceutical industry and complete plants

CHEMOKOMPLEX

HUNGARIAN TRADING COMPANY OF MACHINES AND EQUIPMENTS FOR THE CHEMICAL INDUSTRY

Budapest, VI., Népköztársaság u. 64.
Telephone: 316—720 P. O. B. 141 Budapest 62.
Telegram: CHEMOKOMPLEX

28,— Ft

INDEX

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

MEDZIHRADSZKY-SCHWEIGER, H.: Halbmikro- und Mikrobestimmung der Carbobenzyloxygruppe 239

NEUGEBAUER, J.: Flüchtigkeitsanstieg von Oxiden durch Wasserdampf 247

PHYSIKALISCHE CHEMIE. CHROMATOGRAPHIE – PHYSICAL CHEMISTRY. CHROMATOGRAPHY – ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., HORÁNYI, GY. und VAJASDY, I.: Über die Wirkung eines Sinusstroms auf Elektrodenvorgänge, XII. Wirkung eines Sinusstroms auf die Überspannung an der Platinkathode bei großen Stromdichten 251

Корах, М. и *Мольдваи, А.Ш.:* Керамическая хроматография. — (KORACH, M. and MOLDVAI, Á. S.: Ceramical Chromatography) 261

LENGYEL, S., TAMÁS, J. and VÉRTES, A.: Study of the Diffusion of Iodide Ions 279

SCHAY, G., PETHŐ, Á. und NAGY, F.: Über die Grundgleichungen der Konversion in stationären Reaktoren 287

NAGY, F., TELCS, I. und HORÁNYI, GY.: Untersuchung der katalytischen Hydrierungskinetik in flüssiger Phase, IV. Die Rolle des Elektrodenpotentials am Platinkatalysator in wässerigen Lösungen 295

KÁLMÁN, A.: Determination of Unit Cell and Space Group of Crotocine and Crotocol .. 313

LENGYEL, S. and FÉZLER, GY.: Studies on the Structure of Aqueous Solutions Containing Two Electrolytes by Density Determinations 319

ORGANISCHE CHEMIE – ORGANIC CHEMISTRY – ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

FÖLDESI, I.: Halogen-containing Aluminium Alcoholates 329

CHEMISCHE TECHNOLOGIE — CHEMICAL TECHNOLOGY — ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

RETEZÁR, Á.: Investigations on the Oxidation of Coals 339

Buchbesprechungen — Book Reviews — Рецензии книг 345

20. VI. 1963

Index: 26.007

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

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

Manuscripts should be addressed to

Acta Chimica
Budapest 502, Postafiók 24.

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

The rate of subscription is 110 forints a volume. Orders may be placed with "*Kultúra*" Foreign Trade Company for Books and Newspapers (Budapest I. Fő utca 32. Account No. 43-790-057-181) or representatives abroad.

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

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

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

Acta Chimica
Budapest 502, Postafiók 24.

Toute correspondance doit être envoyée à cette même adresse.

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

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

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

«*Acta Chimica*» выходят отдельными выпусками разного объема. 4 выпуска составляют одни том. 4 тома публикуются в год.

Предназначенные для публикации рукописи следует направлять по адресу:

Acta Chimica
Budapest 502, Postafiók 34.

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.

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. TÜDÖS, L. VARGHA

REDIGIT

Z. CSŰRÖS

TOMUS 37. FASCICULUS 4.

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST
1963

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.

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES SELENS UND DER SELENVERBINDUNGEN, VII.*

ÄNDERUNGEN DER OXYDATIONSZAHL DES ELEMENTAREN SELENS AUCH IN SEINEN VERBINDUNGEN IN SIEDENDER KONZENTRIERTER SCHWEFELSÄURE

E. SCHULEK und L. BARCZA

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

Eingegangen am 23. Februar 1962

Es wurden die Änderungen der Oxydationszahl von Selen auch in Selenverbindungen in siedender konzentrierter Schwefelsäure untersucht. Ziel der Untersuchungen war, zu entscheiden,

a) ob in siedender konzentrierter Schwefelsäure, ähnlich wie bei zahlreichen anderen Elementen, auch für das Selen ein eindeutiger Oxydationszustand existiert;

b) ob ähnlich, wie beim Arsen oder Antimon [1] auch mehrere Oxydationszustände möglich sind;

c) ob ein Gleichgewicht zwischen den höheren und niedrigeren Oxydationszuständen zustande kommt — wie dies z. B. beim Vanadium der Fall ist [2];

d) welche Produkte sich im Falle einer eventuellen Reaktion (Zersetzung oder Oxydation) bilden und schließlich,

e) wie die Siededauer und Schwefelsäurekonzentration diese Reaktionen beeinflußt.

Zu diesem Zwecke untersuchten wir das Verhalten von elementarem Selen, Selendioxid und Selenaten. Mit dem Wasserstoffselenid beschäftigten wir uns nicht, da die leichte Oxydierbarkeit dieser Verbindung zu Selen allgemein bekannt ist.

1. Änderung der Oxydationszahl des elementaren Selens in konzentrierter Schwefelsäure

Mit der sich zwischen elementarem Selen und konzentrierter Schwefelsäure abspielenden Reaktion haben sich bereits zahlreiche Autoren beschäftigt [3]. Nach den Literaturangaben löst sich das Selen beim Erwärmen mit grüner Farbe und wird dann, bei höherer Temperatur, oxydiert. Hinsichtlich der Temperaturgrenzen sind die einzelnen Angaben abweichend.

[Für das sich vorübergehend bildende grüne Produkt wird die Bruttoformel $(SeSO_3)_x$ angegeben; die Eigenschaften dieser Verbindung sind jedoch

* VI. Mitteilung: Magy. Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közleményei **13,** 295 (1960) bzw. Mikrochim. Acta **1960,** 261.

auch heute noch nicht genau bekannt. In einer späteren Arbeit möchten wir uns mit diesem Stoff noch beschäftigen.]

Nach den Angaben von MILLBAUER, MAJER und FIRTSCHE [4] wird das Selen durch konzentrierte Schwefelsäure unter Stickstoff bereits bei Zimmertemperatur zu Selendioxid oxydiert; der Prozeß spielt sich bei 100° lebhaft und bei 200° sehr schnell ab. Im Zuge ihrer analytischen Untersuchungen fanden WIBERLEY, BASSEFF, BURILL und LYNG [5], daß das Selen in konzentrierter Schwefelsäure bei 200° nur in Form von $(SeSO_3)_x$ in Lösung geht, jedoch keine Oxydation stattfindet. Die so gebildete grüne Lösung wird zur spektrophotometrischen Bestimmung geringer Selenmengen angewandt.

Wir führten unsere Untersuchungen mit rotem, kolloidalem Selen durch. Größenordnungsmäßig 10 mg betragende Mengen dieses Stoffes wurden im Kolben eines auch zum Arbeiten unter Schutzgas geeigneten Destillationsapparates [6] mit 2—5 ml destillierter, konzentrierter Schwefelsäure übergossen und durch die Vorrichtung wurde ein reines, vor allem aber sauerstofffreies Gas geschickt. Die Bestimmungen wurden teils im Stickstoff-, teils im Kohlendioxidstrom durchgeführt. Als Vorlage wurde zum Nachweis bzw. zur Bestimmung des sich im Laufe des Redoxprozesses bildenden Schwefeldioxids in einem Kolben mit verjüngtem Hals eine viel Jodid enthaltende Jodlösung verwendet. Während des Versuches hielten wir das System bei einer festgelegten Temperatur.

Nach den Ergebnissen dieser Untersuchungen beginnt eine merkliche Lösung des kolloidalen Selens in konzentrierter Schwefelsäure bei 55—60°, gleichzeitig geht es aber auch langsam in die graue Modifikation des Selens über und auch setzt seine Oxydation ein. Bei 200° werden im Laufe von 100 Minuten ca. 40% Selens oxydiert, und beim Siedepunkt der konzentrierten Schwefelsäure spielt sich diese Oxydation binnen weniger Minuten vollständig ab. In der Reaktion wird Selendioxid gebildet, Selenat konnte auch in Spuren nicht nachgewiesen werden. Wir bestimmten das gebildete Selendioxid jodometrisch, über Selenocyanid [7]. Seine Menge war mit dem eingewogenen elementaren Selen und mit dem in der Reaktion gebildeten Schwefeldioxid äquivalent.

Wir untersuchten auch den Einfluß der Schwefelsäurekonzentration auf diese Reaktion und fanden, daß nur die konzentrierte Schwefelsäure zur erwähnten Oxydation fähig ist; das Monohydrat besitzt diese Fähigkeit nicht mehr.

2. Untersuchung des Systems Selendioxid—konzentrierte Schwefelsäure

Mit dem System Selendioxid- bzw. Selensäure—konzentrierte Schwefelsäure hatte man sich bisher in erster Linie vom Gesichtspunkte ihrer Löslichkeit beschäftigt [3]. In konzentrierter Schwefelsäure ist das Selendioxid

— besonders bei gelindem Erwärmen — verhältnismäßig gut löslich. Unter solchen Bedingungen neigt das Selendioxid zur Protonaufnahme, ähnlich wie das in der Reaktion SeO_2-Perchlorsäure der Fall ist [8]. Es wurde angenommen, daß sich in dieser Reaktion $HSeO_2^+$ bzw. $HSe_2O_4^+$ bildet [9]. Über Änderung der Oxydationszahl wird nur in einer Mitteilung [10] berichtet. Danach soll sich beim Erwärmen von 1,5 Gew.-Tln. Schwefelsäure mit 1 Gew.-Tl. Selendioxid $(SeSO_3)_x$ sowie in geringen Mengen H_2Se, H_2S und bräunlichrotes, elementares Selen bilden. Wir konnten den Ablauf einer solchen Reaktion auch bei variierten Schwefelsäure—Selendioxid Proportionen nicht feststellen.

In heißer, konzentrierter Schwefelsäure sind verhältnismäßig große Mengen Selendioxid löslich, die dabei gebildete Lösung ist gelb. Mit zunehmender Menge des Selendioxids wird die Viskosität der Lösung größer, später tritt das Selendioxid auch in den Dampfraum über. Beim Abkühlen scheidet sich ein beträchtlicher Teil des Selendioxids kristallin aus. Bei sehr hohen Selendioxid-Gehalten können sich beim Erwärmen auch zwei Phasen bilden. Der Siedepunkt der Lösung weicht von dem der konzentrierten Schwefelsäure in keinem Falle wesentlich ab.

Wir untersuchten weiters, ob bei diesen Prozessen eine Änderung der Oxydationszahl eintritt. Es durfte vorausgesetzt werden, daß das Selendioxid zum Teil oder quantitativ zu Selenat oxydiert wird.

In späteren Untersuchungen fanden wir dagegen, daß sich in heißer konzentrierter Schwefelsäure auch das Selenat zersetzt. Diese Zersetzung beginnt über 200°, bei höheren Temperaturen ist die Bildung von Selenat also nicht möglich. Die Reaktion zwischen Selendioxid und konzentrierter Schwefelsäure mußte also bei einer Temperatur durchgeführt werden, bei der die eventuell gebildete Verbindung von Selen mit höherer Oxydationszahl noch stabil ist. Die möglicherweise durch Disproportionierung entstehenden Verbindungen des Selens niedrigerer Wertigkeiten sollen jedoch durch die Schwefelsäure mit großer Geschwindigkeit oxydiert werden.

0,02 g SeO_2 und 5 ml konzentrierte Schwefelsäure wurden in der oben bereits erwähnten Vorrichtung bei 180° 6 Stunden hindurch erwärmt. Während der Untersuchung änderte das Reaktionsgemisch seine Farbe nicht, es ließ sich darin Selenat auch in Spuren nicht nachweisen. Auf Selenat untersuchten wir die Flüssigkeit mit unserem bereits beschriebenen Verfahren [11], das auch in Gegenwart großer Mengen Sulfat (Schwefelsäure) und relativ viel Selenit brauchbar ist. Der Selendioxidgehalt der Lösung stimmte innerhalb der Meßfehlergrenzen mit der Einwaage überein.

3. Zersetzung des Selenats in heißer konzentrierter Schwefelsäure

Schließlich untersuchten wir auch die Reaktion Selenat—konzentrierte Schwefelsäure. Literaturangaben über Änderungen der Wertigkeit fanden wir

keine, es wird lediglich erwähnt, daß die Selensäure in konzentrierter Schwefelsäure gut löslich ist.

Die Ergebnisse unserer Voruntersuchungen zeigten, daß sich das Selenat beim Kochen in konzentrierter Schwefelsäure zersetzt. Das Reaktionsgemisch riecht schwach nach Ozon, es kann darin Selenit nachgewiesen werden.

In dem bereits beschriebenen Apparat untersuchten wir die sich im sauerstofffreien Stickstoffstrom beim Siedepunkt der Schwefelsäure zwischen 0,05 g Na_2SeO_4 und 2 ml konz. H_2SO_4 abspielende Reaktion. Im Reaktionsgemisch konnte nach einstündigem Sieden neben dem gebildeten Selenit auch Selenat noch nachgewiesen werden. Die Analyse führten wir nach einer schon früher beschriebenen Methode [12] durch. Das Ozon wurde nach Waschen des Gases mit Permanganat unter den durch BIRDSALL und Mitarb. [13]

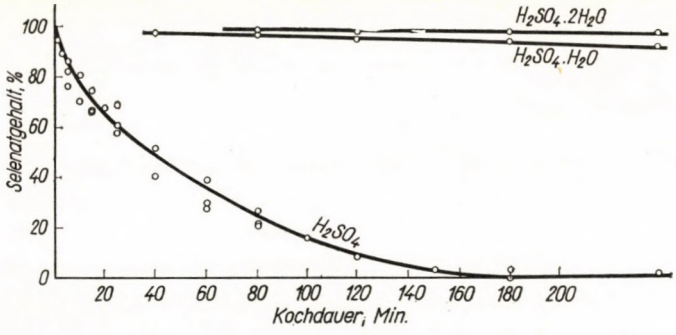


Abb. 1. Zersetzung des Selenats beim Kochen mit Schwefelsäure

angegebenen Bedingungen jodometrisch bestimmt. Den gemeinsamen Ozon- und Sauerstoffgehalt des Gasgemisches bestimmten wir mit der Mangan(II)-oxid-Methode [14].

Der Ozongehalt des gebildeten Gases ist stark von den äußeren Bedingungen abhängig und zeigt in den einzelnen Versuchen starke Abweichungen. Seine Menge schwankt im Verhältnis zum zersetzten Selenat in der Regel zwischen 0 und 1%. Die Menge des gebildeten Selenits und die gemeinsame Menge Ozon + Sauerstoff sind mit einander innerhalb der Meßfehlergrenzen äquivalent.

Der Einfluß äußerer Faktoren tritt auch bei der Untersuchung des zeitlichen Verlaufes der Reaktion zwischen Selenat und konzentrierter Schwefelsäure in Erscheinung. Trotzdem können die in der Tabelle I angeführten und graphisch dargestellten Meßergebnisse ausgewertet werden und lassen auf eine eindeutige Änderung schließen.

Gleichfalls tabellarisch und graphisch ist auch der Zusammenhang zwischen der Konzentration der Schwefelsäure und der Zersetzung des Selenats dargestellt (Tabelle II und Abb. 1). Wir untersuchten die Wirkung von Schwe-

Tabelle I

Zersetzung des Selenats in konzentrierter (98,3%) Schwefelsäure bei ihrem Siedepunkt (335°)

Einwaage Se (als Na_2SeO_4) mg	Reaktionsdauer, Min.	Gefunden Se (als Selenit), mg	Zersetzung in %
26,41	1	1,37	5,02
19,47	2,5	2,03	10,4
18,68	5	4,41	23,6
17,93	5	2,48	13,8
16,76	5	3,00	17,9
17,43	10	3,40	19,5
25,85	10	7,72	29,8
24,33	15	8,05	33,1
25,20	15	6,35	25,2
17,89	15	6,07	33,9
21,19	20	6,84	32,3
16,34	25	6,44	39,4
22,73	25	9,60	42,2
22,27	25	6,92	31,1
21,73	40	10,59	48,7
25,74	40	15,42	59,9
17,46	60	12,66	72,5
16,26	60	9,92	61,0
22,73	60	15,95	70,2
17,09	80	13,43	78,6
17,59	80	13,91	79,1
20,85	80	15,36	73,7
19,68	100	16,56	84,1
24,33	120	22,32	91,7
17,17	120	15,79	92,0
17,05	150	16,55	97,1
24,33	180	24,35	100,8
22,11	180	21,56	97,5
24,61	240	24,36	99,0

felsäure-mono-, di- und tetrahydrat im Schliffkolben unter dem Rückflußkühler. Der Selenitgehalt der Lösung wurde über Bromcyan bestimmt bzw. mit unserer, zum Nachweis von 10 μg Selenit auch in Gegenwart von viel Selenat geeigneten Methode untersucht [11].

Auf Grund der Ergebnisse unserer zum Studium der Zersetzung des Selenats beim Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure durchgeführten unter-

Tabelle II

Zersetzung des Selenats in siedenden Schwefelsäurehydraten

Einwaage Se (als Na_2SeO_4), mg	Reaktionsdauer, Min	Gefunden Se (als Selenit), mg	Zersetzung in %	Zusammensetzung der Schwefelsäure
25,15	40	0,57	2,3	
14,96	80	0,58	3,9	
17,68	120	0,95	5,4	$H_2SO_4 \cdot H_2O$
16,21	180	1,07	6,6	(Kp. 230°)
27,46	240	2,39	8,7	
23,44	240	2,01	8,6	
28,33	80	0,38	1,3	
38,95	120	0,86	2,2	
19,89	180	0,58	2,9	$H_2SO_4 \cdot 2\,H_2O$
22,27	240	0,63	3,0	(Kp. 180° C)
17,22	240	0,62	3,6	
23,15	120	0,01	0,05	$H_2SO_4 \cdot 4\,H_2O$
22,98	240	0,03	0,15	(Kp. 137° C)
22,69	240	0,01	0,05	$H_2SO_4 \cdot 6\,H_2O$ (Kp. 121° C)

suchungen konnte mit annähernden Berechnungen festgestellt werden, daß man es hier mit einer Reaktion erster Ordnung zu tun hat. (Die Geschwindigkeitskonstante ist beim Siedepunkt der Schwefelsäure $2 \cdot 10^{-2}$/Min.) Die Frage des Reaktionsmechanismus blieb jedoch ungeklärt. Es soll im Zuge unserer weiteren Arbeiten versucht werden, dieses Problem in solchen Experimenten zu bereinigen, bei denen mit ^{18}O markierte konzentrierte Schwefelsäure angewendet wird.

Als Endresultat der Untersuchungen kann ausgesprochen werden, daß das SeO_2 in konzentrierter siedender Schwefelsäure weder sich disproportioniert, noch durch die Schwefelsäure oxydiert wird. Die Selensäure reduziert sich unter denselben Verhältnissen innerhalb 3 Stunden unter O_2 bzw. O_3 Entwicklung vollständig zu SeO_2. — Diese Feststellungen sind besonders zur Deutung der katalytischen Wirkung des Selens in dem Kjeldahl-Prozesse von besonderem Interesse.

ZUSAMMENFASSUNG

Verfasser stellten fest, daß das Selen in heißer konzentrierter Schwefelsäure nur in seiner vierwertigen Form stabil ist. Das elementare Selen wird unter Bildung von Schwefeldioxid oxydiert, während sich das Selenat unter der Bildung von wenig Ozon enthaltendem Sauerstoff zersetzt. Beide Prozesse sind Zeitreaktionen. Beim Selendioxid konnte weder Oxydation noch Reduktion nachgewiesen werden.

LITERATUR

1. Schulek, E., Villecz, P.: Z. anal. Chem. **76,** 81 (1928).
2. Schulek, E., Pais, I., Pataki, L.: Magyar Kém. Folyóirat **61,** 282 (1955).
3. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Ausgabe 10 A (Verl. Chemie, Berlin)

1942; 10 B (Gmelin-Verl., Clausthal-Zellerfeld) 1949.
4. MILBAUER, J., MAYER, V., FIRTSCHE, L.: Chem. Obzor. **14,** 105 (1939).
5. WIBERLEY, S. E., BASEFF, L. G., BURILL, A. M., LYNG, H.: Anal. Chem. **25,** 1586 (1953).
6. SCHULEK, E., BURGER, K., FEHÉR, M.: Z. anal. Chem. **167,** 423 (1959).
7. SCHULEK, E., BARCZA, L.: Magyar Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl. **12,** 185 (1959).
8. ARLMAN, E. J.: Rec. Trav. chim. **58,** 871 (1939).
9. FLOWERS, R. H., GILLESPIE, R. J., ROBINSON, E. A.: J. Inorg. Nucl. Chem. **9,** 155 (1959).
10. OECHSENER DE CONINCK: Compt. rend. **142,** 572 (1906).
11. BARCZA, L., SCHULEK, E.: Magyar Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl. **13,** 295 (1960); Mikrochim. Acta **1960,** 261.
12. SCHULEK, E., BARCZA, L.: Magyar Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl. **12,** 190 (1959); Talanta **3,** 31 (1959).
13. BIRDSALL, C. M., JENKINS, A. C., SPADINGER, E.: Anal. Chem. **24,** 662 (1952).
14. SCHULEK, E., PUNGOR, E.: Magyar Kém. Folyóirat **56,** 213, 250, 397 (1950).

Contributions to the Chemistry of Selenium and Selenium Compounds, VII.

Changes in the Oxidation Number of Selenium and Its Compounds in Hot Concentrated Sulphuric Acid

E. SCHULEK and L. BARCZA

Summary. According to the investigations carried out by the authors, only the quadrivalent form of selenium proved to be stable in hot concentrated sulphuric acid. Elementary selenium is oxidized under formation of sulphur dioxide while selenate decomposes under formation of oxygen which also contains minute amounts of ozone. Both processes are time reactions. In the case of selenium dioxide, it was not possible to detect either oxidation or reduction.

Данные к химии селена и селеновых соединений, VII.

Изменение валентности селена и селеновых соединений в крепкой серной кислоте

Э. ШУЛЕК и Л. БАРЦА

Резюме. Исследования авторов единогласно подтверждают, что селен в крепкой серной кислоте устойчивый только в четырехвалентной форме.

Формы с более низкой валентностью окисляются при образовании двуокиси серы, в то время как селенат разлагается во времени с образованием кислорода, содержащего также и небольшое количество озона. У двуокиси селена нельзя обнаружить ни окисления, ни восстановления.

Prof. Dr. Elemér SCHULEK
Dr. Lajos BARCZA
Budapest VIII. Múzeum körút 4/b.

DERIVATOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNG VON KUPFER- UND NICKELKOMPLEXEN

T. FLÓRA

(Forschungsinstitut für Chemische Schwerindustrie, Veszprém)

Eingegangen am 14. Juni 1962

Bis jetzt beschäftigten sich viele Forscher mit der Chemie der Komplexverbindungen. Im allgemeinen werden die Komplexverbindungen in wässeriger Lösung mittels Elektrochemischer-, Absorptions- usw. Methoden durchgeführt. Auch die thermischen Untersuchungsverfahren wurden durch mehrere Forscher bei Komplexverbindungen angewendet, es wurden jedoch meist nur allein die Thermogravimetrie oder die Differentialthermoanalyse herangezogen. Einige Autoren wie z. B. WENDLANDT [1], KÉKEDY und Mitarbeiter [2] nahmen schon die DTA und TG Kurven der gleichen Komplexverbindung auf, und zogen entsprechende Folgerungen aus dem Vergleich dieser beiden Kurven. Die derivatographische Untersuchung der Komplexverbindungen bietet aber weit bessere Anwendungsmöglichkeiten, indem man aus demselben Muster unter vollkommen gleichen Bedingungen die thermogravimetrische und die differentialthermoanalytische Kurven ermitteln kann, außerdem ist noch das Derivat der thermogravimetrischen (TG) Grundkurve, die differentialthermogravimetrische (DTG) Kurve aufzunehmen, durch die die Erklärung der TG-Kurve in beträchtlichem Maße erleichtert wird.

Die vorliegenden Versuche wurden mit der derivatographischen Untersuchung von Amminkomplexen begonnen, weil zum Zwecke der Entwicklung einer Versuchsmethodik dieser Weg als zweckmäßigster erschien. Das Entfernen des Ammoniaks als ein ungeladener Ligand verursacht nämlich keine Ladungsveränderung im Molekül. Bisher beschäftigten wir uns mit der derivatographischen Untersuchung von Kupfer(II)tetramminsulfat und Nickel(II) hexamminhalogeniden.

Die Bildungswärme des $CuSO_4 \cdot 4\,NH_3 \cdot 1{,}5\,H_2O$ beträgt —78,05 Cal, kalorimetrisch gemessen von BOUZAT [3] in indirekter Weise, durch Messung der Mischungswärme wässeriger Kupfersulfat- und Ammoniaklösungen bzw. der Lösungswärme von festem Kupfersulfat in wässeriger Ammoniaklösung. Die thermischen Eigenschaften des Kupfer(II)tetramminsulfats wurden von ANOUS [4], RENCKER [5], ferner von RENCKER und VALLET [6] untersucht. Auf Grund von Gewichtsverlustmessungen erhielten RENCKER und Mitarbeiter das Resultat, nach welchem zwischen 180 und 220° C zwei Moleküle Ammoniak

freigesetzt werden, im Temperaturintervall 275—320° C entsteht $CuSO_4 \cdot NH_3$ während über 400° C auch das letzte Ammoniakmolekül abgespaltet wird.

EPHRAIM [7] beschäftigte sich mit der Untersuchung der thermischen Stabilität von Nickel(II)hexamminverbindungen. Die Bildungswärme wurde durch die Nernstsche Formel aus der gemessenen Tension des Ammoniaks berechnet. Seine Versuchsdaten sind in Tab. II angegeben.

JAZIMIRSKIJ [8] faßte auch die thermischen Angaben jener Komplexverbindungen zusammen (Tab. II), die sich auf die Bildungswärmen der Komplexverbindungen aus ihren Elementen beziehen. Dabei wurden jene Enthalpiewerte angewendet, die aus der gemessenen Dissoziationstemperatur und aus dem Druck der Amminverbindungen mittels der Nernstschen Formel berechnet wurden.

Die Lösungswärme von Nickel(II)hexamminhalogeniden und Nickel(II)-halogeniden in Salzsäure wurde von KAPUSTINSKIJ und JAKUSCHTSCHEWSKIJ [9] gemessen. Mittels dieser Werte berechneten sie die Bildungswärmen des Nickel(II)hexamminbromids und -jodids (Tab. II). Die Abspaltungswärme des Ammoniaks aus der Komplexverbindung wurde von BILTZ und HÜTTIG [10] gleichfalls aus Dissoziationsmessung errechnet.

Beschreibung der Versuche

Kupfer(II)tetramminsulfat wurde gemäß BILTZ [11] aus einer wässerigen Lösung von Kupfersulfat und Ammoniumhydroxid, durch Fällung mit Äthanol bereitet. Der Niederschlag wurde mit Äthanol und Äther gewaschen.

Nickel(II)hexamminchlorid wurde nach SÖRENSEN [12] aus einer konzentrierten kobaltfreien Lösung von $NiCl_2 \cdot 6\ H_2O$ und überschüssigem konzentrierten Ammoniak bereitet. Der Niederschlag wurde aus der abgekühlten Lösung durch Zufügen einer ammoniakalischen Ammoniumchloridlösung gefällt.

Nickel(II)hexamminbromid wurde nach LENGYEL [13] bereitet. Zuerst wurde aus einer Nickelsulfatlösung mit Natriumhydroxidlösung ein Niederschlag von Nickel(II)hydroxid gefällt, abfiltriert, in einer wässerigen Wasserstoffbromidlösung gelöst, und dann das violettfarbige Nickel(II)hexamminbromid mit einer konzentrierter Ammoniumhydroxidlösung gefällt.

Auf dieselbe Weise wurde auch das Nickel(II)hexamminjodid bereitet, wobei statt Wasserstoffbromid eine wässerige Lösung von Wasserstoffjodid als Reagens diente.

Nach den Analysendaten bestanden die auf solche Weise bereiteten Substanzen aus Verbindungen stöchiometrischer Zusammensetzung. Bei der Röntgenuntersuchung erhielten wir die in der Literatur angegebenen Raumgruppen und Gitterkonstanten.

Die Derivatogramme wurden mit einem Derivatographen nach PAULIK—PAULIK—ERDEY [14] vom Typ GYEM 676 ermittelt. Bei diesen Untersuchungen wurde ein Platintiegel von 9 mm oberem Durchmesser verwendet. Als Inertsubstanz diente vorher bei 1400° C ausgeglühtes Aluminiumoxid. Die gebildeten Produkte wurden aus dem Reaktionsraum mittels einer Wasserstrahlsaugpumpe entfernt.

Zur quantitativen Auswertung der DTA-Kurve wurde eine Eichung auf $BaCl_2 \cdot 2\ H_2O$ und $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ in solcher Weise durchgeführt, daß die die Wasserabspaltung der als Etalon dienenden Substanzen anzeigende Oberfläche wie auch die den freigesetzten Ligand der untersuchten Substanz anzeigende Oberfläche planimetriert wurde, und die unbekannte Enthalpie aus dem Verhältnis dieser Oberflächen, wie auch aus den für die als Etalon dienenden Substanzen angegebenen Enthalpiewerten berechnet wurde. Diese Eichung wurde mit zwei verschiedenen Etalonsubstanzen durchgeführt, um auf diese Weise die Genauigkeit der Eichung zu kontrollieren. Es wurde festgestellt, daß der Fehler weniger als 5% beträgt.

Die quantitative Auswertung der DTA-Kurve wird dadurch erschwert, daß sich die Vorgänge ein wenig überlappen. Dabei nahmen wir an, daß sich die nacheinander folgenden

Vorgänge gegenseitig beeinflussen. Daher trennten wir die einzelnen Gebiete auf den Diagrammen auf solche Weise voneiander ab, daß wir aus den Schnittpunkten der Kurvensektionen eine Senkrechte auf die horizontale Achse zogen.

Die Auswertung der DTG-Kurve nach den Skalenteilen wurde nach PAULIK und WELTNER [15] durchgeführt. Aus den Skalenteilen ist nämlich feststellbar, welches Zersetzungsprodukt die größte Entfernungsgeschwindigkeit besitzt. Außerdem ist diese Auswertung auch dazu geeignet, auf diese Weise die mit verschiedenen Einwaagen und bei verschiedenen Galvanometerempfindlichkeiten aufgenommenen DTG-Kurven miteinander vergleichen zu können.

Besprechung der Versuchsergebnisse

Aus dem Derivatogramm des Kupfer(II)tetramminsulfats (Abb. 1) geht hervor, daß die erste Spitze bzw. der erste Bruchpunkt der TG-Kurve (bei

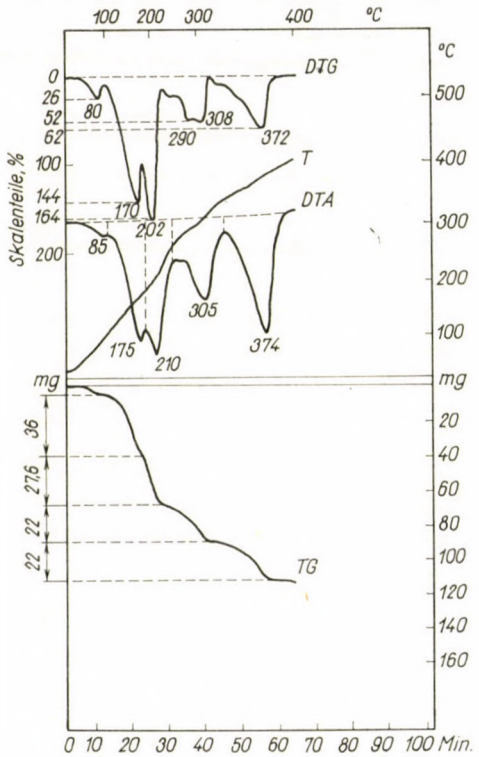


Abb. 1. Derivatogramm von $[Cu(NH_3)_4]SO_1 \cdot H_2O$. Einwaage 300 mg, DTA Galv. Empfindlichkeit 1/20, DTG Galv. Empf. 1/7, Waage-Empf. 200 mg, Aufheizung 6° C/Min

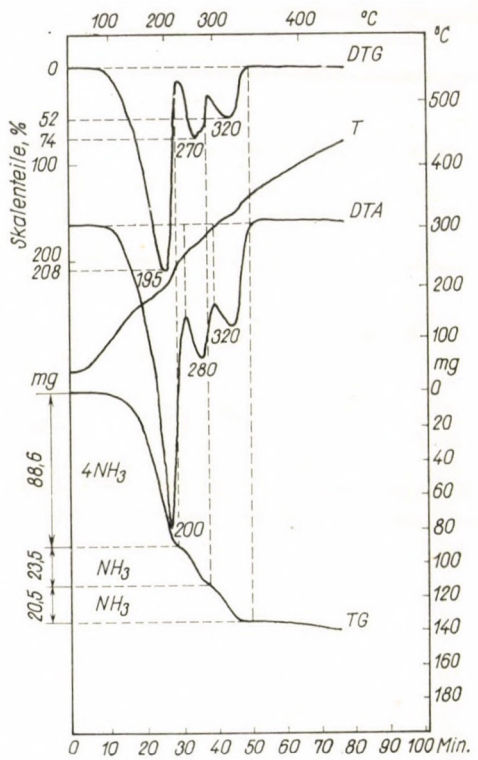


Abb. 2. Derivatogramm von $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$. Einwaage 300 mg, DTA Galv. Empf. 1/20, DTG Galv. Empf. 1/7, Waage-Empf. 200 mg, Aufheizung 6° C/Min

85° C) vom anhaftenden Äthanol herrührt. Bei der Bereitung des Präparats erfolgte nämlich das letzte Waschen mit abs. Äthanol. Im zweiten Abschnitt verlassen zwei Moleküle Ammoniak den Komplex bei 175° C. Dieser Vorgang wird jedoch nicht vollkommen beendet, indem inzwischen auch das Frei-

setzen des Wassers beginnt. Die nächsten zwei Spitzen bei 305 und 374° C zeigen die Entweichung von je einem Molekül Ammoniak an.

Aus dem Derivatogramm des Nickel(II)hexamminchlorids (Abb. 2) geht hervor, daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen in der ersten Stufe, zwischen 70 und 240° C vier Moleküle Ammoniak, dann zwischen 240 und 300° C noch ein Molekül, und schließlich bis 360° C das letzte Molekül Ammoniak entweichen.

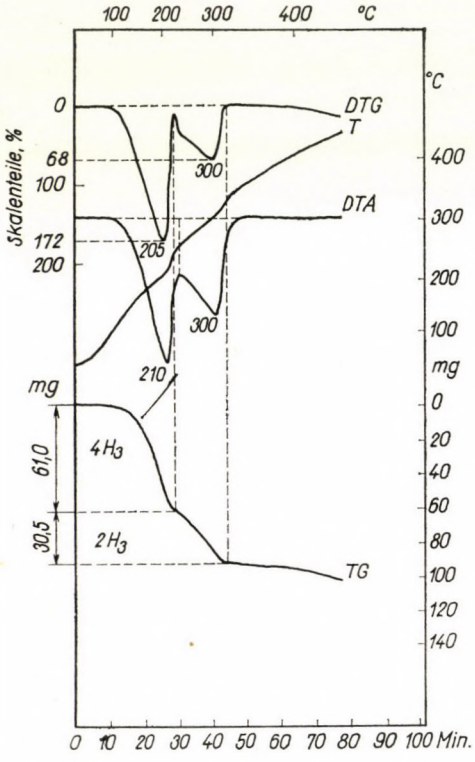


Abb. 3. Derivatogramm von $[Ni(NH_3)_6]Br_2$. Einwaage 288 mg, DTA Galv. Empf. 1/20, DTG Galv. Empf. 1/7, Waage-Empf. 200 mg, Aufheizung 6° C/Min

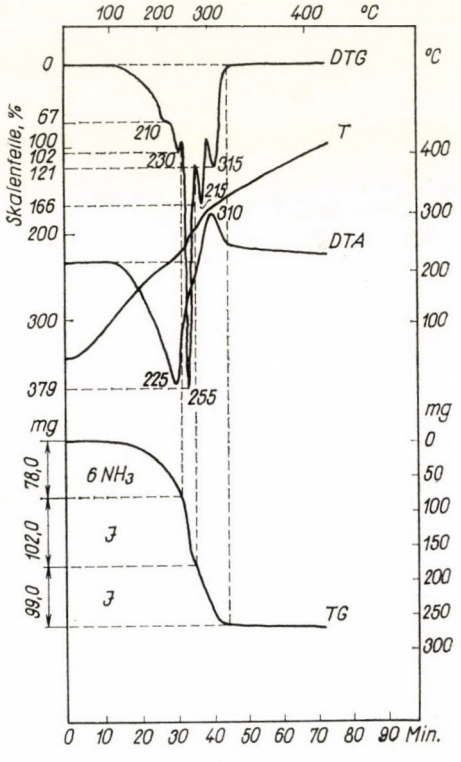


Abb. 4. Derivatogramm von $[Ni(NH_3)_6]J_2$. Einwaage 333 mg, DTA Galv. Empf. 1/20, DTG Empf. 1/7, Waage-Empf. 500 mg, Aufheizung 6° C/Min

Das Derivatogramm des Nickel(II)hexamminbromids (Abb. 3) zeigt an, daß die Zersetzung dieser Verbindung bei einer Temperatur um 80° C beginnt, wobei vier Moleküle Ammoniak gleichfalls in einer Stufe bis 250° C entweichen. Die zurückgebliebenen weiteren beiden Moleküle Ammoniak werden in einer zweiten Stufe zwischen 250 und 330° C abgespaltet.

Das im selben Temperaturbereich aufgenommene Derivatogramm des Nickel(II)hexamminjodids (Abb. 4) weicht von den Derivatogrammen des Chlorids und Bromids ab. Obwohl die Abspaltung des Ammoniaks auch

hier um etwa 80° C beginnt, meldet sich die Entweichung von sechs Molekülen Ammoniak in der DTA-Kurve in einer einzigen Spitze mit einem verhältnismäßig niedrigem Enthalpiewert (10,1 Cal/Mol NH_3), und der Zersetzungsvorgang ist bis 250° C vollkommen beendet. Die Zersetzung des Nickeljodids tritt jedoch in wischen unter Jodabspaltung bei 230° C ein. Zu gleicher Zeit setzt sich das vorübergehend gebildete Nickel sofort in Nickel(II)oxid um. Die exotherme Spitze auf der DTA-Kurve zeigt eben diese Umsetzung an. Nach der DTG-Kurve entweichen die sechs Moleküle Ammoniak in zwei Stufen. Von der TG-Kurve kann man den sechs Molekülen Ammoniak und Jod entsprechenden Gewichtsverlust ablesen bzw. der durch Jod verursachte Gewichtsverlust ergab sich niedriger, gerade um dem prozentualen Sauerstoffgehalt, der der Menge des Nickel(II)oxids entspricht. Dies stimmt mit dem durch KÉKEDY [2] mitgeteilten Ergebnis überein.

Bei unserer Arbeit wurden die Enthalpiewerte der Ammoniakabspaltung für die erwähnten Verbindungen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Tabelle I

Zersetzungsprodukt	Spitzentemperatur, °C		Gewichtsverlust, %		Enthalpie Cal/Mol Ligand	DTG Skalenteile
	DTA	DTG	ber.	gef.		
$[Cu(NH_3)_2]SO_4 \cdot H_2O$	175	170	13,8	12,2	12,0	144
$[Cu(NH_3)_2]SO_4$	210	202	7,3	9,4	21,0	164
$[Cu(NH_3)]SO_4$	305	290—308	6,9	7,4	23,5	52
$CuSO_4$	374	372	6,9	7,4	29,5	62
$[Ni(NH_3)_2]Cl_2$	200	195	28,7	29,5	19,4	208
$[Ni(NH_3)]Cl_2$	280	270	7,2	7,8	27.1	74
$NiCl_2$	320	320	7,2	6,8	25,4	52
$[Ni(NH_3)_2]Br_2$	210	205	20,8	21,2	14,2	172
$NiBr_2$	300	300	10,4	10,6	23,6	68
$[Ni(NH_3)_3]J_2$	225	210	12,3	11,4	10,1	67
NiJ_2		230	12,3	11,9		102

Von den kennzeichnenden Temperaturen der einzelnen Derivatogramme, d. h. von den Spitzentemperaturen der DTA-Kurve und den Enthalpiewerten kann man Folgerungen bezüglich der Stabilität der verschiedenen Verbindungen ziehen.

Im Falle des Kupfer(II)tetramminsulfats sind die beiden ersten Moleküle Ammoniak mit fast der gleichen Kraft, u. zw. am schwächsten an das Kupfer(II)ion gebunden, daher spalten sie sich sehr leicht auf Erwärmen bis 175° C, mit einer Wärmemenge von 12 Cal/Mol ab. Das Wasser wird im Komplex schon stärker gebunden. Dies wird durch die höhere Abspaltungstemperatur (210° C) und den höheren Enthalpiewert (21,0 Cal/Mol Wasser) unterstützt. Das

dritte Ammoniakmolekül verfügt jedoch über eine stärkere Bindung, als die beiden ersten Moleküle und das Wasser, während das vierte Ammoniakmolekül von der größten Bindungskraft nur bei einer noch höheren Temperatur (374° C) und beim höchsten Enthalpiewert (29,5 Cal/Mol) entweicht.

Von den sechs Molekülen Ammoniak im Nickel(II)hexamminchlorid werden nach dem Derivatogramm zuerst vier Moleküle abgespaltet. Daraus geht hervor, daß diese vier Moleküle Ammoniak mit gleicher Stabilität gebunden sind. Die Spitzentemperatur ihrer Abspaltung beträgt 200° C, während der dazu gehörende Enthalpiewert 19,4 Cal/Mol Ammoniak ist. Das fünfte Molekül Ammoniak ist schon viel stärker im Komplex gebunden. Die DTA Spitzentemperatur seiner Abspaltung beträgt 280° C, und seine Zersetzungswärme 27,1 Cal/Mol. Das sechste Molekül Ammoniak ist im Komplex mit der größten Stabilität gebunden, indem es aus der Verbindung nur bei der höchsten Temperatur (320° C) entweicht, obwohl der zu seiner Abspaltung gehörende Enthalpiewert (25,4 Cal/Mol) niedriger ist als der vorangegangene war. Diese Anomalie ist jener Tatsache zuzuschreiben, daß sich die Abspaltungsvorgänge der beiden letzten Ammoniakmoleküle in einem gewissen Maße überlappen.

Aus dem Derivatogramm des Nickel(II)hexamminbromids geht hervor, daß die ersten vier Moleküle Ammoniak (Spitzentemperatur ihrer Abspaltung 210° C, mit einem Enthalpiewert von 14,2 Cal/Mol Ammoniak) nur mit einer geringeren Stabilität in der Verbindung gebunden sind, als die anderen beiden Moleküle Ammoniak (mit einer Spitzentemperatur von 300° C und einer Zersetzungswärme von 23,6 Cal/Mol gekennzeichnet), die gleichfalls eine fast gleiche Stabilität besitzen.

Im Nickel(II)hexamminjodid sind die sechs Moleküle Ammoniak mit einer beinahe gleichen Kraft in der Verbindung gebunden, indem sie nach der DTA-Kurve in einer Stufe, bei einer Spitzentemperatur von 225° C entweichen.

Unsere Ergebnisse wurden in Tab.II mit den Literaturangaben verglichen.

Bei der Untersuchung der thermischen Zersetzung der drei verschiedenen Nickel(II)hexamminhalogeniden können wir feststellen, daß — innerhalb der Versuchsfehlergrenzen — die Zersetzung in jedem Fall bei einer annähernd gleichen Temperatur beginnt, jedoch im Falle der Jodidverbindung bei der niedrigsten Temperatur abgeschlossen wurde, während das Bromid bei einer höheren, und das Chlorid seine Zersetzung bei der höchsten Temperatur vollkommen beendete. Dieselbe Reihenfolge ergibt sich bei den Enthalpiewerten: das Nickel(II)hexamminchlorid besitzt die größte Zersetzungswärme: 130,1 Cal/6 Mol NH_3, dann folgt das Nickel(II)hexamminbromid mit 103,7 Cal/Mol NH_3, und schließlich die Jodidverbindung mit einer Zersetzungswärme von 60,9 Cal/6 Mol NH_3. Diese Reihenfolge ist auch ganz logisch, wenn man in Betracht zieht, daß das Jodidion den größten Durchmesser besitzt, d.h. die stärkste lockernde Wirkung auf die Komplexverbindung auszuüben vermag.

