

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

L. ERDEY, K. POLINSZKY, G. SCHAY

AC

R. BOGNÁR, GY. BRUCKNER, L. CHOLNOKY, Z. CSÜRÖS,
T. ERDEY-GRÚZ, G. FODOR, Z. FÖLDI, M. FREUND, Á. GERECs,
GY. HARDY, Á. KISS, M. KORACH, B. LENGYEL, P. MÁRTA,
J. PROSZT, Z. SZABÓ, P. SZÓR, L. VARGHA, K. VAS

REDIGIT

S. MÜLLER

TOMUS 46.

FASCICULUS 1.



AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

1965

ACTA CHIM. HUNG.

ACTA CHIMICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK
IDEGEN NYELVŰ KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI
MÜLLER SÁNDOR

TECHNIKAI SZERKESZTŐK
FINÁLY ISTVÁN és DEÁK GYULA

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 négy kötet jelenik meg.

A közlésre szánt kéziratok a szerkesztőség címére (Budapest 112, postafiók 39) küldendők.

Ugyanerre a címre küldendő minden szerkesztőségi levelezés. A szerkesztőség kéziratokat nem ad vissza.

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 képviselőinél 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, K. POLINSZKY, G. SCHAY

AC

R. BOGNÁR, GY. BRUCKNER, L. CHOLNOKY, Z. CSÚRÓS,
T. ERDEY-GRÚZ, Z. FÖLDI, M. FREUND, Á. GERECS, GY. HARDY,
Á. KISS, M. KORACH, B. LENGYEL, F. MÁRTA, J. PROSZT,
Z. SZABÓ, P. SZŐR, L. VARGHA, K. VAS

REDIGIT

S. MÜLLER

TOMUS 46.



AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

1965

ACTA CHIM. HUNG.



INDEX

Tomus 46.

Fasciculus 1.	10. X. 1965
Fasciculus 2.	20. XI. 1965
Fasciculus 3.	5. XII. 1965
Fasciculus 4.	22. XII. 1965

AGARWAL, H. P. and GARG, S. B.: Electrolysis of Potassium Iodide in an Alternating Field	171
AUGUSTIN, M.: Synthese höherer DL- α -Aminodicarbonsäuren	85
BHATNAGAR, V. M.: Clathratography of Urea Inclusion Compounds (Short Communication)	179
BICZÓ, G., LADIK, J. and MESSMER, A.: Investigation of the Electronic Structure of 1-Benzene-azo-N-phenyl-2-naphthylamine Chelate, II. Approximate Potential Function of the N—H...N Hydrogen Bond	195
BILLES, F.: Determination of Independent Internal Coordinates of Chain Molecule	45
BOGNÁR, R. and MAKLEIT, S.: Steroidalkaloid-Glykoside, X. Über den Steroidalkaloid-Glykosidgehalt des <i>Solanum dulcamara</i> L.	205
BOKSAY, Z., BOUQUET, G. and CSÁKVÁRI, B.: Interpretation of Jordan's Equation Introduced for the Calculation of the Alkaline Error of Glass Electrodes	151
Book Reviews	409
BOUQUET, G. s. BOKSAY, Z.	
BRAUN, T., HRADIL, M., JESENÁK, V. and TÖLGYESSY J.: Radiocoulometric Titrations	35
BRUCKNER (WILHELMS), A. and MÜLLER, A.: Halogenadditionen mit N-Bromsuccinimid, II. Bereitung von vicinalen Bromchlorderivaten einiger Propenylphenoläther	255
BRUCKNER, V. s. SZEKERKE, M.	
Buchbesprechungen	409
BURGER, K., RUFF, F., RUFF, I. and EGYED, I.: Some Theoretical and Practical Problems in the Use of Organic Reagents in Chemical Analysis, VI. Hydrogen bridges and Donor π Bonds in the Salicylaldioxime Complexes of Transition Metals	1
CSÁKVÁRI, B. s. BOKSAY, Z.	
CSÁNYI, L. J. s. SCHNEIDER, J.	
CSÁSZÁR, J. s. SZEKERKE, M.	
CSORDÁS, L. und MENCZEL, GY.: Raumgruppe und Gitterparameter einiger Phenylhydrazonderivate von Monosacchariden. (Kurzmitteilung)	191
DÉVAY, J. und LENGYEL, B. jun.: Wirkung des Wechselstroms auf die Korrosion des Zinks in methanolischem Medium	325
DÉVAY, J. und MOSONI, F.: Über die Wirkung des Wechselstromes auf die elektrolytische Korrosion des Stahles, ID. Die Wirkung des Kriechwechselstromes auf die Korrosion des im Boden verlegten Stahles. (Kurzmitteilung)	97
DÉVAY, J. und SCHÜTZ-RATKOVICS, R.: Bemerkungen über die Verwendung der oszillopolarographischen Methode zur quantitativen Analyse	23
EGYED, I. s. BURGER, K.	
ERDEY, L., HEGYALJAI KISS, G., LIPTAY, G. and ERŐSS, K.: Derivatographic Identification of a New Polymorphous Modification of Estrone	373
ERŐSS, K. s. ERDEY, L.	
GADÓ, I. and IMRE, L.: WO _{2.95} , a New Phase with Shear Structure in the W—O System	165
GARG, S. B. s. AGARWAL, H. P.	
GAUR, J. N. s. ZUTSHI, K.	
HARDY, GY. and NAGY, L.: Investigations in the Field of Radiation-induced Solid State Polymerization, IX. γ -Ray Initiated Polymerization in Triallyl Cyanurate in the Liquid and Solid State	345
HEGEDŰS, A. J.: Thermogravimetrische Untersuchung der Mangan(II)nitrat-Pyrolyse	311
HEGYALJAI KISS, G. s. ERDEY, L.	
HRADIL, M. s. BRAUN, T.	

IMRE, L. s. GADÓ, P.	
JESENÁK, V. s. BRAUN, T.	
KLIVÉNYI, F., VINKLER, E. und LÁZÁR, J.: Weitere Untersuchungen über die Reduktion der Sulfochloride und Thiosulfonsäureester	357
LADIK, J. s. BICZÓ, G.	
LAKY, J., SZABÓ, P. und MARKÓ, L.: Hydrierung von Aldehyden mit Kobaltcarbonylen als Katalysatoren. »Vergiftung« des Katalysators durch verschiedene Schwefelverbindungen	247
LÁZÁR, J. s. KLIVÉNYI, F.	
LENGYEL, B. jun. s. DÉVAY, J.	
LIPTAY, G. s. ERDEY, L.	
MAKLEIT, S. s. BOGNÁR, R.	
MARKÓ, L. s. LAKY, J.	
MENCZEL, GY. s. CSORDÁS, L.	
MESSMER, A. s. BICZÓ, G.	
MOHOS, B. s. SAFARIK, I.	
MOSONI, F. s. DÉVAY, J.	
MUHAMMAD, S. S. s. SETHURAM, B.	
MÜLLER, A. s. BRUCKNER (WILHELMS), Ä	
NAGY, F. s. SIMÁNDI, L.	
NAGY, L. s. HARDY, GY.	
РЕЦЕНЗИИ КНИГ	409
RUFF, F. s. BURGER, K.	
RUFF, I. s. BURGER, K.	
SAFARIK, I. and MOHOS, B.: Electron Spin Resonance Studies on the Trapped Free Radicals in Irradiated Aqueous Hydrogen Peroxide Solutions at Low Temperatures ...	159
SASVÁRI, GY.: Wechselwirkung zwischen körniger Fällung und Gas	263
SCHÄCHTER, K. and TÉTÉNYI, P.: Dehydration of Tertiary Butanol on Metal Catalysts	229
SCHNEIDER, J. and CSÁNYI, L. J.: Oxidation Potential of Peroxyacetic Acid	181
SCHÜTZ-RATKOVICS, R. s. DÉVAY, J.	
SETHURAM, B. and MUHAMMAD, S. S.: Oxidation of Alcohols by Cerium(IV). Part I. Oxidation of Isopropanol and sec. Butanol by Ceric Nitrate	115
SETHURAM, B. and MUHAMMAD, S. S.: Oxidation of Alcohols by Cerium(IV). Part II. Kinetics of the Oxidation of Isopropanol by Ceric Salts	125
SIMÁNDI, L. and NAGY, F.: Homogeneous Catalytic Activators of the H ₂ Molecule, III. Kinetic and Polarographic Studies on the Reaction of the Pentacyanocobalt(II) Ion with Molecular Hydrogen	101
SIMÁNDI, L. and NAGY, F.: Homogeneous Catalytic Activators of the H ₂ Molecule, IV. Kinetics and Mechanism of the Homogeneous Hydrogenation of Cinnamic Acid Catalyzed by Pentacyanocobaltate(II)	137
SIPOS, GY. s. SOHÁR, P.	
SOHÁR, P. and SIPOS, GY.: Effect of Hydrogen Bonds on the Electronic Displacement in Some Nitro- and Hydroxy-Derivatives of Acetophenone	63
SZABÓ, P. s. LAKY, J.	
SZEJTLI, J.: The Acid Hydrolysis of Starch	77
SZEKERKE, M., CSÁSZÁR, J. und BRUCKNER, V.: Cytotoxische Gruppen enthaltende Serin-, Seryl-serin- und Polyserinderivate	377
TEICHMANN, B.: Reaktionen mit bromierten Dicarbonsäuren, V. Zum Verhalten von α -mono- und $\alpha\alpha'$ -dibromierten aliphatischen Dicarbonsäureestern gegenüber metallorganischen Verbindungen und Lithiumaluminiumhydrid	241
TÉTÉNYI, P. s. SCHÄCHTER, K.	
TÖLGYESSY, J. s. BRAUN, T.	
VAJDA, T.: Synthesis of Polypeptides with Repeating Sequences. Poly-L-Glutamyl-L-Histidyl-L-Lysyl-L-Tyrosine	221
VAJTA, L. und VAJTA, Zs.: Wirkung der chemischen Struktur auf die Verwendbarkeit des Bitumens	391
VAJTA, Zs. s. VAJTA, L.	
WINKLER, E. s. KLIVÉNYI, F.	
ZUTSHI, K. and GAUR, J. N.: Polarography of Zinc in Aqueous Mixture of Ethylene Glycol and Propanol	91

SOME THEORETICAL AND PRACTICAL PROBLEMS IN THE USE OF ORGANIC REAGENTS IN CHEMICAL ANALYSIS VI.*

HYDROGEN BRIDGES AND DONOR π BONDS IN THE SALICYLALDOXIME COMPLEXES OF TRANSITION METALS

K. BURGER, F. RUFF, I. RUFF and I. EGYED

(Department of Inorganic and Analytical Chemistry, and Department of Organic Chemistry,
L. Eötvös University, Budapest)

Received October 27, 1964

The stability relations of the dioxime and salicylaldoxime chelates of transition metals indicated that in these complexes it is reasonable to consider in addition to the stabilizing effect of the ligand field, also the stabilizing action of strong hydrogen bridges, and of donor π bonds involving electron transfer from metal to ligand [1, 3]. The presence of both hydrogen bridges and of donor π bonds was proved by the infrared spectra of the dioxime complexes of transition metals [2].

The effect of electrophilic (chloro and nitro) and of nucleophilic (methyl) groups on the stability of complexes and particularly on donor π bonds was investigated in the salicylaldoxime complexes of transition metals [3]. The stability data revealed that changes in the electron density of the donor atom (the nitrogen atom of the oxime group) have opposite effects on the formation and stability of the coordinate σ bonds and of the metal \rightarrow ligand donor π bonds.

The ratio of consecutive stability constants points to the presence of complex-stabilizing intramolecular hydrogen bridges. If the stabilizing hydrogen bridges are present in a complex having the metal: ligand ratio of 1 : 2, the ratio of consecutive stability constants deviates from the statistical value, in fact $K_1 : K_2 \leq 1$. Though this ratio indicates the presence of hydrogen bonding in the complex, the data are unsuitable for a comparison of the strengths of hydrogen bridges, owing to insufficient experimental accuracy in the determination of the stability constants. A study of the infrared and ultraviolet spectra of the complexes appeared to be promising for the investigation of the influence of various metals and of the electrophilic and nucleophilic substituents of the ligands on the stability of hydrogen bonding. These methods were expected to yield valuable information concerning bonding conditions in the studied complexes.

In the present paper the results of the infrared and ultraviolet spectrophotometric investigations of salicylaldoxime, 5-methylsalicylaldoxime,

* Part V: K. BURGER and I. EGYED: *J. Inorg. Nucl. Chem.* In the press.

5-chlorosalicylaldoxime, 5-nitrosalicylaldoxime and their manganese(II), iron(II), cobalt(II), nickel(II), copper(II) and zinc(II) complexes are reported.

Experimental

Instruments

Zeiss U. R. 10 infrared spectrophotometer
Unicam SP 700 recording spectrophotometer,
Orion KTS pH-meter with Metrohm glass electrode, and saturated calomel reference electrode.

Reagents

Salicylaldoxime (Reanal)
5-Methylsalicylaldoxime (prepared according to TIEMAN and SCHOTTEN [5], m. p. 103–105°, lit. m. p. 105°)
5-Chlorosalicylaldoxime (Eastman Organic Chemicals)
5-Nitrosalicylaldoxime (Eastman Organic Chemicals)
Acetaldoxime (prepared according to PETRACZEK [6], b. p. 114–115°)
Benzaldoxime (prepared according to BECKMAN [7])
Phenol (Reanal)
p-Nitrophenol (Reanal)
0.1 M solutions of manganese(II) sulphate, iron(II) sulphate, cobalt(II) nitrate, nickel(II) sulphate, copper(II) sulphate and zinc(II) sulphate
0.1 M sodium hydroxide
0.1 M perchloric acid
All reagents used were of analytical grade

Preparation of complexes

10 ml of a 0.1 M ethanolic solution of the ligand was mixed with 5 ml of a 0.1 N solution of the metal salt, a few drops of 0.1 M sodium hydroxide were added to adjust the pH to about 8, and the volume of the mixture was completed with distilled water to 30 ml. The formed precipitate was separated from the mother liquor by centrifuging, washed with 2×25 ml of distilled water, and dried at 100° in a vacuum desiccator.

The composition of the complexes was checked by microanalysis for carbon, hydrogen, nitrogen, and the metal component by the conventional procedures (microcombustion, micro-Kjeldahl, complexometry). According to the analytical data, the copper(II) and nickel(II) complexes had the composition $\text{Me}(\text{SA})_2$, while the other complexes were represented by the formula $\text{Me}(\text{SA})_2\text{Na}$ (Table I).

It is seen that the compositions of the complexes of copper(II) and nickel(II) reported in the literature were thus confirmed by our investigations. Though the other complexes are also known compounds [8], their composition has not been established in a reliable way.