Tabelle II

Verbindung	ΔH_0, Cal	Q_0, Cal		
		Literaturangabe		Eigene Messung
$[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot 1{,}5\ H_2O$	—	−78,05	[3]	−98,0
$[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$	—	—		
$[Cu(NH_3)_4]SO_4$	−297	−71	[8]	−77,0
$[Cu(NH_3)_2]SO_4$	−245	−39	[8]	−53,0
$[Cu(NH_3)]SO_4$	−215	−20	[8]	−29,5
$CuSO_4$	−184,3		[16]	
$[Ni_2NH_3)_6]Cl_2$	−238	−97,8	[7]	−130,1
		−98	[8]	
		−84,9	[10]	
$[Ni(NH_3)_2]Cl_2$	−137,5	−40,6	[8]	−52,5
		−38	[10]	
$[Ni(NH_3)]Cl_2$	−107,5	−21,5	[8]	−25,4
		−21,5	[10]	
$NiCl_2$	−75		[16]	
$[Ni(NH_3)_6]Br_2$	−222	−102,4	[8]	−103,7
	−222,6		[9]	
		−102	[7]	
		−92	[10]	
$[Ni(NH_3)_2]Br_2$	−116,6	−41,2	[8]	−47,2
		−40,8	[10]	
$[Ni(NH_3)]Br_2$	−85,2	−20,8	[7]	—
$NiBr_2$	−53,4		[16]	
$[Ni(NH_3)_6]J_2$	−191,6	−103	[8]	−60,9
	−196,1		[9]	
		−113,4	[7]	
		−95,64	[10]	
$[Ni(NH_3)_2]J_2$	−83,8	−39,4	[8]	—
		−39,36	[10]	
NiJ_2	−22,4		[16]	

ΔH_0 = Bildungswärmen der einzelnen Verbindungen aus ihren Elementen, Q_0 = Bildungswärmen der Komplexverbindungen aus einem festen Salz und aus einem gasförmigen Liganden.

Man kann ähnlicherweise auch mit der lockernden Wirkung der Halogenionen erklären, daß die Zersetzungstemperaturen von Nickel(II)hexamminchlorid und Nickel(II)diamminchlorid — innerhalb der Versuchsfehlergrenzen — der Zersetzungstemperatur von Nickel(II)hexamminbromid bzw. Nickel(II)diamminbromid gleich sind, und doch die Abspaltung der vier Moleküle Ammoniak bei der Chloridverbindung eine höhere Enthalpie benötigt, ferner, daß bei der Zersetzung des Nickel(II)diamminchlorids ein höherer Wärmebedarf vorliegt, als bei der Zersetzung des Nickel(II)diamminbromids.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß im Falle des Kupfer(II)-tetramminsulfats und der Nickel(II)hexamminverbindungen die derivatographische Untersuchungsmethode die Bindungsverhältnisse der Ammoniakliganden sehr gut widerspiegelt. Die Anwendung dieser Methode bietet außer-

ordentliche Vorteile bei der Aufklärung der Zersetzungsvorgänge komplexer Verbindungen durch die quantative Analyse der bei der Zersetzung auftretenden Wärmeeffekte.

ZUSAMMENFASSUNG

Die thermische Zersetzung des Kupfer(II)tetramminsulfats und der Nickel(II)hexamminhalogenide wurde derivatographisch untersucht. Dabei wurde die Reihenfolge der Abspaltung der mit verschiedener Stabilität gebundenen Ammoniakmoleküle von der Komplexverbindung festgestellt. Vom Kupfertetramminsulfat entweichen auf Einwirkung von Wärme zuerst zwei Moleküle Ammoniak, sodann ein Molekül Wasser, und schließlich spalten sich nacheinander je ein Molekül des noch zurückgebliebenen Ammoniaks ab. Unter den Nickelhexamminhalogeniden spalten sich sechs Moleküle Ammoniak am leichtesten vom Jodidkomplex in einer einzigen Stufe ab. Beim Bromidkomplex entweichen zuerst vier Moleküle Ammoniak, dann bei einer höheren Temperatur die letzten beiden Ammoniakmoleküle. Im Chloridkomplex ist aber das Ammoniak am stärksten gebunden, und es entweicht in drei Stufen bei den verhältnismäßig höchsten Temperaturen. Die zur Abspaltung der Liganden benötigten gemessenen Enthalpiewerte betrugen: $\Delta H_{[Cu(NH_3)SO_4 \cdot H_2O} = -98$ Cal, $\Delta H_{[Ni(NH_3)_6]Cl_2} = -130{,}1$ Cal, $\Delta H_{[Ni(NH_3)_6]Br_2} = 103{,}7$ Cal, und $\Delta H_{[Ni(NH_3)_6[J_2} = -60{,}9$ Cal.

LITERATUR

1. Wendlandt, W. W., George, T. D., Krishnamurty, K. V.: J. Inorg. Nucl. Chem. **21**, 69 (1961).
2. Kékedy, L., Makay, F., Kékedy, E.: Studia Univ. Babes–Bolyai, Ser. I, Fasc. 2, Chemie. 41 (1959).
3. Bouzat, N.: Ann. Chim. Phys. **29**, 305 (1903).
4. Anous, M. M. T.: Rec. trav. chim. **78**, 97 (1959).
5. Rencker, E.: Bull. soc. Chim. **4**, 1992 (1937).
6. Rencker, E., Vallet, P.: Compt. rend. **204**, 1337 (1937).
7. Ephraim, F.: Ber. **46**, 3103 (1913).
8. Jazimirskij, K. B.: Thermochemie von Komplexverbindungen. (Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin) 1956.
9. Kapustinskij, A. F., Jakuschtschewskij, L. M.: Акад. Наук СССР, Извест. секц. платини (Akad. Nauk SSSR, Iswest. Sekt. Platini) **27**, 152 (1952).
10. Biltz, W., Hüttig, G. F.: Z. anorg. Chem. **109**, 111 (1920).
11. Biltz, W.: Übungsbeispiele aus der anorganischen Chemie. (Leipzig) 1920.
12. Sörensen, S. P. L.: Z. anorg. Chem. **5**, 354 (1894).
13. Lengyel, B.: Általános és szervetlen kémiai praktikum (Übungsbuch f. allgemeine und anorg. Chemie). (Tankönyvkiadó, Budapest) 1960.
14. Paulik, F., Paulik, J., Erdey, L.: Z. anal. Chem. **160**, 241 (1958).
15. Paulik, F., Weltner, M.: Acta Chim. Hung. **16**, 159 (1958).
16. Bricke, E. V., Kapustinskij, A. F.: Термические константи неорг. веществ (Termitscheskie konstanti neorg. veschtschestw.) (Isdat. Akad. Nauk SSSR, Moskwa) 1949.

Derivatographic Investigation of Copper and Nickel Complexes

T. FLÓRA

Summary. The thermal decomposition of copper(II) tetrammine sulphate and of nickel(II) hexammine haloids was investigated by derivatograph. The sequence of splitting of ammonia molecules bound by different strengths to the single compounds was established. In the case of copper tetrammine sulphate, first two molecules of ammonia, then water is lost on heating and lastly the residual two molecules of ammonia are eliminated one by one. Of the nickel hexammine haloids, the iodide complex most easily looses all six molecules of ammonia in one step. Of the bromide complex, first four molecules of ammonia split, then at higher tem-

perature the residual two molecules of ammonia. In the chloride complex, in turn, ammonia is bound the most strongly, in that the ammonia molecules are eliminated in three steps, and at the relatively highest temperatures. Also the enthalpy values required for the splitting of ligands were determined, yielding the data

$$\Delta H_{[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O} = -98 \text{ Cal}, \quad \Delta H_{[Ni(NH_3)_6]Cl_2} = -130{,}1 \text{ Cal},$$

$$\Delta H_{[Ni(NH_3)_6]Br_2} = 103{,}7 \text{ Cal}, \quad \Delta H_{[Ni(NH_3)_6]I_2} = -60{,}9 \text{ Cal}.$$

Дериватографическое исследование комплексов меди и никеля

Т. ФЛОРА

Резюме. Термическое разложение сернистой тетраммино-меди и галоидных гексаммино-никелей автор изучал дериватографически. Установлена очередь отрыва связанных различной силой молекул аммиака от отдельных соединений. Из сернистой тетраммино-меди под влиянием нагревания сначала уходят две молекулы аммиака, затем вода, а наконец остаточные молекулы аммиака. Из между галоидных гексаммино-никелей 6 молекул аммиака отрываются легче всего у иодистого комплекса, в одной ступени; у бромистого комлекса сначала отрываются 4 молекулы аммиака, а затем при более высокой температуре последние две молекулы аммиака; связь аммиака самая прочная у хлористого комплекса, где молекулы аммиака отрываются в трех ступенях и при самой высокой температуре. Установлена величина энталпии, необходимой для отрыва лигандов, согласно чему

$$\Delta H_{[Cu(NH_3)_4]SO_4H_2O} = -98 \text{ ккал}, \quad \Delta H_{[Ni(NH_3)_6]Cl_2} = -130{,}1 \text{ ккал},$$

$$\Delta H_{[Ni(NH_3)_6]Br_2} = 103{,}7 \text{ ккал}, \quad \Delta H_{[Ni(NH_3)_6]J_2} = -60{,}9 \text{ ккал}.$$

Frau Teréz FLÓRA; Veszprém, Wartha Vince u. 1—3, Ungarn.

BEHAVIOUR OF PEROXYSULPHURIC ACID ON ANION EXCHANGE COLUMNS

(Short communication)

L. J. CSÁNYI and J. FARAGÓ

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

Received July 2, 1962

In order to prepare peroxysulphuric acid free of hydrogen peroxide its behaviour was investigated on anion exchange columns. Dowex-2 and IRA-400 resins were applied as strong base, and IR-4b and IR-45 resins as weak base exchangers. Resins were transformed into R—OH, R—ClO_4 as well as R—SO_4 forms by treating suitably and after washing brought into contact with Caro's acid. The exchange equilibrium having been established, the solution was filtered and the filtrate analyzed. Then the resins were washed, eluted with sulphuric acid, and the recovered Caro's acid was determined.

Results

On pouring Caro's acid on strong and weak base resin columns converted into R—OH form, violent gas evolution was observed accompanied by a considerable decrease of concentration of peroxysulphuric acid. On the other hand, resins in R—ClO_4 and R—SO_4 forms reacting with peroxysulphuric acid did not show gas evolution, although it was not possible to recover a part of the taken Caro's acid. Measurements showed, however, that the gas evolved contains only carbon dioxide, *i.e.* Caro's acid did not decompose according to the equation

$$H_2SO_5 \rightarrow H_2SO_4 + 1/2\ O_2.$$

The cause of gas evolution is that the resin in R—OH form takes up carbon dioxide from air which is liberated on treating it with strong acids.

To elucidate the disappearance of Caro's acid under the anion exchange process, the results of the following experiment are to be considered. To 1 g of swollen Dowex-2 resin transformed into R—OH form was added 10.30 ml of 0.1 *N* Caro's acid and vigorously stirred for 10 min. Hereafter, the resin was filtered and washed. The filtrate and the water-wash were collected and their Caro's acid contents determined. Then the resin was eluted with 10 ml 0.5 *M* sulphuric acid and the recovered peroxysulphuric acid measured. This measurement resulted in

4.30 ml 0.1 *N* Caro's acid in the filtrate and

2.30 ml 0.1 *N* Caro's acid in the eluate.

(It must be noted that the exchange with sulphuric acid was complete, for the eluation of resin with acidified potassium iodide solution led to the same results.) According to these figures under the anion exchange 3.70 ml 0.1 *N* Caro's acid disappeared. As the exchange process is not accompanied by oxygen evolution, it may be assumed that the resin was oxidized by peroxysulphuric acid, in which case the capacity of the resin must be lowered. To prove this assumption the capacity of resins was determined, before and after treating it with Caro's acid. These measurements resulted in capacity values of 1.186 and 0.789 meq./g, respectively, in case of a Dowex-2 resin. According to these data the oxidation with Caro's acid lowers the resin's capacity by a value of 0.397 mequ/g, *i.e.* the capacity decreased by about the same extent as was equivalent of Caro's acid disappearing under the exchange process. Other resins mentioned above gave similar results.

Due to these results, the anion exchange process cannot be recommended for the preparation of Caro's acid, free of hydrogen peroxide, owing to the oxidation of various resins by this substance.

SUMMARY

The effect of peroxysulphuric acid on the strong base resins Dowex-2 and IRA-400, and on the weak base resins IR-46 and IR-45 was studied. Violent gas evolution was observed when Caro's acid was poured on resins converted into R—OH form. This phenomenon was not perceptible in the case of resins converted into the forms R—ClO_4 or R—SO_4. The resins were oxidized by peroxysulphuric acid, and this resulted in a decrease in the capacity of the resin. Thus, Caro's acid free of hydrogen peroxide cannot be prepared by this method.

Dr. László J. Csányi
Jenő Faragó
Szeged, Beloiannisz tér 7, Hungary.

ДЕРИВАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТОВ, I.

К. ТОТ и Т. ФЛОРА

(Научно-исследовательский институт тяжелой химической промышленности, г. Веспрем, Венгрия)

Поступило 19. июля 1962 г.

Известно, что синтетические цеолиты, как молекулярные сита, используются в значительной степени как в промышленности, так и в лабораториях [1], в качестве адсорбентов, имеющих селективную способность по размерам молекул. Это свойство связано с кристаллической структурой цеолитов, имеющей законченные унифицированные поры. При неполной кристаллизации аморфный гидроксид алюминия или гель кремневой кислоты, находящиеся в фазе смешивания с цеолитом в процессе активации становятся адсорбентами с различными размерами пор, что ухудшает селективную способность полученного продукта.

Дифференциально-термальный анализ (ДТА) и термогравиметрия (ТГ), наряду с рентген-дифракционным являются методом, в последнее время, самыми важными методами изучения структуры цеолитов. **Milligan** и **Weiser** [2] проверяли методами термогравиметрии и рентгендифракции механизм дегидратации и условия стабильности природных цеолитов. *Свешинкова и Кузнецов* [3] методом ДТА установили сродство между каолинитом и некоторыми волокнистыми цеолитами. **Koizumi** [4, 5] также методом ДТА и рентген-дифракционным методом исследовал дегидрацию нескольких природных цеолитов. На основе своих исследований он выделил четыре группы природных цеолитов на основе механизма связывания воды цеолитами. а) натролит б) аналцим в) комбинация типов натролит и аналцим г) и наконец те которые нельзя зачленить в ряды типов: а, б и в.

Barrer and Langley [6, 7, 8] занимались изучением синтетических цеолитов методами ДТА и ТГ и особенно большое внимание уделяли некоторым производным природного и синтетического хабазита. Они исследовали условия стабильности хабазитов, содержащих различные обменные ионы, при температурах между 20—1100 C°, а также способность связывания воды в зависимости от качества обменных ионов и от ионного радиуса, изучали также условия стабильности синтетического хабазита в зависимости от соотношения SiO_2/Al_2O_3 кристалла и механизм связывания воды в хабазите. При исследовании природных и синтетических цеолитов дериватографический метод обещает быть очень эффективным т. к. он является

не только более простым по сравнению с методами ДТА и ТГ, но также дает возможность определять при помощи кривых ДТГ различные условия связывания молекул воды в цеолитах. По сравнению с рентген-дифракционным методом он имеет дальнейшее существенное преимущество в том, что дает возможность получить представление о количественном соотношении между рентген-аморфным гелем и кристаллической фазой цеолита, находящихся в синтетических цеолитах. Для иллюстрации вышеизложенных принципов приводим результаты исследований гидротермальной кристаллизации синтетического натрий-фаужазита.

Экспериментальная часть

В отшлифованном стеклянном сосуде, снабженном мешалкой, создается гель из растворов алюмината натрия, гидроксида натрия, путем смешивания их в нужном соотношении. Кристаллизация проводится в ультратермостате при 80 ± 0,1° С. В процессе

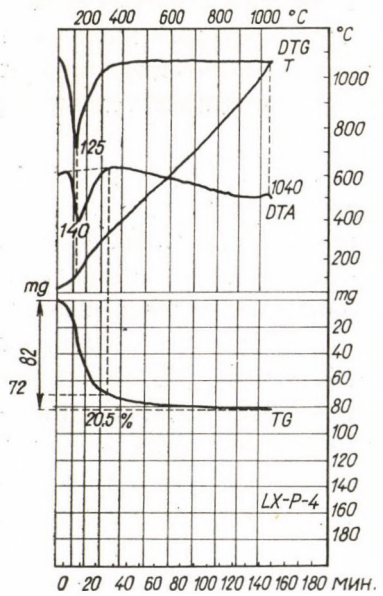


Рис. 1. Навеска 400 мг. (l_x – P – 4)

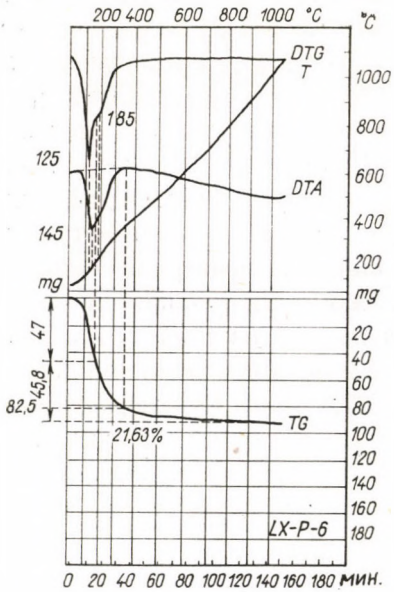


Рис. 2. Навеска 429,7 мг. (L_x – P – 6)

кристаллизации были взяты образцы в определенных промежутках времен, эти образцы промывались горячей дестиллированной водой, высушивались, потом кондиционировали в водяном эксикаторе для повторного принятия воды, удаленной при высушивании. Выкристализированный гель имел следующее соотношение отдельных компонентов: $SiO_2/Al_2O_3 = 3{,}00$, $H_2O/Na_2O = 40{,}00$ $Na_2O/Al_2O_3 = 5{,}15$ свободная NaOH — 7,8%. Такое соотношение в геле является оптимальным, согласно данным Barrer и сотрудников [9] с точки зрения образования синтетического фауязита. Образцы, взятые в процессе кристаллизации, оказались частично рентген-аморфными, согласно рентген-дифракционным исследованиям, частично они содержали в возрастающих количествах единственную выкристаллизированную фазу т. е. синтетический фауязит, характеризуемый химическим

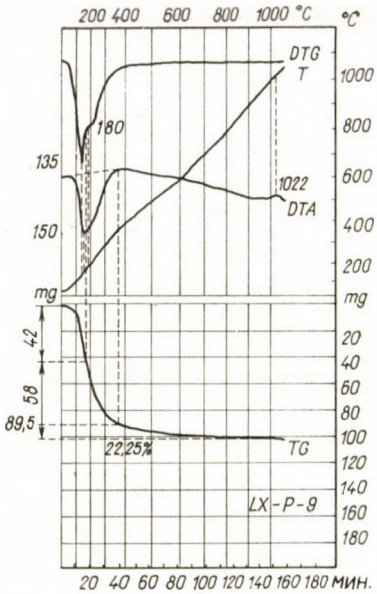


Рис. 3. Навеска 448 мг. ($L_x - P - 9$)

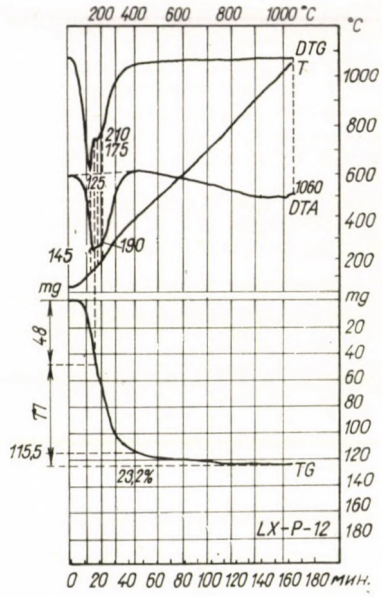


Рис. 4. Навеска 539 мг. ($L_x - P - 12$)

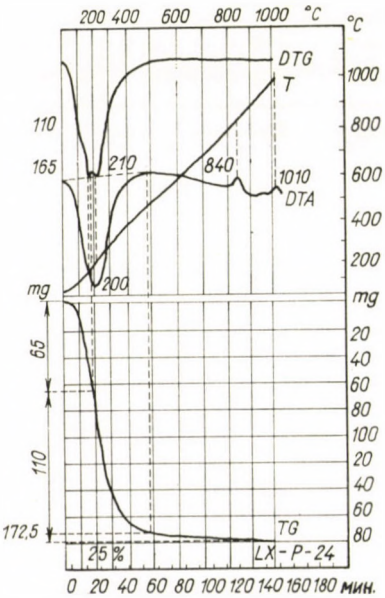


Рис. 5. Навеска 700 мг. ($L_x - P - 24$)

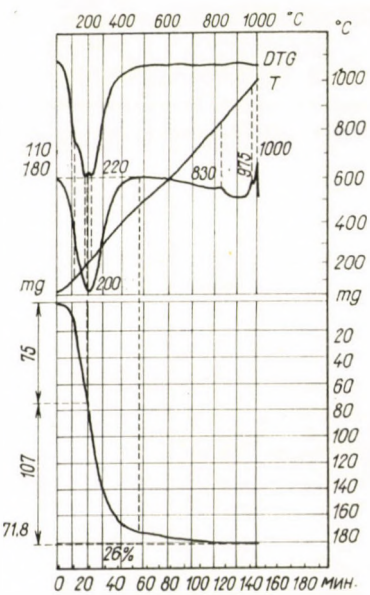


Рис. 6. Навеска 700 мг. ($L_x - P - 48$)

составом $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2{,}66\,SiO_2 \cdot 5{,}4-6{,}7\,H_2O$. Рентген-дифракционные исследования проводились рентген-дифрактором типа MIKRO MÜLLER 111 с трубкой Г. М.

С дериватографом типа GYEM 676 PAULIK F.—PAULIK J.—ERDEY L. [10], были проведены дериватографические исследования образцов, насыщенных в водном дессикаторе водой до состояния равновесия. Для исследования авторы использовали платиновый тигель с верхним диаметром 12 мм. В качестве инертного вещества использовали гидроксид алюминия, прокаленного при температуре 1400 C°. Предел чувствительности весов 20 мг, чувствительность гальванометров 10^{-10} А/м/мм. Исследования проводились с весовой чувствительностью до 200 мг, чувствительность гальванометра ДТА 1/15, гальванометра ДТГ 1/7. После кристаллизации за 4, 6, 9, 12, 24 и 48 часов были получены следующие дериватограммы для отдельных образцов (см. рис. 1—6).

Результаты рентгеновских исследований приведены в табл. I, для сравнения с дериватограммами.

Таблица I

Обозначение образца	Lx—P—4	Lx—P—6	Lx—P—9	Lx—P—12	Lx—P—24	Lx—P—48
температура пика ДТА в C°	140 небольшой изгиб 1040 —	145 небольшой изгиб — —	150 небольшой изгиб 1022 —	145 небольшой изгиб 1060 —	 190 840 1010	небольшой изгиб 200 830 975—1000
температура пика ДТГ в C°	125 небольшой изгиб —	125 185	135 180 —	125 175 210	110 165 210	110 180 220
вода в % в геле	—	10,95	9,35	8,90	—	—
вода в % в крис. структуре	20,50	10,68	12,90	14,30	25,00	26,00
общая вода в %	20,50	21,63	22,25	23,20	25,00	26,00
энтальпия ккал/моль H_2O	6,3	8,2	8,3	9,7	12,0	12,8
рентг. инт. 14,4 Å	рент.	аморф.	8,0	24,5	90,0	94,0
% кристал. структуры						
измеренной по энтальпии	0	30,5	33,0	53,0	88,0	100,0
на основе кривых ДТГ	—	41,0	49,5	55,0	100,0	100,0

Максимальная интенсивность наблюдается при $d = 14{,}4$ Å, и с интенсивностью этой линии сравниваются отдельные образцы.

Согласно с другими исследованиями образцы выкристаллизованные в течение 48 часов состоят на 100% из кристаллического натрия-фауязита. После оценки дериватограммы оказалось, что в соответствие с рентгеновскими измерениями, наблюдаются характерные изменения в зависимости от возрастания времени кристаллизации. Дериватограмма со знаком $Lx - p - 4$ характеризует чистый рентген-аморфный гель, а со знаком $Lx - p - 48$ полностью выкристаллизованный натрий-фауязит. Промежуточные образцы являются смесями гелей и кристаллов с уменьшающими соотношениями.

На изменяющееся соотношение геля и кристаллической фазы указывает форма кривых ДТГ, именно постепенное понижение пика при температуре 110—125 C°, характерное для фазы геля и постепенное повышение пика при 180—220 C°, характерное для фазы кристаллизации. Для количественного определения геля и кристаллической фазы можно использовать величины энтальпии необходимые для удаления воды, определение производится путем вычисления этой величины из эндотермических пик кривых ДТА. Калибрация, необходимая для количественной оценки энтальпий, относящихся к кривым ДТА, проводилось при помощи $BaCl_2 \cdot H_2O$ в условиях совершенно подобных предыдущим съемкам. Реакция термического распада хлорида бария характеризуется следующими уравнениями:

$$BaCl_2 \cdot H_2O = BaCl_2 \cdot H_2O + H_2O(г) \qquad \Delta H_{333} = 13{,}14 \text{ ккал/моль}$$

$$BaCl_2 \cdot H_2O = BaCl_2 + H_2O(г) \qquad \Delta H_{425} = 14{,}89 \text{ ккал/моль}$$

Путем планиметрирования эндотермического пика, относящегося к термическому распаду $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ получили фактор перечисления при помощи которого вычисляли изменения энтальпии, связанное с удалением воды во всех образцах. В таблице I приведены вычисленные величины энтальпии и другие характерные данные дериватограмм.

Объяснение результатов опыта и их обсуждение

Как видно из данных таблицы I, изменение энтальпии, связанное с равновесным состоянием воды в образцах и удалением этой воды, увеличивается до лимитного значения при возрастании кристаллизации (рис. 7).

Функция, характеризующая изменение энтальпии, показывает, что вода в геле связана относительно слабыми адгезионными силами, а вода в кристаллической фазе связана силой физической адсорбции. При проектировании точек перегиба кривых ДТА на кривую ТГ можно установить более тонкие взаимоотношения: при увеличении времени кристаллизации снижается количество воды относящейся к гелю и одновременно снижается количество геля, количество воды относящейся к кристаллической фазе постепенно увеличивается. Термическая стабильность образцов снижается с увеличением кристаллической фазы (табл. I).

Количественные соотношения двух фаз в отдельных образцах можно вычислить двояким путем: 1) При помощи кривых ДТА и ТГ. 2) Из кривых ДТА при помощи лимитных величин изменения энтальпии, связанной с удалением воды.

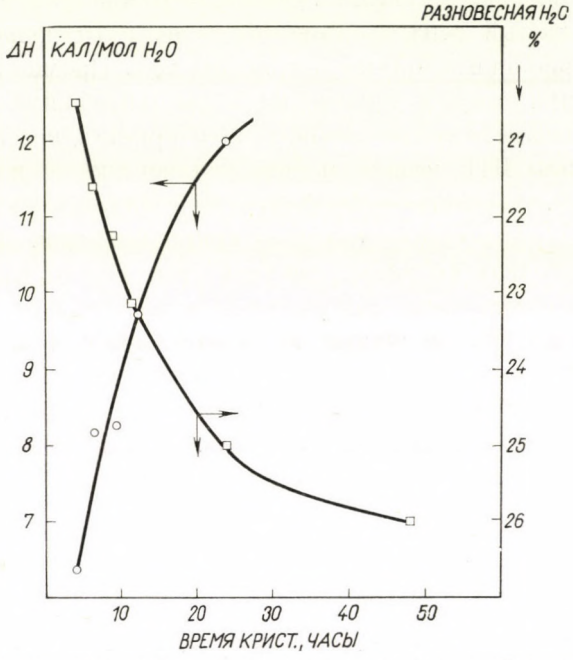


Рис. 7. Изменение энтальпии, связанное с удалением равновесной воды в зависимости от времени кристаллизации

1) $b\ \% = \dfrac{b_v \cdot 100}{26\ c}$ где:

b — количество кристаллической фазы
b_v — количество воды, относящееся к кристаллической структуре
c — количество образца, взятого для анализа
26 — теоретическое содержание воды чистого фауязита в %.

2) $b\ \% = \dfrac{\Delta H_x - 6{,}3}{6{,}5}$

Это соотношение было получено путем решения двух уравнений с двумя неизвестными

$$а + в = 1$$
$$6{,}3а + 12{,}8в = \Delta H_x$$

где:

а — количество геля в единице образца
в — количество кристаллов фауязита в единице образца
6,3 — ккал/моль H_2O — энтальпия воды связанной в геле
12,8 — ккал/моль H_2O — энтальпия воды связанной в фауязите
ΔH_x — изменение энтальпии измеренное в образцах

Точность определения энтальпии была меньше ± 5. При вычислении величин энтальпии может возникнуть ошибка т. к. тот продукт, который мы получаем после 4-х часовой кристаллизации и который на основе рентгеновских наблюдений оказался чистым гелем согласно кривым ДТГ уже содержит небольшую кристаллическую фазу, что снижает процентную величину кристаллической фазы. Точная оценка кривых ДТГ—ТГ усложняется тем, что удаление молекул воды, связанных различными силами, сливается на кривых особенно в случае образцов с высоким содержанием геля. Все это приводит к процентному увеличению кристаллической фазы. Величины, полученные двумя различными методами вычисления показывают, что образцы характеризуемые рентгеновскими наблюдениями как чистый гель, содержат уже в значительном количестве кристаллическую фазу (табл. I).

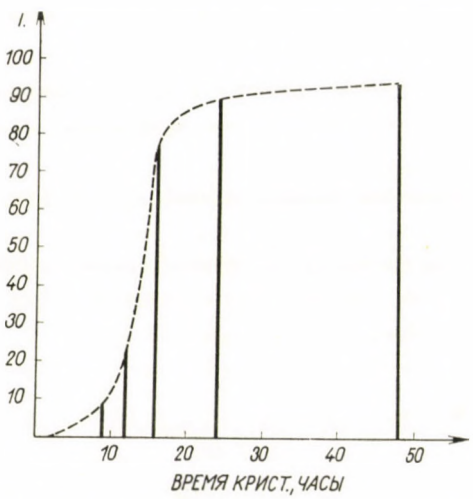


Рис. 8. Интенсивность рентгеновских линий в зависимости от времени кристаллизации. Равновесная вода в %-ах. Время кристаллизации в часах

Исходя из величин энтальпии и точек перегиба ДТГ можно предположить наличие кристаллической фазы в рентген-аморфных образцах выкристаллизированных в течение 4—6 часов, в образцах выкристаллизированных в течение 9—12 часов количество кристаллической фазы больше, чем показывают данные рентгеновских наблюдений.

На рисунке 8 для сравнения приведены интенсивности линий $\boldsymbol{d} = 14{,}4$ Å образцов в зависимости от времени кристаллизации. Изучая ход кристаллизации по времени можно заметить, что имеется взаимосвязь между энтальпия—время и равновесное содержание воды—время, это соотношение постепенно увеличивается и приближается к лимитной величине, рентгеновское изучение одновременно дает S образную взаимосвязь со временем. Значи-

тельное отклонение между двумя кривыми наблюдается только в смесях с высоким содержанием геля. Такое противоречие можно объяснить, если предположим следующий механизм кристаллизации:

В первой фазе кристаллизации примерно до 6-ти часов имеется высокая скорость образования очагов кристаллизации, размер этих очагов небольшой. Хотя рентгенографические измерения не обнаруживают их, изменения энтальпии связанной в них воды и характерный пик на кривых ДТГ показывают на их присутствие. В промежутке от 6—16 часов снижается скорость образования этих очагов, размер очагов достигает лимитных величин. От 16 часов до лимитных величин происходит медленное увеличение кристаллов вплоть до образования чистой кристаллической фазы. Предположение подобного механизма образования подтверждается и тем, что полностью кристаллический синтетический фауязит является монодисперсным и состоит из кристаллов диаметром 1—2 микрона.

Обобщая можно сказать, что в случае синтетических цеолитов применение дериватографического метода оказалось пригодным для исследования процессов кристаллизации и для выяснения механизма кристаллизации. В наших исследованиях, направленных на получение синтетических цеолитов, имеющих свойства молекулярных сит, кроме химических анализов и рентген-дифракционных наблюдений, были проведены дериватографические съемки всех продуктов и их ионообменных производных (**Linde-A** цеолит, синтетический филлипсит, синтетический фауязит и содалит). Эти исследования будут изложены в следующей статье.

РЕЗЮМЕ

В работе приводятся данные преимущественно дериватографических исследований синтетических цеолитов. В модельных опытах авторы показали применение дериватографического метода при изучении кристаллизации синтетического фауязита. Исходя из данных изменения энтальпии при удалении воды и из проекции характерных пик ДТГ, авторы предложили метод для определения соотношения рентген-аморфного геля и кристаллической фазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tóth, K.: Magyar Kémikusok Lapja **10,** 440 (1961).
2. Milligan, W. O., Weiser, H. B.: J. Phys. Chem. **41,** 1029 (1937).
3. *Свешникова, Н. Н., Кузнецов, Н. Н.:* Известия Академии Наук СССР, отделение химических наук, 25 (1946).
4. Koizumi, M.: Mineral J. **1,** No 1. 36 (1953).
5. Koizumi, M.: Sci. Reports Osaka Univ. No 7. 115 (1958).
6. Barrer, R. M., Langley, D. A.: J. Chem. Soc. **1958,** 3804.
7. Barrer, R. M., Langley, D. A.: J. Chem. Soc. **1958,** 3811.
8. Barrer, R. M., Langley, D. A.: J. Chem. Soc. **1958,** 3817.
9. Barrer, R. M., Buser, W., Gütter, W. F.: Helv. Chim. Acta. **39,** 518 (1956).
10. Paulik, F., Paulik, J., Erdey, L.: Z. anal. Chem. **160,** 241 (1958).

Derivatographische Untersuchung von synthetischen Zeoliten, I.

K. TÓTH und T. FLÓRA

Zusammenfassung. Die Vorteile der derivatographischen Untersuchung synthetischer Zeolite sind dargestellt. Die Anwendung der derivatographischen Methode zur Verfolgung des Krystallisationsprozesses des synthetischen Faujazits wird durch Modellversuche gezeigt. Durch Verwertung der Änderungen der Wasserverlustenthalpie und der charakteristischen DTG-Spitzwerte wird ein Verfahren zur Bestimmung des Verhältnisses des röntgen-amorphen Gels und der kristallinen Phase vorgeschlagen.

Derivatographic Investigation of Synthetic Zeolites, I.

K. TÓTH and T. FLÓRA

Summary. The advantages offered by the derivatographic investigation of synthetic zeolites are pointed out. The mode of application of the derivatographic method in following the crystallisation process of synthetic faujazite is shown by model experiments. On plotting the changes in dehydration entalpy and the characteristic DTG peaks, a method is suggested for the determination of the ratio of X-ray amorphous gel and the crystalline phase.

Kálmán Tóth
Mrs. Teréz Flóra } Veszprém, Wartha Vince u. 1—3, Hungary.

DETERMINATION OF IODIDE BY THE METHOD OF SIMULTANEOUS COMPARISON ON THE BASIS OF ITS CATALYTIC EFFECT IN THE REACTION OF Ce(IV)-As(III)

J. BOGNÁR and SZ. SÁROSI

(Department of Chemistry, Technical University for Heavy Industry, Miskolc)

Received November 13, 1962

Of the known catalytic reactions, the reaction Ce(IV)—As(III) catalyzed by iodide is the one which has been studied thus far the most intensively both from a kinetical and from an analytical aspect.

GLEU was first in proving that the otherwise extremely slow reaction

$$2\ Ce^{4+} + As^{3+} = 2\ Ce^{3+} + As^{5+}$$

is catalyzed by iodide and even more by osmium and ruthenium [1]. The catalytic effect of iodide and iodine monochloride, respectively, was utilized by WILLARD and YOUNG [2] in titrimetric analysis for the cerimetric determination of arsenic(III).

It was pointed out first by SANDELL and KOLTHOFF [3] that with the aid of this reaction minute amounts of iodide can be detected and even determined. In the SANDELL and KOLTHOFF method for the determination of iodide [4], two measurements are carried out:

1. The test solution containing x units of iodide is treated with a solution of arsenite and ferroin. Then, the time elapsing from the moment of adding a solution of cerium(IV) to the colour change from blue to red (t_1) is measured with a stop-watch.

2. The second measurement is carried out by the system complemented with known amounts of iodide. Let us presume that in this case the time interval measured ranged t_2. As the time of reaction is inversely proportional to the amount of iodide and directly proportional to the volume,

$$x = \frac{a \cdot v_1 \cdot t_2}{v_2 \cdot t_1 - v_1 \cdot t_2}, \qquad (1)$$

where v_1 and v_2 denote the volume of the reaction mixture in the first and second measurements, respectively.

Recently, quite a number of authors have dealt with this method which has further been developed by other research workers in various directions.

The Sandell—Kolthoff method was essentially refined by BINNERTS [5] in that two subsequent readings of extinction are made at an interval of 15

minutes. The result is calculated by the equation kinetically derivable from a reaction of pseudo-first order:

$$\frac{I_x}{I_s} = \frac{d_x \cdot \log \text{extinction}}{d_s \cdot \log \text{extinction}}, \tag{2}$$

where I_x is the unknown amount of iodine, I_s the known amount of iodine while d the difference between the logarithmic values of the initial and terminal readings of extinction values.

The decrease in the concentration of Ce(IV) was measured by GOTTO and SUDO [6] with the aid of a Pulfrich photometer. A linear correlation proved to exist between the reciprocal value of the time required to attain a given decrease of the concentration of cerium(IV) and the concentration of iodide. The Sandell—Kolthoff method was improved by CHANEY [7, 8] in that the amount of residual (non-reduced) cerium(IV) ions was measured with a specially constructed photometer instead of attaining the full disappearance of colour (complete reduction), at an arbitrary moment.

By the method of ROGINA and DUBRAVCIC [9], the rate of the reaction Ce(IV)—As(III) can be established also in a way that at a given moment the reaction is stopped by adding to the solution an iron(II) salt and a solution of thiocyanate, and the intensity of the formed red colour of iron(III) thiocyanate is measured by photometry. The amount of iron(III) ions formed at the moment when the reaction was stopped is equivalent to that of cerium(IV) ions while the colour intensity of iron(III) thiocyanate is inversely proportional to the concentration of iodide. This latter is determined with the aid of a previously established calibration curve.

The rate of the reaction Ce(IV)—As(III) depends on the concentration of iodide, cerium(IV) and arsenic(III) ions. However, the concentration of iodide (as a catalyst) is stable, and thus, when a relatively high concentration of arsenic(III) is chosen *(i.e.* at a great excess of arsenic(III) ions) the changes in concentration are negligible. Under such conditions, the reaction is kinetically of first order, and the integral equation

$$k = \frac{2.303}{t_2 - t_1} \cdot \log \frac{[\text{Ce(IV)}]_1}{[\text{Ce(IV)}]_2} \tag{3}$$

is valid. Accordingly, on measuring the concentration of cerium(IV) ions at various intervals of the reaction, it is possible to calculate the rate constant of the reaction. As this latter is proportional to the concentration of iodide, its value can be determined in a graphic way.

According to BARKLEY and THOMSON [10], brucine proved to be the most suitable reagent for measuring the concentration of cerium(IV) ions in correlation (3). Namely, brucine reacts instantaneously with the residual amount of cerium(IV), stops the catalytic reaction, and thus the intensity of the developed colour is directly proportional to the concentration of cerium(IV) ions.

In the system Ce(IV)—As(III), iodide is determined by HAHN by means of the potentiometric measurement of the reaction rate [11]. The potentiometric technique offers also the advantage of being able to define the start of the reaction by a definite potential. Thus, the difficulty caused by the uncertainty of the start moment usually defined in catalytic reactions by the actual admixture of reagents is eliminated. A particular advantage of this method is that measurements can conveniently be carried out even in minute volumes of solution, and thus the method lends itself also to microanalyses.

The reaction Ce(IV)—As(III) is catalysed, in addition to iodide, also by Os(VIII) and Ru(VIII), further, though to a smaller extent, even by bromide and chloride. The order of the accelerating affect of halogens is $I^- > Br^- > > Cl^-$ [12].

According to the investigations of SURASITI and SANDELL [13], the reaction catalysed by ruthenium in a solution of 2.0 *M* sulphuric acid proved to be independent of the concentrations of As(III), As(V), Ce(III) and H^+ ions. The reaction rate is of the first order in respect to ruthenium while with the concentration of cerium(IV) it discloses a complicated correlation:

$$-\frac{d[\mathrm{Ce(IV)}]}{dt} = \frac{4.0 \cdot 10^{10}\,[\mathrm{Ru}]\,[\mathrm{Ce(IV)}]^{2.5}}{1 + 2.1 \cdot 10^{3}\,[\mathrm{Ce(IV)}]^{2.5}}. \qquad (4)$$

The rate of the reaction catalysed by osmium is determined, in turn, by the concentration of arsenic(III), and it is not affected at all by that of cerium(IV) [14].

SHIOKAWA [15] was the first in utilising the reaction Ce(IV)—As(III) for the determination of micro amounts of osmium. SAUERBRUNN, further SURASITI and SANDELL, respectively [16, 17] evolved a method for the determination of osmium and ruthenium, after their previous separation, based on their catalytic effect in the system Ce(IV)—As(III).

Recently, CZARNECZKY [18] dealt with the reaction Ce(IV)—As(III) from an analytical aspect. By his procedure, the determination of 0.12—0.76 μg of iodide is based on the amperometric measurement of the reaction rate. An automatic recording method for the determination of iodide was described by ZAK and BAGINSKI [19], while ACKERMAN and MYERS [20] utilised the reaction Ce(IV)—As(III) for the determination of iodine bound by protein. ROBBINS, in turn, used the system Ce(IV)—As(III)—ferroin for the microdetection of iodide in paper and column chromatography [21]. The methods evolved by STOLC [28], O'NEAL and SIMMS [29], further FARRELL and RICHMOND [30], based on the photometric measurement of the colour intensity of the reaction mixture stopped by brucine, are similarly of biological importance.

We have also dealt with the reaction Ce(IV)—As(III) catalysed by iodide, and owing to its practical significance, we attempted the determination of iodide by a new method, based on the principle of simultaneous comparison evolved by one of us (J. B.) [22, 23, 24, 25].

Fundamental principle of the method of simultaneous comparison

In the quantitative determination of components acting as catalysts based on time reactions, generally chronometric methods are applied, *i.e* the determination consists in the measurement of reaction times defined in a various way, and characterising the rate of reaction. In general, the fundamental principle of the method of simultaneous comparison is as follows.

A series of mixtures containing known concentrations of the catalyst are prepared. Under experimental conditions identical with those prevailing in the test solution which contains the "unknown" amount of the component to be determined (identical concentration of reagents, identical total volume), the base reaction is started by the simultaneous addition of one of the reaction components to all the tests. Then, during the course of the time reaction, changes in one of the physical or chemical properties of the solution to be analysed are compared with the changes in the same property of test solutions of known concentration. In essence, the determination is carried out in such a way that in the series of test solutions used for comparison, that one must be found whose property chosen as a basis for comparison is practically identical with that of the solution to be analysed. This can always be attained when the series of test solutions is prepared in a satisfactory tight range of concentration.

In the method of simultaneous comparison, in principle, any physical or chemical properties of the solution correlated with changes in the rate of the catalysed process, such as optical properties of the solution (colour, turbidity, fluorescence, etc.), changes in potential or conductance, etc. may serve as a basis of comparison.

The simultaneous start of the base reaction in the full series of test solutions can be readily carried out on using the "start pipette" evolved by BOGNÁR for this purpose (Fig. 1).