Infrared spectra were established in potassium bromide discs (400 to

Table I

Analytical data of the transition metal complexes of salicylaldoxime (SA), 5-methylsalicylaldoxime ($\text{CH}_3 \cdot \text{SA}$), 5-chlorosalicylaldoxime ($\text{Cl} \cdot \text{SA}$) and 5-nitrosalicylaldoxime ($\text{NO}_2 \cdot \text{SA}$)

Central atom	Ligand	Composition of complex	N%		C%		H%		Metal, %	
			Calcd.	Found	Calcd.	Found	Calcd.	Found	Calcd.	Found
Mn	$\text{CH}_3 \cdot \text{SA}$	$\text{Mn}(\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2)\text{Na}$	7.427	7.51	50.94	51.0	4.008	3.90	14.56	14.50
Fe		$\text{Fe}(\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2)\text{Na}$	7.409	7.50	50.82	51.94	3.999	4.07	14.77	14.70
Co		$\text{Co}(\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2)\text{Na}$	7.349	7.30	50.41	49.03	3.966	3.90	15.46	15.31
Ni		$\text{Ni}(\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2)$	7.805	7.79	53.53	52.90	4.493	4.13	16.35	16.34
Cu		$\text{Cu}(\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2)$	7.700	7.60	52.81	52.03	4.432	4.62	17.45	17.41
Zn		$\text{Zn}(\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2)\text{Na}$	7.227	7.32	49.57	48.90	3.900	3.80	16.87	16.86
Mn	SA	$\text{Mn}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2)\text{Na}$	8.024	8.01	48.16	48.00	3.18	3.00	15.73	15.71
Fe		$\text{Fe}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2)\text{Na}$	8.003	7.97	48.03	48.00	3.17	3.10	15.95	15.94
Co		$\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2)\text{Na}$	7.933	7.91	47.61	46.90	3.14	3.09	16.69	16.62
Ni		$\text{Ni}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2)$	8.466	8.45	50.81	51.0	3.65	3.60	17.73	17.78
Cu		$\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2)$	8.343	8.30	50.07	49.70	3.60	3.45	18.93	18.91
Zn		$\text{Zn}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2)\text{Na}$	7.793	7.80	46.75	46.80	3.09	3.11	18.18	18.12
Mn	$\text{Cl} \cdot \text{SA}$	$\text{Mn}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl})\text{Na}$	6.702	7.02	40.22	40.27	2.155	2.23	13.14	13.12
Fe		$\text{Fe}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl})\text{Na}$	6.687	6.69	40.13	40.10	2.15	2.15	13.33	13.30
Co		$\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl})\text{Na}$	6.638	6.60	39.84	39.10	2.13	2.13	13.96	13.92
Ni		$\text{Ni}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl})$	7.008	7.07	42.12	42.32	2.52	2.80	14.68	14.65
Cu		$\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl})$	6.92	6.97	41.55	42.00	2.49	2.60	15.71	15.70
Zn		$\text{Zn}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl})\text{Na}$	6.540	6.50	39.24	39.20	2.10	2.10	15.26	15.23
Mn	$\text{NO}_2 \cdot \text{SA}$	$\text{Mn}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_8\text{N}_4)\text{Na}$	12.76	12.8	38.29	38.54	2.05	2.09	12.51	12.50
Fe		$\text{Fe}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_8\text{N}_4)\text{Na}$	12.73	12.7	38.21	38.20	2.047	2.05	12.69	12.63
Co		$\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_8\text{N}_4)\text{Na}$	12.64	12.75	37.94	37.90	2.03	2.00	13.30	13.35
Ni		$\text{Ni}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_4)$	13.31	13.3	39.96	39.90	2.39	2.31	13.94	13.71
Cu		$\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_4)$	13.16	13.0	39.40	39.37	2.37	2.37	14.92	14.95
Zn		$\text{Zn}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_8\text{N}_4)\text{Na}$	12.46	12.19	37.40	37.50	2.00	2.00	14.54	14.50

In the complexes of manganese(II), iron(II), cobalt(II) and zinc(II), the presence of sodium was detected by flame photometry, while in the copper(II) and nickel(II) complexes, sodium ions were present only as contaminants

2000 cm^{-1}) and in hexachlorobutadiene (2000 to 3800 cm^{-1}). The spectra of the ligands were also recorded in anhydrous chloroform solutions.

Ultraviolet spectra were recorded in aqueous solutions of 10^{-4} M complex concentration at $\text{pH} \approx 12$. The overlapping bands of the spectra were separated by Ruff's method [8]. This method essentially consists in a mathematical-graphical procedure by which the single bands are consecutively subtracted from the resultant spectrum, starting from one end.

The prerequisite of the applicability of this method is that the half-width value of the extreme band to be dealt with should not be much smaller than that of the next band if the extinction coefficient of this latter is nearly the same as or smaller than that of the extreme band. In the majority of cases this condition is met.

It appeared practical to calculate the position and extinction coefficient of the band from the data of the point of inflexion at the not overlapping side of the band; for this purpose the following formulas may be used:

$$\nu_{\text{max}}^* = \nu_i^* - \frac{E_i}{\left(\frac{dE}{d\nu^*}\right)_i} \quad (1)$$

and

$$\varepsilon_{\text{max}} = \sqrt{e} E_i$$

where ν_{max}^* , cm^{-1} is the wave number of the maximum of the band, ν_i^* = wave number of the point of inflexion determined graphically, E_i = extinction measured at the point of inflexion, ε_{max} = extinction at the position of the maximum and $\left(\frac{dE}{d\nu^*}\right)_i$ = slope tangent drawn in the point of inflexion. (It must be noted that sufficient accuracy was attained in the determination of the point of inflexion when it was defined as the midpoint between the two "points of separation" of the tangent and of the spectrum curve. The points obtained in this way are marked in the figures.)

Infrared spectra and their interpretation

Of the bands appearing in the spectra, those belonging to OH and CN vibrations were identified [Table II].

Investigation of the ligands

In the spectra of ligands recorded in solid state (Figs. 1 to 4), in the wave number range from 2400 to 3450, two bands pointing to the presence of two kinds of hydrogen bridges were observed: a broad band of low intensity

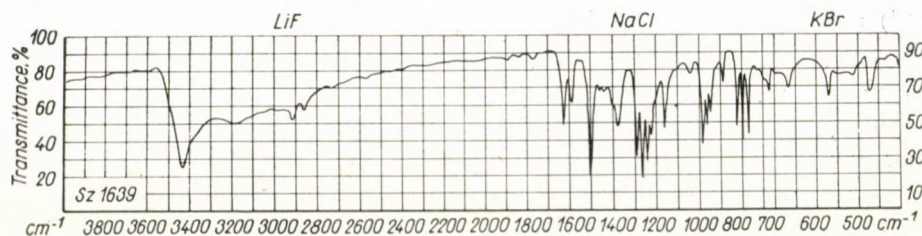


Fig. 1. Infrared spectrum of 5-methylsalicylaldoxime in KBr disc

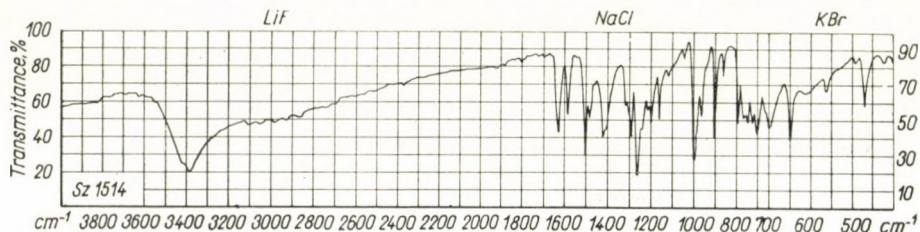


Fig. 2. Infrared spectrum of salicylaldoxime in KBr disc

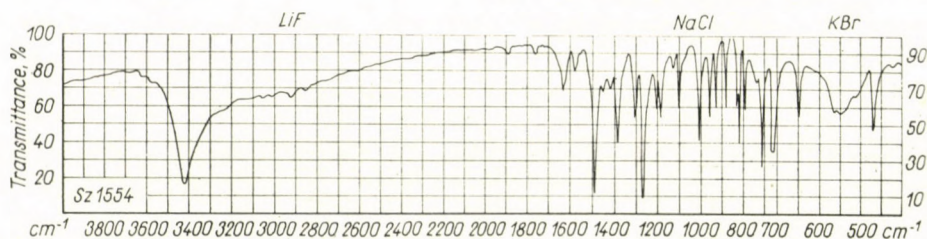


Fig. 3. Infrared spectrum of 5-chlorosalicylaldoxime in KBr disc

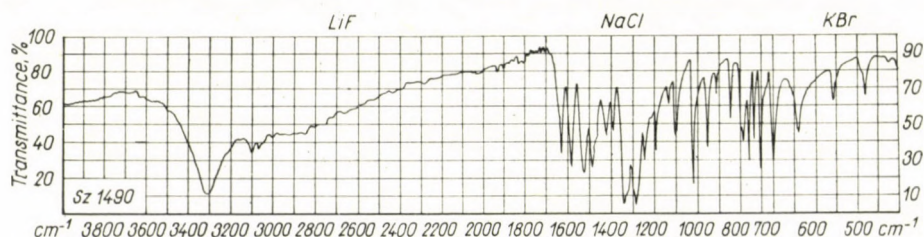
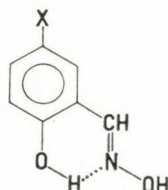


Fig. 4. Infrared spectrum of 5-nitrosalicylaldoxime in KBr disc

between the wave numbers of 2400 and 3290, and a sharp band of higher intensity at wave number 3400. In a chloroform solution, the band at about 3400 cm^{-1} is shifted to the vicinity of 3600 cm^{-1} , while the position of the band between 2400 and 3290 cm^{-1} remains unchanged. From this result it was concluded that a stable intramolecular hydrogen bridge (2400 to 3450

cm^{-1}) exists in the ligand between the nitrogen atom of the oxime group and the oxygen atom of the phenolic hydroxyl group, both in the solid state and in chloroform solution. Furthermore, in the solid state, the oxime hydroxyl groups form weak intermolecular hydrogen bridges, which are split when the substance is dissolved in chloroform.

The structure of the ligands in solution may be depicted by the formula:



where $X = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}$ or NO_2 .

Investigation of the complexes

The frequencies and shapes of the bands originating from OH valence vibrations and appearing in the region of 2400 to 3600 cm^{-1} of the infrared spectra, can be utilized to afford information about the nature of the hydrogen bridges present in the complexes. It follows from the data in Table II and in Figs. 5 to 12 that strong hydrogen bonds are present in all investigated

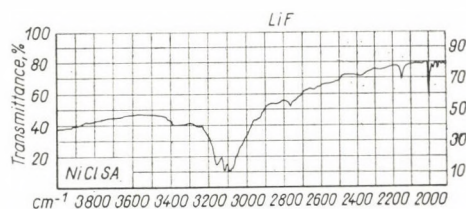


Fig. 5. Infrared spectrum of the nickel complex of chlorosalicylaldoxime in hexachlorobutadiene

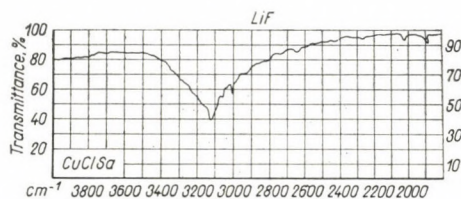


Fig. 6. Infrared spectrum of the copper complex of chlorosalicylaldoxime in hexachlorobutadiene

Table II

Frequencies (in cm^{-1}) of the infrared absorption bands and logarithmic values of the stability constants of the complexes of salicylaldehyde (SA), 5-methylsalicylaldehyde ($\text{CH}_3 \cdot \text{SA}$), 5-chlorosalicylaldehyde ($\text{Cl} \cdot \text{SA}$) and 5-nitrosalicylaldehyde ($\text{NO}_2 \cdot \text{SA}$)

Central atom	Ligand	Width of OH band	Maxima of OH band		C = N band	Bands of the conjugated system		$\log \beta_2$
H	$\text{CH}_3 \cdot \text{SA}$	2400—3500	3180*	3435	1625	1589		
	SA	2400—3550	3000*	3385—3430	1627	1583		
	$\text{Cl} \cdot \text{SA}$	2400—3550	3000*	3424	1637	1581		
	$\text{NO}_2 \cdot \text{SA}$	2300—3500	2900*	3314	1640	1580		
Mn	$\text{CH}_3 \cdot \text{SA}$	2700—3500	3250*		1632	1550	1618, 1582	12.3
	SA	2700—3500	3200*		1625	1545, 1560	1601, 1586	11.9
	$\text{Cl} \cdot \text{SA}$	2700—3600	3250		1629	1540	1600, 1585	10.5
	$\text{NO}_2 \cdot \text{SA}$	2400—3400	3300		1629**	1560	1605, (2555)	8.3
Fe	$\text{CH}_3 \cdot \text{SA}$	2300—3500	3000*		1632**	1549	1601	17.4
	SA	2400—3500	3200*		1617	1546	1601	16.7
	$\text{Cl} \cdot \text{SA}$	2400—3400	3200*		1627	1537		14.6
	$\text{NO}_2 \cdot \text{SA}$	flat	3250*		1630**	1560	1605	12.5
Co	$\text{CH}_3 \cdot \text{SA}$	2400—3500	3000*		1644	1552	1620, 1590	14.3
	SA	2400—3500	3050*		1625	1552	1602	13.5
	$\text{Cl} \cdot \text{SA}$	2500—3500	3200*		1627**	1540	1601	13.3
	$\text{NO}_2 \cdot \text{SA}$	2500—3400	3200*		1638**	1567	1610	12.9
Ni	$\text{CH}_3 \cdot \text{SA}$	2800—3100	2950		1652	1560	1617	14.7
	SA	2600—3200	2950		1650	1562	1610	14.3
	$\text{Cl} \cdot \text{SA}$	2800—3100	3000		1649	1552	1606	13.7
	$\text{NO}_2 \cdot \text{SA}$	2900—3200	3100 sharp	3435	1633**	1565	1611	13.8
Cu	$\text{CH}_3 \cdot \text{SA}$	2600—3300	3050		1652	1549	1620, 1590	22.2
	SA	2700—3350	3050		1658	1552	1608	21.5
	$\text{Cl} \cdot \text{SA}$	2700—3400	3100		1651	1545	1610	21.0
	$\text{NO}_2 \cdot \text{SA}$	2600—3500	3240	3445	1648	1562	1609	—
Zn	$\text{CH}_3 \cdot \text{SA}$	2200—3500	2950*		1634**	1558	1621, (1598)	14.3
	SA	flat	3000*		1624	1558	1604	13.5
	$\text{Cl} \cdot \text{SA}$	2400—3500	3000*		1635	1549	1601	11.6
	$\text{NO}_2 \cdot \text{SA}$	flat			1654	1562	1605	10.9

* Approximate values (the width and relatively low intensity of the band rendered the location of the position of the maximum uncertain).

** Values of bands separated by the method of I. Ruff.

complexes. Thus, the conclusions drawn from the stability data of the complexes [3] are unequivocally substantiated by the results of infrared spectrophotometric studies.