The start pipette consists of the following parts, 1: capillary distributing head with a series of cocks C—C, at the downwards bending end 2 with tailed cock 3 and, respectively, with a rubber ball equipped with a valve (7). The tail of this latter is connected with rubber hose 4. 5: is a capillary suction tube, 6 is a protecting coat applied to 5 when not in use. P—P is a series of pipettes of 1 ml fixed to the distributing head by the rubber hoses 8 in such a way that the glass tube ends are attached to the other glass tube ends. A part of the pipettes, *e.g.* ten pipettes of the 12-membered start pipette equipment shown in Fig. 1 serve for comparison tests while the others for the test to be analysed.

The start pipette is attached at two points, by an adequately designed jaw clamp, loosely to a Bunsen stand, and it freely rotates around capillary distributing head 1 as an axis.

The start pipette equipment is used as follows. The series of cocks C—C is closed, tailed cock 3 is adjusted in a way that the capillary of the distributing

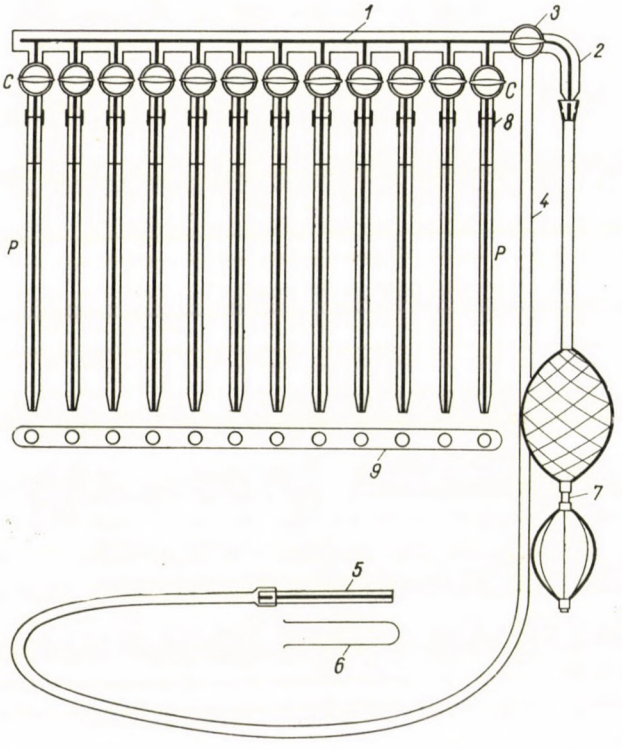


Fig. 1. Scheme of the principle of the "start pipette"

head be open against rubber hose 4 and suction capillary 5, respectively. Then the first cock of the series C *(e.g.* that on the right side) is opened, solution is sucked up into the pipette through 5, and adjusted accurately to the sign, then cock C is closed. The other pipettes are consecutively filled up in a similar way, with the exception of the last one, *e.g.* the one on the extreme left. After filling this last pipette, instead of cock C, cock 3 must be closed (this is important!). Now the start pipette is in an adequately closed state. On starting the reaction, first the series of cocks C—C is consecutively opened (this can be done without any hazards of outflow), than cock 3 is opened in the direction of rubber ball 7, and the start pipette is simultaneously emptied by air pressure.

The start pipette equipment is complemented with a "fastening slide" (9) perforated at equal distances, with the use of which it is possible to adjust all pipettes to be entirely parallel to each other.

In the analysis based on the comparison of optical properties, it is practical to compare the colour of samples in an adequately designed "comparator". The manual comparator designed for this purpose by BOGNÁR is a plexiglass stand for test tubes in which the light from an adequate source is reflected upwards from under, by a mirror which can be rotated around a horizontal axis. On passing this light beam through the test solutions, and using a slide-like device, the optical properties can be comfortably compared [22, 24].

The above described method of simultaneous comparison offers the following advantages over the chronometric methods. No measurement of time is required, and the physical and chemical properties can be compared during the course of reaction. Fluctuations of temperature do not play any role, provided these fluctuations are identical in all the applied test solutions. No blank tests are necessary in the method of simultaneous comparison, and the results are directly obtained without any calculations.

From the aspect of determinations based on time reactions, the method of simultaneous comparison is that of a general availability [22, 23, 24, 25, 26, 27].

Determination of iodide by the reaction Ce(IV)-As(III), using the method of simultaneous comparison

Reagents required

1. 0.1000 *N* solution of sodium arsenite, prepared by dissolving 4.945 g of pure As_2O_3 in 100 ml of 1.0 *N* sodium hydroxide, diluting the solution to 200 or 300 ml, and adding diluted sulphuric acid till the reaction of the solution becomes neutral or slightly acid against litmus paper. Then the solution is diluted to exactly 1000 ml. When turbid, it is filtered through a glass filter.

2. 0.05 *N* solution of cerium(IV) ammonium sulphate, prepared by dissolving 31.65 g of $Ce(SO_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2SO_4 \cdot 2\ H_2O$ in 500 ml of water to which 45 ml of concentrated sulphuric acid was previously added. The solution is diluted to 1000 ml and filtered if turbid. The normality of the solution is to be accurate up to 1%.

3. Iodide stock solution, prepared by dissolving 0.01308 g of pure potassium iodide in 1000 ml of water. This solution contains 10.0 μg of iodide/ml.

4. 1:2000 *M* solution of o-phenanthrolene-iron(II)sulphate, prepared by diluting 2 ml of a 1/40 *M* solution to 100 ml.

5. 2 *N* sulphuric acid.

First of all, the purity of reagents and the absence of iodide contamination must be investigated. In a carefully cleansed test tube, 1 ml of sodium arsenite solution, 1 ml of cerium(IV) ammonium sulphate solution, 1 ml of 2 *N* sulphuric acid, 1 ml of o-phenanthrolene iron(II) sulphate solution and 1 ml of water are measured, and the mixture is allowed to stand at room temperature. The purity of the reagents is satisfactory if the blue tint of the solution does not change within 24 hours.

The determination of iodide by the technique of simultaneous comparison was carried out as follows.

Test tubes previously carefully cleansed with Caro's acid and thoroughly dried are placed in the manual comparator, and the series of test solution prepared. On using a pipette with a 0.01 ml scale, 1 ml of As_2O_3 solution and 1 ml of 2 *N* sulphuric acid are placed into each test tube, then iodide solution of an increasing concentration. Lastly, the volume of each test solution is complemented with distilled water (from a burette) to exactly 4 ml. Also the solutions of the "unknown" substance were prepared in a similar way.

Subsequently, the manual comparator is placed under the parallel standing series of pipettes of the start pipette device, and the comparator is lifted so as to have the ends of pipettes slightly contact the walls of the test tubes. Then, from the previously filled start pipette, 1 ml of cerium(IV) solution is simultaneously added to each reagent mixture. The manual comparator is now held with both hands, vigorously shaken in order to homogenize the mixtures. The unknown test solutions are shifted in the slide of the comparator, and their tint is compared with that of the vicinal standard tests in the way described in the preceding chapter. The colour of the catalysed test solutions turns from red to blue in a shorter or longer period, depending on the actual concentration of iodide. The comparison of colours can start just after starting the reaction, and it can be carried out gradually during its course.

Our investigations proved that in respect to the determination of iodide under the described experimental conditions, the most suitable concentration range for the method of simultaneous comparison is 1.0—0.1 μg. It can be added that in this range of concentration, the colour change of the series of test solutions serving as comparison (*i.e.* the appearance of red tint) occurs (at 22° C) in the periods given in Table I.

Table I

0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0 μg I^-/5 ml
20.8	8.8	5.7	4.4	3.4	2.9	2.5	2.2	2.0	1.8 minutes

In the case of iodide concentrations over 1.5 μg/5 ml the reaction proved to be too quick in respect to the determination, while in concentrations below 0.1 μg I^-/5 ml the progress of the reaction was too slow, and even the application of higher temperature (40° C) in a thermostated bath did not give satisfactory results. We also attempted to carry out the determination in the concentration range of 0.1—0.01 μg of iodide under the described conditions, though on using reagents of a concentration lower by an order of magnitude [0.01 *N* As_2O_3 solution and 0.005 *N* solution of cerium(IV)]. Under such circumstances, the colour change of the redox indicator was already perceptible

in 1—15 minutes at room temperature. However, the reaction times disclosed certain irregularities from which we concluded that this range of concentration is under the given experimental conditions already in the domain of "uncertain reactions".

The correlation of iodide concentration with the reaction time, and, respectively, with the reciprocal value of the reaction time is plotted in Fig. 2 for the concentration range 0.1—1.0 μg I^-/5 ml. In order to obtain more precise values for the reaction times required for plotting the graphs, a Pulfrich photometer was applied at the measurements, and the interval from the

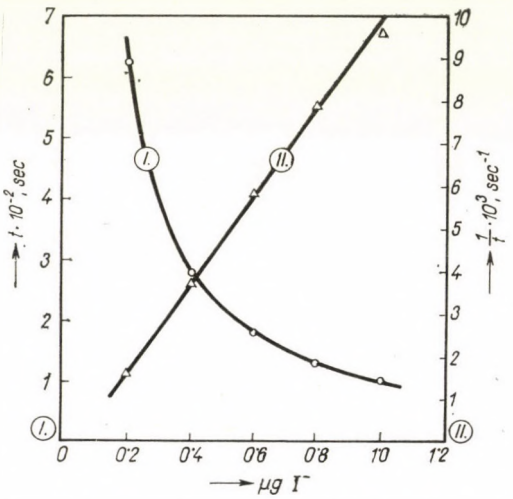


Fig. 2. Correlation between the reaction time (I) and the reciprocal value of the reaction time (II), respectively, and the concentration of iodide

start of reaction till attaining a given extinction value (0.4 E with colour filter S 54) was established with various iodide concentrations. In these experiments, the reagents were present in the test solutions in the previously described concentrations, with the only difference that the total volume throughout ranged 10 ml.

Data in respect to the accuracy of the method of simultaneous comparison were obtained as follows. A series of standards was prepared in a tight range of concentration, *e.g.* 0.2—0.3 μg, 0.3—0.4 μg of I^- in 5 ml volume, which differed from each other by *e.g.* 0.01 μg I^-. Then exactly measured aliquots of these standards were used as "unknown samples", and the determinations were carried out in the way described previously. It appears from the data of Table II that the relative error of the single measurements does not exceed $\pm 5\%$.

According to earlier data of literature [4], a number of elements proved to be inactive in respect to the reaction Ce(IV)—As(III), such as silver, mer-

Table II

Reaction cerium(IV)—arsenite—ferroin

Weighed μg I^-/5 ml	Found μg I^-/5 ml	Relative error, %
0.22	0.225	+2.3
	0.225	+2.3
	0.215	−2.3
	0.210	−4.5
0.25	0.25	
	0.25	0.0
	0.25	
0.28	0.295	+5.3
	0.290	+3.6
	0.280	0.0
	0.295	+5.3
0.52	0.52	0.0
	0.52	0.0
	0.53	+1.9
0.55	0.54	−1.8
	0.545	−0.9
	0.55	0.0
0.58	0.575	−0.9
	0.57	−1.7
	0.565	−2.6
0.82	0.83	+1.2
	0.825	+0.6
	0.82	0.0
	0.81	−1.2
0.85	0.86	+1.2
	0.845	−0.6
	0.845	−0.6
	0.84	−1.2
0.88	0.88	0.0
	0.875	−0.6
	0.875	−0.6
	0.885	+0.6

cury, lead, thallium, copper, gold, bismut, cadmium, antimony, tin, cobalt, nickel, iron, manganese, aluminium, molybdenum, vanadium, titanium, uranium, tungsten and palladium. No catalytic activation of the reaction could be observed in the presence of these elements. However, the reaction was accelerated by bromide in the presence of a manganese(II) salt.

In addition to the above qualitative observations, it appeared desirable to obtain experimental data in respect to the concentration ratios at which the rate of the reaction catalysed by iodide is not affected by alien ions. The method of comparison evolved by us lends itself also to investigations of this nature. The application of the start pipette simplifies to a great extent the study of the effect of alien ions. In this case, both the series of samples

Acta Chim. Hung. Tomus 37. 1963

Table III

Effect of alien salts on the rate of the reaction Ce(IV)-As(III) *catalysed by iodide*

Tests simultaneously started in the series of pipettes of the start pipette

Alien ion	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Notes
	concentration of alien ions, μg/5 ml											
	1000	500	100	50	10	1	0.1	0.01	0.001	0.0001	0.0000	
Ag^+	ppt*	ppt* no colouration	ppt*	ppt*		60′	39′	2′20″	1′45″	1′45″	1′45″	inhibits
Hg^{2+}	no colouration even after 24 hours						1′58″	1′40″	1′42″	1′43″	1′45″	inhibits
Mn^{2+}	1′25″	1′34″	1′35″	1′45″	1′45″	1′45″	1′44″	1′45″	1′45″	1′45″	1′46″	accelerates
WO_4^{2-}	9′35″	3′40″	2′02″	1′55″	1′45″	1′45″	1′45″	1′45″	1′43″	1′45″	1′45″	inhibits
VO_3^-	1′15″	1′30″	1′30″	1′45″	1′45″	1′45″	1′45″	1′45″	1′43″	1′45″	1′45″	accelerates
MoO_4^{2-}	2′10″	1′55″	1′45″	1′45″	1′45″	1′45″	1′44″	1′45″	1′45″	1′45″	1′45″	inhibits
Cl^-	1′35″	1′45″	1′45″	1′45″	1′45″	1′46″	1′45″	1′45″	1′45″	1′44″	1′45″	accelerates
Br^-	1′30″	1′35″	1′35″	1′45″	1′45″	1′46″	1′45″	1′44″	1′45″	1′45″	1′45″	accelerates

* ppt = precipitate.

containing the examined alien salt, and the "blank" tests without alien salt are simultaneously allowed to react with the aid of the start pipette, and during the actual course of reaction the concentrations of alien salt are established in a simple way (by comparing the rates of colour change) at which the rate of the reaction catalysed by iodide is still not affected by the alien salt examined. In these experiments, both the "blank" tests and those containing alien salt had an iodide content of 1.0 g. During the course of reaction, the time elapsed till the colour change was measured with a stop-watch, and thus the results of investigations could be characterised also numerically. The limits of concentration at which the rate of the catalysed reaction is still not affected by alien ions, are disclosed in Table III.

The ions which even in a concentration of 1000 μg/5 ml did not affect the rate of the catalysed reaction are not shown in Table III. *E.g.* copper(II), cadmium, cobalt, nickel, aluminium, iron(III), zinc, calcium, magnesium and lead. On increasing the concentration of acid (sulphuric acid), also the reaction rate increased, though only to a small extent.

Accordingly, the determination of iodide can be carried out by the method of simultaneous comparison with a quite satisfactory accuracy. The method is very simple and quick. The time required to carry out individual determinations can be reduced by the improved technique at which, within one analysing operation, several "unknown" samples are "started" at once.

SUMMARY

Iodide is determined by the authors on the basis of its catalytical effect on the reaction Ce(IV)—As(III), utilizing the "method of simultaneous comparison" recently evolved by Bognár. This method consists of the following procedure. The reaction is simultaneously started with the aid of the "start pipette" designed by BOGNÁR for this purpose, both in a standard sample (or samples) which contain known concentrations of iodide, and in the sample (or samples) containing unknown quantities of iodide, under otherwise quite identical conditions (identical volume and identical concentration of reagents). In the course of the time reaction, changes in the colour of the unknown sample are compared with those of the samples of known iodide concentration. With the use of the described apparatus it is possible to carry out iodide determinations in the concentration range of 0.1 to 1.2 μg of I^-/5 ml. The relative error of the method ranges within $\pm 5\%$. The effect of alien salts on the discussed reaction catalysed by iodide was also quantitatively studied by the authors.

LITERATURE

1. GLEU, K.: Z. anal. Chem. **95,** 305 (1933).
2. WILLARD, H. H., YOUNG, P.: J. Am. Chem. Soc. **50,** 1372 (1933).
3. KOLTHOFF, J. M., SANDELL, E. B.: J. Am. Chem. Soc. **56,** 1426 (1934).
4. KOLTHOFF, J. M., SANDELL, E. B.: Mikrochim. Acta **1,** 9 (1937).
5. BINNERTS, W. T.: Anal. Chim. Acta **10,** 78 (1954).
6. GOTÔ, H., SUDO, E.: J. Chem. Soc. Japan **63,** 1324 (1942).
7. CHANEY, A. L.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **12,** 179 (1940).
8. CHANEY, A. L.: Anal. Chem. **22,** 939 (1950).
9. ROGINA, B., DUBRAVCIC, M.: Analyst **78,** 594 (1953).
10. BARKLEY, R. A., THOMSON, TH. G.: Anal. Chem. **32,** 154 (1960).
11. HAHN, F. L.: Anal. Chem. Acta **11,** 482 (1954).
12. ANDERSON, R. C., LASATER, J. A., LIPPMANN, D.: J. Am. Chem. Soc. **71,** 2577 (1949)

13. SURASITI, C., SANDELL, E. B.: J. Phys. Chem. **63,** 890 (1959).
14. SAUERBRUNN, E. D., SANDELL, E. B.: Mikrochim. Acta **1,** 22 (1953).
15. SHIOKAWA, T.: J. Chem. Soc. Japan **70,** 314, 418 (1949); **71,** 87 (1950).
16. SAUERBRUNN, R. D., SANDELL, E. B.: Mikrochim. Acta **1,** 22 (1953).
17. SURASITI, C., SANDELL, E. B.: Anal. Chim. Acta **22,** 261 (1960).
18. CZARNECZKY, K.: Chem. Analit. Warsaw **5,** 878 (1960).
19. ZAK, B., BAGINSKI, E.: Chem. Analyst **51,** 39 (1962).
20. ACKERMANN, J. A., MYERS, I. T.: Clin. Chem. **5,** 615 (1959).
21. ROBBINS, J.: Compt. Rend. Trav. Labor. Carlsberg, ref. Anal. Abstr. **9,** 1188 (1962).
22. BOGNÁR, J.: Patent appl.
23. BOGNÁR, J.: Nehézipari Műszaki Egyetem Közleményei (in press).
24. BOGNÁR, J.: Nehézipari Műszaki Egyetem Közleményei (in press).
25. BOGNÁR, J.: Mikrochim. Acta **2,** 397 (1963).
26. BOGNÁR, J., JELLINEK, O.: Anal. Chim. Acta (in press).
27. BOGNÁR, J., SIPOS, L.: Mikrochim. Acta (in press).
28. STOLC, V.: Mikrochim. Acta **5,** 710 (1961).
29. O'NEAL, L. W., SIMMS, E. S.: Amer. J. Clin. Pathol. **23,** 493 (1953).
30. FARRELL, L. P., RICHMOND, M. H.: Clin. Chim. Acta (Amsterdam) **6,** 620 (1961).

Jodidbestimmung mit der Simultankomparationsmethode auf Grund der katalytischen Wirkung auf die Reaktion Cerium(IV)-Arsen(III)

J. BOGNÁR und Sz. SÁROSI

Zusammenfassung. Durch Anwendung der »Simultankomparationsmethode«, die unlängst von BOGNÁR entwickelt wurde, bestimmen die Verfasser das Jodid auf Grund seiner katalytischen Wirkung auf die Reaktion Ce(IV)—As(III). Diese Methode wird auf folgende Weise durchgeführt. Man setzt die Reaktion mittels der durch Bognár entwickelten »Startpipette« sowohl in den Standardproben bekannter Jodidkonzentration wie auch in der Probe (bzw. in den Proben) unbekannter Jodidkonzentration — bei sonst identischen Versuchsbedingungen (gleichem Volumen und gleicher Konzentration der Reagentien) — gleichzeitig in Gang. Während der Zeitreaktion werden die Farbänderungen der unbekannten Proben mit denen der Proben bekannter Jodidkonzentration verglichen. Mittels der beschriebenen Apparatur ist es möglich, Jodidbestimmungen im Konzentrationsbereich von 0.1 bis 1,2 μg J^-/5 ml durchzuführen. Der relative Fehler des Verfahrens beträgt nicht mehr als $\pm 5\%$. Die Wirkung von Fremdsalzen auf die genannte durch Jod katalysierte Reaktion wurde von den Verfassern auch quantitativ untersucht.

Определение иодида на основании каталитического действия, оказываемого им в реакции Ce(IV)—As(III), при помощи единовременного компарационного метода

Я. БОГНАР и С. ШАРОШИ

Резюме. Авторы провели определение иодида на основании оказываемого им каталитического действия в реакции Ce(IV) – As(III), при помощи разработанного Богнаром «единовременного компарационного метода». Прием основывается на том, что в сравнительных образцах, содержащих иодид в известных концентрациях и в образце (образцах) с неизвестной концентрацией иодида, при одинаковых прочих условиях (одинаковый объем, одинаковая концентрация реактивов) единовременно вызывают реакцию при помощи стартовой пипетки Богнара. В процессе временной реакции в подходящем компараторе сравнивают изменение цвета неизвестного образца с изменением цвета образцов с известной концентрацией иодида. При помощи показанного прибора определение можно проводить в диапазоне концентраций 0,1 – 1,2 μг J^-/5 мл. Относительная точность не превышает $\pm$ 5%-ов. При этом авторы изучали также и количественно влияние посторонних солей на катализуемую иодидом реакцию.

Prof. Dr. János BOGNÁR
Frl. Szilvia SÁROSI
Miskolc, Egyetemváros, Ungarn.

BESTIMMUNG DER ELEKTROLYTISCHEN DISSOZIATIONSKONSTANTE VON FLUORWASSERSTOFF BEI 25°C AUF GRUND DER LEITFÄHIGKEITSMESSUNG

T. ERDEY-GRÚZ, L. MAJTHÉNYI und E. KUGLER

(Lehrstuhl für Physikalische Chemie und Radiologie der L. Eötvös Universität, Budapest Elektrochemische Forschungsgruppe der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 20. Juni 1962

Die Eigenschaften der wäßrigen Lösung des Fluorwasserstoffes sind noch nicht eindeutig geklärt. Es läßt sich als allgemein anerkannt betrachten, daß in wäßrigen Fluorwasserstofflösungen, deren Konzentration 0,001 Mol/l übertrifft, außer dem Gleichgewicht

$$HF \rightleftarrows H^+ + F^- \qquad K_1 = \frac{[H^+]\,[F^-]}{[HF]} \tag{1}$$

auch mit dem Gleichgewicht

$$F^- + HF \rightleftarrows HF_2^- \qquad K_2 = \frac{[HF_2^-]}{[F^-]\,[HF]} \tag{2}$$

zu rechnen ist. Die Werte der Dissoziationskonstanten jedoch, die von verschiedenen Autoren für diese Gleichgewichte angegeben wurden, weichen stark voneinander ab (s. Tab. I).

Tabelle I

Dissoziationskonstanten des Fluorwasserstoffes bei 25° C nach verschiedenen Autoren

Autor	$K_1 \cdot 10^4$	K_2	Verfahren
PICK [1]	7,2	5,5	Nach Leitfähigkeitsmessungen von OSTWALD [4] und DEUSSEN [5]
DAVIES und HUDLESTON [2]	7,4	4,7	Nach Leitfähigkeitsmessungen von DEUSSEN [5] und eigenen Messungen der Überführungszahlen
ANTHONY und HUDLESTON [3]	7,4	4,7	
ROTH und Mitarbeiter [6]	2,2 5,5	— —	Aus der Verdünnungswärme Aus p_H-Messungen
AUMERAS [7]	1,67		Aus Leitfähigkeitsmessungen
WOOSTER [8]	6,89	3,1	Nach Leitfähigkeitsmessungen von DEUSSEN [5]
BROENE und DE VRIES [9]	6,71	3,96	Aus Messungen der EMK

Ein Teil der Autoren, die die Dissoziation des Fluorwasserstoffes untersucht haben [1, 2], rechneten auf Grund des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes; nur WOOSTER [8] berücksichtigte in seinen Berechnungen die Debye—Hückelsche Theorie der Wechselwirkung der Ionen. MAC INNES und SHEDLOVSKY [10] haben jedoch festgestellt, daß die Leitfähigkeitsmethode unter Berücksichtigung des Debye—Hückelschen Grenzgesetzes zur Bestimmung der Dissoziationskonstante schwacher Säuren nur in sehr verdünnten Lösungen anwendbar ist (z. B. im Falle der Essigsäure nur bei Säurekonzentrationen unterhalb $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l); die Leitfähigkeitswerte, die der Berechnung von WOOSTER zu Grunde lagen, bezogen sich jedoch auf konzentriertere Lösungen, so daß die von ihm angegebenen Gleichgewichtskonstanten nicht als genügend verläßlich betrachtet werden können.

Die Bestimmung der Dissoziationskonstante aus Messungen der EMK ist deshalb schwierig, weil die Messung des Potentials in verdünnten Lösungen nicht genau genug ist, während die Extrapolation von Werten für größere Konzentrationen unverläßlich ist, besonders da die Abhängigkeit von der Konzentration häufig nicht linear ist [11]. BROENE und DE VRIES [9] führten Messungen in verhältnismäßig konzentrierten Lösungen (0,01—0,1 Mol/l) aus und bestimmten die Dissoziationskonstanten graphisch. Die Werte der Aktivität des Natriumfluorids, die sie bei ihren Berechnungen verwendeten, stimmen jedoch nicht mit den isopiestischen Angaben überein.

FREDENHAGEN [13] fand auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen auch bei Lösungen von Konzentrationen unterhalb von 0,001 Mol/l keinen konstanten Wert für K_1.

Die sprunghaft ansteigende praktische Bedeutung der Fluorverbindungen begründet eine sorgfältige Klärung der Elektrochemie des Fluors. Dies ist auch aus theoretischen Gründen in mehreren Beziehungen wünschenswert; es genüge hier der Hinweis darauf, daß das Fluoridion das kleinste beständige Anion ist, dessen Ausmaße ohne Solvatation nahezu jenen des Hydroxylions gleich sind, da ergeben sich aus dem Vergleich der Beweglichkeiten der beiden Ionen gewisse Schlüsse auf den Wanderungsmechanismus des Hydroxylions.

Auf Grund des Vorangegangenen wurde vorerst unter entsprechend ausgewählten Versuchsbedingungen die Leitfähigkeit von Fluorwasserstofflösungen so geringer Konzentration bestimmt, für welche das Debye—Hückelsche Grenzgesetz gültig ist, und hieraus die thermodynamische Dissoziationskonstante des Fluorwasserstoffes bestimmt. Da zu dieser Berechnung auch der Grenzwert der Leitfähigkeit der Natriumfluoridlösung nötig ist, und die diesbezüglichen Literaturangaben abweichen, wurde auch die Leitfähigkeit von wäßrigen Natriumfluoridlösungen als Funktion der Konzentration bestimmt und hieraus die Beweglichkeit des Fluoridions auf unendliche Verdünnung extrapoliert.

Versuchsverfahren

Die Leitfähigkeit wurde in einer Wechselstrombrücke (bei einer Frequenz von 1200 Hz), mittels eines nichtreaktiven Dekadenwiderstandes und Brückenarm-Widerstände der Firma Sullivan ausgeführt. Als Stromquelle diente ein Tonfrequenzgenerator, als Nullinstrument ein Oszilloskop mit vorgeschaltetem, selektivem Verstärker.

Die Messungen wurden im Ölthermostat bei 25 $\pm$ 0,002° C ausgeführt und die Temperatur an einem Beckmannthermometer geprüft.

Da zur Untersuchung von Fluorwasserstoff- und Natriumfluoridlösungen Glas- und Quarzgefäße nicht verwendet werden konnten, wurden Leitfähigkeitsmeßgefäße verschiedenen Inhaltes für Lösungen verschiedenen Widerstandes aus Teflon bzw. Polyäthylen angefertigt. Die Teflonzelle wurde aus einem Block geformt (Abb. 1). Die Platinelektroden wurden in Teflonstopfen befestigt, indem in die Stopfen ein Loch gebohrt wurde, dessen Durchmesser geringer, als jener des, an die Platinbleche gelöteten Drahtes war, und der Stiel der Elektroden wurde mittels eines dünneren Platindrahtes in das Loch eingezogen. Die genau passenden

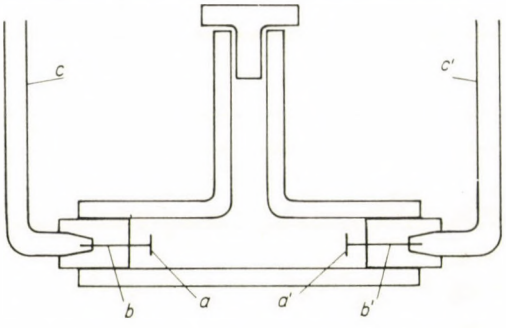


Abb. 1. Leitfähigkeitszelle aus Teflon
a—a': Platinelektroden; b—b': Teflonstopfen; c—c': Glasrohre

Teflonstopfen wurden in die Zelle kräftig eingepreßt. Die Stromzuleitung erfolgte durch Glasrohre, die in die Stopfen dicht eingesetzt werden konnten. Durch wiederholte Bestimmung der Leitfähigkeitskapazität der Gefäße wurde festgestellt, daß die Kapazität der Zellen konstant war und an den Paßstellen keine Fugen verblieben. Ein Nachteil der Teflonzellen besteht darin, daß das Einfüllen schwerfällig ist, da sie undurchsichtig sind und die Blasen, die beim Einfüllen leicht an der Wand entstehen, nicht sichtbar sind. Auf ähnliche Art wurden Leitfähigkeitsmeßgefäße auch aus Polyäthylen, unter Verwendung von Rohren entsprechender Abmessungen gefertigt. Bei den Polyäthylengefäßen wurden jedoch die Elektrodenhalter und die Glasrohre durch Schmelzen dicht in der Zelle befestigt. Die Kapazität der Polyäthylengefäße mußte häufig geprüft werden, da die Kapazität, wahrscheinlich wegen Strukturänderungen des niedrig erweichenden Materials und wegen irreversibler Volumänderungen mit der Zeit zunahm. Diese Kapazitätsänderung ist jedoch bei eintsprechender Halterung der Zellen so gering, daß sie eine genaue Messung nicht vereitelt. Zur Kontrolle wurde die Leitfähigkeit einzelner Lösungen in Zellen beider Art gemessen; die Meßergebnisse stimmten innerhalb der Fehlergrenze gut überein. Die Lösung zur Messung der Leitfähigkeitskapazität enthielt 0,74625 g Kaliumchlorid in 1000 g Wasser (mittels Kupfergewichte an der Luft gewogen), deren spezifische Leitfähigkeit $\varkappa = 0{,}014078_9$ Ohm^{-1} cm^{-1} bei 25° C beträgt [17].

Zur Darstellung der *Fluorwasserstofflösungen* wurde Fluorwasserstoff analytischen Reinheitsgrades wiederholt in einem Platinapparat destilliert. Da sich die Säure durch einfache Destillation nicht von dem, als Verunreinigung anwesenden Siliciumtetrafluorid befreien läßt, wurde die zweite Destillation über wenig Natriumfluorid ausgeführt. Die Stammlösung wurde aus der geringen Mittelfraktion der dritten Destillation bereitet.

Die Konzentration der Fluorwasserstoff-Stammlösung betrug etwa 0,2 Mol/l. Die Säurekonzentration wurde durch verzögerte potentiometrische Titrierung unter Verwendung von Wasserstoffelektroden bestimmt. Die zu titrierende Lösung wurde in einem Polyäthylengefäß mittels Einwägung durch Natriumhydroxidlösung der Konzentration 0,1 Mol/l, nahezu neutralisiert, die Lösung hierauf in die paraffinierte Titrationszelle eingebracht und der Äquivalenz-

punkt mittels Natriumhydroxidlösung der Konzentration 0,01 Mol/l eingestellt. Die Potentialänderung betrug im Äquivalenzpunkt 20—30 mV je Tropfen der Natriumhydroxidlösung. Die Reproduzierbarkeit der Bestimmung der Fluorwasserstoffkonzentration betrug $\pm 0{,}02\%$.

Der Faktor der carbonatfreien Natriumhydroxidlösung der Konzentration 0,1 Mol/l wurde mittels 0,1 Mol/l Salzsäure bestimmt, die ihrerseits auf Kaliumhydrogencarbonat eingestellt wurde. Die Genauigkeit der Säurebestimmung betrug 0,05%.

Die Lösungen zu den Messungen wurden durch Einwägung und Verdünnung mit Leitfähigkeitswasser hergestellt. Zur Vertreibung des Kohlendioxids aus den derart hergestellten Lösungen wurde im Polyäthylengefäß während einer Stunde Stickstoff durchgeleitet und hierauf die Lösung durch Überlauf unter Stickstoffdruck in die entsprechende Kunststoffzelle gefüllt. Der Stickstoff wurde zwecks Reinigung durch Pyrogallol-, Chrom(II)-chlorid- und konzentrierte Kaliumhydroxidlösung geleitet. Zur Vermeidung einer Konzentrationsänderung der zu untersuchenden Lösung, wurden vor das Polyäthylengefäß zwei Waschgefäße mit Lösung der gleichen Zusammensetzung geschaltet.

Zur Darstellung des *Leitfähigkeitswassers* wurde destilliertes Wasser über alkalischem Kaliumpermanganat destilliert. Das derart gewonnene destillierte Wasser wurde in gereinigter Stickstoffatmosphäre in der, von THIESSEN [19] vorgeschlagenen Einrichtung unter Verwendung von Quarzkühler und Vorlage wieder destilliert. Die Leitfähigkeit dieses Wassers betrug etwa $0{,}4 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$. Bei Fluorwasserstofflösungen von Konzentrationen unterhalb 0,001 Mol/l, die aus diesem Wasser bereitet wurden, zeigte sich jedoch eine stärkere Verminderung der Leitfähigkeit mit der Konzentration, als auf Grund des Grenzgesetzes zu erwarten wäre. An Hand der Untersuchungen von HEDVALL und WEILER [20] wurde angenommen, daß aus dem, bei der Destillation verwendeten Quarzgefäß eine geringe Menge „löslichen Siliciumdioxids" ins Wasser gelangt, dessen Reaktion mit dem Fluorwasserstoff bei sehr verdünnten Lösungen eine beträchtliche Verringerung der Leitfähigkeit verursachen kann. Deshalb wurde das, auf die beschriebene Art hergestellte Leitfähigkeitswasser nochmals aus einem Platin-Destillierapparat in eine Polyäthylenvorlage destilliert, damit es weder mit Quarz, noch mit Glas in Berührung komme.

Darstellung der *Natriumfluoridlösung*. Da das Natriumfluorid in geringem Maße hydrolysiert, ist anzunehmen, daß das trockene Salz keine streng stöchiometrische Zusammensetzung aufweist und die Hydrolyse in verdünnten Lösungen, besonders in Anwesenheit von Kohlendioxid eine beträchtliche Änderung der Leitfähigkeit verursachen kann. Deshalb wurden Natriumfluoridlösungen genauer Zusammensetzung auf die nachstehende Art hergestellt, mit der Zielsetzung, daß in den Meßlösungen nach der Unterdrückung der Hydrolyse durch Säureüberschuß die Wasserstoffionenkonzentration 10^{-7} Mol/l (oder etwas mehr) betrage, und die derart verursachte Leitfähigkeitsänderung durch Korrektion berücksichtigt werde. Mehrfach umkristallisiertes Natriumhydrogencarbonat analytischen Reinheitsgrades wurde bei ca. 280° C in Carbonat umgewandelt und hieraus eine Stammlösung von etwa 0,1 Mol/l hergestellt. Die Konzetration der Stammlösung wurde durch elektrometrische Titration mittels 0,1 bzw. 0,01 normaler Säure mit einer Genauigkeit von 0,05% bestimmt.

Durch Mischung berechneter Mengen von Natriumcarbonat- und Fluorwasserstoff-Stammlösungen wurde im Polyäthylengefäß eine Stammlösung von Natriumfluorid einer Konzentration von ca. 0,1 Mol/l hergestellt. Zur Darstellung einer Lösung, auf deren Leitfähigkeit die Hydrolysenprodukte praktisch ohne Wirkung sind, wurde im Überschuß zu Partien der obigen Lösung Fluorwasserstoff verschiedener, geringer Mengen (unter 0,1%) zugefügt. Die derart hergestellten Natriumfluoridlösungen wurden mittels Durchleitung von gereinigtem Stickstoff von Kohlendioxid befreit. Das p_H der Lösungen wurde bestimmt, und da dies bei der Verdünnung um etwa 0,1 anstieg, wurde zur Sicherung der Zurückdrängung der Hydrolyse auch in verdünnten Lösungen, als Stammlösung jene mit einem p_H von $6{,}7 \pm 0{,}1$ angenommen. Eine Änderung des p_H um 0,1 Einheit ändert die Leitfähigkeit höchstens um 0,01%.

Die Meßlösungen wurden aus der Stammlösung mittels Einwägung im Polyäthylengefäß durch Verdünnung mit Leitfähigkeitswasser hergestellt. Die Leitfähigkeitsänderung, die durch den angewandten Fluorwasserstoffüberschuß und die noch verbleibenden Verunreinigungen des Leitfähigkeitswassers verursacht wurden, wurde in den gemessenen spezifischen Leitfähigkeitswerten der Lösungen nach der, von MAC INNES und SHEDLOVSKY [10] angegebenen Art durch die nach folgender Formel berechnete Korrektur berücksichtigt:

$$\varkappa_k = \varkappa_s + 0{,}350\ c_{H^+} + 0{,}196\ c_{OH^-} + 0{,}055\ c_{F^-}$$

wo $\varkappa_s$ die mit dem Leitwert des reinen Wassers ($\varkappa_{Wasser} = 0{,}55 \cdot 10^{-7}\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$) korrigierte spezifische Leitfähigkeit des, durch Durchleiten gereinigtem Stickstoffes von Kohlendioxid befreiten Leitfähigkeitswassers ist; dies wird als Neutralsalzkorrektion bezeichnet.

c_{H^+} und c_{OH^-} ist die Wasserstoff- bzw. Hydroxylionenkonzentration der Lösung, auf Grund der p_H-Messung berechnet.

$c_{F^-} = c_{H^+} - c_{OH^-}$ ist die Konzentration der, von der Dissoziation des Säureüberschusses herrührenden Fluoridionen.

$\varkappa_k$ ist die korrigierte spezifische Leitfähigkeit.

Der p_H-Wert wurde durch ein elektronisches p_H-Meßgerät an einer, aus der zu messenden Lösung bereiteten Wasserstoffelektrode gegen eine Kalomelelektrode gemessen. Das Diffusionspotential wurde durch eine Brücke aus konzentrierter Kaliumchloridlösung vermindert.

Es wurden auch Lösungen aus sorgfältig bereitetem und im Exsiccator aufbewahrtem Natriumfluorid, unter Zurückdrängung der Hydrolyse durch Zugabe geringer Mengen (unterhalb 0,1%) Fluorwasserstoffes angefertigt. Die Leitfähigkeit stimmte mit jener, der nach obigem Verfahren hergestellten Lösungen überein.

Versuchsergebnisse

Die Äquivalentleitfähigkeitswerte, die in den Natriumfluoridlösungen gemessen wurden, sind in Spalte 2 der Tabelle II angeführt. Aus der Leitfähigkeit der Lösungen verschiedener Konzentration wurde auf Grund der

Tabelle II

Äquivalentleitfähigkeit von Natriumfluoridlösungen bei 25° C

$c \cdot 10^3$; Mol/l	$\Lambda_{Gemessen}$	$\Lambda_{Berechnet}$
22,274	94,49	94,53
12,432	96,89	96,99
7,8310	98,53	98,58
7,8310	98,55	98,58
3,6725	100,61	100,62
2,2114	101,62	101,64
0,71044	103,11	103,24
0,70911	103,36	103,24
0,35919	103,96	103,86
0,29254	104,15	104,01

Gleichung von ONSAGER [21] der angenäherte Grenzwert der Leitfähigkeit (Λ_0') berechnet. Dieser Näherungswert ändert sich mit der, zur Berechnung angenommenen Konzentration. Durch Extrapolation der Λ_0'-Werte nach SHEDLOVSKY [22] auf $c = 0$ (Abb. 2) wurde die Äquivalentleitfähigkeit der unendlich verdünnten Natriumfluoridlösung bestimmt:

$$\Lambda_0 = 105{,}42 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \tag{3}$$

Die Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit genügt nach SHEDLOVSKY der Gleichung

$$\Lambda_c = \Lambda_0 - A\sqrt{c} + Bc(1 - \alpha\sqrt{c}), \tag{4}$$

wo $A = \alpha\Lambda_0 + \beta$ (α und β sind theoretisch berechenbare Konstanten) und B eine Versuchskonstante ist. Da in wäßrigen Lösungen bei 25° C $\alpha = 0{,}2273$, $\beta = 59{,}78$ und nach Abb. 2 $B = 75{,}0$ beträgt, wird die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit der Natriumfluoridlösungen durch folgende Gleichung angegeben:

$$\Lambda_{c,\mathrm{NaF}} = 105,42 - 83,76\sqrt{c} + 75{,}0\,c\,(1 - 0{,}2273\sqrt{c}). \qquad (5)$$

Die nach Gl. (5) berechneten Werte der Äquivalentleitfähigkeit sind in Spalte 3 der Tab. II enthalten. Gemessene und berechnete Werte stimmen befriedigend überein.

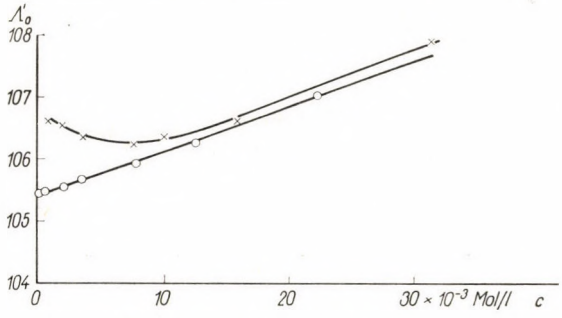


Abb. 2. o Eigene Messungen; × Messungen von WALDEN

In Abb. 2 sind vergleichsweise auch die aus Messungen von WALDEN [14] berechneten Werte von Λ_0' als Funktion der Konzentration dargestellt. Wie ersichtlich, weichen die beiden Reihen von Λ_0'-Werten bei höheren Konzentrationen kaum voneinander ab, während die Abweichung bei niedrigeren Konzentrationen, wahrscheinlich wegen der Hydrolyse, die WALDEN nicht berücksichtigte, beträchtlich ist.

Aus dem Grenzwert der Äquivalentleitfähigkeit des gelösten Natriumfluorids und der, durch MACINNES und Mitarbeiter [23] bestimmten Beweglichkeit des Natriumions (auf unendliche Verdünnung extrapoliert: $u_{0,\mathrm{Na}^+} = 50{,}11$ Ohm^{-1} cm^2) ergibt sich für die Beweglichkeit des Fluoridions bei 25° C:

$$u_{0,\mathrm{F}^-} = 55{,}31 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^2.$$

Die, bei verschiedenen Konzentrationen (c) gemessenen Äquivalentleitfähigkeiten Λ_c der Fluorwasserstofflösungen sind in Spalte 4 der Tab. III angeführt.