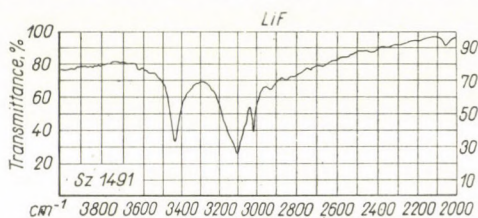


Fig. 7. Infrared spectrum of the nickel complex of nitrosalicylaldoxime in hexachlorobutadiene

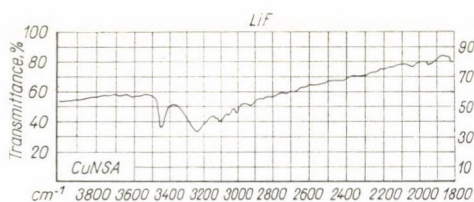


Fig. 8. Infrared spectrum of the copper complex of nitrosalicylaldoxime in hexachlorobutadiene

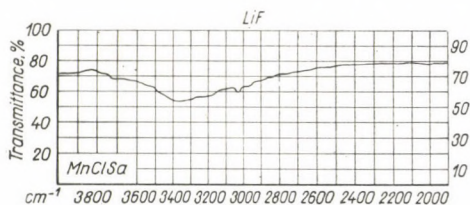


Fig. 9. Infrared spectrum of the manganese complex of chlorosalicylaldoxime in hexachlorobutadiene

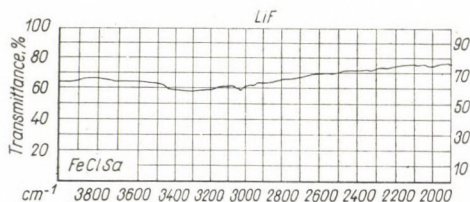


Fig. 10. Infrared spectrum of the iron complex of chlorosalicylaldoxime in hexachlorobutadiene

On the basis of the spectra, three types of hydrogen bridges may be distinguished:

1. A relatively sharp band of high intensity appears in the nickel and copper complexes between the wave numbers of 2950 to 3290 (Figs. 5–6);

2. Besides the previous band, another sharp band is observed at about 3440 cm^{-1} in the copper and nickel complexes of 5-nitrosalicylaldoxime (Figs. 7 and 8). On subjecting the complexes to partial deuteration, it was proved

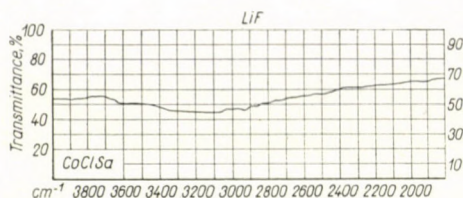


Fig. 11. Infrared spectrum of the cobalt complex of chlorosalicylaldoxime in hexachlorobutadiene

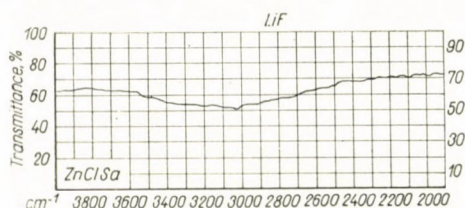


Fig. 12. Infrared spectrum of the zinc complex of chlorosalicylaldoxime in hexachlorobutadiene

that these bands can, indeed, be assigned to the OH valence vibrations (Figs. 13 and 14). While the band appearing in the region of 2950 to 3290 cm^{-1}

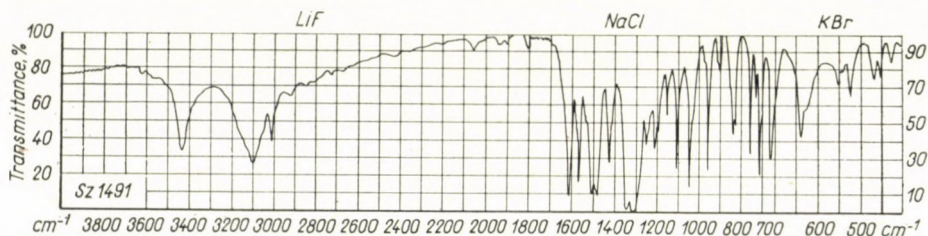


Fig. 13. Infrared spectrum of the nickel complex of nitrosalicylaldoxime in KBr disc

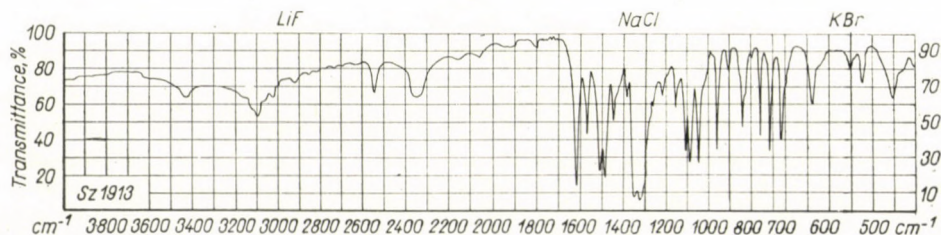


Fig. 14. Infrared spectrum of the partially deuterated nickel complex of nitrosalicylaldoxime in KBr disc

[1] points to the presence of a stable intramolecular hydrogen bridge of rather high polarity, the maximum observed at about 3440 cm^{-1} indicates an intermolecular hydrogen bridge linked through the nitro group. The latter statement is supported by the decreased frequency of the valence vibration of the nitro group found at about 1500 cm^{-1} .

3. The presence of a stable intramolecular hydrogen bridge of low polarity is indicated by a broad band of low intensity in the region of 2400 to 3400 cm^{-1} in the complexes of manganese(II), iron(II), cobalt(II) and zinc(II) (Figs. 9–12).

The effect of electrophilic (chloro and nitro) and of nucleophilic (methyl) groups on the stability of hydrogen bonding is clearly indicated by the frequencies of the sharp OH bands of the nickel(II) and copper(II) complexes. Under the effect of the above-mentioned substituents, the stability of the hydrogen bonds is decreased in the order $\text{CH}_3 > \text{H} > \text{Cl} > \text{NO}_2$ (Table II). This order can readily be interpreted by taking into account that the stability of hydrogen bonding is determined by the electron density on the oxygen atoms linked by the hydrogen bridge. The electron density of these oxygen atoms is reduced by the presence of electrophilic groups which results in a decrease of the stability of the hydrogen bridges.

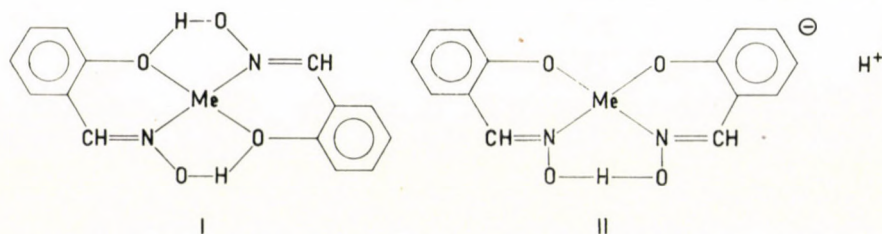
An investigation of the effect of metals on the stability of hydrogen bonding is difficult because the presence of two different types of hydrogen bridges must be taken into consideration. In the case of the complexes of nickel(II) and copper(II) of identical nature and formed with the same ligand, always the hydrogen bridge of the nickel(II) complex proved to be of higher stability. The broad flat OH band (at 2400 to 3400 cm^{-1}) in the other complexes points to the presence of hydrogen bonds stronger than those of the copper(II) and nickel(II) complexes, and analogous to the extremely strong hydrogen bridge found in the dimethylglyoxime complexes [2].

The difference between the two types of the intramolecular hydrogen bridges of these complexes could be interpreted on the basis of ultraviolet spectrophotometric studies. Accordingly, this problem will be discussed later.

An investigation of donor π bonds (back coordination) present in the oxime complexes of transition metals can be carried out on the basis of observing the frequency shift of the CN vibration [2]. In the infrared spectra of the investigated complexes, in general, three bands appeared in the wave number range of 1500 to 1700 . The band appearing above 1600 cm^{-1} can certainly be assigned to $\text{C}=\text{N}$ vibration on the basis of published data, while the two other bands belong to the conjugated system.

A pH-metric investigation of the complex formation showed that the ligand which forms complexes with the transition metals is the salicylal-doximate ion carrying one negative charge.

There are two ways of presenting the formula of the formed complex:



In Table II, besides the infrared bands of the individual complexes the logarithmic values of the stability constants are also given. It appears from these data that in complexes of higher stability, the frequency of the C=N vibration is higher. The position and shape of the band of OH valence vibration (Figs. 5 to 12) show that in complexes of lower stability hydrogen bridges of increased strength are present. Exceptions from this double regularity exist only in the case of iron(II) complexes where, despite their high stability, a stable hydrogen bridge is present and the frequency of the C=N vibration is low, too.

This latter phenomenon could be interpreted by the combined effect of the bonds of two different types (coordinate σ bond and donor π bond) which determine the stability of the salicylaldehyde complexes in transition metals.

As the positive character of the oxime nitrogen atom is increased, the frequency of the C=N vibration in the complexes is expected to become higher, and the strength of the intramolecular hydrogen bond lower. The positive character of the donor nitrogen atom becomes more pronounced with the increasing strength of the coordinate σ bond, however, in the presence of a donor π bond this increase in positivity may be compensated by an electron transfer in the direction metal \rightarrow ligand.

In the complexes of the same ligand, the possibility of the formation of a donor π bond, and stability of this bond increase with the decrease of the ionization potential of those electrons of the central atom that participate in the creation of the donor π bond [10]. Of the $3d^5-3d^{10}$ transition metals, the third ionization potential of iron is the lowest. Consequently, the most definite effect of the donor π bond may be expected in the complexes of iron(II).

Indeed, the frequencies of the C=N vibrations are higher as the stabilities of the complexes increase, with the exception of the complexes of iron(II). The C=N frequency of the iron complex, which occupies in the stability series a place between the complexes of nickel and copper, is nearly identical with that of the manganese complex which latter possesses the lowest stability. This fact indicates that in the iron(II) complex metal-to-ligand electron transfer reduces the positive character of the donor nitrogen so markedly

that its increase due to the stronger binding of the electron pair to metal in the coordinate σ bond is overcompensated. This explains why the iron(II) complex contains, despite its high stability, a stable hydrogen bridge analogous to those present in the complexes of manganese(II), cobalt(II), and zinc(II).

Consequently, the low C=N frequency and the presence of a stable hydrogen bridge of low polarity in the iron(II) complexes prove the existence of a donor π bond involving electron transfer in the direction metal \rightarrow ligand.

Ultraviolet spectra and their interpretation

As no quantum mechanical calculations have been carried out concerning salicylaldoxime or its complexes, no theoretical band analysis for these compounds can be given. The electron transfer that gives rise to the absorption band is produced by the functional groups of the molecule. Thus, it was possible to assign the absorption maxima to the various groups by experimental way.

Investigation of ligands

Absorption spectra of 10^{-4} M aqueous solutions of salicylaldoxime, 5-methylsalicylaldoxime, 5-chlorosalicylaldoxime and 5-nitrosalicylaldoxime were recorded between pH 3 and 14 in the wave number range from 50 000 to 20 000 (Figs. 15 to 22). The spectra were compared with those of benzaldoxime, acetaldoxime, phenol and nitrophenol recorded under identical conditions.

By observing the appearance and the pH-dependence of the individual bands in the spectra of various substances, we succeeded in ascribing several bands to the effect of certain defined functional groups. The results are summarized in Table III.

The band in the wave number range of 43 000 to 47 000 (column 2) can be found in all investigated substances. When the pH is varied, no essential change is observed in the wave number or extinction coefficient of the bands. Some minor fluctuations are due to indirect effects.

The bands listed in column 3 which appear at wave numbers between 40 000 and 43 000 are found in compounds containing an oxime group. Variations in the pH caused only slight changes. The extinction coefficients increased to a small extent in alkaline media.

The bands at about wave number 39 000, given in column 4, show considerable decrease in intensity with the increase of the pH. Since they appear only in the spectra of the acid forms of oxime-containing compounds, they may be ascribed to the effect of the C=NOH group. When the proton

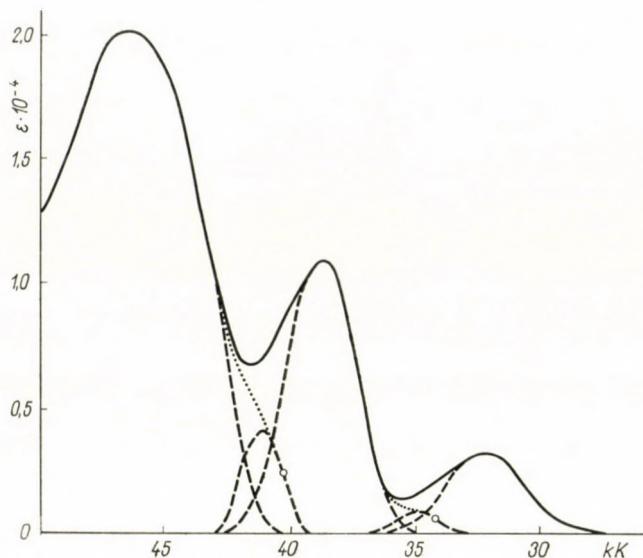


Fig. 15. Ultraviolet spectrum of 5-methylsalicylaldoxime in aqueous solution at pH 4.29

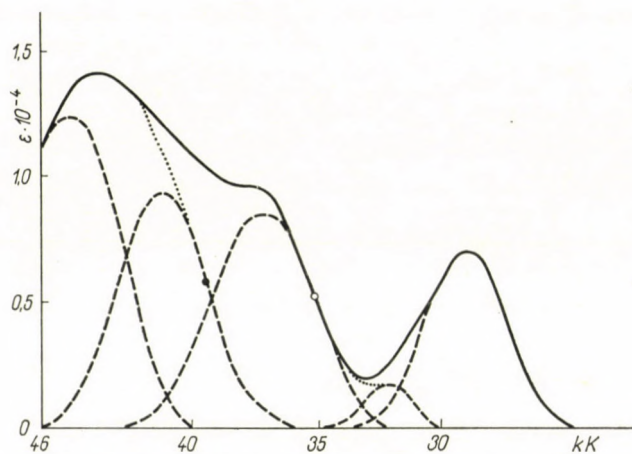


Fig. 16. Ultraviolet spectrum of 5-methylsalicylaldoxime in aqueous solution at pH 13.0

is cleaved by dissociation, this band is shifted to the vicinity of the wave number 37 000 (column 5). The mentioned two bands proved to be suitable for the determination of the first acid dissociation constant of the ligand.

The bands at about wave number 33 000, in column 7 were observed in acid media, in the spectra of compounds which contained both phenolic hydroxyl and oxime groups. In alkaline medium this band is shifted to the region of wave number 29 000 (column 9) which latter allows the measurement of the second acid dissociation constant of the ligand.

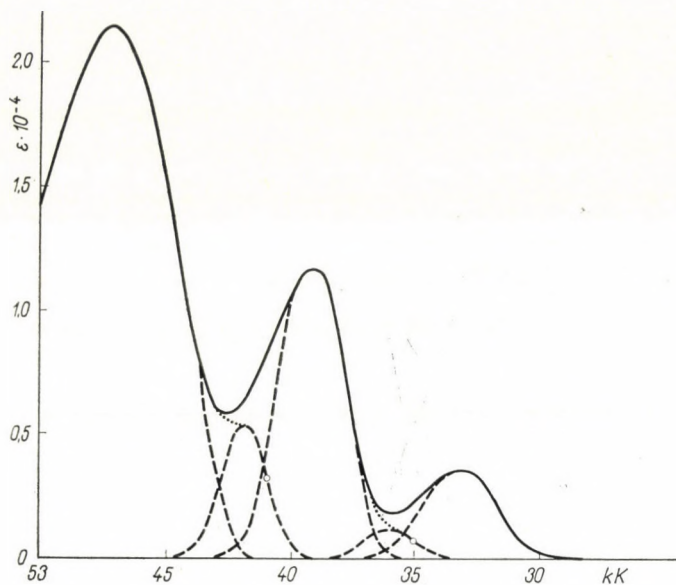


Fig. 17. Ultraviolet spectrum of salicylaldehyde in aqueous solution at pH 3.25

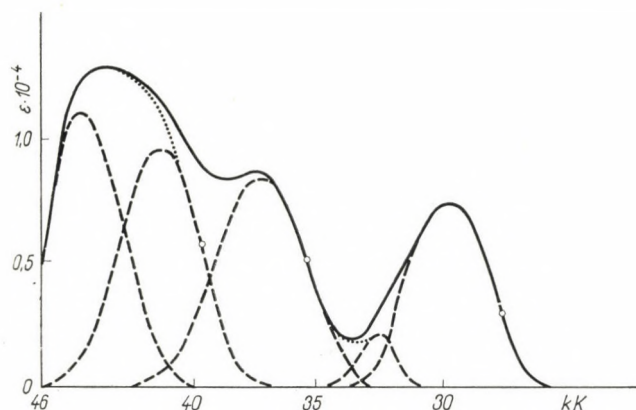


Fig. 18. Ultraviolet spectrum of salicylaldehyde in aqueous solution at pH 13.8

The bands given in column 8 ($32\,000\text{ cm}^{-1}$) may be interpreted analogously to those in column 5.