Tabelle III

Äquivalentleitfähigkeit und Dissoziationskonstante wäßriger Fluorwasserstofflösungen bei 25° C

$c \cdot 10^3$	$c_i \cdot 10^4$	Λ_{c_i}	Λ_c	$K'_1 \cdot 10^4$	$K_1 \cdot 10^4$
0,17772	1,4465	403,23	328,19	6,33	6,15
0,23317	1,8144	403,02	313,61	6,36	6,16
0,36193	2,5810	402,56	287,08	6,42	6,18
0,46323	3,1220	402,40	271,21	6,45	6,18
0,52013	3,4018	402,29	263,11	6,43	6,16
1,1082	5,8679	401,45	212,56	6,60	6,24
2,4079	9,6985	400,42	163,77	6,81	6,33
2,5136	10,161	400,35	161,83	6,89	6,40
5,1952	15,951	399,21	122,55	7,07	6,44
5,4654	16,461	399,05	120,19	7,09	6,45
11,686	25,863	397,70	88,00	7,35	6,53

Deutung der Ergebnisse

Die stöchiometrische Dissoziationskonstante (K') läßt sich mittels des Dissoziationsgrades (α), der Elektrolytkonzentration (c) bzw. der Ionenkonzentration ($c_i = \alpha\, c$) wie folgt ausdrücken:

$$K' = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{c_i^2}{c - c_i}. \tag{6}$$

Aus Leitwerten ist

$$c_i = \frac{1000 \varkappa}{\Lambda_{c_i}}, \tag{7}$$

wo $\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit der Lösung, und Λ_{c_i} die Äquivalentleitfähigkeit der vollkommen dissoziierten Säure der Ionenkonzentration c_i ist, welche nach dem Kohlrausch-schen Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung berechnet werden kann. Im Falle des Fluorwasserstoffes ist

$$\Lambda_{c_i,\mathrm{HF}} = \Lambda_{\mathrm{HCl}} - \Lambda_{\mathrm{NaCl}} + \Lambda_{\mathrm{NaF}} \tag{8}$$

Da nach SHEDLOVSKY [24]

$$\Lambda_{\mathrm{HCl}} = 426{,}04 - 156{,}70\ \sqrt{c} + 165{,}5\ c\,(1 - 0{,}2273\sqrt{c})$$
$$\Lambda_{\mathrm{NaCl}} = 126{,}42 - 88{,}53\ \sqrt{c} + 89{,}5\ c\,(1 - 0{,}2273\ \sqrt{c})$$

beträgt, und Λ_{NaF} durch Gl. (5) ausgedrückt werden kann, wird

$$\Lambda_{c_i,\mathrm{HF}} = 405{,}04 - 151{,}93\ \sqrt{c_i} + 151{,}0\ c_i\,(1 - 0{,}2273\ \sqrt{c_i}).$$

Zur Berechnung von c_i wurde in erster Näherung $\Lambda_{c_i,\mathrm{HF}}$ gleich $\Lambda_{0,\mathrm{HF}}$ betrachtet. Unter Verwendung der, aus Gleichung (7) berechneten Ionenkonzentration wurde aus Gleichung (9) eine zweite Näherung von $\Lambda_{c_i,\mathrm{HF}}$ erhalten, die in der nächsten Näherung verwendet wurde. Dieses Verfahren wurde solange fortgesetzt, bis sich der Wert von $\Lambda_{c_i,\mathrm{HF}}$ in zwei aufeinanderfolgenden Näherungen nicht weiter änderte. Im allgemeinen genügten drei Näherungen. Die stöchiometrischen Dissoziationskonstanten (K_1'), die mittels der aus diesen $\Lambda_{c_i,\mathrm{HF}}$-Werten berechneten Ionenkonzentrationen auf Grund von Gl. (6) berechnet wurden, sind in Spalte 5 der Tab. III angeführt.

Zwischen thermodynamischer (K) und stöchiometrischer Dissoziationskonstante besteht folgender Zusammenhang:

$$K = \frac{\gamma_i^2}{\gamma_{\mathrm{HF}}} K' , \tag{10}$$

wo γ_i der mittlere Aktivitätskoeffizient der Ionen und γ_{HF} der Aktivitätskoeffizient der nicht dissoziierten Säure ist. Da bei Gültigkeit der Debye—Hückel-Theorie

$$-\log \gamma_i = 0{,}5065 \sqrt{c_i} \tag{11}$$

und im Grenzfall $\gamma_{\mathrm{HF}} = 1$ ist, wird

$$\log K = \log K' - 1{,}013 \sqrt{c_i} . \tag{12}$$

Die auf Grund der Gl. (12) berechneten thermodynamischen Dissoziationskonstanten (K_1) für Lösungen verschiedener Fluorwasserstoffkonzentrationen sind in Spalte 6 der Tab. III angegeben. Wie aus der Tabelle ersichtlich, ändert sich die thermodynamische Dissoziationskonstante für Lösungen unterhalb 0,001 Mol/l innerhalb des experimentellen Fehlers nicht und beträgt

$$K_1 = (6{,}16 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-4} .$$

In konzentrierteren Lösungen steigt der Wert von K_1 mit der Konzentration.

In Abb. 3*a* ist $\log K_1'$ als Funktion von $\sqrt{c_i}$ aufgetragen. Wie ersichtlich, steigt $\log K_1'$ in verdünnteren Lösungen linear mit $\sqrt{c_i}$ an und stimmt gut mit der, aus der Debye–Hückel-Theorie berechneten Geraden überein. Der graphisch extrapolierte Wert beträgt: $K_1 = 6{,}16 \cdot 10^{-4}$. In konzentrierteren Lösungen verläuft die Kurve überhalb der theoretischen Gerade. Dieser Anstieg läßt sich nicht dadurch erklären, daß in diesen Lösungen die Annahme $\gamma_{\mathrm{HF}} = 1$ nicht mehr zutrifft, daß die Abmessung der Ionen nach GRONWALL und Mitarbeitern [25] oder der Einfluß der Viskosität nach DAVIES [26] nicht berücksichtigt wurde, da all diese Wirkungen gering, und von entgegengesetzter Richtung sind. Diese Wirkungen erklären z. B. die Abweichung der Kurve $K' - \sqrt{c_i}$ von der Geraden bei größeren Konzentrationen im Falle der Essigsäure, die in Abb. 3*b* nach Messungen von SHEDLOVSKY dargestellt ist.

Im Falle der Fluorwasserstofflösungen ist jedoch die Änderung von K_1' mit der Konzentration entgegengesetzter Richtung wie bei den Essigsäurelösungen. Deshalb müssen wir zur Erklärung die Annahme heranziehen, daß in etwas konzentrierteren Lösungen neben dem Gleichgewicht (1) auch das Gleichgewicht (2) berücksichtigkeit werden muß. Dieses Gleichgewicht kann jedoch zur Zeit nur mit zahlreichen Vernachlässigungen in Rechnung gestellt werden. So betrachtet z. B. WOOSTER [8] die Beweglichkeit der Ionen F^- und HF_2^- als gleich, berechnet die Aktivitäts- und Leitfähigkeitskoeffi-

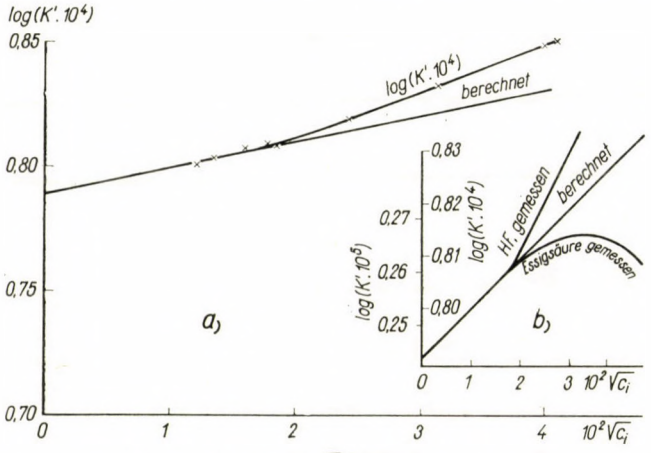


Abb. 3. a) Werte von $\log K_1'$ als Funktion von $\sqrt{c_i}$; b) Abweichungen der Kurven $K' - \sqrt{c_i}$ von der Gerade

zienten auch in konzentrierteren Lösungen auf Grund der Debye—Hückel—Onsager-Theorie usw. (s. Tab. I). Die Dissoziationskonstanten wurden für Lösungen über 0,001 Mol/l nach WOOSTER berechnet. Die erhaltenen Werte sind: $K_1 = 6{,}32 \cdot 10^{-4}$ und $K_2 = 3{,}22$. Dieser Wert für K_1 weicht um einige Prozente von jenem ab, der aus der Leitfähigkeit der verdünnteren Lösungen berechnet wurde. Dies ist nicht überraschend, wenn man an die genannten Vernachlässigungen denkt. Die Aufklärung der Dissoziations- bzw. Assoziationsverhältnisse sowie der genauen Gleichgewichtsverhältnisse der Fluorwasserstofflösungen von Konzentrationen überhalb 0,001 Mol/l erfordert jedoch weitere experimentelle Untersuchungen.

Auf Grund unserer Untersuchungen läßt sich daher feststellen, daß in Fluorwasserstofflösungen von Konzentrationen unterhalb 0,001 Mol/l, praktisch nur mit dem Dissoziationsvorgang $HF \rightleftarrows H^+ + F^-$ gerechnet werden muß. Unter diesen Umständen wird das Verhalten des Fluorwasserstoffes durch die Debye—Hückel-Theorie gut wiedergegeben und die Dissoziationskonstante kann im Einklang mit der Theorie bestimmt werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit des Natriumfluorids in wäßriger Lösung bei 25,00° C wurde experimentell ermittelt. Der Grenzwert der Äquivalentleitfähigkeit einer wäßrigen Lösung des Natriumfluorids betrug $\Lambda_{0,NaF} = 105{,}42$ Ohm^{-1} cm^2.

Bei 25° C war die Beweglichkeit des Fluoridions $u_{0,F^-} = 55{,}31$ Ohm^{-1} cm^2 (falls die des Natriumions $u_{0,Na^+} = 50{,}11$ Ohm^{-1} cm^2 betrug).

Auf Grund der Leitfähigkeitsmessungen in verdünnten wäßrigen Fluorwasserstofflösungen wurde — im Einklang mit der Debye—Hückel-Theorie — die thermodynamische Dissoziationskonstante des Gleichgewichtes $HF \rightleftarrows H^+ + F^-$ bei 25° C bestimmt, wobei sich der Wert $K_1 = 6{,}16 \pm 0{,}02 \cdot 10^{-4}$ ergab. In Lösungen von einer Konzentration über 0,001 Mol/l sind außer der einfachen Dissoziation auch andere Vorgänge zu berücksichtigen.

LITERATUR

1. Pick, H.: W. Nernst Festschrift. (Halle) 1912. S. 360.
2. Davies, O. W., Hudleston, L. J.: J. Chem. Soc. **125,** 260 (1924).
3. Anthony, J. D. C., Hudleston, L. J.: J. Chem. Soc. **127,** 1122 (1925).
4. Ostwald, W.: Z. physik. Chem. **7,** 428 (1891); Z. prakt. Chem. **32,** 302 (1885).
5. Deussen, E.: Z. anorg. Chem. **44,** 312 (1905).
6. Roth, W. A., Pahlke, H., Bertram, A., Börger, E.: Z. Elektrochem. **43,** 350 (1937).
7. Aumeras, M.: J. Chim. Phys. **25,** 300 (1928).
8. Wooster, Ch. B.: J. Amer. Chem. Soc. **60,** 1609 (1938).
9. Broene, H. H., de Vries, T.: J. Amer. Chem. Soc. **69,** 1644 (1947).
10. MacInnes, D. A., Shedlovsky, Th.: J. Amer. Chem. Soc. **54,** 1429 (1932).
11. v. Halban, H., Kortüm, G.: Z. physik. Chem. **A 170,** 351 (1934).
12. Conway, B. E.: Electrochemical Data. (Elsevier Publ. Co.) 1952. S. 66.
13. Fredenhagen, K., Wellmann, M.: Z. physik. Chem. **A 162,** 454 (1932).
14. Walden, P.: Z. physik. Chem. **2,** 49 (1888).
15. Lorenz, R., Neu, W.: Z. anorg. Chem. **116,** 45 (1921).
16. Kahlweit, M.: Z. physik. Chem. N. F. **21,** 436 (1959).
17. Parker, H. C., Parker, E. W.: J. Amer. Chem. Soc. **46,** 66 (1937).
18. Brauer, G.: Handbuch der präparativen anorganischen Chemie. (Stuttgart) 1954. S. 120.
19. Thiessen, P. A., Herrmann, K.: Z. Elektrochem. **43,** 66 (1937).
20. Hedvall, J. A., Weiler, O.: Z. anorg. Chem. **239,** 295 (1938).
21. Onsager, L.: Physik. Z. **27,** 388 (1926); **28,** 277 (1927).
22. Shedlovsky, Th.: J. Amer. Chem. Soc. **54,** 1405 (1932).
23. MacInnes, D. A., Shedlovsky, Th., Longsworth, L. G.: J. Amer. Chem. Soc. **54,** 2757 (1932).
24. Shedlovsky, Th.: J. Amer. Chem. Soc. **54,** 1411 (1932).
25. Gronwall, Th., LaMer, V. K., Sandved, K.: Physik. Z. **29,** 358 (1928).
26. Davies, C. W. J.: J. Amer. Chem. Soc. **54,** 3776 (1932).

Determination of the Constant of Electrolytic Dissociation of Hydrogen Fluoride on the Basis of Conductance Measurements at 25° C

T. ERDEY-GRÚZ, L. MAJTHÉNYI and E. KUGLER

Summary. The dependence on concentration of the equivalent conductance of sodium fluoride was experimentally determined in an aqueous solution at 25.00° C. The limit value of the equivalent conductance of the aqueous solution of sodium fluoride ranged $\Lambda_{0,NaF} = 105.42$ ohm^1 cm^2.

The mobility of the fluorine ion: $u_{0,F^-} = 55.31$ ohm^{-1} cm^2 at 25°C (provided that of the sodium ion is $u_{0,Na} = 50.11$ ohm^{-1} cm^2).

On the basis of conductance measurements in diluted aqueous solutions of hydrogen fluoride, in accordance with the Debye—Hückel theory, the thermodynamical dissociation constant of the equilibrium $HF \rightleftarrows H^+ + F^-$ was determined at 25° C, yielding the value $K_1 = (6.16 \pm 0.02) \cdot 10^{-4}$. However, in solutions of concentrations over 0.001 mole/l, in addition to simple dissociation, also another process must be taken into account.

Определение константа электролитической диссоциации фтористого водорода при 25 °C на основании измерения проводимости

Т. ЭРДЕИ-ГРУЗ, Л. МАЙТЕНИ и Э. КУГЛЕР

Резюме. Авторы экспериментально определили зависимость проводимости фтористого натрия от концентрации в водном растворе, при 25° С. Предельные величины эквивалентной проводимости водного раствора фтористого натрия: $\Lambda_{0,NaF} = 105{,}42$ ом$^{-1}$см^2.

Подвижность фтористого иона: $u_{0,F^-} = 55{,}31$ ом$^{-1}$см^2, при 25° С (если подвижность иона натрия: $u_{0,Na^+} = 50{,}11$ ом$^{-1}$см^2).

На основании измерения проводимости разбавленных водных растворов фтористого водорода, в согласии с теорией Дебей—Хюккель, авторы определили константа термодинамической диссоциации равновесия $HF \rightleftarrows H^+ + F^-$ при 25° С: $K_1 = (6{,}16 \pm \pm 0{,}02) \cdot 10^{-4}$. У растворов, концентрация которых превышает 0,001 моль/л, кроме простой диссоциации необходимо учесть также и иной процесс.

Prof. Dr. Tibor ERDEY-GRÚZ
Lajos MAJTHÉNYI
Frl. Elvira KUGLER
Budapest VIII. Puskin u. 11—13.

ÜBER DIE WIRKUNG EINES SINUSSTROMS AUF ELEKTRODENVORGÄNGE, XIII.*

WIRKUNG EINES WECHSELSTROMS AUF DIE VERTEILUNG EINIGER GALVANISCHER ÜBERZÜGE

T. ERDEY-GRÚZ und J. DÉVAY

(Lehrstuhl für Physikalische Chemie und Radiologie der L. Eötvös Universität, Budapest, Forschungsgruppe für Elektrochemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 16. Juni 1962

In unseren früheren Mitteilungen [1—6] wurde festgestellt, daß dem elektrolysierenden Gleichstrom überlagerter Wechselstrom die an den Elektroden auftretende Überspannung verändert. Grund dieser Erscheinung ist die asymmetrische Polarisierbarkeit der Elektroden, derzufolge die, durch die Einwirkung des Wechselstromes auftretenden, periodischen Potentialschwankungen das Zeitmittel des Elektrodenpotentials gegenüber dem bei Gleichstrompolarisation beobachteten Potential verschieben.

Die überspannungsverringernde Wirkung des Wechselstromes verändert die Verteilung des Gleichstromes zwischen parallel geschalteten Quecksilberkathoden in Schwefelsäurelösung [7]. Die Verteilung des Gleichstromes zwischen den polarisierbaren Elektroden wird teils durch die geometrischen Verhältnisse der Zelle (Verhältnis des Widerstandes der Lösungspartien zwischen der Anode und den verschiedenen Kathoden), teils durch die Polarisation der verschiedenen Kathoden bestimmt, indem der Potentialunterschied, der sich aus dem Spannungsabfall am Ohmschen Widerstand zwischen Kathoden und Anode und den auftretenden Polarisationen zusammensetzt, für jede Kathode gleich wird. Wenn durch die Elektroden auch Wechselstrom geleitet wird und dessen Verteilung zwischen den einzelnen Kathoden nicht gleich ist, so wird hierdurch die Polarisation der Kathoden verschieden beeinflußt. Demzufolge ändert sich unter der Einwirkung des Wechselstromes auch die ursprüngliche Verteilung des Gleichstromes.

Auf Grund des Vorangegangenen erscheint es möglich, die Gleichmäßigkeit von galvanischen Überzügen durch Wechselstrom zu beeinflussen. Im Weiteren teilen wir die Ergebnisse unserer diesbezüglichen Untersuchungen in Verbindung mit der elektrolytischen Abscheidung von Nickel, Silber, Kupfer und Zink mit.

Aus der chemischen Literatur sind Untersuchungen bekannt, aus denen hervorgeht, daß unter Einwirkung von Wechselstrom, der dem elektrolysierenden Gleichstrom überlagert wird, an den Elektroden mehrere, verschiedene

* Mitteilung XII: Magyar Kémiai Folyóirat, **68**, 373 (1962); Acta Chim. Hung. **37**, 251 (1963).

Vorgänge verlaufen können [8—10]. Diese stellen die prinzipielle Grundlage jener galvanischen Verfahren dar, bei denen durch Richtungswechsel des elektrolysierenden Stromes blanke Überzüge erhalten werden [11—16]. Hier wird nämlich der Metallüberzug verhältnismäßig grober Struktur, der durch den kathodischen Stromstoß abgeschieden wird, durch den anodischen Strom elektrolytisch poliert. Die polarisationsvermindernde Wirkung des Wechselstromes bzw. der periodischen Änderung der Stromrichtung wurde auch von mehreren Forschern beobachtet [11—34]. Dieser Umstand ist in der Praxis deshalb vorteilhaft, weil infolge der geringeren Überspannung eine größere elektrolysierende Stromdichte verwendet werden kann und daher die Dauer der Galvanisierung abnimmt. Die Benützung der Wirkung des Wechselstromes ist im Gegensatz zur Verwendung von polarisationserniedrigenden Hilfsstoffen besonders vorteilhaft, weil aus letzteren an den Elektroden unerwünschte Zersetzungsprodukte entstehen können. Wegen der polarisationsvermindernden Wirkung des Wechselstromes wurde eine Verschlechterung der Streuwirkung des galvanischen Bades beobachtet. Es findet sich jedoch in der Literatur kein Hinweis darauf, daß Erfolge bezüglich der gleichmäßigen Gestaltung der galvanischen Überzüge eben durch eine bewußte Regelung der Verteilung des Wechselstromes erzielt worden wären.

Die Meßverfahren; Meßresultate und ihre Deutung

Der Einfluß des Wechselstromes auf die Polarisation der Kathoden galvanischer Bäder wurde in der, auf Abb. 1. skizzierten Einrichtung untersucht. Der elektrolysierende Gleichstrom wurde durch den elektronischen Stromstabilisator G_1 geliefert. Der Strom wurde über das Strommeßgerät A_1 und die Drossel H_1 der Selbstinduktion von 90 Hy an die Kathode M_1 und die Anode M_2 der galvanischen Zelle gelegt. Der Wechselstrom wurde von dem, durch den Tonfrequenzgenerator angetriebenen Leistungsverstärker G_2 über das Milliampèremeter A_2 und den Kondensator C_1 der Kapazität von 12 μF zu den beiden Elektroden der Zelle geleitet. Der Kondensator und die Drossel dienten zur Abtrennung des Gleich- und Wechselstromkreises. Das Zeitmittel des Elektrodenpotentials der Kathode gegenüber der K_1 n-Kalomelelektrode wurde am Gleichspannungs-Röhrenvoltmeter V_1 gemessen, das mit einem entsprechenden Siebkreis versehen war.

Die Elektroden M_1 und M_2 bestanden aus dem gleichen, dem benutzten galvanischen Bad entsprechenden Metall und wurden mittels Pizein in Glasröhren befestigt. Die Oberfläche der Anode betrug in jedem Fall ein Vielfaches jener der Kathode. Die Elektroden wurden vor der Messung mit Schleifpapier gereinigt.

Das verwendete Nickelbad enthielt 40 g kristallines Nickelsulfat und 35 g Natriumacetat, das Silberbad 30 g Silbernitrat, 20 g Natriumcyanid und 20 g Kaliumnitrat, das Zinkbad 150 g kristallines Zinksulfat, 50 g Ammoniumsulfat und 10 g Borsäure, das Kupferbad schließlich 200 g kristallines Kupfersulfat und 30 g konz. Schwefelsäure je Liter.

Die Messungen wurden derart ausgeführt, daß das Elektrodenpotential jeweils 5 Minuten nach Einstellung eines Stromstärkewertes abgelesen wurde, da sich das Elektrodenpotential nach dieser Zeit nur noch unwesentlich veränderte. Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt.

Das Elektrodenpotential (ε, gegenüber der n-Kalomelelektrode) der Nickelelektrode der Oberfläche 0,85 cm^2 und der Silberelektrode der Oberfläche 0,4 cm^2 bei Gleichstrompolarisation in der entsprechenden Galvanisierlösung, ist als Funktion der Gleichstromstärke ($i_=$) auf Abb. 2 dargestellt.

Wie ersichtlich, nimmt die Steilheit der Polarisationskurve nach größeren Stromstärken hin stetig ab, woraus hervorgeht, daß die Polarisierbarkeit der Elektrode von beliebigem Elektrodenpotential ausgehend in Richtung positiver

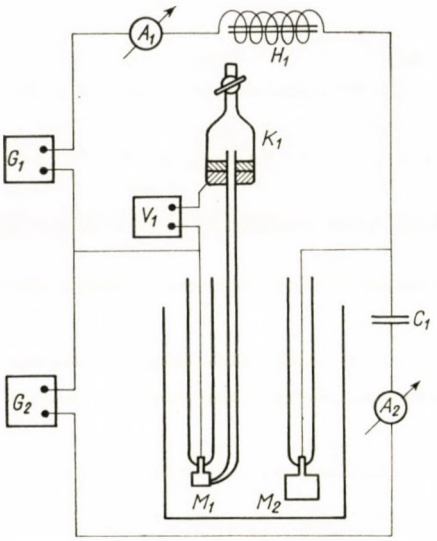


Abb. 1. Einrichtung zur Untersuchung der Wirkung des Wechselstromes auf das Elektrodenpotential

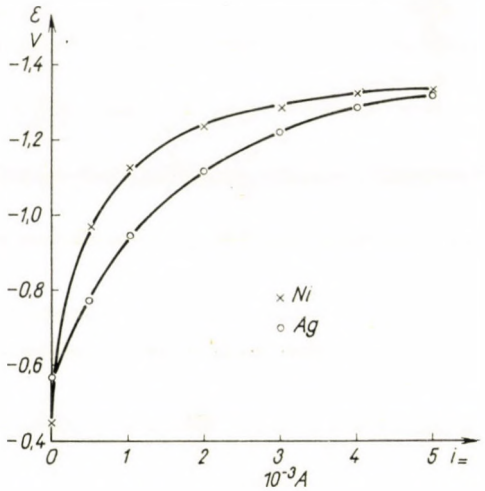


Abb. 2. Gleichstrom-Polarisationskurve der Nickel- und Silberelektrode

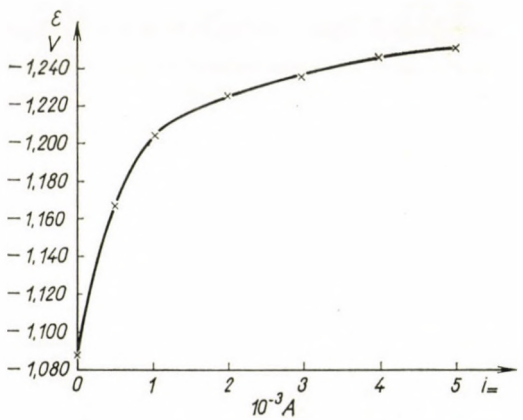


Abb. 3. Gleichstrom-Polarisationskurve der Zinkelektrode

und negativer Potentiale asymmetrisch ist. Das Gleiche läßt sich auf Grund der Gleichstrom-Polarisationskurven auf Abb. 3 und 4 über die Zinkelektrode der Oberfläche 0,25 cm² und die Kupferelektrode der Oberfläche 0,4 cm² aussagen.

Die Wirkung des überlagerten Wechselstromes auf das Elektrodenpotential wurde im Falle der Ni-Elektrode bei einer Gleichstromstärke von $i_{=} = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ A, im Falle der Ag-Elektrode bei $i_{=} = 2{,}8 \cdot 10^{-3}$ A in der

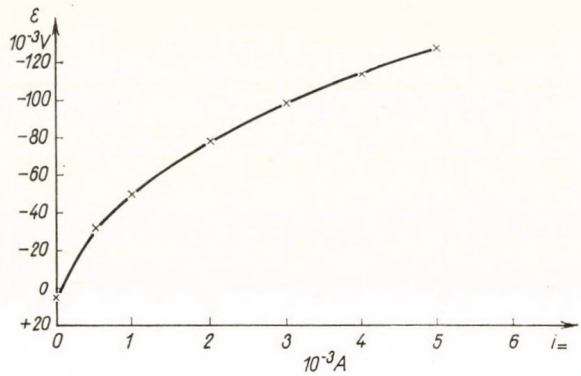


Abb. 4. Gleichstrom-Polarisationskurve der Kupferelektrode

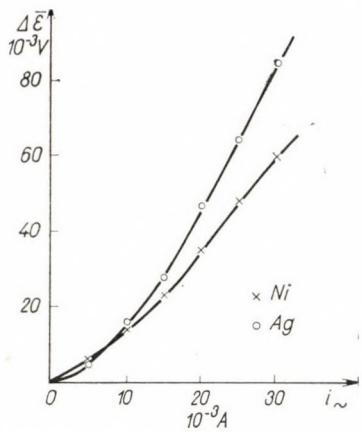


Abb. 5. Einfluß der Stärke des Wechselstromes auf die Potentialänderung an der Nickel- und Silberelektrode

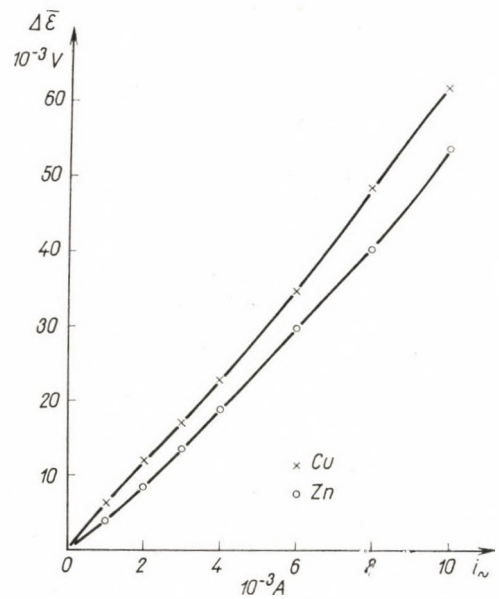


Abb. 6. Einfluß der Stärke des Wechselstromes auf die Potentialänderung an der Zink- und Kupferelektrode

entsprechenden Lösung untersucht (die entsprechenden Stromdichten sind näherungsweise den, bei der Galvanisierung üblichen Stromdichten gleich). In beiden Fällen verschob der Wechselstrom der Frequenz $f = 150$ Hz (Effektivstärke $i_{\sim}$) das Zeitmittel des Elektrodenpotentials (Änderung des Mittel-

wertes $\overline{\Delta\varepsilon}$) nach Abb. 5 in positiver Richtung. Die, durch die Asymmetrie der Polarisierbarkeit verursachte Änderung, ist um so größer, je größer $i_{\sim}$ ist. Ähnliche Feststellungen gelten für die Potentialänderungen, die der Wechselstrom der Frequenz $f = 150$ Hz an der Zn-Elektrode bei $i_{=} = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ A und an der Cu-Elektrode bei $i_{=} = 2 \cdot 10^{-3}$ A verursacht (s. Abb. 6).

Die Wirkung der Frequenz auf $\overline{\Delta\varepsilon}$ ist für den Fall der Ni- und Ag-Elektroden, unter den gleichen Bedingungen, wie vorher, bei $i_{\sim} = 10 \cdot 10^{-3}$ A

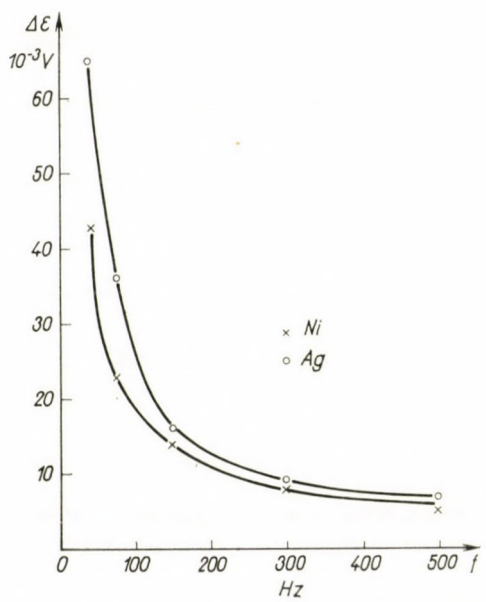


Abb. 7. Einfluß der Frequenz des Wechselstromes auf die Potentialänderung an der Nickel- und Silberelektrode

aus Abb. 7 ersichtlich: die Potentialänderung ist um so geringer, je größer die Frequenz ist.

Da der Wechselstrom die Polarisation der Ni-, Ag-, Cu- und Zn-Elektroden verändert, steht zu erwarten, daß die galvanischen Überzüge durch die Überlagerung von Wechselstrom entsprechender Verteilung gleichmäßiger gemacht werden können. Abb. 8 stellt die Einrichtung dar, die zur Ausführung von entsprechenden Modellversuchen an Ni und Ag verwendet wurde.

In das galvanische Bad der oben angegebenen Zusammensetzung tauchten die beiden Ni- bzw. Ag-Kathoden M_3 und M_4 der gleichen Oberfläche. Den galvanisierenden Gleichstrom lieferte der elektronische Stromstabilisator G_3. Der Strom wurde über die Widerstände $R_1 = R_2 = 22\ \Omega$ an die Kathoden M_3 und M_4 sowie über das Strommeßgerät A_3 und die Drossel H_2 der Selbst-

induktion von 90 Hy an die Anode M_5 gelegt, die aus dem gleichen Metall bestand, wie die Kathoden, jedoch eine wesentlich größere Oberfläche aufwies. Die Verteilung der Intensität des galvanisierenden Stromes und somit der Menge des abgeschiedenen Metalles zwischen den Kathoden hängt von der — veränderlichen — Anordnung der Elektroden M_3, M_4 und M_5 ab.

Die, durch die einzelnen Kathoden fliessende Stromstärke hängt nämlich von den im Stromkreis befindlichen Widerständen R_1 und R_2, dem Ohmschen Widerstand der Lösungspartie zwischen Anode und Kathode sowie der Polarisation der Elektroden ab. Im Falle des Ag-Bades mußte bei

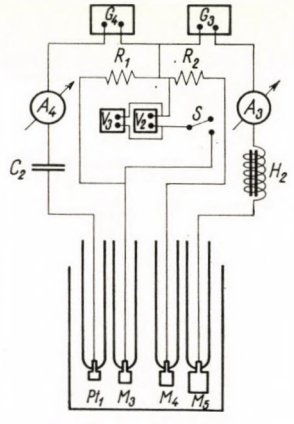


Abb. 8. Modellvorrichtung zur Untersuchung der Wirkung des Wechselstromes auf die Verteilung des galvanischen Überzuges

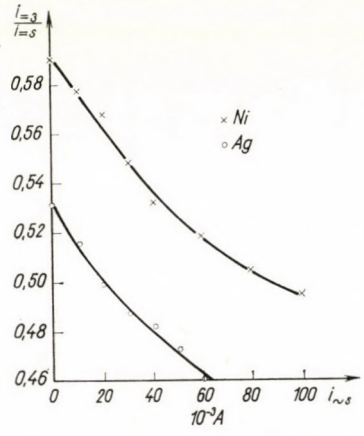


Abb. 9. Ergebnisse der Modellmessungen bezüglich der Wirkung der Intensität des Wechselstromes auf die Verteilung des Nickel- und Silberüberzuges

diesen Messungen die Konzentration des KNO_3 von den üblichen 120 g/l auf 20 g/l verringert werden, damit die Leitfähigkeit der Lösung gering genug werde. Nur bei einer derartigen Leitfähigkeit ließ sich nämlich die Stromverteilung durch die gegenseitige Verschiebung der Elektroden regeln.

Den Wechselstrom zur Beeinflussung der Verteilung des galvanisierenden Stromes lieferte der, mit einem Leistungsverstärker versehene Tonfrequenzgenerator G_4. Der Strom wurde über die Widerstände R_1 und R_2, das Milliampèremeter A_4 und den Kondensator C_2 der Kapazität von 12 μF an die Elektroden M_3, M_4 und Pt_1 gelegt. Durch verschiedene Anordnung der Elektrode Pt_1 konnte die Verteilung des Wechselstromes zwischen den Elektroden M_3 und M_4 geregelt werden. Der Kondensator und die Drossel dienten zur Abtrennung der Gleich- und Wechselstromkreise.

Die Verteilung des Gleich- und Wechselstromes zwischen M_3 und M_4 wurde durch Messung des durch die Ströme an den Widerständen R_1 und R_2

verursachten Spannungsabfalles bestimmt. Zur Messung des Spannungsabfalles diente unter Zwischenschaltung des Umschalters S das Wechselspannungs-Röhrenvoltmeter V_2 und das, mit entsprechendem Siebkreis versehene Gleichspannungs-Röhrenvoltmeter V_3.

Bei kathodischer Abscheidung von Nickel beträgt die Oberfläche der Kathoden je 0,85 cm², die gesamte (der galvanisierenden Stromdichte entsprechende) Gleichstromstärke ($i_{=s}$ am Instrument A_3 gemessen) $5 \cdot 10^{-3}$ A; für den Fall der Silberabscheidung sind die entsprechenden Zahlen 0,4 cm² bzw. $i_{=s} = 5{,}6 \cdot 10^{-3}$ A. Anfertigung und Vorbereitung der Elektroden zur

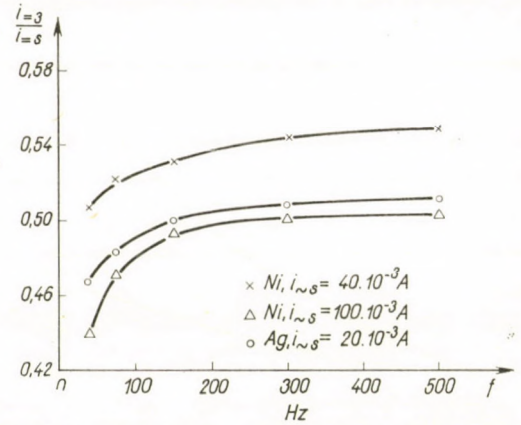


Abb. 10. Ergebnisse der Modellmessungen bezüglich der Wirkung der Frequenz des Wechselstromes auf die Verteilung des Nickel- und Silberüberzuges

Messung sowie die Ausführung der Messungen ist mit der weiter oben beschriebenen identisch.

Im Verlauf der Messungen wurde zuerst die Gesamtintensität des Wechselstromes ($i_{\sim s}$ am Instrument A_4 gemessen) bei $f = 150$ Hz und gegebener Anordnung der Elektroden variiert. Die Meßergebnisse sind auf Abb. 9 dargestellt. Wenn wir den, durch die Elektrode M_3 fließenden Gleich- und Wechselstrom mit $i_{=3}$ und $i_{\sim 3}$ bezeichnen so ergibt sich im dargestellten Fall bei Vernickelung ein Verhältnis $\frac{i_{\sim 3}}{i_{\sim s}} = 0{,}428$, bei Versilberung ein solches von $\frac{i_{\sim 3}}{i_{\sim s}} = 0{,}444$ infolge der gegebenen Anordnung der Elektroden Pt_1, M_3 und M_4. Wie ersichtlich, ist ohne Anwendung von Wechselstrom ($i_{\sim} = 0$) $\frac{i_{=3}}{i_{=s}}$ verhältnismäßig groß, d.h. die Elektroden M_3, M_4 und M_5 waren derart angeordnet, daß der größere Teil des Gleichstromes durch M_3 floß. Bei allmählichem Anstieg von $i_{\sim}s$ nimmt $\frac{i_{=3}}{i_{=s}}$ in beiden Fällen ab, d.h. der Wechsel-

strom lenkt den Gleichstrom immer mehr nach der Elektrode M_4 hin. Grund der Erscheinung ist nach dem Vorangegangenen, daß (dem geringen Wert von $\frac{i_{\sim 3}}{i_{\sim S}}$ entsprechend) der größere Teil des Wechselstromes durch die Elektrode M_4 fließt und daher der Wechselstrom die Polarisation dieser Elektrode stärker herabsetzt, als jene von M_3. Die Änderung der Verteilung des Gleichstromes ist schließlich eine Folge dieses Einflusses auf die Polarisation der Elektroden.

Den Einfluß der Frequenz des Wechselstromes auf die Verteilung des Gleichstromes unter sonst gleichen Verhältnissen, wie vorher, veranschaulicht

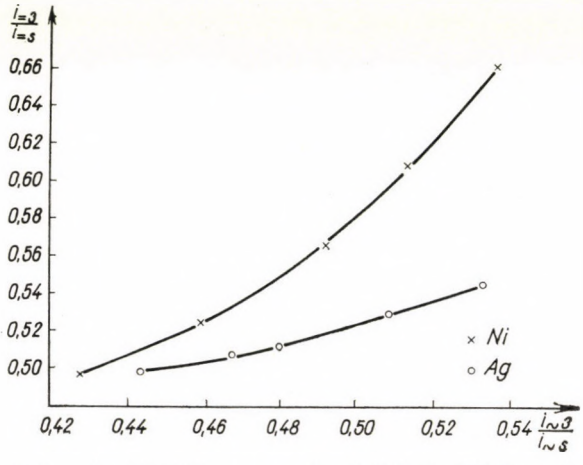


Abb. 11. Ergebnisse der Modellmessungen bezüglich der Wirkung der Verteilung des Wechselstromes auf die Verteilung des Nickel- und Silberüberzuges

Abb. 10. Wie ersichtlich, verringert eine Erhöhung der Frequenz die Wirkung des Wechselstromes auf die Verteilung des Gleichstromes. Die Wirkung läßt sich hier damit erklären, daß — wie bereits früher dargelegt — der Einfluß des Wechselstromes auf die Polarisation der Elektroden mit zunehmender Frequenz abnimmt.

Durch die Änderung der Anordnung der Elektrode Pt_1 läßt sich die Verteilung des Wechselstromes zwischen den Elektroden M_3 und M_4 beeinflussen. Durch die Änderung der Verteilung $\left(\text{die durch } \frac{i_{\sim 3}}{i_{\sim S}} \text{ gekennzeichnet ist}\right)$, ändert sich auch $\frac{i_{=3}}{i_{=S}}$. Die Verhältnisse unter Einwirkung von Wechselstrom der Frequenz $f = 150$ Hz sind für das Nickelbad bei $i_{\sim S} = 100 \cdot 10^{-3}$ A, für das Silberbad bei $i_{\sim S} = 20 \cdot 10^{-3}$ A auf Abb. 11 dargestellt. Es läßt sich feststellen, daß der Wechselstrom die Metallabscheidung an der Elektrode M_3 um so mehr erhöht, je mehr die Intensität des Wechselstromes, der durch die

Elektrode M_3 fließt, gegenüber den durch M_4 fließenden Anteil, durch entsprechende Anordnung der Elektrode Pt_1 gesteigert wird. Diese Erscheinung läßt sich ebenfalls durch die größere Wirkung des Wechselstromes größerer Intensität auf die Polarisation erklären.

Aus den geschilderten Modellversuchen geht hervor, daß durch Wechselstrom, der mittels einer Hilfselektrode (Pt_1) zugeleitet wird, infolge dessen Wirkung auf die Polarisation der Kathode, die Menge des abgeschiedenen Metalles an den parallel geschalteten Kathoden beeinflußt werden kann. Da bei der Galvanisierung die verschiedenen Stellen der zu überziehenden

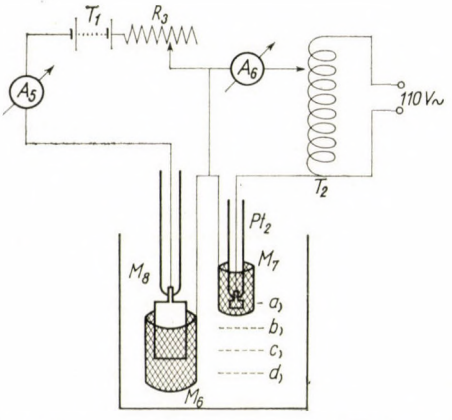


Abb. 12. Einrichtung zur Untersuchung der Wirkung des Wechselstromes auf die Verteilung des galvanischen Überzuges

Oberfläche als parallel geschaltete Kathoden betrachtet werden können, kann die Verteilung (Stärke) des Metallüberzuges an den verschiedenen Stellen der Oberfläche durch überlagerten Wechselstrom beeinflußt werden.

Die Wirkung des Wechselstromes auf die Gleichmäßigkeit von galvanischen Ni-, Ag-, Zn- und Cu-Überzügen wurde auch praktisch erprobt. Die Messungen wurden nach dem Schaltschema der Abb. 12 ausgeführt.

Den zu galvanisierenden Gegenstand bildeten die, in das galvanische Bad tauchenden Platinnetz-Elektroden M_6 und M_7 (Gesamtfläche ca. 1 dm^2). Den Gleichstrom lieferte die Akkumulatorbatterie T_1 über den Widerstand R_3, das Strommeßgerät A_5 und die, aus dem entsprechenden Metall gefertigte Anode M_8. Der Widerstand R_3 diente zur Einstellung der entsprechenden Stromstärke. Den Wechselstrom der Frequenz von 50 Hz lieferte der, an das Lichtnetz von 110 V Spannung angeschlossene Toroidtransformator T_2 über das Ampèremeter A_6 und die Platinelektrode Pt_2. Die Menge des abgeschiedenen Metalles wurde durch Wägung der beiden Netzelektroden bestimmt. Die Anordnung der Elektroden war innerhalb einer Meßreihe unverändert.

Die Zusammensetzung der galvanischen Bäder entsprach der früher angegebenen, mit dem Unterschied, daß die Konzentration des KNO_3 im Silberbad die allgemein übliche von 120 g/l war. Die Gleichstromstärke und die Dauer der Elektrolyse betrug für die verschiedenen galvanischen Bäder:

Ni: $i_{=S} = 0{,}27$ A, 2 Std.; Ag: $i_{=S} = 0{,}70$ A, 0,5 Std.;

Zn: $i_{=S} = 1$ A, 1 Std.; Cu: $i_{=S} = 0{,}5$ A, 1 Std.

Die Meßergebnisse sind in Tab. I enthalten. In der Tabelle sind die Ver-

Tabelle I

Galvanisches Bad	$i_{\sim S}$ A	$\frac{m_7}{m_6}$	Galvanisches Bad	$i_{\sim S}$ A	$\frac{m_7}{m_6}$
Ni	0	0,68	Zn	0	0,70
	0,1	0,71		0,1	0,84
	0,2	0,75		0,2	0,96
	0,3	0,84		0,3	1,04
	0,4	0,92		0,4	1,05
	0,5	0,92		0,5	1,05
	0,6	0,98		0,6	1,20
	0,7	1,05		0,7	1,34
	0,8	1,08		0,8	1,41
	0,9	1,10		0,9	1,48
	1,0	1,13		1,0	1,51
Ag	0	0,74	Cu	0	0,54
	0,1	0,81		0,1	0,74
	0,2	0,84		0,2	0,83
	0,3	0,82		0,3	0,97
	0,4	0,91		0,4	1,02
	0,5	0,97		0,5	1,14
	0,6	0,96		0,6	1,23
	0,7	1,01		0,7	1,23
	0,8	1,10		0,8	1,30
	0,9	1,16		0,9	1,45
	1,0	1,19		1,0	1,53

hältnisse der an den Elektroden M_6 und M_7 abgeschiedenen Mengen (m_6 und m_7) für verschiedene galvanische Bäder als Funktion von $i_{\sim S}$ angegeben. Wie ersichtlich geht bei $i_{\sim S} = 0$ der größere Teil der Abscheidung wegen der gegebenen Anordnung der Anode M_8 an der Elektrode M_6 vor sich.