The bands shown in column 10 appear in acid solutions of nitro compounds, while those in column 11 in their alkaline solutions. It must be noted here that the spectrum of 5-nitrosalicylaldehyde differed in certain points from that of other salicylaldehyde derivatives (columns 1, 6 and 9). This can be explained by the chromophoric character of the nitro group, which gives rise to qualitative differences.

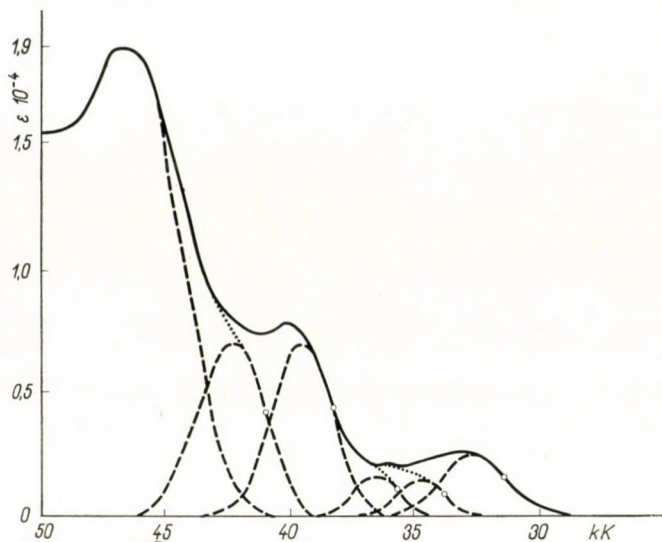


Fig. 19. Ultraviolet spectrum of 5-chlorosalicylaldoxime in aqueous solution at pH 3.78

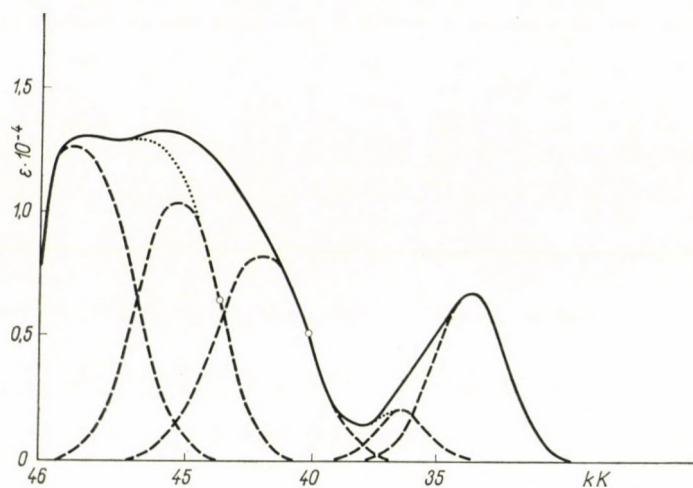


Fig. 20. Ultraviolet spectrum of 5-chlorosalicylaldoxime in aqueous solution at pH 13.0

Investigations of the complexes

The spectra of the investigated compounds were recorded in the knowledge of the stability constants [3] under conditions (pH, concentration) where the dissociation of the complexes was negligible. The wave numbers and extinction coefficients of the bands obtained by Ruff's method [9] without any overlapping are listed in Table IV. According to the results of investigation

Table III

Bands of the ultraviolet absorption spectra of salicylaldehyde and its derivatives
($\nu^* \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$)

Compound	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<i>Acid form</i>												
$\text{CH}_3 \cdot \text{SA}$	—	46.5	41.1	38.8	—	35.0	32.2	—	—	—	—	—
SA	—	47.0	41.8	39.1	—	36.0	33.1	—	—	—	—	—
$\text{Cl} \cdot \text{SA}$	—	47.0	42.4	39.5	(36.5)	34.7	32.6	—	—	—	—	—
$\text{NO}_2 \cdot \text{SA}$	—	47.3	43.0	38.0	—	—	33.1	—	—	30.4	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	—	43.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	—	44.5	—	—	—	—	—	—	—	31.5	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHNOH}$	—	43.6	41.5	39.9	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Basic form</i>												
$\text{CH}_3 \cdot \text{SA}$	—	44.9	41.2	—	37.2	—	—	31.2	29.0	—	—	—
SA	—	44.5	41.3	—	37.3	—	—	32.6	29.7	—	—	—
$\text{Cl} \cdot \text{SA}$	—	44.7	40.4	—	37.0	—	—	31.4	28.6	—	—	—
NO_2SA	47.1	44.4	41.0	—	37.3	34.5	—	31.9	29.0	—	26.6	23.6
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	—	42.7	—	—	—	35.0	—	—	—	—	—	—
$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	—	44.0	—	—	—	—	—	—	28.0	—	25.0	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHNOH}$	—	?	40.3	—	36.5	—	—	32.4	—	—	—	—
$\text{CH}_3\text{CHNO}^\ominus$	—	—	?	—	37.5	—	—	—	—	—	—	—

of the ligands, the majority of the bands could be ascribed to the effect of the corresponding functional groups.

As the data in Table IV show, the spectra of complexes recorded in alkaline medium are similar to one another and also to the spectra of the dissociated ligand ions. The spectra of the copper(II) and nickel(II) complexes differ from those of all other metal complexes inasmuch that in the former a band appears at about wave number 38 000 due to the effect of the undissociated oxime group ($=\text{N}-\text{OH}$), while in the latter only the bands of the dissociated oximate ($=\text{N}-\text{O}^-$) can be detected. Comparing this observation with the infrared spectral data of the complexes, it is seen that in the hydrogen bridge of the copper(II) and nickel(II) complexes the bond between the proton and the oxygen of the oxime group must be stronger than that between the proton and the other oxygen atom. In other words, these complexes have an asymmetric hydrogen bridge, while the bridges in the other complexes are probably symmetrical. In the knowledge of the composition of these complexes, this difference may be explained by assuming that in the copper(II) and nickel(II) complexes the hydrogen bridge exists between the oxygen atoms of the

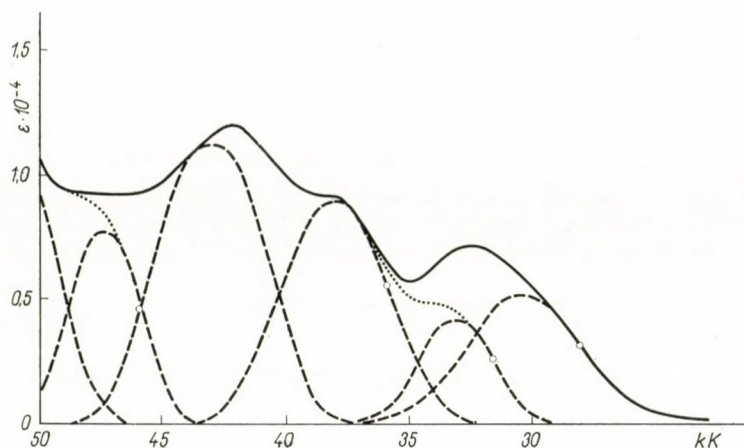


Fig. 21. Ultraviolet spectrum of 5-nitrosalicylaldoxime in aqueous solution at pH 1.78