Die, der Zuleitung des Wechselstromes dienende Elektrode Pt_2 liegt jedoch der Elektrode M_7 näher, so daß die Wechselstromdichte an letzterer größer ist, als an M_6. Hierdurch verringert der Wechselstrom die Polarisation der Elektrode M_7 in größerem Maße, als jene von M_6, so daß sich die Abscheidung bei steigendem $i_{\sim S}$ immer mehr auf die Elektrode M_7 konzentriert.

Außer dem Vorangegangenen wurde im Falle des Nickelbades auch die Wirkung der Anordnung der Elektrode Pt_2 auf das Verhältnis $\frac{m_7}{m_6}$ unter-

sucht. Die Ergebnisse sind für $i_{\sim S} = 0{,}5$ A in Tab. II angeführt, wobei die Elektrode in den Stellungen *a)*, *b)*, *c)* und *d)* der Abb. 12 war. In Stellung

Tabelle II

Lage der Pt_2-Elektrode	$\frac{m_7}{m_6}$
a)	0,92
b)	0,80
c)	0,77
d)	0,62

d) ist die Verteilung des Wechselstromes zwischen M_6 und M_7 viel gleichmäßiger, als in Stellung *a)*, so daß die Vergrößerung der Entfernung der Elektrode Pt_2 von M_7 eine Verminderung der Abscheidung an letzterer zur Folge hat.

Auf Grund der mitgeteilten Messungen läßt sich feststellen, daß eine ungleichmäßige Metallabscheidung in galvanischen Bädern, die durch die geometrischen Verhältnisse der Zelle bzw. der Kathode verursacht wird, durch entsprechend angeordnete Hilfselektroden mittels Überlagerung eines Wechselstromes gleichmäßiger gemacht werden kann.

Zur praktischen Verwertung dieser Erscheinung sind weitere Untersuchungen an einer größeren Mannigfaltigkeit von galvanischen Lösungen verwickelterer Zusammensetzung nötig, unter Berücksichtigung der allfälligen Wirkung des Wechselstromes auf die Härte, das Kristallgefüge usw. der galvanischen Überzüge.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde mittels einiger Modellversuche und Galvanisierungsversuche festgestellt, daß in galvanischen Cu-, Ni-, Zn- und Ag-Bädern einfacher Zusammensetzung die Verteilung des abgeschiedenen Metalles durch überlagerten Wechselstrom beeinflußt werden kann. Dies läßt sich zur Egalisierung galvanischer Überzüge verwenden. Die Erklärung der Erscheinung beruht darauf, daß der Wechselstrom die Polarisation verschiedener Teile der Kathode in Abhängigkeit von seiner örtlichen Dichte verändert. Demzufolge ändert sich auch die Verteilung der Gleichstromdichte und somit die Stärke des galvanischen Überzuges an den einzelnen Teilen der Kathode.

LITERATUR

1. Erdey-Grúz, T., Dévay, J., Vajasdy, I., Horányi, Gy.: Magyar Kémiai Folyóirat, **67,** 244 (1961); Acta Chim. Hung. **30,** 29 (1961).
2. Erdey-Grúz, T., Dévay, J., Horányi, Gy., Vajasdy, I., Mészáros, L.: Magyar Kémiai Folyóirat, **67,** 378 (1961); Acta Chim. Hung. **30,** 431 (1961).
3. Erdey-Grúz, T., Dévay, J., Vajasdy, I., Horányi, Gy., Mészáros, L.: Magyar Kémiai Folyóirat, **67,** 446 (1961); Acta Chim. Hung. **32,** 363 (1962).
4. Erdey-Grúz, T., Dévay, J., Szegedi, R., Vajasdy, I.: Magyar Kémiai Folyóirat, **67,** 512 (1961); Acta Chim. Hung. **34,** 301 (1962).

5. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., VAJASDY, I.: Magyar Kémiai Folyóirat, **68,** 185 (1962); Acta Chim. Hung. **37,** 53 (1963).
6. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., HORÁNYI, GY., VAJASDY, I.: Magyar Kémiai Folyóirat, **68,** 373 (1962); Acta Chim. Hung. **37,** 251 (1963).
7. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., SZEGEDI, R.: Magyar Kémiai Folyóirat, **67,** 384 (1961); Acta Chim. Hung. **31,** 407 (1962).
8. BONHOEFFER, K. F.: Z. Elektrochem. **51,** 24, 29, 60, 67 (1948).
9. BONHOEFFER, K. F., FRANIK, M. F.: Z. Elektrochem. **55,** 180 (1951).
10. BONHOEFFER, K. F., VETTER, K.: Z. phys. Chem. **196,** 127 (1950).
11. JERNSTEDT, G. W.: Proc. Amer. Electroplaters Soc. **36,** 63, 1949.
12. JERNSTEDT, G. W.: Plating **35,** 708 (1948).
13. JERNSTEDT, G. W.: Metal Finishing **45,** 68 (1947).
14. BERGMANN, A.: Metal Progr. **58,** 100, 261 (1950).
15. SLONIN, G. W.: Iron Age **167,** 94 (1951).
16. HOAR, T. P., MOVAT, J. A. S.: Nature **165,** 64 (1950).
17. WOHLWILL, E.: Brit Pat. 6.276 (1909).
18. COCKS, H. C.: Metal Ind. **34,** 396, 424 (1929).
19. MOLLOY, E.: Electroplating and anodising. (George Newnes Ltd.) 1948, 216.
20. BLUM, W., HOGABOOM, G. B.: Principles of electroplating and electroforming. (McGraw-Hill Book Comp.) 1949, 247.
21. BACHWALOW, G. T.: Тр. II. Конференции по теор. и прикл. электрохимии (Trud. II. Konfer. Theor. und Angew. Elektrochemie) (Isdat. Akad. Nauk SSSR) 1949. 202.
22. BIBIKOW, N. N.: Гальванические покрымия на токе переменной польяриости. (Galvanitscheskie Pokrymija na toke peremennoi Polarijnsti) Bibl. Galvanomechanika. 10. 1958.
23. BIBIKOW, N. N., FEDOTJEW, H. P.: Тр. Ленинград. Технол. Инст. им. Ленсовета. (Tr. Leningrad. Technol. Inst. im. Lensowjeta) 40. 1957.
24. KURONOWA, N. W.: Ед. трудов всесоюзн. Н. И. Инсл. Управа произв. гос. Знаков монет и орденов (Ed. Trudow wsesojusn. N. I. Inst. Uprawa proisw. gos. snakow monet i ordenow) **1,** 223 (1957).
25. POPKOW, A. P., WAGRAMJAN, A. T.: Изв. Акад. Наук СССР. (Izw. Akad. Nauk SSSR) No. 6. 966 (1954).
26. KUDRAWZEW, N. T., BEK, R. JU., TARASEWITSCH, M. P.: Журн. физ. хим. (Schurn. Phys. Khim.) **35,** 1507 (1961).
27. SKIRSTYMONSKAJA, W. I.: Журн. Прикл. Хим. (Schurn. Prikl. Khim.) **10,** 617 (1937).
28. GORBUNOWA, K. M., SUTJAGINA, A. A.: Журн. Физ. Хим. (Schurn. Phys. Khim.) **29,** 542 (1955).
29. WOSSDVISCHENSKIJ, G. S.: Журн. Прикл. Хим. (Schurn. Prikl. Khim.) **20,** 813 (1947).
30. KUSSNETSOW, W. W.: Журн. Физ. Хим. (Schurn. Phys. Khim.) **24,** 574 (1950).
31. POLUKAROW, M. H.: Журн. Общей Хим. (Schurn. Obschtschei Khim.) **19,** 1583 (1949).
32. SUTJAGINA, A. A., GORBUNOWA, K. M.: Журн. Физ. Хим. (Schurn. Phys. Khim.) **33,** 1982, 2128 (1959).
33. SUTJAGINA, A. A., GORBUNOWA, K. M.: Труд. четвертого совещания по электрохимии (Trud. tschetwertogo sowestschanije po Elektrokhimii) 1956. 414.
34. FLEROW, W. N.: Журн. Прикл. Хим. (Schurn. prikl. Khim.) **34,** 1547 (1961).

Effect of Sinusoidal Current on Electrode Processes, XIII.

Effect of Alternating Current on the Distribution of Some Galvanic Coatings

T. ERDEY-GRÚZ and J. DÉVAY

Summary. It was proved by some model investigations and galvanization studies that in Cu, Ni, Zn and Ag galvanizing baths of simple composition, the distribution of the electrolytically deposited metal can be influenced by a superposed alternating current. This phenomenon can be utilized for increasing the homogeneity of galvanic coatings. It can be explained by the fact that the polarization of certain points of the cathode is altered to different extents, depending on the local current density of the alternating current. Subsequently, the distribution of direct current changes at certain points of the cathode, together with the thickness of the galvanic coating.

Действие синусоидального тока на электродные процессы, XIII.

Влияние переменного тока на распределение нескольких гальванопокрытий

Т. ЭРДЕИ-ГРУЗ и Й. ДЕВАИ

Резюме. При помощи исследований на моделях и испытаний по гальванизации авторы установили, что в гальванических ваннах Cu, Ni, Zn и Ag простого состава на распределение электролитически выделенного металла можно влиять наложенным переменным током. Это явление может использоваться для того, чтобы гальванопокрытия сделать более равномерными. Явление объясняется тем, что переменный ток в зависимости от местной плотности тока в различной степени изменяет поляризацию отдельных частей катода. Вследствие этого изменяется распределение постоянного тока на отдельных частьях катода, и вместе с тем изменяется также и толщина гальванопокрытия.

Prof. Dr. Tibor ERDEY-GRÚZ
Dr. József DÉVAY
Budapest VIII. Puskin u. 11—13.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА, ИНИЦИИРОВАННАЯ СУЛЬФИНОВОЙ КИСЛОТОЙ. II.*

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ СИСТЕМЫ ПЕРЕКИСЬ БЕНЗОИЛА — МЕТАЛЛ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ — П-ТОЛУОЛСУЛЬФИНОВАЯ КИСЛОТА

М. ИРИНГ и Ф. ТЮДЁШ

(Центральная лаборатория Завода пластмасс и кабеля, Будапешт и Центральный исследовательский институт химии Академии Наук Венгрии, Будапешт)

Поступило 13. марта 1962 г.

В предыдущем сообщении [1] мы занимались результатами исследования полимеризации стирола под влиянием п-толуолсульфиновой кислоты (ТС), а также системы перекись бензоила (ПБ) — ТС. Установили, что ТС инициирует полимеризацию стирола и в отсутствии перекисей и что измеренная скорость полимеризации линейно зависит от корня квадратного концентрации ТС. На основании кинетических данных, а также на основании вероятного механизма распада ТС, предложенного *Хинсбергом* [2], мы предположили, что полимеризацию инициируют радикалы $RSO^{\cdot}$. В связи с полимеризацией, идущей под влиянием системы ПБ — ТС мы установили, что скорость полимеризации, в случае переменных концентраций ПБ, является линейной зависимостью от корня квадратного концентрации ПБ, что, по отношению к ПБ, указывает на мономолекулярную реакцию инициирования. Хотя присутствие ТС повышает скорость полимеризации, по сравнению с полимеризацией, инициированной ПБ, однако, оказалось, что скорость полимеризации не зависит от действительной концентрации ТС. Для объяснения последнего явления можно предположить, согласно *Бредереку* с сотрудниками [3], что в процессе играет роль какой-то катализатор переменной валентности, присутствующий в ПБ или ТС, который повышает скорость распада ПБ, а роль ТС заключается в том, что она регенерирует катализатор в соединение с меньшей валентностью.

Далее мы исследуем то, является ли ТС действительно пригодным восстановительным агентом для системы ПБ — соединение металла переменной валентности.

Экспериментальная часть

Экспериментальная методика, использованная в настоящей работе, в общем аналогична рассмотренной ранее (I). Применяемые в опытах ацетат железа(III), ацетилацетонат железа(III), стеарат железа(III), ацетилацетонат хрома(III), ацетат хрома(III), пальмитат меди(II), ацетилацетонат меди(II), бензоат меди(II) и ацетат кобальта(II) были

* Часть I: Acta Chim. Hung. **35,** 281 (1963).

получены группой Кинетики полимеризации Центрального исследовательского института химии.

Скорость полимеризации, как и в ранних работах, измеряли дилатометрически. Катализатор переменной концентрации, в случае ПБ, вводили в дилатометр в твердой фазе, ТС вводили в форме основного спиртового раствора. (Так как ТС очень плохо растворяется в стироле, то мы добавляли к полимеризационной смеси 5% абсолютного спирта.) Органические соединения металлов растворяли в хлороформе или другом органическом растворителем и в таком виде вводили в дилатометр, затем растворитель удаляли.

Результаты опытов

В качестве предварительных опытов мы провели исследование влияния 8 органических соединений металлов на скорость полимеризации стирола, для того чтобы выбрать наиболее эффективные соединения для дальнейших систематических исследований. Исследования проводили при одинаковых концентрациях ПБ, ТС и приблизительно одинаковых концентрациях соединений металлов. Опыты проводились при 55°. Использованные соединения металлов, а также данные полимеризации представлены в таблице I. В случае скорости полимеризации индекс «0» указывает на то, что в таблице мы дали ее начальную величину (экстраполяция до нуля).

Таблица I

Данные полимеризации стирола в присутствии системы ПБ + ТС и различных соединений металлов при 55°.

ПБ $= 2{,}34 \cdot 10^{-2}$; ТС $= 7{,}27 \cdot 10^{-2}$

№	Соединение металла	(соед. металла) $\cdot 10^3$ г. атом/л.	w_0
1.	Ацетат железа(III)	8,06	0,21
2.	Ацетилацетонат железа(III)	8,70	0,13
3.	Стеарат железа(III).....	8,54	0,21
4.	Ацетилацетонат хрома(III)	9,28	0,12
5.	Пальмитат меди(II)	7,33	0,80
6.	Ацетилацетонат меди(II).....	7,76	0,80
7.	Бензоат меди(II)	6,86	0,80
8.	Ацетат кобальта(II)	6,64	0,05
9.	0	—	0,075

Относящиеся к данным табл. I кинетические кривые изображены на рис. 1.

Из данных таблицы I и из кинетических кривых рис. 1 видно, что наиболее эффективными катализаторами могут быть приняты соединения меди.

В случае применения системы ПБ — соединение меди(II) — ТС начальная скорость полимеризации стирола приблизительно в 10 раз больше, чем в

случае системы ПБ — ТС, при таких же концентрациях последних. В то-же время в следующей стадии полимеризации наблюдается значительное уменьшение скорости. Последнее имеет место вследствие быстрого истощения инициатора. Соединения железа(III) и хрома(III) менее эффективны, они, как правило, дают увеличение скорости в 2—3 раза, причем в случае применения последних не наблюдается истощения инициатора. Ацетат кобальта(II), как показывает опыт 8, дает незначительный ингибирующий эффект.

На основании ориентировочных опытов оказалось целесообразным исследовать влияние ацетилацетоната меди(II) — (МАА) и ацетилацетоната железа(III) — (ЖАА) на полимеризацию.

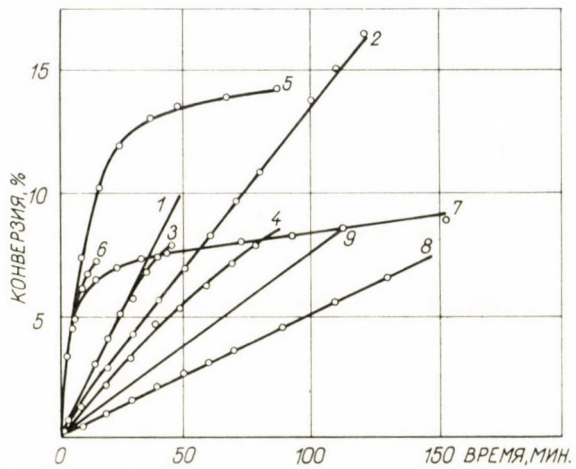


Рис. 1

Опыты в присутствии системы ПБ — МАА — ТС.

В следующей стадии нашей экспериментальной работы мы исследовали влияние системы ПБ — МАА — ТС на полимеризацию стирола в случае переменных концентраций МАА при 55°. Данные, относящиеся к этим измерениям представлены в табл. II.

(В табл. II x_∞ означает величину конверсии, относящуюся к времени $t = \infty$. Эта величина соответствует точке пересечения двух касательных, проведенных, с одной стороны, к начальному участку кривой конверсии и, с другой стороны, к участку кривой после «перелома». К вопросу об определении x_∞ мы вернемся при оценке экспериментальных данных.)

На рис. 2 показаны кинетические кривые этих измерений. Из последних можно установить, что скорость полимеризации постоянно умень-шается во времени и это уменьшение тем быстрее, чем больше концентрация активатора.

Таблица II

Данные полимеризации стирола в присутствии системы ПБ + МАА + ТС в случае переменных концентраций МАА при 55°

ПБ = 2,34 · 10⁻³; ТС = 7,26 · 10⁻³

№	МАА · 10³ моль/л	w_0 %мин⁻¹	x_∞ %
10.	0,304	0,10	20,5
11.	0,33	0,115	18,6
12.	0,69	0,125	12,8
13.	0,904	0,140	9,7
14.	1,00	0,155	—
15.	1,50	0,16	7,25
16.	1,53	0,175	—

На рис. 3 изображены начальные участки кривых конверсия — время в более крупном масштабе для лучшего их рассмотрения. При таком изображении можно видеть, что скорость образования полимера в начальной стадии реакции тем больше, чем больше концентрация МАА.

На рис. 4 изображена зависимость квадрата начальной скорости полимеризации от концентрации катализатора.

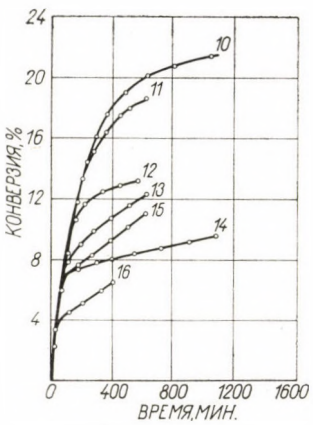


Рис. 2

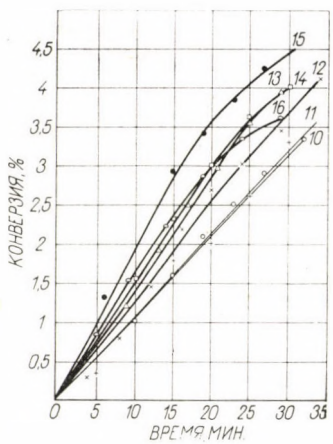


Рис. 3

Из последней зависимости можно установить, что квадрат начальной скорости полимеризации, в пределах экспериментальных ошибок, линейно зависит от концентрации катализатора. Этот результат позволяет сделать тот вывод, что реакция инициирования, по отношению к катализатору, является реакцией первого порядка.

Далее, мы исследовали влияние концентраций ТС на полимеризацию. Из наших ранних исследований с системой ПБ — ТС мы видели, что изменение концентраций ТС не влияет на скорость полимеризации (1). С помощью настоящих измерений мы хотели выяснить тот вопрос, появляется ли эта закономерность также в присутствии катализатора.

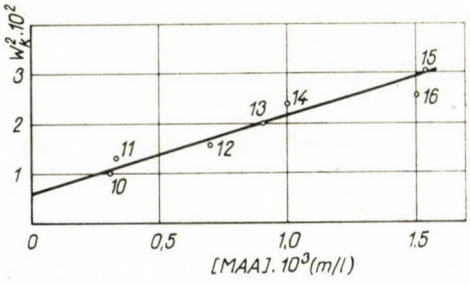


Рис. 4

Данные измерений, проведенных при переменных концентрациях ТС представлены в табл. III.

Таблица III

Данные полимеризации стирола в присутствии системы ПБ + МАА + ТС в случае переменных концентраций ТС при 55°

ПБ = $2{,}33 \cdot 10^{-3}$; МАА = $3{,}7 \cdot 10^{-4}$

№	ТС · 10^3 моль/л	w_0 % мин$^{-1}$
17.	1,20	0,06
18.	2,29	0,135
19.	4,87	0,15
20.	6,25	0,15
21.	23,30	0,15

Кинетические кривые, соответствующие измерениям 17—21 изображены на рис. 5.

Из кривых видно, что в начальной стадии полимеризации скорость, начиная с одной, определенной концентрации ТС, действительно постоянна.

Начальные участки полученных кинетических кривых измерений 17—21 показаны на рис. 6. Мы сдвинули кривые по оси абсцисс для того чтобы видеть в отдельных измерениях постоянство тангенсов углов наклона.

Измеренная в опытах 17—21 зависимость w_0 от концентрации ТС изображена на рис. 7.

В случае наименьшей концентрации ТС (опыт 17) начальная скорость меньше; причиной последнего является, вероятно, то, что сульфиновая

кислота расходуется уже в самом начале процесса. При наблюдении дальнейшего хода полимеризации можно видеть, что после участка, имеющего постоянную скорость, скорость полимеризации очень быстро падает и время этого «перелома» зависит от концентрации ТС; чем больше начальная концентрация ТС, тем позднее наступает «перелом».

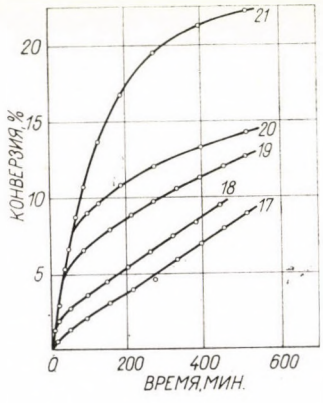


Рис. 5

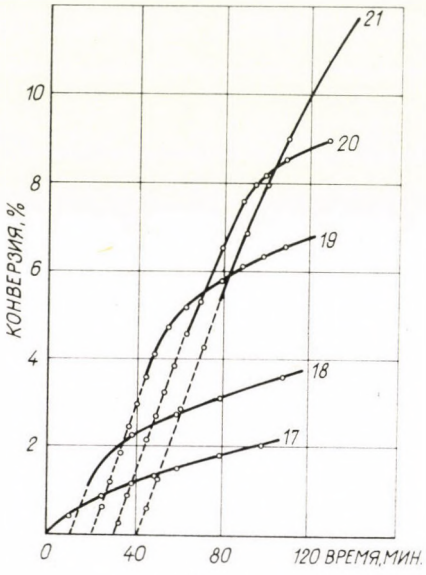


Рис. 6

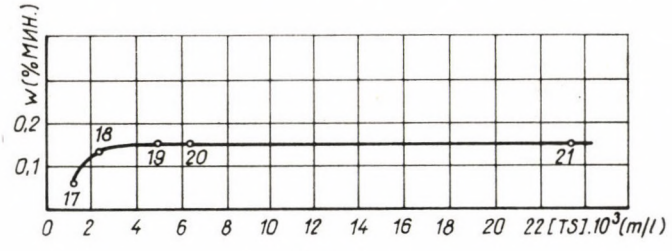


Рис. 7

Опыты в присутствии системы ПБ — ЖАА — ТС.

Мы исследовали влияние системы ПБ — ЖАА — ТС на полимеризацию стирола. Данные полимеризации, полученные в присутствии этой системы, содержатся в табл. IV.

На рис. 8 дано несколько кинетических кривых измерений, представленных в табл. IV.

Как видно из рис. 8 скорость полимеризации, в пределах измеренной конверсии, постоянна. Можно также видеть, что ЖАА повышает скорость

Таблица IV

Данные полимеризации стирола в присутствии системы ПБ + ЖАА + ТС в случае переменных концентраций ЖАА при 55°.

ПБ = $2{,}34 \cdot 10^{-2}$; ТС = $7{,}13 \cdot 10^{-2}$

№	ЖАА · 10^3 моль/л	w_0 % мин$^{-1}$
22.	0,388	0,132
23.	1,16	0,126
24.	1,84	0,108
25.	1,94	0,122
26.	3,49	0,116
27.	4,69	0,120
28.	7,97	0,098
29.	10,01	0,107
30.	10,40	0,091
31.	15,50	0,090
32.	15,80	0,074

полимеризации, по сравнению с системой ПБ — ТС, однако скорость полимеризации с повышением концентрации ЖАА показывает тенденцию к небольшому снижению и она при наибольшей концентрации ЖАА почти что приближается к скорости полимеризации в присутствии системы

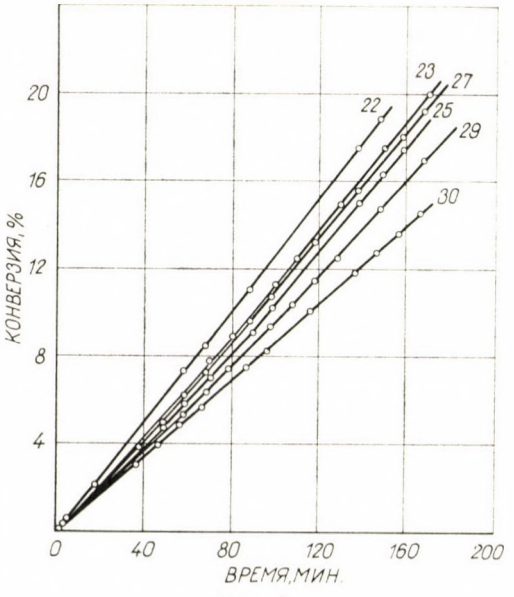


Рис. 8

ПБ — ТС. Такая зависимость между концентрацией ЖАА и скоростью полимеризации дана на рис. 9.

Отметим, что полимеризационная система, за исключением опыта 22, была гетерогенной, вследствие того, что ТС и ЖАА реагируют, вероятно, с образованием сульфината железа(III), который выпадает из раствора. Следовательно, в этом случае катализатором является не ЖАА, а образующийся из катализатора сульфинат.

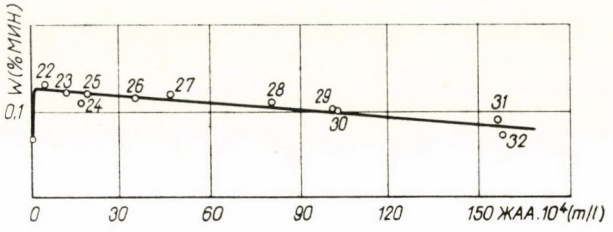


Рис. 9

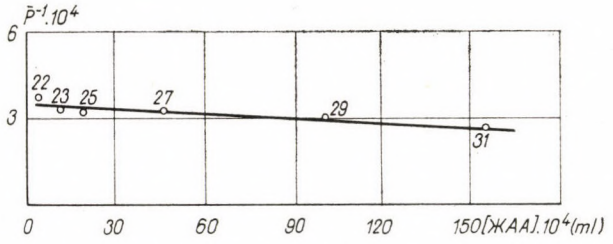


Рис. 10

Мы измерили молекулярные веса полимеров, полученных в присутствии системы ПБ — ЖАА — ТС, т. е. среднюю степень полимеризации ($\bar{P}$). Полученные величины вместе с другими, относящимися сюда, данными представлены в табл. V.

Таблица V

Результаты измерений молекулярного веса в присутствии системы ПБ + ЖАА + ТС при 55°

№	ЖАА · 10^4 моль/л	$[\eta]$	$\bar{P}$
33.	0,388	1,24	267
34.	1,16	1,25	300
35.	1,94	1,26	310
36.	4,69	1,25	307
37.	10,01	1,27	329
38.	15,50	1,30	374

Зависимость между $\bar{P}^{-1}$ и (ЖАА) дана на рис. 10.

Из данных табл. V и рис. 10 можно видеть, соответственно кинетическим результатам, что увеличение концентрации ЖАА, при данных экспериментальных условиях, вызывает небольшое увеличение молекулярного веса.

Обсуждение экспериментальных данных

Для свободно-радикальной полимеризации при низких конверсиях характерным является линейный участок, который соответствует начальной стационарной концентрации радикалов. С другой стороны, при более высоких конверсиях обычно имеет место повышение скорости полимеризации с одновременным ростом удельной вязкости.

Это явление, называемое гель-эффектом, и причиной которого является накопление радикалов в системе, одинаково характерно и для термической и для каталитической полимеризаций в блоке.

Однако, в случае применения некоторых систем инициирования (ПБ диметиланилин, «обратимые» окислительно-восстановительные системы металлов) в противоположность вышесказанному, уже при низких конверсиях наблюдается полное или почти что полное прекращение процесса. Это явление имеет место вследствие быстрого истощения инициатора. Причиной такого истощения инициатора является быстрота прохождения реакции инициирования или же возможность вступления таких вредных побочных реакций, в которых активатор или катализатор разлагают инициатор, однако продукты распада не принимают участия в инициировании полимеризации.

Кинетику такого типа полимеризации (**dead-end**) исследовали *Тобольский* [4] и, позднее, *Павлов* и *Королев* [5]. Оба сообщения, в принципе, содержат одинаковые кинетические зависимости.

Согласно последнему, наблюдаемая при истощении инициатора величина конверсии, т. е. предельная концентрация мономера, может быть дана с помощью следующего выражения:

$$\log \frac{[M_o]}{[M_\infty]} = \frac{2k_n f^{1/2}[I_o]^{1/2}}{(k_t k_i)^{1/2}} \,. \qquad (1)$$

Величину $[M_\infty]$ в случае окислительно-восстановительной полимеризации в таких системах, где реакция образования радикалов является очень быстрой (низкая энергия активации) можно достигнуть уже при нескольких процентах конверсии. Такими системами являются, например, ПБ + диметиланилин, гидроперекись циклогексила + нафтенат кобальта. Точно такой же системой является исследованная нами система ПБ — МАА — ТС. При применении этой системы скорость полимеризации в некотором начальном

участке очень быстро уменьшается.Тот вопрос что при какой конверсии наступает такое уменьшение скорости полимеризации зависит, с одной стороны, от концентрации ТС, с другой стороны, от концентрации МАА. Так как эффект концентрации МАА на скорость полимеризации оправдал ожидаемые результаты и далее, так как скорость полимеризации не зависит от концентрации ТС, то эту систему мы можем принять, в привычном понимании, за окислительно-восстановительную. Как показывают рис. 6 и 7, в начальной стадии реакции скорость полимеризации не зависит от концентрации ТС, однако предельная конверсия растет с увеличением концентрации ТС.

Если величины предельной конверсии, точнее соответствующие величины $\log \frac{[M_0]}{[M_\infty]}$ изобразим в зависимости от корня квадратного концентрации ТС, то получим линейную зависимость (см. рис. 11).

Это явление можно объяснить тем, что в реакции МАА + ТС, ТС используется в значительно большем количестве, чем это ожидается по стехиометрии.

Павлов и *Королев* [5] применили выведенные Тобольским зависимости для случая «dead-end» полимеризации к окислительно-восстановительной системе ПБ + диметиланилин. В этом случае свободный радикал, вызывающий полимеризацию, образуется по бимолекулярной реакции ПБ + диметиланилин.

Наша проблема в том смысле сложнее проблемы, рассмотренной *Тобольским*, что в реакции инициирования кроме молекулы инициатора принимает участие также молекула активатора.

$$\text{ПБ} + \text{МАА} \xrightarrow{k_i} 2\text{R}^\circ, \tag{2}$$

Таким образом, скорость инициирования можем дать с помощью следующего выражения:

$$w_i = k_i\,[\text{МАА}]\,[\text{ПБ}]\,. \tag{3}$$

Если в ходе полимеризации концентрация активатора не меняется, то процесс инициирования становится псевдомономолекулярным:

$$w_i = k_i'\,[\text{МАА}]_0\,[\text{ПБ}] = k_i[\text{I}]\,. \tag{4}$$

В этом случае проблема, с кинетической точки зрения, в полной мере аналогична ранее рассмотренной. Если подставить значение k_i, по уравнению (4) в уравнение (1), то получим выражение,

$$\log \frac{[M_o]}{[M_\infty]} = \frac{2k_n f^{1/2}[\text{I}]^{1/2}}{(k_t k_i)^{1/2}[\text{МАА}]_0^{1/2}}\,, \tag{5}$$

согласно которому величина предельной конверсии обратно пропорциональна корню квадратному концентрации МАА. Согласно этой зависимости на рис. 12 изображена зависимость $\log [M_0]/[M_\infty]$ от $1/\sqrt{[MAA]}$ для случая системы ПБ + МАА + ТС.

Опытные данные при изображении согласно уравнению (5), в пределах экспериментальных ошибок, дают прямую.*

Следовательно, наши опыты показывают, что в то время как увеличение концентрации МАА сопровождается повышением начальной скорости полимеризации, конечный выход полимера при этом уменьшается.

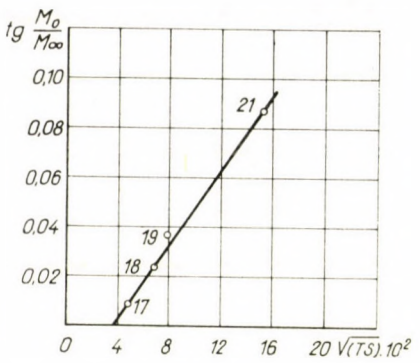


Рис. 11

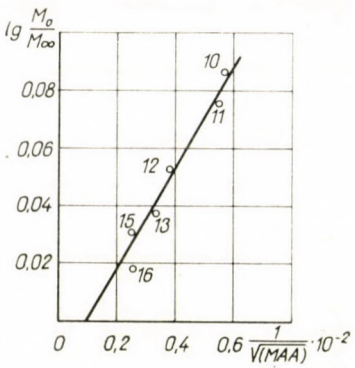


Рис. 12

Если примем во внимание, что $\log [M_0]/[M] \approx x/10^2$ (где x — конверсия, выраженная в процентах) то следующим образом можем написать (4) уравнение:

$$\frac{x}{10^2} = A[I]^{1/2} \cdot (1 - e^{-k_i' t^{1/2}}). \tag{6}$$

Как мы уже видели, в случае $t = \infty$ конверсия достигает предельной величины (x_∞), которая:

$$\frac{x_\infty}{10^2} = A[I]^{1/2}. \tag{7}$$

При совместном решении этих двух уравнений получаем:

$$\log (x_\infty - x) = \log x_\infty - \frac{k_i}{4{,}6} t. \tag{8}$$

* Согласно уравнению (5) экспериментальные данные должны давать прямую, проходящую через начало координат. Как видно из рис. 12 это правило не соблюдается. Причиной такого расхождения является то, что использованный нами метод определения величины предельной конверсии не совсем точен, точнее, полученная таким путем величина отличается от действительной предельной конверсии на какой-то аддитивный член.

На рис. 13 можно видеть зависимость $\log (x_\infty - x) = f(t)$, изображенную согласно опытам 10—15. Соответственно рисунку это уравнение отлично описывает процесс.

Тангенс угла наклона уравнения

$$\operatorname{tg} a = \frac{k_i}{4{,}6} = \frac{k_i'[\mathrm{MAA}]_0}{4{,}6} \tag{9}$$

линейно зависит от концентрации активатора.

Как видно из рис. 14, тангенс угла наклона полученных кривых в зависимости от концентрации активатора дает прямую.

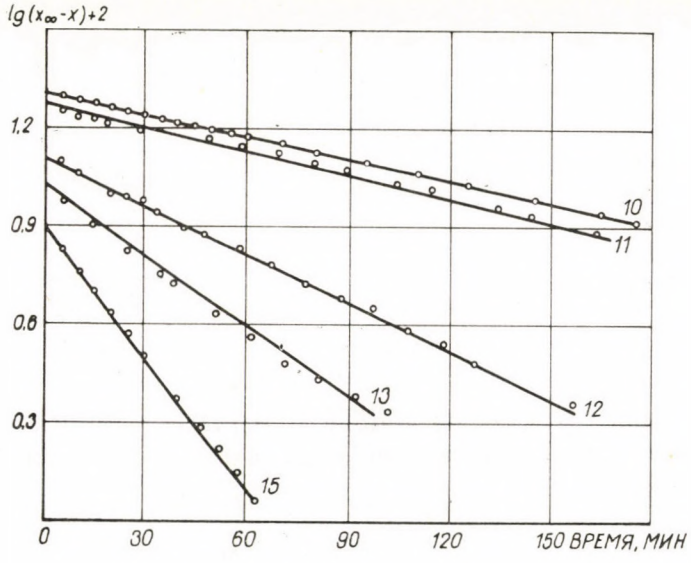


Рис. 13

Все эти факты однозначно подтверждают то, что реакция инициирования, как мы это предполагали, является бимолекулярным процессом, в котором кроме молекулы инициатора принимает участие одна молекула активатора.

Опыты в присутствии системы ПБ + ЖАА + ТС.

При сравнении эффективностей ЖАА и МАА из наших исследований мы можем сделать вывод, что ЖАА на много менее эффективный катализатор, чем МАА. Как видно из рис. 9, ЖАА, по сравнению с системой ПБ + ТС, при концентрации $3{,}88 \cdot 10^{-4}$ моль/л всего в два раза повышает скорость реакции и дальнейшее повышение концентрации ЖАА не оказывает заметного влияния на скорость полимеризации.

Как было отмечено ранее, система при более высоких концентрациях ЖАА переходит в гетерогенную. Можно предположить, что на скорость полимеризации не оказывает влияния, выделившееся в виде сульфината, соединение железа и, что на скорость полимеризации влияют только ионы металла, находящиеся в растворе. До концентрации насыщения скорость

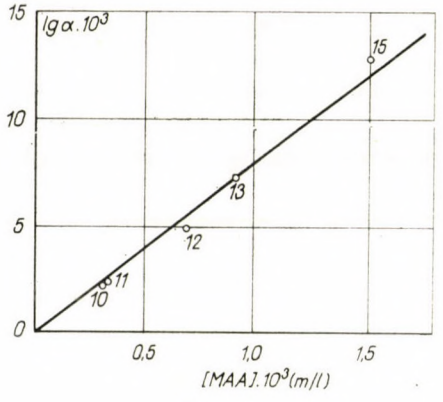


Рис. 14

полимеризации возрастает, как это показано на рис. 9 отрывистой линией. После этого участка можно наблюдать незначительное уменьшение скорости полимеризации. Причина последнего не ясна.

РЕЗЮМЕ

Нами была исследована полимеризация стирола под влиянием систем перекись бензоила (ПБ) + ацетилацетонат меди (МАА) + п-толуол-сульфиновая кислота (ТБ) и ПБ + ацетилацетонат железа (ЖАА) + ТС. Было установлено, что скорость полимеризации, инициированной с помощью системы ПБ — МАА — ТС не зависит от концентрации ТС. Кинетические кривые, в случае переменной концентрации ТС, после начального постоянного участка показывает ход, характерный для «**dead-end**» полимеризации и предельная величина конверсии x_∞ прямо пропорциональна квадратному корню концентрации ТС.

Наблюдаемая предельная величина конверсии $\left(\text{зависимость } \log\frac{[M_0]}{[M_\infty]} - \frac{1}{[MAA]^{1/2}}\right)$ в соответствии с теоретически выведенной зависимостью, имеет вид прямой. Наши результаты подтверждают то, что когда скорость полимеризации возрастает с повышением концентрации катализатора, то при этом достигаемая предельная величина конверсии уменьшается.

Было выведено уравнение, соответственно которому величина $\log(x_\infty - x)$ линейно уменьшается во времени:

$$\log(x_\infty - x) = \log x_\infty - \frac{k_i'}{4{,}6}\, t\,.$$

Полученные нами данные хорошо совпадают с этим уравнением.

Тангенсы угла наклона ряда полученных кривых, в соответствии с выведенной зависимостью, прямо пропорциональны начальной концентрации активатора:

$$\operatorname{tg} a = \frac{k_i'}{4{,}6} = \frac{k_i[MAA]_o}{4{,}6}\,.$$

Уравнение показывает, что процесс инициирования, как и ожидалось, является бимолекулярным.

В случае системы ПБ + ЖАА + ТС наблюдалось повышение скорости полимеризации, по сравнению с системой ПБ + ТС. Скорость полимеризации с повышением концентрации ЖАА уменьшается.

Молекулярный вес при повышении концентрации ЖАА возрастает в соответствии с результатами определения скорости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Iring, M., Tüdős, F., Teleki, P.: Magy. Kém. Folyóirat **66,** 415 (1960).
2. Hinsberg, O.: Chem. Ber. **36,** 107 (1903).
3. Bredereck, H.: Chem. Ber. **89,** 731 (1956).
4. Tobolsky, A. V.: J. Am. Chem. Soc. **80,** 5927 (1958).
5. Павлов, Р. В., Королев, Г. В.: Высокомолекулярные соединения, **1959.** 869.

Über die mit Sulfinsäure initiierten Polymerisation des Styrols, II.

Polymerisation in Gegenwart des Systems Benzoylperoxid — Metallverbindung von veränderlicher Valenz — p-Toluolsulfinsäure

M. IRING und F. TÜDŐS

Zusammenfassung. Die Polymerisation des Styrols auf Einwirkung des Systems Benzoylperoxid (BP), Kupfer(II)-Acetylacetonat (KAA) und p-Toluolsulfinsäure (TS) bzw. BP, Eisen(III)-Acetylacetonat (EAA) +TS wurde untersucht. Es wurde dabei festgestellt, daß die Geschwindigkeit der mittels des Systems BP + KAA + TS initiierten Polymerisation von der Konzentration der TS unabhängig ist. Beim Variieren der TS-Konzentration wiesen die kinetischen Kurven nach einem Anfangsabschnitt von konstanter Geschwindigkeit einen die „dead end"-Polymerisation kennzeichnenden Verlauf auf, und der Grenzwert der Konversion (x_∞) war der Quadratwurzel der TS-Konzentration gerade proportional. Das Quadrat der Anfangsgeschwindigkeit der Polymerisation war der KAA-Konzentration gleichfalls gerade proportional.

Die beobachteten Konversionsgrenzwerte $\left(\log \frac{[M_0]}{[M_\infty]}\right)$ in Funktion der Werte $1/[KAA]^{1/2}$ ergaben eine Gerade, dem theoretisch abgeleiteten Zusammenhang vollkommen entsprechend. Unsere Resultate erwiesen daher, daß — während die Polymerisationsgeschwindigkeit mit dem Erhöhen der Katalysatorkonzentration zunimmt — die Werte der unter denselben Umständen erreichbaren Endkonversion eine vermindernde Tendenz zeigt.

Ferner wurde eine Relation entwickelt, nach der der Wert $\log (x_\infty - x)$ mit der Zeit linear abnimmt:

$$\log (x_\infty - x) = \log x - \frac{k_i'}{4{,}6} t .$$

Unsere Meßergebnisse stimmten mit diesem Zusammenhang gut überein.

Nach den abgeleiteten Zusammenhängen ist der Richtungstangent des erhaltenen Kurvenschars der Anfangskonzentration des Aktivators gerade proportional:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{k_i'}{4{,}6} = \frac{k_i [KAA]_0}{4{,}6} .$$

Von diesem Zusammenhang geht hervor, daß der Initiierungsvorgang — den Erwartungen entsprechend — einen bimolekularen Prozeß darstellt.

Im Fall des Systems BP + EAA +TS wurde eine höhere Polymerisationsgeschwindigkeit beobachtet, als beim System BP + TS. Mit dem Erhöhen der EAA-Konzentration verminderte sich die Polymerisationsgeschwindigkeit.

Das Molekulargewicht nahm — in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Geschwindigkeitsmessungen — mit dem Erhöhen der EAA-Konzentration zu.

Polymerization of Styrene Initiated by Sulphinic Acid, II.

Polymerization in the Presence of the System Benzoyl Peroxide — Metal Compound of Varying Valence — p-Toluenesulphinic Acid

M. IRING and F. TÜDŐS

Summary. The effect of the system benzoyl peroxide (BP), copper(II)-acetylacetonate (CAA) and p-toluene-sulphinic acid (TS) and, respectively, of the system BP, iron(III)-acetylacetonate (IAA) and TS was investigated in the polymerization of styrene. The rate of polymerization initiated by the system BP + CAA + TS proved to be independent of the concentration of TS. On varying the concentration of TS, the kinetical curves show after an initial section of steady rates a shape characteristic of the „dead end" type polymerization, and the limit value of conversion (x_∞) proved to be directly proportional to the square root of TS concentration. The square of the initial rate of polymerization was similarly directly proportional to the concentration of CAA.

On plotting the observed limit values of conversion $\left(\log \frac{[M_0]}{[M_\infty]}\right)$ against $1/[\mathrm{CAA}]^{1/2}$, quite according to the theoretically derived correlation, a straight was obtained. Consequently, our results proved that, while the polymerization rate increases with the rise of concentration of catalyst, the value of the final conversion attainable under the same conditions diminishes.

Further, an equation was evolved according to which the value $\log (x_\infty - x)$ shows a linear decrease in time:

$$\log (x_\infty - x) = \log x_\infty - \frac{k_i'}{4.6} t .$$

The results of our measurements were in a good accordance with this correlation.

The slope of the obtained series of curves is according to the derived equation linearly proportional to the initial concentration of activating agent:

$$\mathrm{tg}\, \alpha = \frac{k_i'}{4.6} = \frac{k_i [\mathrm{CAA}]_0}{4.6}$$

indicating that, quite according to expectations, the process of initiation is a bimolecular reaction.

In the case of the system BP + IAA + TS, the rate of polymerization proved to be higher than that in the system BP + TS. The rate of polymerization decreased with the rise of IAA concentration.

On raising the concentration of IAA, the molecular weights increased, quite in accordance with the results of rate measurements.

Mrs. Margit IRING; Budapest XI. Fehérvári út 120.
Dr. Ferenc TÜDŐS; Budapest II. Pusztaszeri út 57/69.

SYNTHETISCHE LINEARE POLYMERE, XII*

DIE ÄNDERUNG DES BRECHUNGSINDEXES POLYMERHOMOLOGER VERBINDUNGEN MIT DER MOLEKÜLGRÖSSE**

I. GÉCZY

(Forschungsinstitut für Textilindustrie, Budapest)

Eingegangen am 28. April 1962

Einleitung

Es wurde in unserer früheren Mitteilung [1] festgestellt, daß zwischen der spezifischen Refraktion und dem Molekulargewicht polymerhomologer Verbindungen der folgende Zusammenhang

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}=\frac{a}{M}+b \tag{1}$$

besteht, wobei n den Brechungsindex, d die Dichte, M das Molekulargewicht bezeichnen, während a und b die einzelnen polymerhomologen Reihen kennzeichnende Konstanten sind (a kennzeichnet die Endgruppen und b die Kettenglieder). Es wurde ferner festgestellt, daß der Wert der Konstante b gleich dem Quotient der Bindungsrefraktion und des Atomgewichtes der als Kettenglieder anwesenden Atome ist und auch durch Berechnung genau bestimmt werden kann. Auf gleiche Weise ist auch die Konstante a bestimmbar — obwohl viel ungenauer — weshalb es zweckmäßig scheint, den Wert von a für die einzelnen polymerhomologen Reihen durch direkte Messungen zu ermitteln. Bei solchen polymerhomologen Reihen, die sich voneinander nur in ihren Endgruppen unterscheiden, besaß Konstante b — den Erwartungen gemäß — den gleichen Wert. Es wurde ferner darauf hingewiesen, daß es möglich ist, diesen Zusammenhang — unter geeigneten Versuchsbedingungen — zu einer Molekulargewichtsbestimmungsmethode von Makromolekülen zu entwickeln. Wie ersichtlich, enthält Gleichung (1) zwei Konstanten und zwei zu bestimmende Werte.

Durch SMITTENBERG und MULDER [2] wurde zwischen dem Brechungsindex und der Molekülgröße von Paraffinen ein Zusammenhang festgestellt, der zwar die Dichte nicht, demgegenüber aber drei Konstanten enthält:

$$n=n_\infty+\frac{a}{p+b}\,, \tag{2}$$

* Synthetische lineare Polymere, XI: Acta Chim. Hung. **34**, 323 (1962).

** Vorgetragen auf der Konferenz des Vereins Ungarischer Chemiker am 24. August 1962 zu Veszprém.

wobei n den Brechungsindex des untersuchten Paraffins, n_∞ den Brechungsindex eines Paraffins mit einer unendlich großen Kohlenstoffatomzahl, p die Anzahl der Kohlenstoffatome des untersuchten Paraffins, während a und b Konstanten bezeichnen.

Eigene Untersuchungen

Bei der in der früheren Mitteilung [1] angegebenen Ableitung wurde im wesentlichen schon festgestellt, daß in Verbindung mit den sogenannten additiven Eigenschaften ähnliche Zusammenhänge zwischen dem Molekulargewicht und gewissen physikalisch-chemischen Eigenschaften existieren müssen.* Eine solche additive Eigenschaft stellt auch der durch EISENLOHR [3—6] definierte molekulare Brechungsindex dar, der im Fall von aliphatischen und hydroaromatischen (Cycloparaffin-)Verbindungen auf eine additive Weise aus den entsprechenden Atominkrementen des Moleküls kennzeichnenden Werten zu erhalten ist. Bei aromatischen Verbindungen ist er jedoch — wie durch AUWERS [7] nachgewiesen wurde — weniger verläßlich.

Der Definition gemäß beträgt der Wert des molaren Brechungsindexes $M \cdot n_D^{20°}$. Sein Nachteil ist, daß man den Brechungsindex unter genau bestimmten Temperatur messen muß, und daß er theoretisch nicht so präzis unterstützt ist, wie die Refraktionsformel von LORENTZ und LORENZ. Infolge der additiven Natur des molaren Brechungsindexes soll nach der in der zitierten Mitteilung [1] angegebenen Ableitung (1) — in analoger Weise, aber mit den entsprechenden Modifikationen — folgender Zusammenhang zwischen dem Brechungsindex und dem Molekulargewicht der einzelnen Glieder von polymerhomologen Reihen bestehen:

$$n_D^{20°} = \frac{a}{M} + b, \tag{3}$$

wobei $n_D^{20°}$ den bei 20° C gemessenen Brechungsindex, M das Molekulargewicht, a eine die Endgruppen und b eine die Kettenglieder kennzeichnende Konstante bedeuten. Gleichung (3) enthält außer dem Brechungsindex — im Gegensatz zur Gleichung von Smittenberg und Mulder — nur zwei Konstanten.

Zum Beweis der Gültigkeit der Gleichung (3) dienten die in der früheren Mitteilung [1] angeführten Daten (s. Tab. II), mit Ausnahme die der Paraffinkohlenwasserstoffen. Anstatt dieser wurden die inzwischen bei 20° C mit einer Genauigkeit von 5 Dezimalstellen zusammengestellten Werte [8] angegeben. Diese Angaben haben die Gültigkeit der Gleichung (3) vollkommen unterstützt.

* Die Zusammenstellung der diesbezüglichen ausführlichen Mitteilungen ist im Gang.

Die bei Paraffinen, n-Alkoholen, Polysiloxanen, Polysiloxandihydriden und Polyäthylenoxiden gemessenen Brechungsindices als Funktion des Reziprokwertes des Molekulargewichtes sind auf Abb. 1 dargestellt.

Die einzelnen wahrscheinlichsten Werte der Konstanten der Gleichung (3) — berechnet auf Grund des Prinzips der kleinsten Fehlerquadrate — mit den dazu gehörigen mittleren Fehlern sind für die untersuchten polymerhomologen Reihen in Tab. I dargestellt.

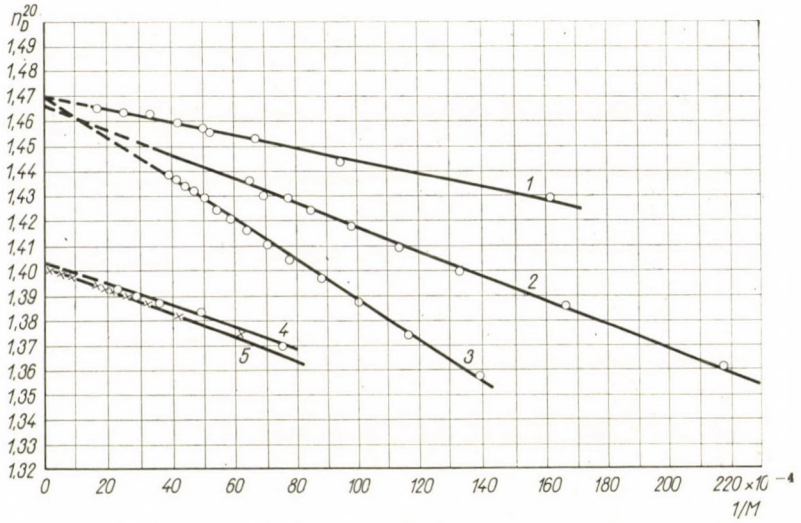


Abb. 1. Änderung des Brechungsindexes als Funktion des Reziprokwertes des Molekulargewichtes, bei Paraffinen (3), n-Alkoholen (2), Polyäthylenoxiden (1), Polysiloxanen (5) und Polysiloxandihydriden (4) (die Brechungsindices der Polysiloxane beziehen sich auf 25°C)

Tabelle I

Die auf Grund der kleinsten Fehlerquadrate berechneten wahrscheinlichsten Werte der Konstanten der Gleichung (3), mit den zu ihnen gehörigen mittleren Fehlern

	a	$\pm \Delta a$	b	$\pm \Delta b$
Paraffine	−8,16885	0,06256	1,46985	0,00051
n-Alkohole	−4,86073	0.87201	1,46574	0,00094
Polyäthylenoxide	−2,55269	0,06688	1,46979	0,00049
Polysiloxane	−4,81120	0,08138	1,40321	0,00019
Polysiloxandihydride	−4,38313	0,30986	1,40328	0,00143

Bei der Berechnung der Konstanten von n-Alkoholen wurde das Methanol als erstes Glied der Reihe nicht berücksichtigt (diesbezüglich siehe [3]).

Die Werte, die auf Grund der auf diese Weise erhaltenen Konstanten mittels Gleichung (3) berechnet wurden, wie auch die gemessenen Werte des

Tabelle II

Vergleich der gemessenen Brechungsindices mit den auf Grund der Gleichung (3) berechneten Werten

Paraffine			n-Alkohole			Polyäthylenoxide			Polysiloxane			Polysiloxandihydride		
Molekular-gew.	n_D^{20}		Molekular-gew.	n_D^{20}		Molekular-gew.	n_D^{20}		Molekular-gew.	n_D^{25}		Molekular-gew.	n_D^{20}	
	gefunden	berechnet		gefunden	berechnet		gefunden	berechnet		gefunden	berechnet		gefunden	berechnet
72	1,35745	1,35639	46	1,3614	1,3601	62	1,4295	1,4286	162	1,3748	1,3736	132	1,3695	1,3701
86	1,37486	1,37486	60	1,3853	1,3847	106	1,4438	1,4457	236	1,3822	1,3828	205	1,3840	1,3820
100	1,38764	1,38816	74	1,3992	1,4001	150	1,4531	1,4528	310	1,3872	1,3877	279	1,3870	1,3875
114	1,39743	1,39819	88	1,4099	1,4105	194	1,4567	1,4566	385	1,3902	1,3907	352	1,3902	1,3908
128	1,40542	1,40603	102	1,4178	1,4181	200	1,4572	1,4570	459	1,3922	1,3927	425	1,3929	1,3930
142	1,41189	1,41232	116	1,4245	1,4238	238	1,4593	1,4591	532	1,3940	1,3942			
156	1,41725	1,41749	130	1,4292	1,4284	300	1,4618	1,4613	607	1,3952	1,3953			
170	1,42152	1,42180	144	1,4310	1,4320	400	1,4636	1,4634	1200	1,399	1,3992			
184	1,42560	1,42545	158	1,4368	1,4350	600	1,4653	1,4655	1900	1,400	1,4007			
198	1,42892	1,42859							3700	1,402	1,4019			
212	1,43188	1,43132							6700	1,4030	1,4025			
226	1,43453	1,43370							11300	1.4031	1,4028			
									15800	1,4032	1,4029			
									19000	1,4033	1,4030			
									26400	1,4035	1,4030			

Brechungsindexes sind in Tab. II zusammengefaßt. Wie ersichtlich, beginnen die Abweichungen zwischen den beiden Werten — abgesehen von sieben Fällen von fünfzig — nur im vierten Dezimalwert.

Auswertung der Ergebnisse

Es ist ersichtlich, daß zwischen den Brechungsindicen und Molekulargewichten der einzelnen Glieder von polymerhomologen Reihen der Zusammenhang (3) gültig ist. Die Gleichung (3) — im Gegensatz zur Gleichung (2) von Smittenberg und Mulder [2] — ist einerseits fähig, die Änderung des Brechungsindexes von Paraffinen mit der Molekülgröße schon mittels zweier Konstanten befriedigend darzustellen und andererseits — wie ersichtlich — kann sie auch auf polymerhomologen Reihen ausgedehnt werden. Die Gleichung (3) kann — auf ähnliche Weise, wie bei der Gleichung (1) bezüglich der spezifischen Refraktion — von der Tatsache ausgehend abgeleitet werden, daß auch der durch EISENLOHR definierte molare Brechungsindex [3—6] eine additive Eigenschaft ist. Die Konstante b der Gleichung (3) ist dem Brechungsindex einer Verbindung von unendlich großem Molekulargewicht gleich (sie entspricht dem Wert n_∞ in der Gleichung von Smittenberg und Mulder [2]).

Wie aus Tab. I bzw aus Abb. 1. hervorgeht, ist der Wert von b — ähnlich der Gleichung der spezifischen Refraktion — bei den polymerhomologen Reihen prinzipiell identisch, die gleiche Kettenglieder enthalten (Paraffine und n-Alkohole, Polysiloxane und Polysiloxandihydride). Demzufolge kommt die Wirkung der Kettenglieder im Wert von b zum Ausdruck. Theoretisch ist der Wert von b — auf ähnliche Weise, wie bei der Formel der spezifischen Refraktion — auch durch Berechnung zu bestimmen, als Quotient der Summe der auf das Kettenglied bezogenen Brechungsindexinkremente und der Atomgewichte der Elemente der Kette. Dies kann jedoch in der Praxis nicht angewendet werden, da — während man bezüglich der einzelnen Bindungsrefraktionen über vielerlei und verläßliche Angaben verfügt — die auf die einzelnen Bindungen resp. Atomen bezüglichen molekularen Brechungsindicen ziemlich mangelhaft und unsicher sind. Demzufolge scheint es zweckmäßiger, diese Methode eher umgekehrt anzuwenden: nämlich den Zusammenhang bzw. den durch diesen Zusammenhang bestimmten Wert der Konstante b bei der Berechnung der molekularen Brechungsindexinkremente zu verwenden.

So ergibt sich bei den Paraffinen der Wert der Konstante b durch Berechnung aus der von EISENLOHR angegebenen für das Kettenglied CH_2 mitgeteilten Angabe als $\frac{20{,}56}{14} = 1{,}469$, während der Mittelwert der Messungen 1,468 beträgt. So ist die Abweichung nur 0,001, d. h. sie bewegt sich zwischen den Fehlergrenzen des durch EISENLOHR angegebenen Wertes.

Bei dem Kettenglied $CH_2—CH_2—O$ ergibt die Berechnung aus den Angaben von EISENLOHR den Wert $\frac{64{,}09}{44} = 1{,}457$ für Konstante *b*, gegen den Mittelwert 1,470 der Berechung von unmittelbaren Messungen. Hier beträgt jedoch die Abweichung schon 0,013, also um eine Größenordnung größer als im vorangehenden Fall. Dieser Wert fällt außerhalb der Fehlergrenzen der Messung. EISENLOHR gelang es aber, den Inkrementwert des auf O bezogenen molekularen Brechungsindexes nur mit einem ziemlich großen Fehler zu bestimmen Auf Grund der erhaltenen Daten ist der als genauer anzusehende Wert für O:

$$\begin{array}{ll} 64{,}68 & (1{,}470 \cdot 44 = 64{,}68;) \\ -41{,}12 & \\ \hline \mathbf{23{,}56} & \end{array}$$

Für den molekularen Brechungsindex der Gruppe $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ Si—O \\ | \\ CH_3 \end{array}$ ergibt sich der Wert: $1{,}403 \cdot 74 = 103{,}82$, während für jenen von H mit gleicher Überlegung der Wert: —2,51 gilt.

In Tab. III werden einige, den verschiedenen Atomgruppen entsprechende molekulare Brechungsinkremente, bestimmt aus der Konstante *b* der Gleichung (3) und verglichen mit den durch EISENLOHR [3] gefundenen Werten, dargestellt.

Tabelle III

Auf Grund vorliegender Arbeit bestimmte auf die verschiedenen Atomgruppen entfallende Brechungsindexinkremente, verglichen mit den durch EISENLOHR *angegebenen Werten*

Atomgruppe	Werte nach EISENLOHR [3]	Vorliegende Werte
CH_2	20,56	20,56
H	—2,50	—2,51
O (Äther)	22,97	23,55
C (aliphatisch, sek.)	25,55	25,59
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \vert \\ Si—O \\ \vert \\ CH_3 \end{array}$	—	103,82

Konstante *a* — ähnlich der Gleichung der spezifischen Refraktion — ist für die Endgruppen kennzeichnend. Nachdem Gleichung (3) nur eine einzige zu messende Größe enthält (nämlich den Brechungsindex), der ver-

hältnismäßig rasch, bequem und äußerst genau meßbar ist, scheint der gefundene Zusammenhang zur Bestimmung des Molekulargewichtes anwendbar zu sein.

Nachdem der Fehler der aus den z. Z. zur Verfügung stehenden Angaben berechneten *b*-Werte von der Größenordnung 10^{-4} ist, empfiehlt sich im Kenntnis der Konstanten *a* und *b* der Zusammenhang zur Bestimmung des Molekulargewichtes mit einem Fehler unter 10% nur solcher Makromoleküle anzuwenden, deren Molekulargewicht die Größenordnung von 10^3—10^4 besitzt.

Auf Grund des vorhergehenden ist es prinzipiell möglich, das Molekulargewicht von Makromolekülen von 5.10^5 einfach durch Messung des Brechungsindexes zu bestimmen. Dies ist um so mehr wünschenswert, weil das Molekulargewicht von Makromolekülen in der Praxis bekanntlich durch Messungen in der Lösung des Makromoleküles ermittelt wird. Bei dieser Bestimmungsmethode besteht jedoch die theoretische Schwierigkeit, daß die experimentell ermittelten Molekulargewichtsangaben mit der Superponierung der Wechselwirkung von Lösungsmittel-Polymer belastet sind. Die Größe dieser Wechselwirkung ist meist für sich gar nicht bestimmbar, wodurch natürlich die Genauigkeit und Anwendbarkeit dieser Meßmethoden wesentlich herabgesetzt wird.

In Verbindung mit dem dargelegten Zusammenhang könnte eine Möglichkeit bestehen, das Molekulargewicht von Makromolekülen in festem Zustand zu bestimmen. Bisher war das nur mit Elektronenmikroskopie möglich [9—10], aber nur im Falle von Molekulargewichten über 10^6, während die auf dem beschriebenen Zusammenhang fußende Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes von Makromolekülen der Größenordnung 10^3 bis 10^5 anwendbar wäre.

ZUSAMMENFASSUNG

Ausgehend von der additiven Natur der durch EISENLOHR [3—6] definierten molaren Brechungsindices wurde festgestellt, daß zwischen dem Brechungsindex und Molekulargewicht der einzelnen Glieder polymerhomologer Reihen folgender Zusammenhang besteht:

$$n_D^{20} = \frac{a}{M} + b, \tag{3}$$

wobei n_D^{20} den Brechungsindex, M das Molekulargewicht, ferner *a* und *b* die Endgruppen bzw. die Kettengruppen kennzeichnende Konstanten sind. Die zu den einzelnen Atomgruppen der Kettenglieder gehörenden molaren Brechungsindexinkremente sind aus den *b*-Werten der polymerhomologen Reihen zu bestimmen. Auf Grund des gefundenen Zusammenhanges kann — unter geeigneten Bedingungen — eine Molekulargewichtsbestimmungsmethode von Makromolekülen entwickelt werden.

LITERATUR

1. GÉCZY, I.: Acta Chim. Hung. **34,** 323 (1962).
2. SMITTENBERG, I., MULDER, D.: Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas **67,** 813 (1948).
3. EISENLOHR, F., WÖHLISCH, E.: Ber. **53,** 1746 (1920).

4. EISENLOHR, F.: Ber. **53**, 2053 (1920).
5. EISENLOHR, F.: Ber. **54**, 299 (1921).
6. EISENLOHR, F., SCHULZE, L.: Ber. **57**, 1808 (1924).
7. VON AUWERS, K., KOLLIGS, H.: Ber. **55**, 21 (1922).
8. TATEWSKIJ, V. M.: Физико-хим. своиства индивидуальных углеводоров ((Fiziko-khim. svoistwa indiwidualnükh uglewodorow) (Gostoptekhizdat, Moskau) 1960.
9. SIEGEL, B. M., JOHNSON, D. H., MARK, H.: J. Polymer Sci. **5**, 111 (1950).
10. NASINI, A. G., OSTACOLI, G., SAINI, G., MALDIFASSI, G., TOSSARELLI, L.: Ricerca Sci. Suppl. A. **25**, 432 (1955).

Synthetic Linear Polymers, XII.

Changes in the Refractive Indexes of Polymer Homologue Compounds with the Molecular Weight

I. GÉCZY

Summary. Starting out from the additive nature of the molar refractive indexes defined by EISENLOHR [3—6], it was proved that the following correlation exists between the refractive indexes and molecular weights of the single members of a polymer homologue series

$$n_D^{20} = \frac{a}{M} + b$$

where n_D^{20} is the refractive index, M the molecular weight, while a und b are constants characteristic of the end groups and of the repeating units. Using the b values of the polymer homologue series, it is possible to determine the increments of molar refractive indexes belonging to the atomic groups present in the repeating units. The established correlation may be developed, under adequate conditions, to a method for the determination of the molecular weight of macromolecules.

Синтетические линейные полимеры, XII.

Изменение показателя преломления полимерных гомологических соединений с изменением величины молекулы

И. ГЕЦИ

Резюме. Исходя из аддитивности молярного показателя преломления, дефинированного Эйзенлором [3—6], автор показал, что между показателем преломления и молекулярным весом отдельных членов полимерных гомологических рядов, имеется следующая зависимость:

$$n_D^{20} = \frac{a}{M} + b,$$

где n_D^{20} — показатель преломления, M — молекулярный вес, a и b — постоянные, характерные для оконечных группировок, собственно повторяющихся единиц. Из величины b отдельных полимерных гомологических рядов определимы величины молекулярного показателя преломления, падающие на отдельные атомные группировки, находящиеся в повторяющихся единицах. Найденная зависимость — при соответствующих условиях — может послужить для разработки метода определения молекулярного веса макромолекул.

Dr. István GÉCZY; Budapest I. Kuny Domokos u. 1.

SYNTHESIS OF NEW SUGAR DERIVATIVES OF POTENTIAL ANTITUMOUR ACTIVITY, VI.*

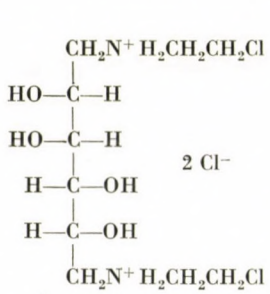
1,6-Di-(2-CHLOROETHYLAMINO)-1,6-DIDEOXY-L-SORBOSE DIMETHANESULPHONATE

Ö. FEHÉR and L. VARGHA

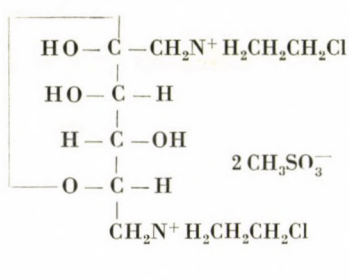
(Research Institute for the Pharmaceutical Industry, Budapest)

Received May 14, 1962

In our previous communications we reported the preparation of 1,6-di-(2-chloroethylamino)-1,6-dideoxy-D-mannitol dihydrochloride **(I)** (Degranol) and of some stereoisomeric sugar alcohol analogues [1, 2], as well as the cytostatic effect of these compounds [3]. These investigations proved that biological effect depends to an appreciable extent on the structure and configuration of the molecule carrying the cytostatically active group. In order to observe further correlations between the chemical structure and physiological action we aimed at the preparation of the ω,ω'-di-(2-chloroethylamino)-derivative of a reducing monosaccharide. In the present communication the preparation of 1,6-di-(2-chloroethylamino)-1,6-dideoxy-L-sorbose dimethanesulphonate **(II)**, and the problems connected with the synthesis will be discussed.



I



II

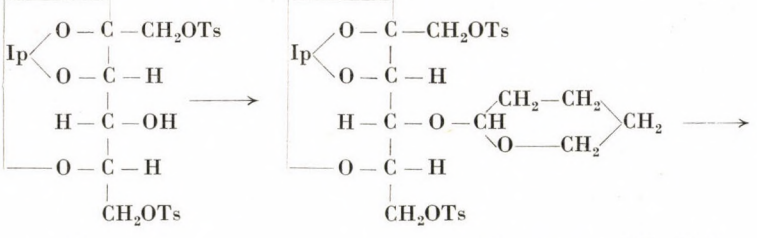
We intended to react the 1,6-ditosyl derivative of L-sorbose with ethanolamine, and to replace the hydroxyls by chlorine of the 1,6-di-(2-hydroxyethylamine) derivative formed. It was necessary, however, to provide protecting groups for the hydroxyls of 1,6-ditosyl-L-sorbose which do not suffer any changes during aminolysis and chlorination, and subsequently, can easily be removed from the molecule. Though protecting groups of acetal type (such as isopropylidene, benzylidene) would fulfil the desired conditions, they are capable of binding hydroxyl groups of an even number only, while in the case in

* Part V: Acta Chim. Hung. **25,** 361 (1960).

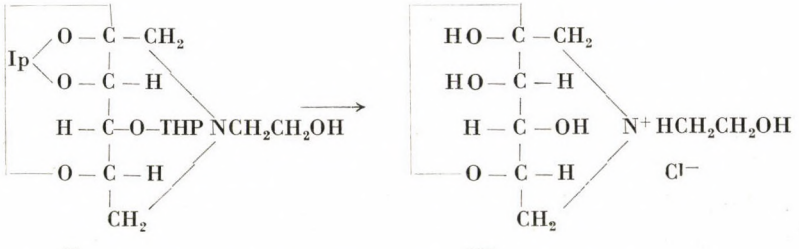
question, just three hydroxyl groups are to be protected. As none of the acylating and alkylating agents generally applied in sugar chemistry could satisfy the requirements, the problem was solved by using 2,3-dihydropyran, an agent long known but not applied so far on the field of carbohydrates.* This compound reacts with alcohols to form 2-tetrahydropyranyl ethers which, being stable against alkalies but very sensitive to acids, proved to be excellently suitable for the transitional protection of hydroxyl groups. The sole disadvantage of their use is that in the course of a reaction with optically active alcohols, the formation of diastereoisomers can be expected, due to the new asymmetric carbon atom developed in the pyran ring.

On reacting 1,6-ditosyl-2,3-isopropylidene-L-sorbofuranose **(III)** [5] with 2,3-dihydropyran in the presence of catalytic amounts of hydrochloric acid, 1,6-ditosyl-2,3-isopropylidene-4-(2-tetrahydropyranyl)-L-sorbofuranose was obtained. We succeeded in isolating both diastereoisomers **(IVA, IVB)** in crystalline state.

By heating the tetrahydropyranyl derivative **(IVA)** with ethanolamine to 110° we isolated a syrup containing no sulphur and less nitrogen than expected. The acid hydrolysis of this yielded a crystalline product the analysis of which proved that two tosyloxy groups of the starting material were replaced by only *one* 2-hydroxyethylamino group. In order to interpret this phenomenon we



III **IVA** m. p. 126—127°
IVB m. p. 96—97°



V **VI**

Ip = isopropylidene, Ts = tosyl, THP = 2-tetrahydropyranyl

* The communication of SMITH and KHORANA [4] reporting the use of 2,3-dihydropyrane in experiments with polynucleotides appeared only after the completion of our present experiments.

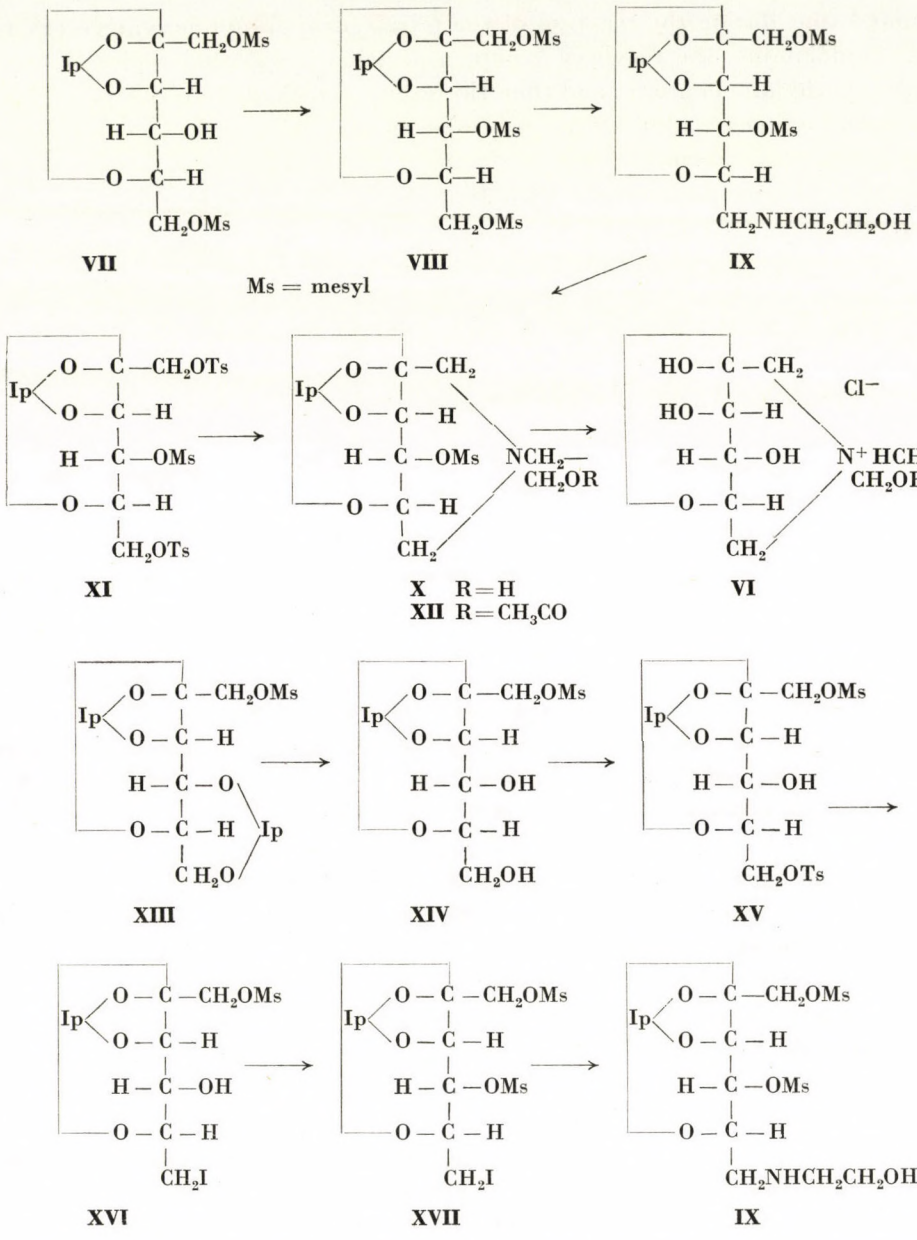
presumed that during the reaction of the tetrahydropyranyl derivative **(IVA)** with ethanolamine, the tosyloxy group in position 6 was first replaced by a 2-hydroxyethylamino group, and then this group attacked the tosyloxy radical on C_1 in an S_N type reaction. In this way, a seven-membered nitrogen-containing cyclic compound V formed which was converted into crystalline 1,6-N-(2-hydroxyethyl)-imino-1,6-dideoxy-L-sorbofuranose hydrochloride **(VI)** on acid hydrolysis.

The correctness of our presumption was proved by an unequivocal synthesis of the 1,6-N-(2-hydroxyethyl)-imino derivative **(VI)**. In the course of this synthesis, the 1,4,6-trimesyl derivative **(VIII)** obtained by mesylation of 1,6-dimesyl-2,3-isopropylidene-L-sorbofuranose **(VII)** [6] was allowed to react with ethanolamine at 90°. At this temperature, only the mesyloxy group of highest reactivity was replaced affording 1,4-dimesyl-2,3-isopropylidene-6-(2-hydroxyethylamino)-6-deoxy-L-sorbofuranose **(IX)**. This compound (proof of its structure will follow later) converted at 150° into 1,6-N-(2-hydroxyethyl)-imino-1,6-dideoxy-2,3-isopropylidene-4-mesyl-L-sorbofuranose **(X)** by intramolecular ring closure, under splitting of methanesulfonic acid. In order to prove that just the mesyloxy group on C_1 was cleaved during the reaction, **X** was also prepared by heating 1,6-ditosyl-2,3-isopropylidene-4-mesyl-L-sorbofuranose **(XI)** with ethanolamine. As we succeeded to detect the presence of the hydroxyl group in **X** by preparing an O-acetyl derivative **(XII)**, and hereby to prove the tertiary character of the nitrogen of **X** too, it was quite obvious that the splitting of methanesulfonic acid taking place on heating the 6-(2-hydroxyethylamino) derivative **(IX)** was certainly due to a nucleophilic attack of the nitrogen atom upon C_1.

On removing the mesyl group of **X** by alkaline, and its isopropylidene group by acid hydrolysis, 1,6-N-(2-hydroxyethyl)-imino-1,6-dideoxy-L-sorbofuranose hydrochloride **(VI)** was obtained which proved to be identical with the product prepared from the tetrahydropyranyl derivative **IVA**.

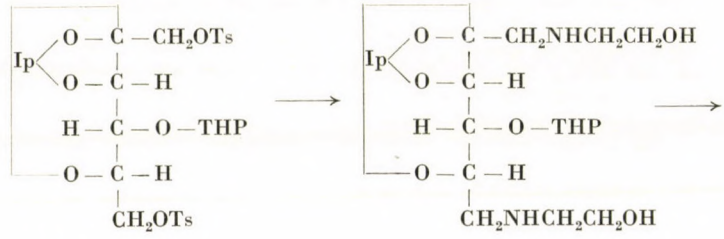
Position six of the 2-hydroxyethylamino group of **IX** was proved by preparing this compound also by heating 1,4-dimesyl-2,3-isopropylidene-6-iodo-6-deoxy-L-sorbofuranose **(XVII)** with ethanolamine. In order to obtain the iodo derivative **XVII**, the 1-mesyl-2,3-isopropylidene derivative **XIV**, produced by partial hydrolysis of 1-mesyl-2,3-4,6-diisopropylidene-L-sorbofuranose **(XIII)** [7], was subjected to partial tosylation, then the tosyloxy group of the 1-mesyl-6-tosyl compound **(XV)** formed was replaced by iodine, and the 1-mesyl-2,3-isopropylidene-6-iodo-6-deoxy-L-sorbofuranose **(XVI)** obtained was mesylated.

On studying the reaction of 1,6-ditosyl-2,3-isopropylidene-4-(2-tetrahydropyranyl)-L-sorbofuranose **(IVA)** with ethanolamine we found that the reaction giving rise to an intramolecular ring closure can be suppressed by decreasing the temperature. The syrup obtained could not be brought into

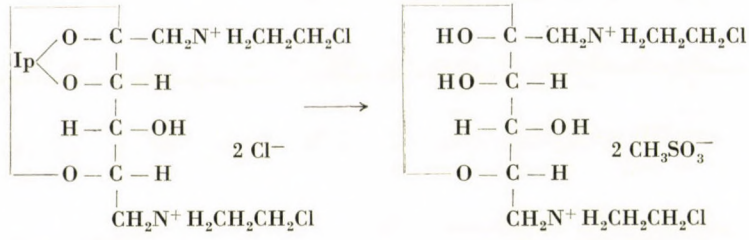


crystalline form, its nitrogen content, however, approached the value of the expected 1,6-di-(2-hydroxyethylamino) derivative **(XVIII)**. Thus, it was made to react with thionyl chloride without any further purification. Dissolving in methyl ethyl ketone the obtained black, tarry product, the tetrahydropyranyl group was cleaved on the effect of a small amount of acid still present, and

crystalline 1,6-di-(2-chloroethylamino)-1,6-dideoxy-2,3-isopropylidene-L-sorbofuranose dihydrochloride **(XIX)** precipitated. The isopropylidene group of **XIX** was removed by heating with hydrochloric acid at 60°. As our attempts failed to crystallize the highly hygroscopic syrupy 1,6-di-(2-chloroethylamino)-1,6-dideoxy-L-sorbose dihydrochloride we prepared its crystalline dimethanesulfonate **(II)**.



IVA **XVIII**



XIX **II**

1,6-Di-(2-chloroethylamino)-1,6-dideoxy-L-sorbose dimethanesulfonate **(II)** is readily soluble in water, and shows an LD_{50} of 105 mg/kg on mice. Though, according to the investigations of BALÓ and co-workers, compound **II** inhibited the growth of some transplanted animal tumours (Yoshida sarcoma, Guerin tumour), its cytostatic effect remained significantly behind the tumour inhibiting action of Degranol.

Experimental*

1,6-Ditosyl-2,3-isopropylidene-4-(2-tetrahydropyranyl)-L-sorbofuranose (IVA, IVB)

A mixture of 60 g of 1,6-ditosyl-2,3-isopropylidene-L-sorbofuranose **(III)** [5], 165 ml of anhydrous benzene, 15 ml of 2,3-dihydropyran and 0.6 ml of concentrated hydrochloric acid was kept for one hour at 50° under continuous stirring. The reaction took place under development of heat. The solution was cooled to room temperature and treated with 1.2 ml of anhydrous pyridine, the solvent removed under reduced pressure, and the residual syrup recrystallized from 240 ml of methanol to afford 35.0 g of a crystalline product, m. p. 114—120° **IVA**). The mother liquor yielded an additional 16 g of a product having m. p. 94—96° **(IVB)**.

* All melting points are uncorrected.

After repeated recrystallization from methanol **IVA** showed a m. p. 126—127°, and $[\alpha]_D^{20} = -10.9°$ ($c = 2.0$; in dimethylformamide), **IVB** m. p. 96—97°, $[\alpha_D^{20}] = +48.3°$ ($c = 2.1$; in dimethylformamide).

$C_{28}H_{36}O_{11}S_2$ (612.7). Calcd.: C 54.9; H 5.9; S 10.5. Found for **IVA**: C 54.8; H 5.8; S 10.4; for **IVB**: C 54.9; H 6.0; S 10.4%.

1,6-N-(2-hydroxyethyl)-imino-1,6-dideoxy-L-sorbofuranose hydrochloride (VI)

A mixture of 10 g of **IVA** and 30 ml of ethanolamine was stirred for an hour at 110° and the solution of the cooled reaction mixture in 150 ml of chloroform extracted 6-times with 7 ml of 3 *N* sodium hydroxide. The chloroform solution was dried over potassium carbonate and the solvent removed under reduced pressure. The residual syrup (6.1 g **V**) was boiled for 45 minutes with a mixture of ethanol (40 ml) and 1.5 *N* hydrochloric acid (20 ml), the solution evaporated to 20 ml in vacuo, and extracted with 3×10 ml of chloroform. The aqueous phase was treated with carbon and evaporated to dryness under reduced pressure. The residue treated with 50 ml of anhydrous ethanol slowly crystallized to give 1.50 g of **VI** which strongly reduced Fehling's solution. After recrystallization from methanol the decomposition point was 157—159°; $[\alpha]_D^{20} = -24.4°$ ($c = 1.0$; in water).

$C_8H_{16}ClNO_5$ (241.7). Calcd.: C 39.8; H 6.7; Cl^- 14.7; N 5.8. Found: C 39.7; H 6.5; Cl^- 14.8; N 5.9%.

1,4,6-Trimesyl-2,3-isopropylidene-L-sorbofuranose (VIII)

17.2 g of mesyl chloride was added dropwise at 0° to the stirred solution of 36.2 g of 1,6-dimesyl-2,3-isopropylidene-L-sorbofuranose (**VII**) [6] in 150 ml of anhydrous pyridine. The mixture was kept overnight at room temperature and poured in 1 kg of ice-water. The crude precipitate was filtered, dried and recrystallized from 2 l of ethanol by using carbon to give 36.2 g of **VIII** m. p. 125—126°; $[\alpha]_D^{23} = +8.5°$ ($c = 1.0$; in pyridine).

$C_{12}H_{22}O_{12}S_3$ (454.5). Calcd.: C 31.7; H 4.9; S 21.2. Found: C 31.9; H 5.2; S 21.0%.

1-Mesyl-2,3-isopropylidene-L-sorbofuranose (XIV)

A solution of 50 g of 1-mesyl-2,3-4,6-diisopropylidene-L-sorbofuranose (**XIII**) [7] in a mixture of 900 ml of methanol and 100 ml of 10 *N* hydrochloric acid was kept for 3 hours at 20—25°, then neutralized with 5 *N* sodium hydroxide, and evaporated under reduced pressure. The solid residue was dissolved in 200 ml of anhydrous ethanol, sodium chloride removed by filtration, and the filtrate evaporated under reduced pressure. After repeating the solution in ethanol, filtration and evaporation, 47.5 g of **XIV** containing some sodium chloride was obtained. The crude product was dissolved in 200 ml of an 1 : 1 mixture of ethanol and hexane, treated with carbon and, after initial crystallization, 100 ml of hexane was added to the solution in several portions to yield 31.4 g of **XIV**, m. p. 93—94°; $[\alpha]_D^{20} = +5.5°$ ($c = 2.0$; in water).

$C_{10}H_{18}O_8S$ (298.3). Calcd.: C 40.3; H 6.1; S 10.8. Found: C 39.9; H 6.0; S 10.6%.

1-Mesyl-2,3-isopropylidene-6-tosyl-L-sorbofuranose (XV)

A stirred and cooled solution of 20 g of **XIV** in 80 ml of anhydrous pyridine was treated with a solution of 14 g of tosyl chloride in 40 ml of anhydrous pyridine. After standing overnight at room temperature the mixture was poured in 1300 ml of ice-water. The product quickly solidified (26.5 g of **XV**); after three recrystallizations from ethanol, m. p. 132—134°; $[\alpha]_D^{20} = +3.2$ ($c = 2.0$; in chloroform).

$C_{17}H_{24}O_{10}S_2$ (452.5). Calcd.: C 45.1; H 5.4; S 14.2. Found: C 44.8; H 5.5; S 13.9%.

1-Mesyl-2,3-isopropylidene-6-iodo-6-deoxy-L-sorbofuranose (XVI)

A solution of 10 g of **XV** and 10 g of sodium iodide in 100 ml of methyl ethyl ketone was boiled for 24 hours, the precipitated sodium tosylate (3.92 g) removed by filtration, and the filtrate evaporated under reduced pressure. The syrupy residue mixed with 30 ml of water

slowly crystallized. The crude product was filtered, washed thoroughly with water and dried to give 7.5 g of **XVI**, m. p. 94—100° which was suitable for the preparation of 1,4-dimesyl-2,3-isopropylidene-6-iodo-6-deoxy-L-sorbofuranose (**XVII**).

1.82 g of crude **XVI** in 9 ml of methanol was mixed in small portions with 8 ml of water, and the precipitated crystals were filtered after 24 hours: 0.64 g of pure **XVI** was obtained, m. p. 104—105°; $[\alpha]_D^{20} = +32.6°$ ($c = 1.0$; in chloroform).

$C_{10}H_{17}IO_7S$ (408.2). Calcd.: C 29.4; H 4.2; I 31.1; S 7.8. Found: C 29.6; H 4.1; I 30.8; S 7.5%.

1,4-Dimesyl-2,3-isopropylidene-6-iodo-6-deoxy-L-sorbofuranose (XVII)

8.30 g of crude **XVI** in 33 ml of anhydrous pyridine was mixed with 3.3 ml of mesyl chloride at −5°, under stirring, the mixture allowed to stand overnight, and poured into 350 ml of icewater. The substance which solidified slowly was dried, and recrystallized from 32 ml of methanol to yield 6.4 g of **XVII**, m. p. 99—100°; $[\alpha]_D^{20} = +55.0°$ ($c = 1.0$; in chloroform).

$C_{11}H_{19}IO_9S_2$ (486.3). Calcd.: C 27.2; H 3.9; I 26.1; S 13.2. Found: C 27.1; H 3.8; I 26.0; S 13.3%.

1,4-Dimesyl-2,3-isopropylidene-6-(2-hydroxyethylamino)-6-deoxy-L-sorbofuranose (IX)

a) 40 g of **VIII** was kept with 100 ml of ethanolamine for 30 minutes at 90—92° under stirring. The substance dissolved within a few minutes, under development of heat. Then the reaction mixture was dissolved in 800 ml of chloroform, shaken with 6× 40 ml of 3 *N* sodium hydroxide, and the basic **IX** extracted from the chloroform solution with 4× 25 ml of 1 *N* hydrochloric acid. The acid solution was alkalized with 150 ml of 5 *N* sodium hydroxide, extracted with 8× 50 ml of chloroform, and the chloroform extract dried over potassium carbonate. After removing the chloroform in vacuo, the residue was recrystallized at 30° from 60 ml of isopropanol. The precipitated crystalline substance was allowed to stand two days, and filtered to yield 20.3 g of **IX**, m. p. 85—86°; $[\alpha]_D^{20} = +10.6°$ ($c = 1.0$; in water).

$C_{13}H_{25}NO_{10}S_2$ (419.5). Calcd.: C 37.2; H 6.0; N 3.3; S 15.3. Found: C 37.2; H 6.0; N 3.4; S 14.9%.

b) 2.0 g of **XVII** was kept for 30 minutes at 90—92° with 8 ml of ethanolamine, then the reaction mixture dissolved in 80 ml of chloroform and extracted with 6× 4 ml of 3 *N* sodium hydroxide. The chloroform solution was dried, evaporated in vacuo, and the residue recrystallized from 2 ml of isopropanol to yield 0.74 g of **IX**, m. p. and mixed m. p. with the product obtained according to method *a)*: 85—86°; $[\alpha]_D^{20} = +10.2°$ ($c = 1.0$; in water).

1,6-Ditosyl-2,3-isopropylidene-4-mesyl-L-sorbofuranose (XI)

3 ml of mesyl chloride was dropwise added at −5° to the solution of 10 g of 1,6-ditosyl-2,3-isopropylidene-L-sorbofuranose (**III**) [5] in 40 ml of anhydrous pyridine, the mixture allowed to stand overnight, and poured into 400 ml of ice-water. The solidified substance was dried and recrystallized from 90 ml of ethanol to yield 8.4 g of **XI**, m. p. 119—121°. After repeated recrystallizations from ethanol the m. p. rose to 121—122°; $[\alpha]_D^{20} = +24.9°$ ($c = 1.0$; in chloroform).

$C_{24}H_{30}O_{12}S_3$ (606.7). Calcd.: C 47.5; H 5.0; S 15.9. Found: C 47.4; H 5.1; S 15.5%.

1,6-N-(2-hydroxyethyl)-imino-1,6-dideoxy-2,3-isopropylidene-4-mesyl-L-sorbofuranose (X)

a) 2.77 g of **IX** was kept for 20 minutes at 150°, then cooled, dissolved in 10 ml of water, and the solution, after addition of 0.06 ml of methanesulfonic acid, extracted with 4× 10 ml of chloroform. The chloroform solution was extracted with 3 ml of water, then with 2× 3 ml of 3 *N* sodium hydroxide, dried with potassium carbonate and evaporated under reduced pressure. On recrystallizing the obtained **X** (0.87 g, m. p. 89.5—90°) from 20 ml of an 1 : 4 mixture of isopropanol and hexane the yield was 0.66 g of **X**, m. p. 90—91°; $[\alpha]_D^{20} = -19.0°$ ($c = 1.0$; in water).

$C_{12}H_{21}NO_7S$ (323.4). Calcd.: C 44.6; H 6.6; N 4.3; S 9.9. Found: C 44.7; H 6.4; N 4.4; S 9.7%.

The aqueous solution of the above reaction mixture, after extraction with chloroform, was mixed with 3 ml of 3 *N* sodium hydroxide, and extracted with 50 ml of chloroform. The chloroform solution was washed with 2× 5 ml of water, dried with potassium carbonate and evaporated in vacuo. The syrupy residue recrystallized from 4 ml of isopropanol gave 0.74 g of the starting material (**IX**), m. p. 84—86°; $[\alpha]_D^{20} = +10.3°$ ($c = 1.0$; in water).

b) 4 g of **XI** was boiled for 6 minutes with 12 ml of ethanolamine, the cooled reaction mixture dissolved in 120 ml of chloroform and extracted with 5× 6 ml of 3 *N* sodium hydroxide. The chloroform solution was dried with potassium carbonate, evaporated in vacuo, the syrupy residue treated with 2 ml of water, and the mixture kept for 20 hours at +5°. Yield: 0.39 g of crystalline **X**, m. p. 88—90°. After recrystallization from an 1 : 4 mixture of isopropanol and hexane, m. p. and mixed m. p. with the product obtained under *a)* were 90°; $[\alpha]_D^{20} = -18.9°$ ($c = 1.0$; in water).

1,6-N-(2-acetoxyethyl)-imino-1,6-dideoxy-2,3-isopropylidene-4-mesyl-L-sorbofuranose (XII)

2.5 g of **X** was kept for 20 hours at room temperature with 10 ml of anhydrous pyridine and 5 ml of acetic anhydride. Then the solution was evaporated in vacuo, the residue mixed with ice-water, and the substance which solidified slowly was filtered. Yield: 2.54 g of **XII**. After recrystallization from 5 ml of isopropanol, m. p. 82—83°; $[\alpha]_D^{20} = -21.7°$ ($c = 1.0$; in chloroform).

$C_{14}H_{23}NO_8S$ (365.4). Calcd.: C 46.0; H 6.4; N 3.8; S 8.8; O-acetyl 11.8. Found: C 45.9; H 6.4; N 3.7; S 8.9; O-acetyl 11.5%.

Hydrolysis of 1,6-N-(2-hydroxyethyl)-imino-1,6-dideoxy-2,3-isopropylidene-4-mesyl-L-sorbofuranose (X)

3 g of **X** was boiled 3 hours with a mixture of 38.4 ml of glycol monomethyl ether and 9.6 ml of 5 *N* sodium hydroxide. After removing the solvent under reduced pressure the residue was mixed with acetone, the undissolved sodium mesylate filtered, and the filtrate evaporated in vacuo. The solution of the obtained syrup in 150 ml of chloroform was extracted with 2× 3 ml of 5 *N* sodium hydroxide, the chloroform solution dried with potassium carbonate, and evaporated in vacuo. After boiling the residue for one hour with a mixture of 30 ml of ethanol and 15 ml of 1.5 *N* hydrochloric acid, the obtained solution was evaporated to dryness in vacuo. The obtained syrup rubbed with 10 ml of anhydrous ethanol slowly solidified to afford 1.60 g of a substance which decomposed at 150—159°. This was recrystallized from 8 ml of anhydrous methanol. On the basis of its m. p., specific rotation and analytical data the substance proved to be identical with 1,6-N-(2-hydroxyethyl)-imino-1,6-dideoxy-L-sorbofuranose hydrochloride (**VI**) obtained previously from the tetrahydropyranyl derivative **IVA**. Its decomposition point was 157—159°; $[\alpha]_D^{20} = -24.4°$ ($c = 1.0$; in water).

$C_8H_{16}ClNO_5$ (241.7). Calcd.: C 39.8; H 6.7; Cl^- 14.7; N 5.8. Found: C 40.1; H 6.9; Cl^- 14.3; N 5.8%.

1,6-Di-(2-chloroethylamino)-1,6-dideoxy-2,3-isopropylidene-L-sorbofuranose dihydrochloride (XIX)

100 g of tetrahydropyranyl derivative **IVA** was stirred with 400 ml of ethanolamine for 10 hours at 70—72°, then for 4 hours at 90—92°. The solution of the reaction mixture in 1600 ml of chloroform was extracted six times with 80 ml of 3 *N* sodium hydroxide, then the chloroform solution dried with potassium carbonate and evaporated in vacuo to afford 58.5 g of syrupy **XVIII**.

$C_{18}H_{34}N_2O_7$ (390.5). Calcd.: N 7.2. Found: N 6.0%.

58.4 g of crude **XVIII** was mixed under cooling with 150 ml of thionyl chloride, and stirred for one hour at room temperature under occasionally cooling. The solution obtained was boiled for 8 minutes, and excess thionyl chloride removed in vacuo. The black, tarry residue was dissolved in 160 ml of methyl ethyl ketone. The slowly precipitating crystalline substance was filtered after standing for a few hours, and the crude product recrystallized from 250 ml of anhydrous ethanol by using carbon. Yield: 20.1 g of **XIX**, decomposition point 183—184°; $[\alpha]_D^{20} = +5.0°$ ($c = 2.0$; in water).

$C_{13}H_{26}Cl_4N_2O_4$ (416.2). Calcd.: C 37.5; H 6.3; Cl 34.1; Cl^- 17.0; N 6.7. Found: C 37.5; H 6.5; Cl 33.8; Cl^- 16.9; N 6.8%.

1,6-Di-(2-chloroethylamino)-1,6-dideoxy-L-sorbose dimethanesulfonate (II)

46.9 g of **XIX** was kept for 3 hours at 60° with 94 ml of 1 *N* hydrochloric acid, then the solution evaporated in vacuo, the obtained red syrup dissolved in 130 ml of anhydrous ethanol, mixed with 23 g of methanesulfonic acid, treated with carbon, filtered, and the filtrate evaporated in vacuo. The solution of the residue in anhydrous ethanol was again evaporated and the obtained syrup recrystallized from 87 ml of isopropanol, affording 34.3 g of a light yellow substance (**II**), m. p. 108—112°. This product was treated in 100 ml of anhydrous methanol at room temperature with carbon, filtered, the carbon washed with 35 ml of anhydrous methanol, and the filtrate diluted with 260 ml of anhydrous acetone. After the initial crystallization an additional 505 ml of anhydrous acetone was added in several portions within 5—6 hours. The precipitated crystals were filtered after 24 hours. Yield: 23.5 g of a slightly hygroscopic, colourless, crystalline substance (**II**), m. p. 111—112°; $[\alpha]_D^{22^0} = -2.4°$ ($c = 2.0$; in water).

$C_{12}H_{28}Cl_2N_2O_{10}S_2$ (495.6). Calcd.: C 29.1; H 5.7; Cl 14.3; N 5.7; S 12.9. Found: C 29.1; H 5.8; Cl 14.4; N 5.9; S 13.1%.

Thanks are expressed to Dr. L. SZABÓ and Mrs. E. LUKÁCS for carrying out the analyses.

SUMMARY

In order to investigate the correlations between chemical structure and cytostatic effect, 1,6-di-(2-chloroethylamino)-1,6-dideoxy-L-sorbofuranose (**II**) was prepared.

For this purpose, 1,6-ditosyl-2,3-isopropylidene-L-sorbofuranose (**III**) was converted into the 4-tetrahydropyranyl ether (**IV**) by means of 2,3-dihydropyran. On treating **IV** with ethanolamine, 1,6-di-(2-hydroxyethylamino)-1,6-dideoxy-2,3-isopropylidene-4-(2-tetrahydropyranyl)-L-sorbofuranose (**XVIII**) was obtained. Then the hydroxyl groups of **XVIII** were replaced by chlorine (**XIX**), and the protecting tetrahydropyranyl and isopropylidene groups were removed by acid hydrolysis. The tetrahydropyranyl group appears to be suitable, in general, for the transitional protection of singular hydroxyl groups in sugar chemistry.

The structure of 1,6-N-(2-hydroxyethyl)-imino-1,6-dideoxy-L-sorbofuranose (**VI**), a compound containing a seven-membered heteroring being formed as a by-product in the reaction of **IV** with ethanolamine was proved by synthesis.

Though compound **II** inhibited slightly the growth of some animal tumours, it was unsuitable for therapeutic purposes.

LITERATURE

1. VARGHA, L., TOLDY, L., FEHÉR, Ö., LENDVAI, S.: J. Chem. Soc. (London) **1957,** 805.
2. VARGHA, L., TOLDY, L., KASZTREINER, E.: Acta Chim. Hung. **19,** 205 (1959).
3. VARGHA, L., TOLDY, L., FEHÉR, Ö., HORVÁTH, T., KASZTREINER, E., KUSZMANN, J., LENDVAI, S.: Acta Physiol. Hung. **19,** 305 (1961).
4. SMITH, M., KHORANA, H. G.: J. Am. Chem. Soc. **81,** 2911 (1959).
5. MÜLLER, H., REICHSTEIN, T.: Helv. Chim. Acta **21,** 263 (1938).
6. VARGHA, L., FEHÉR, Ö., HORVÁTH, T., TOLDY, L., KUSZMANN, J.: Acta Chim. Hung. **25,** 361 (1960).
7. HELFERICH, B., JOCHINKE, H.: Ber. **73,** 1049 (1940).

Über die Synthese neuer Zuckerderivate mit potentieller cystostatischer Wirksamkeit, VI.

1,6-Di-(2-chloräthylamino)-1,6-didesoxy-L-sorbose-dimethansulfonat

Ö. FEHÉR und L. VARGHA

Zusammenfassung. Zwecks Untersuchung der Zusammenhänge zwischen chemischer Struktur und cytostatischer Wirkung wurde die 1,6-Di-(2-chloräthylamino)-1,6-didesoxy-L-sorbofuranose (**II**) hergestellt.

Bei dieser Synthese wurde zuerst 1,6-Ditosyl-2,3-isopropyliden-L-sorbofuranose (**III**) zu 4-Tetrahydropyranyläther (**IV**) umgesetzt, sodann aus **IV** durch Behandlung mit Äthanolamin die 1,6-Di-(2-hydroxyäthylamino)-1,6-didesoxy-2,3-isopropyliden-4-(2-tetrahydropyranyl-L-sorbofuranose (**XVIII**) hergestellt. Nach Substitution der Hydroxylgruppen von **XVIII** mit Chlor (**XIX**) wurden die Tetrahydropyranyl- und Isopropyliden-Gruppen mittels saurer Hydrolyse entfernt. Die Tetrahydropyranylgruppe erwies sich als geeignet zur vorübergehenden Schützung alleinstehender Hydroxylgruppen in der Zuckerchemie.

Die Struktur der 1,6-N-(2-hydroxyäthyl)-imino-1,6-didesoxy-L-sorbofuranose (**VI**), einer Verbindung mit einem siebengliedrigen Heteroring, die sich als Nebenprodukt bei der Reaktion von **IV** mit Äthanolamin ergibt, wurde durch Synthese erwiesen.

Obwohl Verbindung **II** die Entwicklung einiger transplantierten tierischen Geschwulste etwas verhinderte, war sie zu therapeutischen Zwecken nicht geeignet.

Синтез новых производных сахаров цитостатического действия, VI.
1,6-Ди-(2-хлоретиламино)-1,6-дидезокси-L-сорбоз-диметансульфонат

Э. ФЕХЕР и Л. ВАРГА

Резюме. С целью изучения связи между химическим строением и цитостатическим действием, авторы получили 1,6-ди-(2-хлорэтиламино)-1,6-дидезокси-L-сорбофуранозу (II).

В интересах этого 1,6-дитозил-2,3-изопропилиден-L-сорбофуранозу (III) при помощи 2,3-дигидропирана превратили в 4-тетрагидропираниловый эфир (IV); из IV при помощи этаноламина получили 1,6-ди-(2-гидроксиэтиламино)-1,6-дидезокси-2,3-изопропилиден-4(2-тетрагидропиранил)-L-сорбофуранозу (XVIII), гидроксилы последней заместили хлором (XIX), и в конце кислотным гидролизом устранили защитные тетрагидропираниловую и изопропилиденовую группировки. Тетрагидропираниловая группировка вообще кажется подходящей для переходной защиты одиноких в химии сахаров гидроксилов.

Строение образующейся в качестве побочного продукта в процессе реакции с этаноламином 1,6-N-(2-гидроксиэтил)-имино-1,6-дидезокси-L-сорбофуранозы (VI) подтвердили синтезом.

Несмотря на то, что соединение II тормозит в некоторой степени рост нескольких трансплантированных опухолей животного происхождения, для терапевтических целей не оказалось подходящим.

Ödön Fehér
Prof. Dr. László Vargha } Budapest VII. Rottenbiller u. 26.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА, ИНИЦИИРОВАННАЯ СУЛЬФИНОВОЙ КИСЛОТОЙ, III.*

ВЛИЯНИЕ ЭТИЛОВОГО СПИРТА НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ СТИРОЛА, ИНИЦИИРОВАННУЮ СИСТЕМОЙ П-ТОЛУОЛСУЛЬФИНОВАЯ КИСЛОТА + ПЕРЕКИСЬ БЕНЗОИЛА

(Краткое сообщение)

М. ИРИНГ и Ф. ТЮДЁШ

(Центральная лаборатория завода кабеля и пластмасс, Будапешт и Центральный исследовательский институт химии Академии Наук Венгрии, Будапешт)

Поступило 9. июля 1962 г.

Как было уже отмечено в наших предыдущих сообщениях [1, 2], п-толуолсульфиновая кислота (TS) инициирует полимеризацию стирола. Вызывающие полимеризацию свободные радикалы образуются в результате реакции мономолекулярного распада TS. Исследуя влияние инициирующей системы TS + перекись бензоила (BP) на полимеризацию стирола, мы установили, что актуальная концентрация TS не влияет на скорость полимеризации, хотя ее присутствие увеличивает скорость полимеризации в два раза, по сравнению со скоростью полимеризации стирола, инициированной только BP. Далее, мы сообщили также о том, что к полимеризационной смеси добавлялось приблизительно 5% этилового спирта для лучшего растворения сульфиновой кислоты. Как известно, такое незначительное количество этилового спирта не влияет на скорость полимеризации, инициированной термически или BP. Однако, мы провели контрольные исследования с той целью, чтобы выяснить возможную роль спирта при полимеризации стирола, инициированной системой BP + TS.

Экспериментальная часть

Натриевая соль TS была получена из п-толуолсульфохлорида при восстановлении цинковой пылью. Свободная кислота была получена действием на натриевую соль TS 20% соляной кислотой. Выпавшие из водного раствора кристаллы TS отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили в вакууме. Для удаления возможных загрязнений из полученной таким путем TS, последнюю несколько раз растворяли в спирте и осаждали дистиллированной водой. Методика измерений полностью согласуется с описанной ранее [1].

Результаты опытов

Для выяснения влияния спирта мы провели сравнительные опыты по определению скорости полимеризации стирола в присутствии следующих систем: BP, BP + TS, BP + спирт и BP + TS + спирт. Данные измерений представлены в таблице № 1.

* Сообщения II: **Acta Chim. Hung. 37, 415 (1963).**

Кинетические кривые, относящиеся к измерениями 1—4 даны на рис. 1. Из таблицы I. и рис. 1 можно видеть, что наблюдаемое ранее увеличение скорости является результатом, по сути дела, совместного действия TS и спирта.

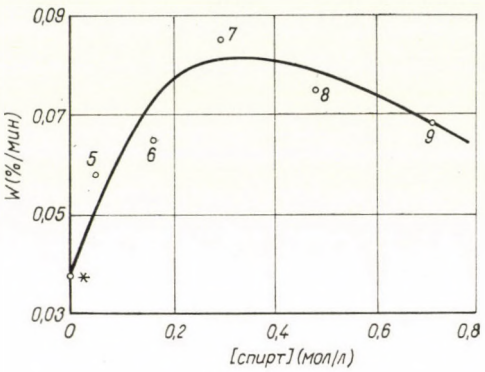


Рис. 1

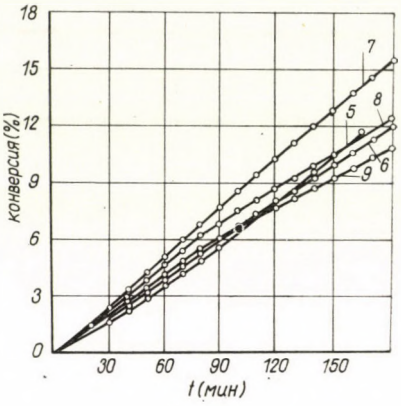


Рис. 2

Таблица I

Данные полимеризации стирола в присутствии BP, BP + TS, BP + этанол и BP + + TS + этанол

№	(BP) · 10^2 моль/л	(TS) · 10^2 моль/л^I	этанол %	ω % мин$^{-1}$
1.	9,6	—	—	0,055
2.	9,6	8,97	—	0,056
3.	9,69	—	3,5	0,055
4.	9,22	8,97	3,5	0,095

Влияние концентраций спирта (взятых в большом интервале) на скорость полимеризации можно видеть в таблице II.

Кинетические кривые относящиеся к измерениям, представленным в табл. II, изображены на рис. 2.

Как из данных таблицы, так и из направления кинетических кривых можно видеть, что скорость полимеризации зависит от концентрации спирта. Увеличение концентрации спирта вызывает повышение скорости полимеризации, а затем скорость немного уменьшается.

Зависимость скорости полимеризации от концентрации спирта представлена на рис. 3.

Таблица II

Данные полимеризации стирола в присутствии систем BP + TS и BP + TS + этанол, в случае переменных концентраций этанола

№	(BP) · 10^3 моль/л	(TS) · 10^3 моль/л	(спирт) · 10^3 моль/л	ω % мин$^{-1}$
*	4,47	4,49	—	0,038
5.	4,47	4,49	4,78	0,058
6.	4,47	4,49	15,75	0,065
7.	4,47	4,49	29,61	0,085
8.	4,47	4,49	47,93	0,075
9.	4,47	4,49	71,07	0,068

* — величина, рассчитанная из предыдущих опытов.

Обсуждение экспериментальных результатов

Из литературных данных известно, что сульфиновые кислоты находятся в растворе в ассоциированном состоянии. *Врайт* [3] исследовал

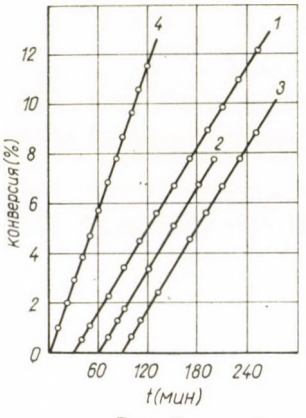


Рис. 3

влияние концентрации сульфиновых кислот и следов влаги на степень ассоциации. Среди прочих других растворов он исследовал бензольный и нитробензольный растворы TS. Согласно опытным данным *Врайта*, уже незначительные количества влаги повышают ассоциацию сульфиновой кислоты. По нашему мнению подобное увеличение степени ассоциации вызывается действием спирта, вследствие чего может увеличиваться скорость распада сульфиновой кислоты и одновременно с этим увеличиваться скорость полимеризации.

Степень ассоциации, до определенного предела, возрастает с увеличением концентрации спирта. Этим может быть объяснен участок (возрастающий) кинетической кривой, изображенной на рис. 3. Наблюдаемое незначительное уменьшение скорости при дальнейшем возрастании концентрации спирта, можно объяснить уменьшением концентрации мономера, которое уже является значительным при ранее использованном соотношении концентраций.

РЕЗЮМЕ

Нами было исследовано влияние этанола на полимеризацию стирола, инициированную системой п-толуолсульфиновая кислота (TS) + перекись бензоила (BP). Было установлено, что уже сравнительно небольшие количества этанола (3—5%), которые не оказывают влияния на полимеризацию стирола, инициированную термически или BP, в данном случае значительно увеличивают скорость полимеризации. С изменением концентрации этанола скорость полимеризации проходит через максимум кривой. Это явление объясняется ассоциацией (TS), происходящей под влиянием этанола, в результате которой возрастает скорость разложения TS и одновременно с этим возрастает скорость реакции, ассоциированной TS и BP.

ЛИТЕРАТУРА

1. Iring, M., Tüdős, F., Teleki, P.: Magy. Kém. Folyóirat **66,** 415 (1960); Acta Chim. Hung. **35,** 281 (1963).
2. Iring, M., Tüdős, F.: Magy. Kém. Folyóirat, **68,** 86 (1962); Acta Chim. Hung. **35,** 166 (1963).
3. Wright, W. G.: J. Chem. Soc. **1919**, 683.

Polymerisation of Styrene Initiated by Sulphinic Acid, III

Effect of Ethanol on the Polymerisation of Styrene Initiated by the System p-Toluenesulphinic Acid Benzoyl Peroxide

M. IRING and F. TÜDŐS

Summary. On investigating the effect of ethanol on the polymerisation of styrene initiated by the system p-toluenesulphinic acid—benzoyl peroxide it was found that the rate of polymerisation is appreciably raised by relatively small amounts (3—5%) of ethanol which otherwise do not affect at all the rate of the thermic polymerisation of styrene and that of the styrene polymerisation initiated by benzoyl peroxide. On varying the concentration of ethanol, polymerisation rates proved to vary according to a curve of maximum-minimum type. The phenomenon was interpreted by the association of p-toluenesulphinic acid on the effect ot ethanol. This association raises the rate of decomposition of p-toluenesulphinic acid. Simultaneously also the rate of the reaction of associated p-toluenesulphinic acid with benzoyl peroxide increases.

Mrs. Margit Iring; Budapest XI. Fehérvári út 120.
Dr. Ferenc Tüdős; Budapest II. Pusztaszeri út 57/69.

HYDANTOINE, THIOHYDANTOINE, GLYKOCYAMIDINE, XIV.*

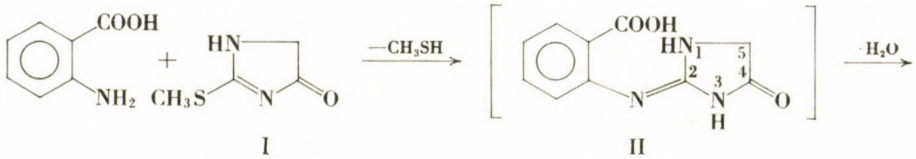
IMIDAZOCHINAZOLINDIONE, I. ÜBER DIE KONDENSATION VON S-METHYL-2-THIOHYDANTOIN MIT ANTHRANILSÄURE**

K. LEMPERT und G. DOLESCHALL

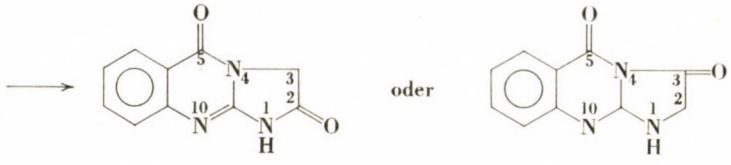
(Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 11. Oktober 1962

Bekanntlich reagieren aromatische Amine mit dem S-Methylderivat (**I**) des 2-Thiohydantoins beim Erhitzen in alkoholischer Lösung unter Abspaltung von Methylmercaptan und Bildung von N^2-Aryl-glykocyamidinen (Typ **II**). Wählt man jedoch Anthranilsäure als Aminpartner, so geht die Reaktion weiter, und es entsteht ein um 1 Mol Wasser ärmeres Produkt [2]. Die Wasserabspaltung bedeutet offenbar die Schließung eines dritten Ringes, so daß man für das erhaltene Produkt primär die Struktur **III** oder **IV** in Erwägung zu ziehen hat:



I II



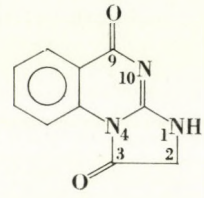
III IV

Für die Struktur **III** und gegen **IV** spricht der Umstand, daß die Acylierung von in Stellung 1 unsubstituierten Glykocyamidinen — soweit untersucht [3] — und auch die der verwandten Hydantoine und 2-Thiohydantoine [4] immer in Stellung 1 und nie in Stellung 3 erfolgt, da es im letzteren Falle zur Bildung eines Diacylamids kommen müßte. Die Möglichkeit der Bildung von **IV** und sogar die von durch nachträgliche Umlagerung von primär gebilde-

* XIII. Mitteilung: K. LEMPERT, M. LEMPERT-SRÉTER und J. BREUER: Periodica Polytechn., Ser. Chem. Engng. **7**, 7 (1963).

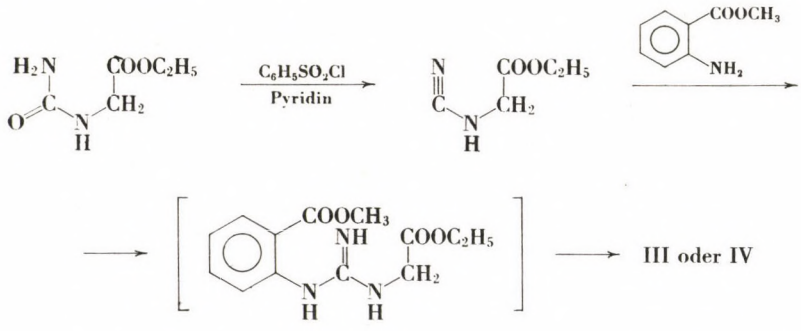
** Diplomarbeit G. DOLESCHALL, Budapest, 1962. — Vgl. die vorläufige Mitteilung [1].

tem **IV** entstandenem **V** läßt sich jedoch von vornherein nicht gänzlich ausschließen.



V

Während der Durchführung unserer vorliegenden Versuche haben GROUT und PARTRIDGE [5] die Kondensation von Anthranilsäuremethylester mit Hydantoinsäureäthlyester in Gegenwart von Benzolsulfonsäurechlorid und Pyridin beschrieben, welche nach Vermutung dieser Autoren entweder zu **III** oder zu **IV** führt.



Wie bereits in einer vorläufigen Mitteilung [1] erwähnt, hatten wir aus Freundlichkeit der britischen Autoren, für welche wir uns auch an dieser Stelle bedanken möchten, die Möglichkeit, die beiden Präparate zu vergleichen und ihre Identität auf Grund ihrer Schmelzpunkte, ihres Mischschmelzpunktes und ihrer IR-Spektren festzustellen.

Wir haben weiterhin auch darüber bereits kurz berichtet [1], daß wir die eindeutige Synthese von **III** auf zwei Wegen verwirklichten und die Identität des Produktes mit den beiden oben erwähnten Kondensationsprodukten erweisen konnten.

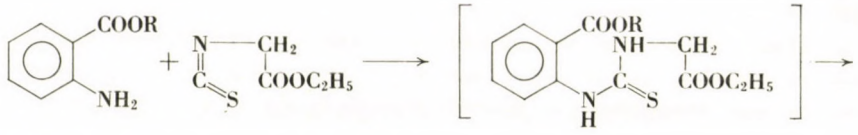
In der vorliegenden Arbeit sollen die experimentellen Einzelheiten dieser Synthese beschrieben werden.

Zur Darstellung des 2,5(1H,3H)-Imidazo(2,1-b)chinazolindions **(III)** wählten wir die im Schema S. 457 angegebenen beiden Wege.

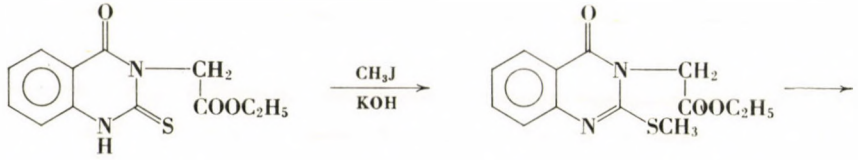
Die Herstellung von 2-Thioxo-4-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-3-chinazolinylessigester **(VII)** bzw. der entsprechenden Säure wurde zuerst durch Kondensation von Anthranilsäure mit Isothiocyanatoessigester — die Vorschrift [6]

für die Darstellung dieser Verbindung wurde von uns verbessert — in Äther, sodann Ringschluß durch Eindampfen zur Trockene mit 20 proz. Salzsäure versucht, wobei zugleich auch die Estergruppe verseift wird. Es zeigte sich jedoch, daß hierbei **VII** oder bereits das Zwischenprodukt **VI** teilweise desulfiert

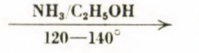
a



(R=H, C_2H_5) VI

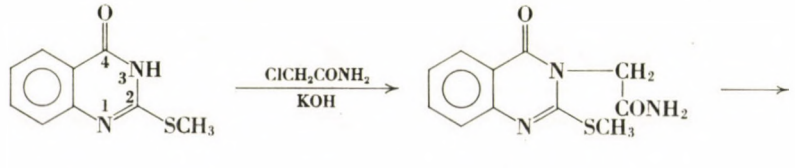


VII VIII

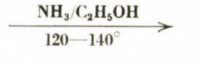


III

b



IX X



III

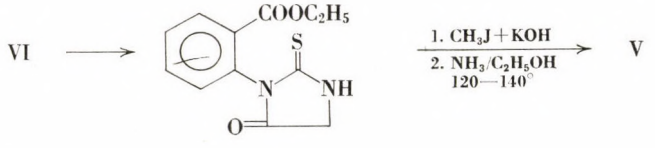
wird, so daß man als Endprodukt eine durch das schwer abtrennbare 2,4-Dioxo--analogon verunreinigte 2-Thioxo-4-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-3-chinazolinylessigsäure erhält. (Behandlung des Rohproduktes mit Chloressigsäure führte unter totaler Desulfierung zur 2,4-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-3-chinazolinylessigsäure **(XVI)**, einer bereits bekannten Verbindung.) Hernach wurde die Kondensation der beiden Reaktionspartner in siedendem Alkohol ausgeführt, wobei man glatt zur gewünschten Verbindung **VII** gelangte. Als Nebenprodukt bildete sich in einem Versuche eine Verbindung, die man sich auf Grund der Analysendaten als aus 2 Mol Anthranilsäure und 1 Mol Isothiocyanatoessigester unter Abspaltung von 1 Mol Wasser entstanden vorzustellen hat, und deren Strukturauf-

klärung zur Zeit noch nicht abgeschlossen ist, die aber beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in **VII** übergeht. Noch glatter verläuft die Bildung von **VII**, wenn man als Ausgangsstoff statt der Anthranilsäure ihren Äthylester verwendet.

Die S-Methylierung von **VII** zu **VIII**, sowie die unter Ringschluß verlaufende Ammonolyse von **VIII** zu **III** erfolgte glatt.

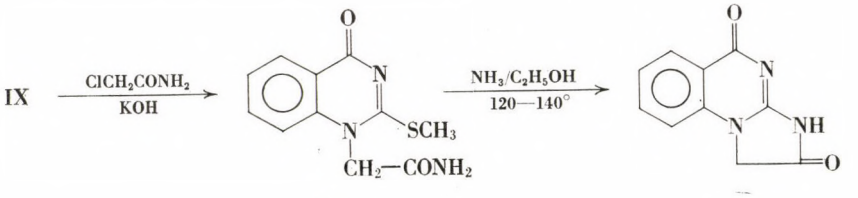
Das 2-Methylmercapto-4(3H)-chinazolinon **(IX)** [7] läßt sich mit Chloracetamid in Gegenwart von 1 Mol Kaliumhydroxid und wenig Kaliumjodid glatt in das 2-Methylmercapto-3,4-dihydro-4-oxo-3-chinazolinylacetamid **(X)** umwandeln, dessen Ammonolyse und Ringschluß zur selben Verbindung **III** wie oben führt.

Es sei darauf hingewiesen, daß ohne einen Strukturbeweis der Zwischenprodukte weder die Synthese nach Schema *a)*, noch die nach *b) für sich allein* die Struktur von **III** eindeutig festlegt. Der Ringschluß von **VI** könnte nämlich unter den angewandten Reaktionsbedingungen (Erhitzen in Alkohol) auch im Falle R = H wegen nachträglicher Esterifizierung statt zu **VII** zum isomeren 2-Thiohydantoinderivat **XI** führen, aus welchem durch S-Methylierung, Ammonolyse und erneuten Ringschluß das isomere **V** entstehen müßte:



XI

Andrerseits ist die Orientation bei der N-Alkylierung von 2-Alkylmercapto-4(3H)-chinazolinonen (z. B.: **IX**) zur Zeit noch nicht so gründlich untersucht [8], als daß man von vornherein mit Sicherheit behaupten könnte, daß die Reaktion von **IX** mit Chloracetamid zu **X** und nicht zum isomeren Produkt **XII** führe. Ammonolyse und Ringschluß letzterer Verbindung sollte dann das vierte isomere Imidazochinazolindion, **XIII** ergeben:



XII XIII

Erst die Tatsache, daß das Endprodukt *beider* Synthesewege *a)* und *b)* identisch ist, liefert den eindeutigen Beweis für seine Struktur und damit für

die Struktur des Kondensationsproduktes von Anthranilsäure bzw. seinem Methylester mit S-Methyl-2-thiohydantoin bzw. Hydantoinsäureester.

Nebenbei wird dadurch noch bewiesen, daß der Ringschluß von **VI** zum Chinazolinderivat **VII** gegenüber dem zum Thiohydantoinderivat **XI** den Vorzug hat, und weiterhin, daß bei der Reaktion von **IX** mit Chloracetamid vorzugsweise N^3 und nicht N^1 alkyliert wird.

Zum selben Resultat gelangt man aufgrund einer besonders ausgeführten Strukturaufklärung der Zwischenprodukte **VII** bzw. **X**. Daß beim Ringschluß von **VI** tatsächlich **VII** und nicht **XI** gebildet wird, folgt einerseits aus dem UV-Spektrum des Produktes, welches von dem des 3-Phenyl-2-thiohydantoins **(XIV)** stark abweicht, jedoch fast identisch mit dem des 3-Methyl-2-thio-2,4(1H, 3H)-chinazolindions **(XV)** ist — s. Abb. 1 — und andrerseits aus der

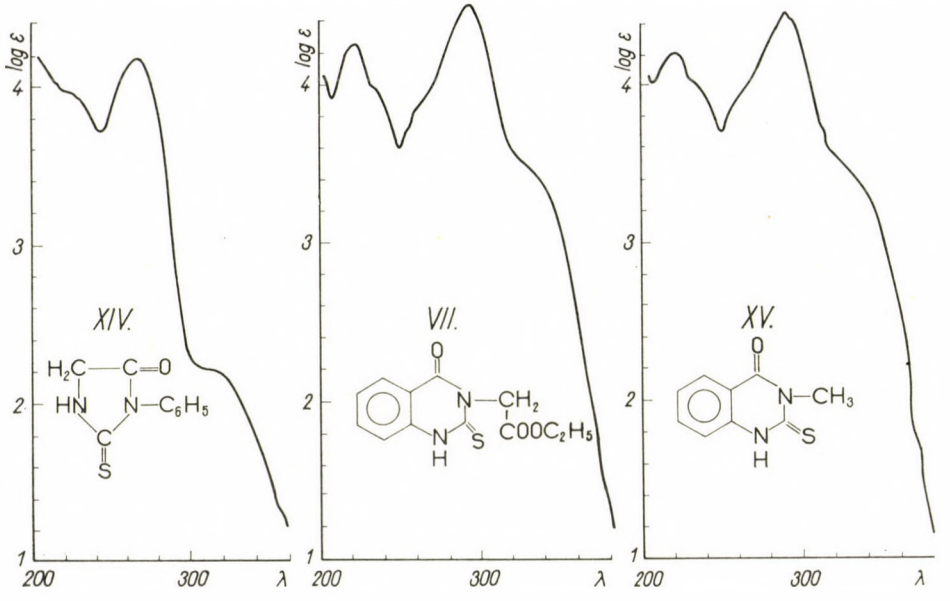
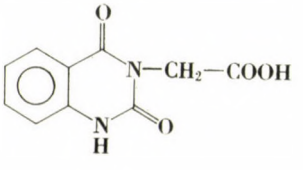


Abb. 1

Bildung von 2,4-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-3-chinazolinylessigsäure **(XVI)** bei seiner Desulfierung mit Chloressigsäure. Dieselbe Verbindung bildet sich auch bei der salzsauren Hydrolyse des Kondensationsproduktes von **IX** mit



XVI

Chloracetamid, was wiederum die Struktur dieser Substanz als **X** festlegt.

Aufgrund des Studiums des UV und IR Spektrums ließen sich auch die Tautomerieverhältnisse von **III** — nämlich ob in der Tat die Form **III** oder ein Tautomeres davon vorliegt — klären.

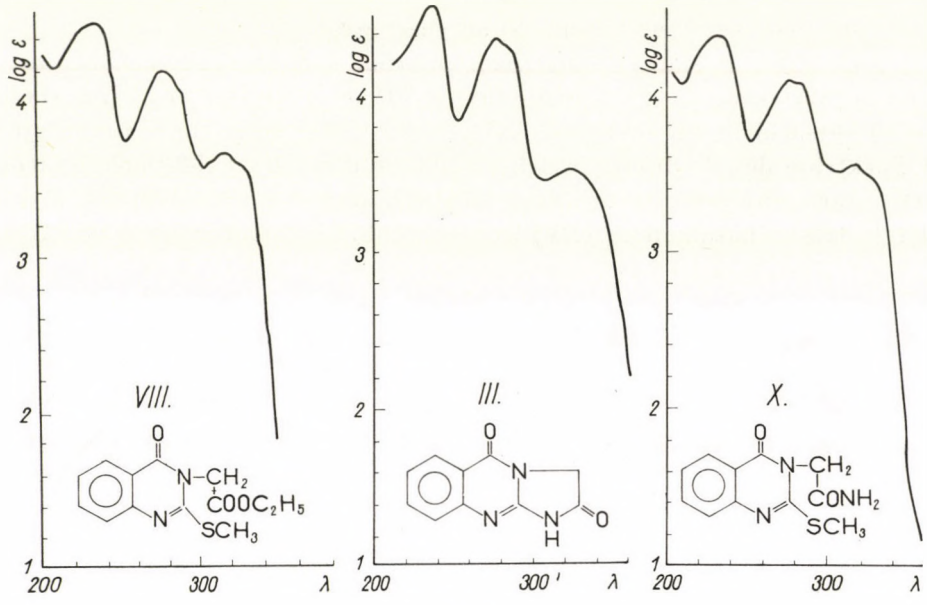


Abb. 2

Da die UV-Spektren von **III**, **VIII** und **X** in Alkohol — wenigstens in ihrem mittleren Teil — praktisch identisch sind (s. Abb. 2 und den Versuchsteil), muß auch das chromophore System der drei Verbindungen gleich sein, und damit in der Tat die Form **III** vorliegen.

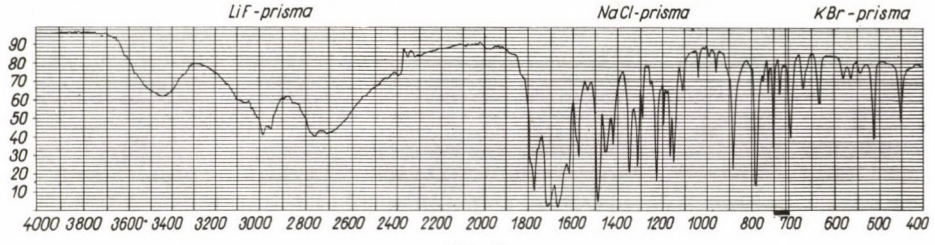


Abb. 3

Dasselbe Resultat läßt sich auch aus dem IR-Spektrum (s. Abb. 3) folgern. Die Carbonylbande bei 1762 cm^{-1} (korr.) entspricht nämlich einem *un*konjugierten kondensierten γ-Lactam; wenn wegen Übergang des Wasserstoffs von N-1 auf N-10 die Oxogruppe am C-2 mit der dabei zwischen

C-10a und N-1 gewanderten Doppelbindung in Konjugation stünde, müßte sich dies in einer Verschiebung der Carbonylbande nach kleineren Wellenzahlen bemerkbar machen.

Beschreibung der Versuche*

Isothiocyanatoessigester [9]

Zu einer Suspension von 30 g (217 mMol) Glycinesterhydrochlorid in 230 ml Chloroform und 61 ml (434 mMol) Triäthylamin wurde innerhalb 1 Stde bei −12° ein Gemisch von 13,1 ml (217 mMol) Schwefelkohlenstoff und 70 ml Chloroform zugetropft. Die entstandene klare Lösung wurde 10 Min. bei +10° weitergerührt, sodann bei 0° innerhalb 30 Min. mit einem Gemisch von 20,7 ml (217 mMol) Chlorameisensäureester und 20 ml Chloroform tropfenweise versetzt, dann 30 Min. bei Zimmertemperatur gerührt und schließlich wiederum bei 0° innerhalb 30 Min. mit 30,5 ml Triäthylamin (Katalysator) versetzt. Alle diese Operationen wurden unter mechanischem Rühren und im Stickstoffstrom ausgeführt. Hernach wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser, verd. Salzsäure, 5 proz. $NaHCO_3$-Lösung und wieder mit Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, dann im Stickstoffstrom zuerst bei Normaldruck, darauf im Vakuum der Destillation unterworfen. Ausbeute: 18,5 g (61%), fast farbloses Öl, $Sdp._{10}$: 115−120° (teilweise zers.); Lit. [5] $Sdp._7$: 104−106°. Die Vakuumdestillation des Produktes ist nicht unbedingt nötig, das vom Chloroform befreite Rohprodukt (etwa 30 g = 99%) ist für die folgenden Operationen von genügender Reinheit.

2-Thioxo-4-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-3-chinazolinyl-essigester (VII)

a) 18,5 g (126 mMol) Isothiocyanatoessigester wurden mit 17,3 g (126 mMol) Anthranilsäure in 300 ml Alkohol 10 Stdn. im Stickstoffstrom am Rückflußkühler gekocht. Die nach dem Abkühlen abgeschiedenen Kristalle wurden filtriert und mit wenig eiskaltem Alkohol gewaschen. Ausbeute: 7,73 g (21%); nach Umkristallisieren aus Alkohol weiße Nadeln, Schmp.: 216−217°.

$C_{12}H_{12}N_2O_3S$ (264,3). Ber.: C 54,54; H 4,58; N 10,60; S 12,12. Gef.: C 54,75, 54,85; H 4,81, 4,55; N 10,80, 10,79; S 12,06, 12,09%.

UV-Spektrum (in Alkohol)

VII: Maxima: $\lambda = 222$ und 293 mμ ($\log \varepsilon = 4{,}26$ und 4,50)
Minima: $\lambda = 207$ und 249 mμ ($\log \varepsilon = 3{,}91$ und 3,58)
Inflektion: $\lambda = 329$ mμ ($\log \varepsilon = 3{,}46$)

Vergleichsubstanzen:

XV: Maxima: $\lambda = 222$ und 291 mμ ($\log \varepsilon = 4{,}19$ und 4,45)
Minima: $\lambda = 206$ und 250 mμ ($\log \varepsilon = 4{,}00$ und 3,69)
Inflektion: $\lambda = 325$ mμ ($\log \varepsilon = 3{,}48$)

XIV: Maximum: $\lambda = 267$ mμ ($\log \varepsilon = 4{,}18$)
Minimum: $\lambda = 242$ mμ ($\log \varepsilon = 3{,}71$)
Schulter: $\lambda = 309$ mμ ($\log \varepsilon = 2{,}20$)

Die alkoholische Mutterlauge des Rohproduktes wurde im Vakuum bis auf etwa 30−40 ml eingeengt, wobei der Rückstand in einem Falle nach 2 Tagen zu einem gelblichen Kristallbrei erstarrte, welcher abfiltriert und mit Alkohol gewaschen wurde. Ausbeute: 2,2 g, weiße Kristalle, Schmp. nach Umkristallisation aus Alkohol: 182−183°.

$C_{19}H_{19}N_3O_5S$ (401,4) (= 2 Anthranilsäure + 1 Isothiocyanatoessigester − 1 H_2O). Ber.: C 56,84; H 4,77; N 10,47; S 7,99. Gef.: C 56,77, 56,69; H 4,98, 4,73; N 10,36, 10,51; S 8,22, 8,45%.

Aus der Mutterlauge ließ sich durch Verdünnen mit Wasser eine weitere Fraktion isolieren, aus welcher mit Benzol wenig **VII** extrahiert werden konnte, während der in Benzol unlösliche Rückstand sich als weniger reines 2 : 1 Kondensationsprodukt erwies.

* Alle von uns angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Eine Probe des 2 : 1 Kondensationsproduktes wurde im Reagenzglas kurze Zeit über ihren Schmelzpunkt erhitzt und das Produkt nach dem Abkühlen aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. und Mischschmp. mit **VII**: 216—217°.

b) 8 g (55 mMol) Isothiocyanatoessigester wurden mit 9,1 g (55 mMol) Anthranilsäureester in 50 ccm Alkohol 3 Stdn auf dem Wasserbade erwärmt. Nach $^1/_2$ Stde. setzte eine ergiebige Kristallisation ein. Nach dem Abkühlen wurde abfiltriert und weiter wie unter *a)* verfahren. Ausbeute: 8,86 g (61%), Schmp. (Rohprodukt): 216°.

Aus der Mutterlauge konnte nach Eindampfen im Vakuum nur ein rotes, nicht kristallisierbares Öl isoliert werden, welches nicht weiter beachtet wurde.

Strukturbeweis von VII durch Hydrolyse

a) 1 g **VII** wurde mit einer Lösung von 5 g Chloressigsäure in 20 ml Wasser 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht; beim Abkühlen wurden 0,25 g Kristalle abgeschieden; Schmp. nach zweimaligem Kristallisieren aus Wasser und Mischschmp. mit dem nach *b)* gewonnenen Produkt 296°.

b) Auch bei der Kondensation von Anthranil*säure* mit Isothiocyanatoessigester bleibt die Orientation dieselbe. Durch Kochen von Anthranilsäure und Isothiocyanatoessigester in ätherischer Lösung, sodann Eindampfen des Rückstandes mit 20 proz. Salzsäure zur Trockene, Reinigung des Produktes über sein Natriumsalz und Kristallisation aus Eisessig wurde nämlich eine bei 283° (Zers.) schmelzende Substanz erhalten, deren S-Gehalt (Gef. S = 6,68) sich zu niedrig für die der Substanz **VII** entsprechenden Säure (Ber. S = 13,55) erwies (partielle Desulfierung !), jedoch durch 8 stündiges Kochen mit der 25-fachen Menge 20 proz. wäßriger Chloressigsäure in reine 2,4-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-3-chinazolinylessigsäure **XVI** überführt werden konnte. Schmp.: 294—296° (nach dreimaligem Kristallisieren aus Wasser), Lit. [10]: 296—298°.

$C_{10}H_8N_2O_4$ (220,2). Ber.: C 54,55; H 3,66; N 12,72. Gef.: C 54,85, 54,27; H 3,66, 3,67; N 13,20, 12,77%.

2-Methylmercapto-3,4-dihydro-4-oxo-3-chinazolinylessigester (VIII)

Eine Lösung von 3 g (13 mMol) **VIII** und 0,72 g (13 mMol) KOH in 100 ml Alkohol wurde bei 0° mit 0,80 ml (13 mMol) Methyljodid versetzt, 1 Stde bei 0°, sodann 1 Tag bei Zimmertemperatur stehen gelassen und schließlich in 1 l Wasser gegossen, wobei sich ein käsiger Niederschlag bildete, welcher abgesaugt und — zwecks Entfernen etwaiger Ausgangsverbindung und der eventuell durch Verseifung gebildeten **VIII** entsprechenden Säure — mit verd. Alkali und schließlich mit Wasser gewaschen wurde. Ausbeute: 2,47 g (73%). Schmp. nach Fällen einer acetonischen Lösung bei 50° mit Wasser: 107—108°.

$C_{13}H_{14}N_2O_3S$ (278,3). Ber.: C 56,10; H 5,07; N 10,06; S 11,52. Gef.: C 56,77, 56,63; H 5,45, 5,23; N 10,05, 10,14; S 11,55, 11,69%.

UV-Spektrum (in Alkohol)

Maxima: $\lambda = 234$, 276 und 315 mμ ($\log \varepsilon = 4{,}48$; 4,18 und 3,65)
Minima: $\lambda = 209$, 252 und 303 mμ ($\log \varepsilon = 4{,}19$; 3,72 und 3,54)
Inflektion: $\lambda = 324$ mμ ($\log \varepsilon = 3{,}58$)

2-Methylmercapto-3,4-dihydro-4-oxo-3-chinazolinyl-acetamid (X)

Eine Lösung von 7 g (36 mMol) 2-Methylmercapto-4(3H)-chinazolinon **(IX)** [7], 2,45 g (44 mMol) KOH, 4,1 g (44 mMol) Chloracetamid und 0,2 g KJ in 160 ml Alkohol wurde 5 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei die alkalische Reaktion allmählich verschwand, danach im Vakuum fast zur Trockene eingedampft und der Rückstand aus Pyridin kristallisiert. Ausbeute: 5,3 g (58%). Das Produkt läßt sich vom Kristallpyridin — und ebenso nach Kristallisation aus Wasser vom Kristallwasser — schwer befreien. Schmp. nach Kristallisation aus Pyridin-Alkohol (1 : 1) und 2tägigem Trocknen über P_2O_5 bei 80° und 15 mm: 245—246° (Zers.), weiße Nadeln.

$C_{11}H_{11}N_3O_2S$ (249,3). Ber.: C 53,00; H 4,45; N 16,86; S 12,86. Gef.: C 52,78, 53,31; H 4,50, 4,70; N 16,67, 17,05; S 12,51, 12,61%.

UV — Spektrum (in Alkohol)

Maxima: $\lambda = 233$, 277 und 316 mμ (log $\varepsilon = 4{,}38$; 4,11 und 3,56)
Minima: $\lambda = 210$, 253 und 306 mμ (log $\varepsilon = 4{,}08$; 3,70 und 3,51)
Inflektion: $\lambda = 324$ mμ (log $\varepsilon = 3{,}48$)

Das UV-Spekturm ist also mit dem von **VIII** erwartungsgemäß praktisch identisch.

Strukturbeweis von X durch Hydrolyse

0,5 g **X** wurden mit je 15 ml 20 proz. Salzsäure auf dem Wasserbade zweimal zur Trockene eingedampft, der Rückstand in Sodalösung gelöst und mit Salzsäure wieder gefällt. Ausbeute: 0,31 g **XVI**, Schmp. und Mischschmp. mit dem weiter oben gewonnenen Präparat: 294°.

2,4-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-3-chinazolinyl-acetamid

1 g (4 mMol) **X** wurde mit einem Gemisch von je 20 ml Eisessig und Wasser 6 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt, wobei sich der Geruch des Methylmercaptans alsbald bemerkbar machte. Nach dem Abkühlen wurden die Kristalle (0,6 g = 69%) abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert. Schmp.: 317—319°.

$C_{10}H_9N_3O_3$ (219,2). Ber.: C 54,79; H 4,14; N 19,17. Gef.: C 54,65; H 4,13; N 19,15, 18,92%.

2,5-(1H, 3H)-Imidazo(2,1-b)chinazolindion (III)

a) Eine Lösung von 3,48 g (30 mMol) 2-Thiohydantoin und 1,2 g (30 mMol) NaOH in 52 ml Methanol und 10 ml Wasser wurde mit 2,05 ml (33 mMol) Methyljodid versetzt und über Nacht stehen gelassen, wobei sie sich violett färbte und einen Mercaptangeruch annahm. Nach Abdestillieren etwa eines Viertels des Lösungsmittels wurde eine Lösung von 3,70 g (27 mMol) Anthranilsäure in 56 ml Alkohol hinzugegeben, sodann $1^1/_2$ Stdn. auf dem Wasserbade gekocht, wobei schwarze Kristalle abgeschieden wurden. Ausbeute nach Absaugen und Waschen mit Aceton: 4,1 g (75%); nach zweimaligem Umkristallisieren aus Dimethylformamid weiße Nädelchen, Schmp. und Mischschmp. mit dem Produkt von GROUT und PARTRIDGE [5]: um 340° (Zers.).

$C_{10}H_7N_3O_2$ (201,3). Ber.: C 59,70; H 3,55; N 20,89. Gef. C 59,56; H 3,70; N 20,60%.

Der Schmp. wird von der Erhitzungsgeschwindigkeit, von der Temperatur, bei welcher die Kapillare in den Schmp.-block gebracht wird, sowie auch davon sehr stark beeinträchtigt, ob man die Bestimmung in offener oder zugeschmolzener Kapillare ausführt. Dasselbe gilt natürlich auch für die Mischschmp.-Bestimmungen, daher wurden die nach *a)—c)* gewonnenen Präparate untereinander und auch mit dem Produkt der britischen Autoren [5] auf Grund ihres IR Spektrums identifiziert (s. Abb. 3).

UV-Spektrum (in Alkohol)

Maxima: $\lambda = 236$, 278 und 324 mμ (log $\varepsilon = 4{,}56$; 4,36 und 3,52)
Minima: $\lambda = 253$ und 306 mμ (log $\varepsilon = 3{,}82$ und 3,45)

b) 0,7 g (2,5 mMol) **VII** wurden im Bombenrohr mit 3 ml 7,2 proz. (Gew./Vol.) absol. alkohol. Ammoniak (13 mMol) und 10 ml n-Butanol 25 Stdn. auf 140° erhitzt. Das Reaktionsgemisch zeigte eine gelbe Fluoreszenz, und nach öffnen des Bombenrohres machte sich der Geruch des Methylmercaptans bemerkbar. Die abgeschiedenen gelblichen Kristalle wurden abgesaugt und zweimal mit je 10 ml Aceton gewaschen. Ausbeute: 0,3 g (59%), Schmp. und Mischschmp. mit dem nach *a)* gewonnenen Produkt nach zweimaligem Umkristallisieren aus Dimethylformamid: um 340° (Zers.).

$C_{10}H_7N_3O_2$ (201,3). Ber.: C 59,70; H 3,55; N 20,89. Gef.: C 59,82, 60,07; H 3,68, 3,68; N 21,05, 21,10%.

c) 1 g (4 mMol) **X** wurde im Bombenrohr mit 4,7 ml 7,2 proz. (Gew./Vol.) absol. alkohol. Ammoniak (20 mMol) und 5,3 ml Pyridin 14 Stdn. auf 140° erhitzt. Das Reaktionsgemisch verhielt sich und wurde ebenso aufgearbeitet wie unter *b)*. Ausbeute:. 0,34 g (43%), Schmp. und Mischschmp. mit den unter *a)* und *b)* gewonnenen Produkten: um 340° (Zers.).

$C_{10}H_7N_3O_2$ (201,3). Ber.: C 59,70; H 3,55; N 20,89. Gef.: C 59,99, 60,04; H 3,68, 3,50; N 20,88, 21,39%.

Die IR-Spektren wurden von Ing. Chem. Frl. J. BREUER, die UV-Spektren von Ing. Chem. Dr. L. LÁNG aufgenommen, die Mikroanalysen von Frl. S. SIMON und Frau J. GYÖRE ausgeführt; ihnen allen sind wir dafür zum Dank verpflichtet.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Struktur des Kondensationsproduktes aus Anthranilsäure und S-Methyl-2-thiohydantoin (I), bzw. aus Anthranilsäuremethylester und N-Cyanglycinester [5]wurde aufgrund zweier Synthesen als die eines 2,5(1H, 3H)-Imidazo(2,1-b)chinazolindions (III) festgelegt.

LITERATUR

1. LEMPERT, K., DOLESCHALL, G.: Experientia (Basel), **18.** 401 (1962).
2. LEMPERT, K., BREUER, J.: unveröffentlichte Versuche.
3. LEMPERT, CH.: Chem. Revs. **59,** 700 (1959).
4. WARE, E.: Chem. Revs. **46,** 429 (1950).
5. GROUT, R. J., PARTRIDGE, M. W.: J. chem. Soc. (London) **1960,** 3551.
6. JOHNSON, T. B., RENFREW, A. G.: J. Am. Chem. Soc. **47,** 240 (1925).
7a. DOUGLASS, I. B., DAINS, F. B.: J. Am. Chem. Soc. **56,** 719 (1934).
7b. LEMPERT, K., BREUER, J.: Magyar Kémiai Folyóirat, **68,** 453 (1962).
8. Übersicht: LEMPERT, K.: Magyar Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl. **18,** 65 (1962).
9. Vgl.: GARMAISE, D. L. und Mitarb.: J. Am. Chem. Soc. **80,** 3333 (1958).
10. KÜHLE, E., WEGLER, R.: Ann. d. Chemie **616,** 192 (1958).

Hydantoins, Thiohydantoins, Glycocyamidins, XIV

Imidazoquinazolinediones, I

On the Condensation of S-Methyl-2-thiohydantoin with Anthranilic Acid

K. LEMPERT and G. DOLESCHALL

Summary. On carrying out two different unambigous syntheses it has been proved that the condensation product of anthranilic acid with S-methyl-2-thiohydantoin (**I**) and that of methyl anthranilate with ethyl-N-cyanoglycinate is identical with 2,5(1H, 3H)-imidazo-2(,1-b)-quinazolinedione (**III**).

Гидантоины, тиогидантоины, глюкоциамидины, XIV.

Имидазохиназолиндионы, I.

Конденсация S-метил-2-тиогидантоина с антраниловой кислотой

К. ЛЕМПЕРТ и Г. ДОЛЕШАЛ

Резюме. Двояким однозначным синтезом авторы доказали, что конденсационный продукт, полученный из антраниловой кислоты и S-метил-2-тиогидантоина (I), или-же из метилового эфира антраниловой кислоты и N-цианилглицинового эфира (5), согласно строению представляет собой 2,5/1H, 3H/-имидазо/2,1-b/хиназолиндион(III).

Doz. Dr. Károly LEMPERT
Gábor DOLESCHALL
Budapest XI. Gellért tér 4.

INVESTIGATION OF THE CORRELATION BETWEEN OPTICAL ROTATORY POWER AND STRUCTURE OF SOME NEW SUBSTITUTED DERIVATIVES OF 1-BENZOYL-β-D-GLUCOSE TETRAACETATE

Z. CSŰRÖS, GY. DEÁK and M. HARASZTHY-PAPP

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

Received December 5, 1962

It has already been reported earlier [1] that on studying new substituted derivatives of 1-benzoyl-β-D-glucose tetraacetate prepared by us, an anomalous behaviour was observed in the optical rotatory power of the o-nitro substituted derivative. While the haloid, alkyl, alkoxy and hydroxy, further the m-nitro and p-nitro substituted derivatives disclosed specific optical rotatory powers ranging from —10° to —40°, in the case the of o-nitro substituted compound a value of +104° was measured. A similar anomaly was earlier observed with o-nitrophenyl glucoside tetraacetate by PIGMAN [2] who ascribed this phenomenon to the steric hindrance of the rotation around the glucosidic bond.

In order to decide whether the anomaly observed with the ether derivative can also be ascribed to similar causes or other structural properties are responsible for its occurrence, investigations were carried out, and the results of these investigations are reported here.

Own experiments

The aim of the present experiments was to state whether the phenomenon can also be observed with other aldohexose esters. Galactose was chosen as a model compound, and 1-o-nitro-, respectively 1-p-nitro-benzoyl-β-D-galactose tetraacetate were prepared by reacting the acetobromo derivative of galactose with the adequate silver salt, using the technique described earlier [1]. The data of rotatory power (Table I) prove that the optical rotation of the o-nitro derivative is quite anomalous also in this case.

In our further experiments we desired to examine whether the phenomenon is due to the strong electron attractive power of the nitro group. As the cyano group has a similarly strong electron attractive power, also the o- and p-cyano derivatives were prepared. However, their specific optical rotations disclosed no anomalies (Table I). From this, we concluded that the effect on optical rotation similarly to the case of o-nitro-phenyl glucoside acetate, is presumably due to impeded rotation caused by the steric hindrance

Table I

Data of new derivatives of 1-benzoyl and phenyl acetyl tetraacetyl-β-D-aldohexose substituted in the aromatic ring

Compound	M. p., °C	α_D^{25}
1-o-nitro-benzoyl tetraacetyl-β-D-galactose	177	+110[a]
1-p-nitro-benzoyl tetraacetyl-β-D-galactose	128	−18.3[b]
1-o-cyano-benzoyl tetraacetyl-β-D-glucose	109	−11.2[b]
1-p-cyano-benzoyl tetraacetyl-β-D-glucose	209	−35.1[b]
1-o-nitro-phenylacetyl tetraacetyl-β-D-glucose	153	+12.7[c]
1-p-nitro-phenylacetyl tetraacetyl-β-D-glucose	136	−17.4[b]

a : in ethyl acetate; *b :* in chloroform; *c :* in glacial acetic acid.

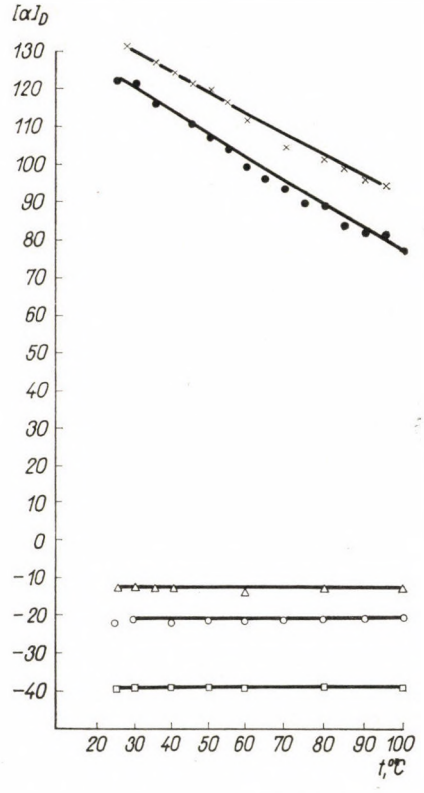


Fig. 1. Dependence on temperature of the specific optical rotation of 1-nitro-benzoyl tetra-acetyl aldohexopyranoses in a solution in anhydrouse nitrobenzene
xx: o-nitro-benzoyl tetraacetyl galactose; .. o-nitro-benzoyl tetraacetyl glucose; △△ p-nitro-benzoyl tetraacetyl galactose; oo m-nitro-benzoyl tetraacetyl glucose; □□ p-nitro-benzoyl tetraacetyl glucose

of the nitro group of great space requirement. PIGMAN [2] based his theory of hindered rotation on a series of measurements carried out in order to study the correlation between temperature and optical rotation of the glucosides in question. On carrying out these measurements with the nitro derivatives of 1-benzoyl-β-D-glucose and of 1-galactose tetraacetate, respectively, we similarly found (cf. Fig. 1) that while in the case of meta and para derivatives the specific optical rotations proved to be practically independent of the actual temperature of the examined solution, in the solution of the ortho derivative the optical rotations decreased with the rise of temperature.

As according to the afore-mentioned measurements it can be presumed that the anomalous rotatory power is due to steric hindrance also in the case of nitrobenzoyl derivatives, we imagined that this hindrance, together with the anomaly in rotatory powers may decrease or even entirely disappear when the benzene ring is located farther from the glucopyranose ring. The experimental data were quite in accordance with the expectation, in that the o-nitro phenylacetyl derivatives disclosed a specific optical rotation of only $+10°$ against that of $+102°$. This similarly supports our presumption based on steric hindrance.

Experimental

a) *Acids applied*

o-Cyano-benzoic acid was prepared from ethyl anthranylate, while the p-derivative from p-amino-benzoic acid by the Sandmayer reaction [3, 4]. o-Nitro-phenylacetic acid was obtained by oxidizing o-nitro-phenyl-pyruvic acid [5].

b) *Reaction of acetobromo sugars* with the silver salts of substituted benzoic acids

This reaction was carried out in the way described earlier [1]. The products were crystallized from ethanol.

1-o-nitro-benzoyl tetraacetyl-β-D-galactose

$C_{21}H_{23}NO_{13}$ (497.40). Calcd. N 2.81. Found N 2.74%.

1-p-nitro-benzoyl tetraacetyl-β-D-galactose

$C_{21}H_{23}NO_{13}$ (497.40). Calcd. N 2.81. Found N 2.83%.

1-o-cyano-benzoyl tetraacetyl-β-D-glucose

$C_{22}H_{23}NO_{11}$ (477.43). Calcd. N 2.93. Found N 2.91%.

1-p-cyano-benzoyl tetraacetyl-β-D-glucose

$C_{22}H_{23}NO_{11}$ (477.43). Calcd. N 2.93. Found N 2.96%.

1-o-nitro-phenylacetyl tetraacetyl-β-D-glucose

$C_{22}H_{25}NO_{13}$ (511.47). Calcd. N 2.73. Found N 2.82%.

1-p-nitro-phenylacetyl tetraacetyl-β-D-glucose

$C_{22}H_{25}NO_{13}$ (511.47). Calcd. N 2.73. Found N 2.61%.

Thanks are expressed to Miss J. KERTÉSZ for carrying out a part of the present experiments.

SUMMARY

In order to study in detail the causes of the earlier observed anomalies in the rotatory power of 1-o-nitro-benzoyl tetraacetyl-β-D-glucose, the o- and p-cyano-benzoyl, the o- and p-nitro-phenylacetyl derivatives and 1-o-nitro and 1-p-nitro-benzoyl tetraacetyl-β-D-galactose were prepared. On subjecting these to an investigation, only the o-nitro-benzoyl derivative of galactose proved to disclose an anomalously high positive specific optical rotation. On the basis of the results of this investigation it can be presumed that the anomalous rotation values are due to steric hindrance.

LITERATURE

1. CSŰRÖS, Z., DEÁK, GY., HARASZTHY-PAPP, M.: Acta Chim. Hung. **33,** 455 (1962).
2. PIGMAN, W. W.: J. Res. Natl. Bur. Standards **33,** 129 (1944).
3. VALBY, E. P., LUCAS, M. J.: J. Am. Chem. Soc. **51,** 2718 (1929).
4. WIEDEGRIST, S.: Arkiv Kemi **2,** 383 (1950).
5. WRIGHT, W. B., COLLINS, K. H.: J. Am. Chem. Soc. **78,** 221 (1956).

Untersuchung des Zusammenhanges zwischen dem optischen Drehvermögen und der Struktur bei einigen neuen kernsubstitutierten Derivaten des 1-Benzoyl-β-D-glucose-tetraacetats

Z. CSŰRÖS, GY. DEÁK und M. HARASZTHY-PAPP

Zusammenfassung. Um die Ursachen des bei der 1-o-Nitro-benzoyl-tetraacetyl-β-D-glucose früher beobachteten anomalen Drehvermögens eingehend studieren zu können, wurden die o- und p-Cyan-benzoyl- bzw. die o- und p-Nitro-phenylacetylderivate, ferner die 1-o-Nitro- bzw. 1-p-Nitro-benzoyl-tetraacetyl-β-D-galactose hergestellt. Unter diesen Verbindungen wies nur das o-Nitro-benzoylderivat der Galactose ein positives spezifisches Drehvermögen von anomaler Größe auf. Auf Grund der vorliegenden Untersuchungen wird diese Anomalie des Drehvermögens annehmbar durch eine sterische Hinderung verursacht.

Изучение взаимосвязи между оптическим вращением и строением у нескольких новых, замещенных в ядре производных 1-бензоил-β-D-глюкозо-тетраацетата

З. ЧЮРЁШ и ДЬ. ДЕАК и М. ХАРАСТИ-ПАПП

Резюме. С целью более основательного изучения причины аномального вращения, наблюдавшегося уже ранее у 1-о-нитро-бензоил-тетраацетил-β-D-глюкозы, авторы получили о- и п-цианбензойные, о- и п-нитро-фенилацетиловые производные, затем 1-о-нитро- и 1-п-нитро-бензоил-тетраацетил-β-D-галактозу, и установили, что аномально большая положительная удельная способность вращения наблюдается только у о-нитро-бензоильного производного галактозы. На основании исследований предполагается, что причиной ненормальности вращения является стерическое торможение.

Prof. Dr. Zoltán CSŰRÖS
Dr. Gyula DEÁK
Mrs. Melinda HARASZTHY-PAPP
Budapest XI. Budafoki út 6.

ERRATA

In the short communication: "Resolution of tropic acid and a direct synthesis of S(—)hyoscyamine S(—)atropine" by G. FODOR, J. RÁKÓCZI and GY. CSEPREGHY, Acta Chim. Hung. **28**, 409—411 (1961), an error appears:

In line 29, page, 410 instead of 107—108°, the correct m.p. is 127—128°

* * *

Quelques erreurs regrettables sont apparues dans l'article «Emploi de la thermogravimétrie et de la spectrophotométrie infrarouge pour suivre les réactions à l'état solide« de C. DUVAL, Acta Chim. Hung. **32**, 280—291 (1962).

Le texte juste est le suivant:

fig. 1. Nombres d'onde des fréquences fondamentales de groupements X_2O_7

fig. 2. Spectres d'absorption infrarouge de a) Bi_2O_3, b) Bi_2O_5, c) $Na_2O_2+Bi_2O_3$ à 400°, d) $Na_2O_2+Bi_2O_3$ à 800°, e) bismuthate de sodium commercial, f) le même porté à 800°; la lettre q indique les bandes relatives au groupement carbonate

fig. 3. Courbes de chauffage de a) Na_2O_2, b) $Na_2O_2+Al_2O_3$, c) 3 $Na_2O_2+Bi_2O_3$, d) 3 $Na_2O_2+Cr_2O_3$, e) $Na_2O_2+Sb_2O_3$

en suite:	texte écrit:	texte juste:
page 281,		
ligne 8	puis	Puis
ligne 28	un	une
page 282		
ligne 4	V_3	ν_3
ligne 4	V:	ν_4
ligne 5	520 cm^{-4}	520 cm^{-1}
ligne 6	l:	l'
ligne 7	V_3	ν_3

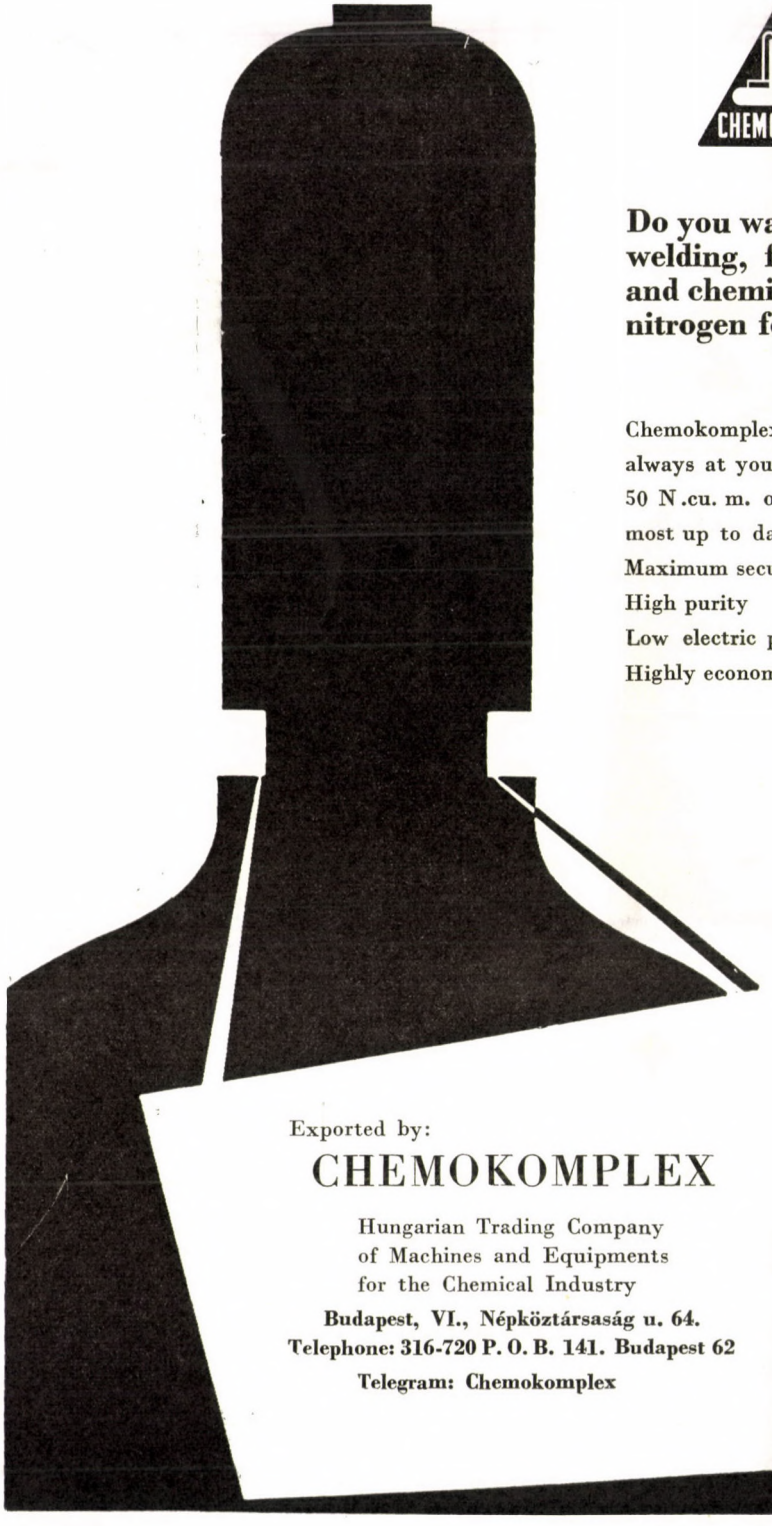
page 286

la réaction s'écrit:

$$K_2Cr_2O_7 + MCl_2 \rightarrow MCr_2O_4 + 2\ KCl + 3/2\ O_2$$

Adresse juste de l'auteur:

Paris 5e, 11 rue Pierre Curie



CHEMOKOMPLEX

Do you want oxygen for welding, flame cutting and chemical synthesis, nitrogen for chemicals?

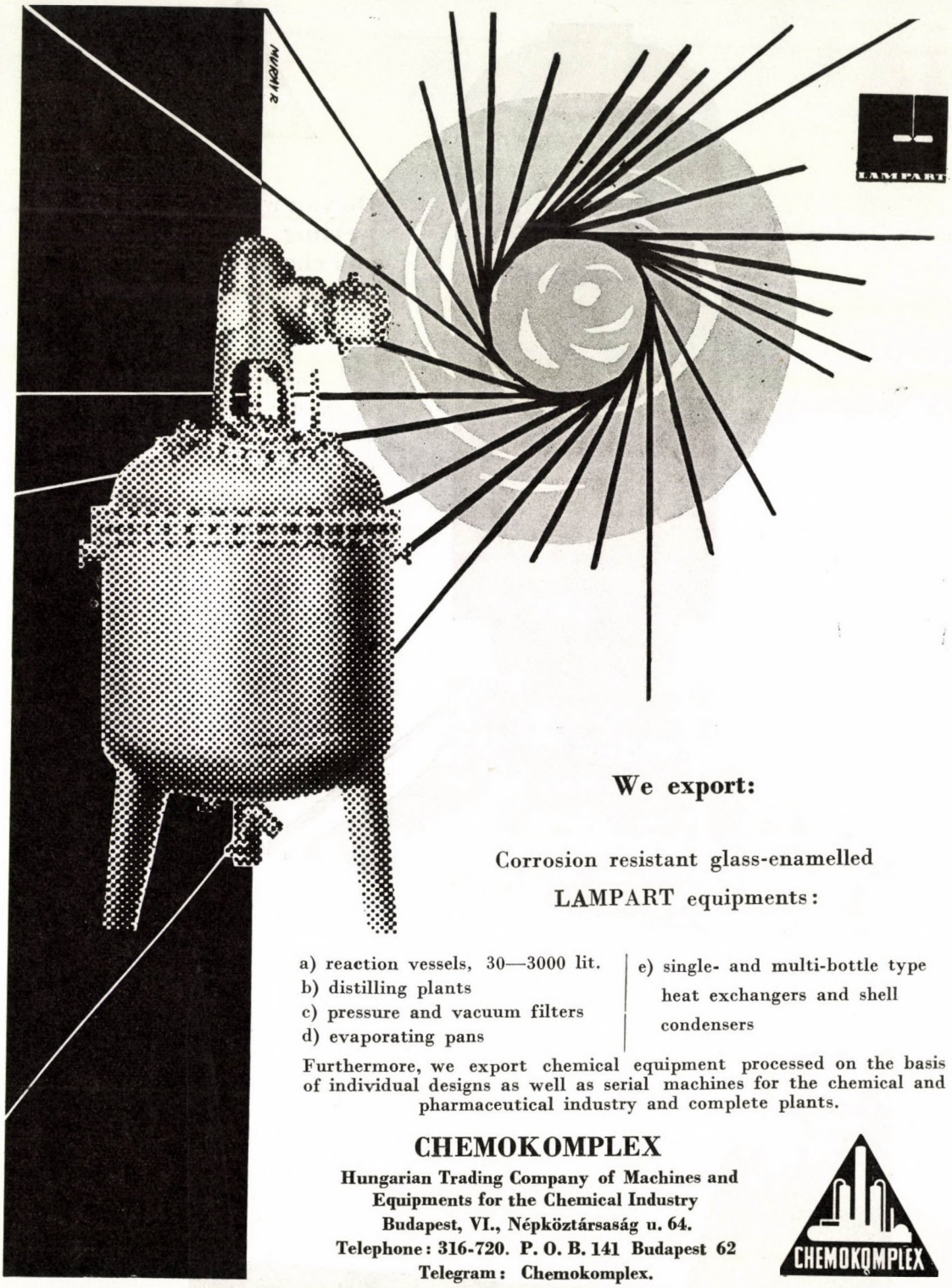
Chemokomplex (Hungary) is
always at your disposal with its
50 N.cu. m. oxigen / hour units
most up to date system
Maximum security
High purity
Low electric power consumption
Highly economic

Exported by:

CHEMOKOMPLEX

Hungarian Trading Company
of Machines and Equipments
for the Chemical Industry

Budapest, VI., Népköztársaság u. 64.
Telephone: 316-720 P. O. B. 141. Budapest 62
Telegram: Chemokomplex



We export:

Corrosion resistant glass-enamelled LAMPART equipments:

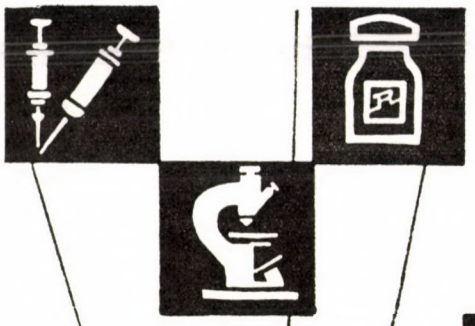
a) reaction vessels, 30—3000 lit.
b) distilling plants
c) pressure and vacuum filters
d) evaporating pans
e) single- and multi-bottle type heat exchangers and shell condensers

Furthermore, we export chemical equipment processed on the basis of individual designs as well as serial machines for the chemical and pharmaceutical industry and complete plants.

CHEMOKOMPLEX

Hungarian Trading Company of Machines and Equipments for the Chemical Industry
Budapest, VI., Népköztársaság u. 64.
Telephone: 316-720. P. O. B. 141 Budapest 62
Telegram: Chemokomplex.

CHEMOKOMPLEX



ПРОДУКТЫ ЗАВОДА РЕАНАЛ

АМИНО-КИСЛОТЫ И ДЕРИВАТЫ

ПЕПТИДЫ И ПОЛИПЕПТИДЫ

ЭНЗИМЫ

НУКЛЕОПРОТЕИНЫ

УГЛЕВОДЫ И ДЕРИВАТЫ

ПУРИНЫ И ПИРИМИДИНЫ

ТЕТРАЗОЛНЫЕ СОЛИ



НЕОРГАНИЧЕСКИЕ И ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАКТИВЫ



ЧИСТЫЕ ХИМИКАЛИИ ДЛЯ АНАЛИЗА

ЛАБОРАТОРНЫЕ ПРЕПАРАТЫ ДЛЯ НАУЧНЫХ ЦЕЛЕЙ

РАДИОАКТИВНЫЕ ПРЕПАРАТЫ

reanal

ИНДИКАТОРЫ



ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТИВЫ И ПРЕПАРАТЫ

ЗМЕИНЫЕ ЯДЫ

„СЕЛЕКТОН"Ы (КОМПЛЕКСОНЫ)



СПЕЦИАЛЬНЫЕ НАБОРЫ ПРЕПАРАТОВ И РЕАКТИВОВ



„РЕАНАЛ"

ЗАВОД ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ И ПРЕПАРАТОВ



БУДАПЕШТ 70 ПЯ 54 БЕНГРИЯ

Экспортирует МЕДИМПЕКС Будапешт 502 Пя 34

Printed in Hungary

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója — Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor
A kézirat nyomdába érkezett: 1963. IV. 27. — Terjedelem: 11 (A/5) ív, 59 ábra

63.57064 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.

32,— Ft

INDEX

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

SCHULEK, E. und BARCZA, L.: Beiträge zur Chemie des Selens und der Selenverbindungen, VII. Änderungen der Oxydationszahl des elementaren Selens auch in seinen Verbindungen in siedender konzentrierter Schwefelsäure 351

FLÓRA, T.: Derivatographische Untersuchung von Kupfer- und Nickelkomplexen 359

CSÁNYI, L. J. and FARAGÓ, J.: Behaviour of Peroxysulphuric Acid on Anion Exchange Columns (Short Communication) 369

Тот, К. и *Флора, Т.:* Дериватографическое исследование синтетических цеолитов, I. — TÓTH, K. and FLÓRA, T.: Derivatographic Investigation of Synthetic Zeolites, I. 371

BOGNÁR, J. and SÁROSI, SZ.: Determination of Iodide by the Method of Simultaneous Comparison on the Basis of its Catalytic Effect in the Reaction of Cerium(IV) with Arsenic(III) 381

PHYSIKALISCHE CHEMIE — PHYSICAL CHEMISTRY — ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ERDEY-GRÚZ, T., MAJTHÉNYI, L. und KUGLER, E.: Bestimmung der elektrolytischen Dissoziationskonstante von Fluorwasserstoff bei 25° C auf Grund der Leitfähigkeitsmessung 393

ERDEY-GRÚZ, T. und DÉVAY, J.: Über die Wirkung eines Sinusstroms auf Elektrodenvorgänge, XIII. Wirkung eines Wechselstroms auf die Verteilung einiger galvanischer Überzüge 405

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY — ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Иринг, М. и *Тюдёш, Ф.:* Полимеризация стирола, инициированная сульфиновой кислотой. II. Полимеризация в присутсвии системы перекись бензоила — металл переменной валентности — п-толуолсульфиновая кислота — (IRING, M. and TÜDŐS, F.: Polymerisation of Styrene Initiated by Sulphinic Acid, II. Polymerisation in the Presence of the System Benzoylperoxide—Metal Compound of Varying Valence—p-Toluenesulphinic Acid) 419

GÉCZY, I.: Synthetische lineare Polymere, XII. Die Änderung des Brechungsindexes polymerhomologer Verbindungen mit der Molekülgröße 435

FEHÉR, Ö. and VARGHA, L.: Synthesis of New Sugar Derivatives of Potential Antitumour Activity, VI. 1, 6-Di- (2-chloroethylamino) -1,6-dideoxy-L-sorbose Dimethanesulphonate 443

Иринг, М. и *Тюдёш, Ф.:* Полимеризация стирола, инициированная сульфиновой кислотой, III. Влияние этилового спирта на полимеризацию стирола, инициированную системой п-толуолсульфиновая кислота — перекись бензоила. — (IRING, M. and TÜDŐS, F.: Polymerisation of Styrene Initiated by Sulphinic Acid, III. Effect of Ethanol on the Polymerisation of Styrene Initiated by the System p-Toluenesulphinic Acid—Benzoyl Peroxide) 453

LEMPERT, K. und DOLESCHALL, G.: Hydantoine, Thiohydantoine, Glykocyamidine, XIV. Imidazochinazolindione, I. Über die Kondensation von S-Methyl-2-thiohydantoin mit Anthranilsäure 457

CSŰRÖS, Z., DEÁK, GY. and HARASZTHY-PAPP, M.: Investigation of the Correlation between Optical Rotatory Power and Structure of Some New Substituted Derivatives of 1-Benzoyl-β-D-Glucose Tetraacetate 467

Errata 471

5. VII. 1963

Index: 26.007