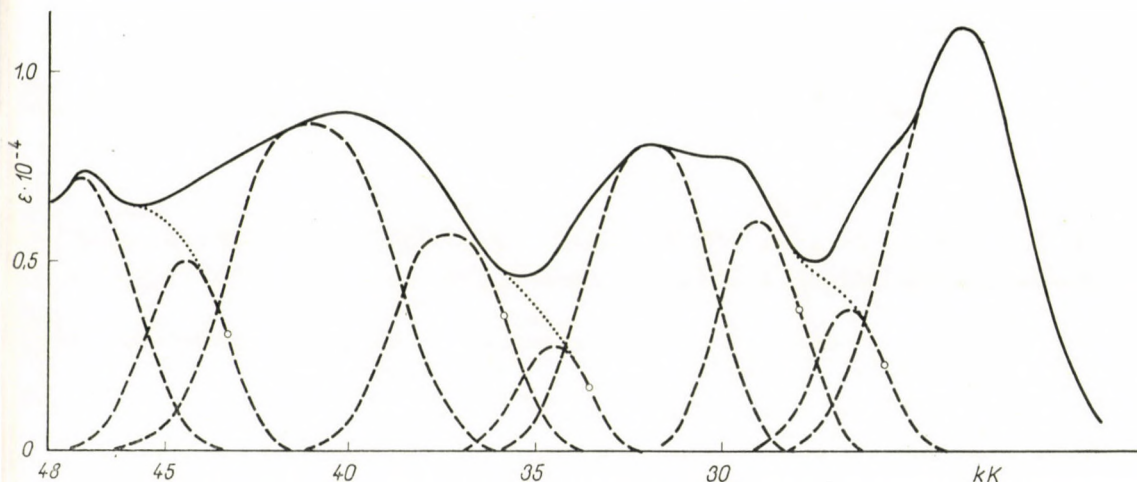


Fig. 22. Ultraviolet spectrum of 5-nitrosalicylaldoxime in aqueous solution at pH 12.0

oxime group and of the phenolic hydroxyl group (structure I). As the phenolic oxygen atom is coordinated also to the central atom, this oxygen atom is obviously capable of binding the proton in the hydrogen bridge only in a much weaker way than the oxygen atom of the oximate group. In the other complexes the hydrogen bond connects the oxygen atoms of the two oxime groups. This bridge is symmetric (structure II) in alkaline medium, where the third proton is also eliminated from the complex by dissociation.

To our knowledge, X-ray diffraction investigations have been carried out in the group of the complexes in question only with the nickel complex of salicylaldoxime [10]. This was found, indeed, to have trans planar structure,

Table IV

Bands of the ultraviolet spectra and extinction coefficients of the transition metal complexes of 5-nitrosalicylal-

Ligand	Metal ion	$\epsilon \times 10^{-3} \cdot \text{cm}^{-1}$										
		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
CH ₃ · SA	Mn ²⁺	—	44.0	—	—	36.7	—	—	31.8	28.8	—	—
	Fe ²⁺	—	44.5	—	—	37.3	—	—	31.9	29.0	—	—
	Co ²⁺	—	44.0	—	—	37.2	—	—	31.7	28.8	—	—
	Ni ²⁺	—	44.4	—	37.8	—	—	—	31.7	28.8	—	—
	Cu ²⁺	—	43.7	—	38.2	—	35.2	—	31.8	28.6	—	—
	Zn ²⁺	—	44.0	—	—	37.3	—	—	31.7	28.7	—	—
SA	Mn ²⁺	—	43.5	—	—	37.5	—	—	31.8	28.5	—	—
	Fe ²⁺	—	43.7	—	—	37.5	—	—	32.2	29.7	—	—
	Co ²⁺	—	44.0	—	—	38.0	—	—	31.7	29.5	—	—
	Ni ²⁺	—	44.5	—	39.3	—	34.8	—	31.2	28.9	—	—
	Cu ²⁺	—	44.2	—	39.0	—	35.2	—	31.8	29.4	—	—
	Zn ²⁺	—	44.5	—	—	36.3	—	—	32.3	29.6	—	—
Cl · SA	Mn ²⁺	—	44.3	—	—	37.3	—	—	33.2	29.8	—	—
	Fe ²⁺	—	42.0	—	—	37	—	—	31.7	28.6	—	—
	Co ²⁺	—	42.3	—	—	37.2	—	—	30.9	28.5	—	—
	Ni ²⁺	—	44.5	—	38.0	—	—	(32.2)	30.9	28.5	—	—
	Cu ²⁺	—	42.8	—	38.0	—	34.5	—	30.8	28.2	—	—
	Zn ²⁺	—	43.5	—	—	37.3	—	—	31.4	28.6	—	—
NO ₂ · SA	Mn ²⁺	47.2	44.0	40.0	—	36.7	?	33.2	—	29.6	—	24.0
	Fe ²⁺	47.0	44.6	41.9	—	38	35.0	—	—	29	—	24.0
	Co ²⁺	47.1	44.3	40.5	—	37	34.2	32.2	—	29	—	23.7
	Ni ²⁺	47.0	?	41.0	—	37	34.2	32.0	—	29	—	23.8
	Cu ²⁺	47.0	44.3	40.7	—	36.4	?	32.2	—	29.0	—	24.5
	Zn ²⁺	47.0	44.2	41.0	—	37.7	35.0	31.8	—	28	—	23.9

thus supporting the possible existence of a hydrogen bridge between the oxygen atoms of the oxime group and the phenolic hydroxyl group. In order to solve this problem finally, the other complexes should also be subjected to X-ray diffraction studies. However, this has not been possible so far, due to difficulties encountered in the preparation of the complexes in crystal-line form.

A strong evidence in favour of structure II of the manganese(II), iron(II), cobalt(II) and zinc(II) complexes is the observation that these compounds when prepared as solids showed the composition Me(SA)₂Na, in contrast to the composition Me(SA)₂ of the copper(II) and nickel(II) complexes.

Determination of the acid dissociation constants of the ligands

The results of the ultraviolet spectrophotometric measurements have been utilized to determine the acid dissociation constants of the ligands. From the changes of the bands depending on the pH, two acid dissociation

salicylaldoxime (SA), 5-methylsalicylaldoxime ($\text{CH}_3 \cdot \text{SA}$), 5-chlorosalicylaldoxime ($\text{Cl} \cdot \text{SA}$) and doxime ($\text{NO}_2 \cdot \text{SA}$)

$10^{-3} \cdot \epsilon$											
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
---	17.9	—	—	15.4	—	—	3.3	9.3	—	—	—
---	16.3	—	—	10.5	—	—	2.2	7.2	—	—	—
---	14.6	—	—	9.1	—	—	2.0	6.0	—	—	—
---	15.3	—	9.2	—	—	—	1.8	5.4	—	—	—
---	15.2	—	10.4	—	8.4	—	2.4	6.0	—	—	—
---	14.4	—	—	9.4	—	—	2.4	6.4	—	—	—
---	14.6	—	—	10.3	—	—	1.8	8.8	—	—	—
---	15.0	—	—	9.5	—	—	2.0	7.4	—	—	—
---	11.7	—	—	8.5	—	—	1.7	5.9	—	—	—
---	13.6	—	3.6	—	2.5	—	3.8	5.2	—	—	—
---	15.7	—	6.6	—	7.2	—	2.1	7.2	—	—	—
---	12.9	—	—	3.4	—	—	2.8	6.8	—	—	—
---	14.5	—	—	10.0	—	—	3.4	8.6	—	—	—
---	15.1	—	—	10.5	—	—	3.2	6.7	—	—	—
---	13.3	—	—	8.1	—	—	2.9	5.3	—	—	—
---	14.9	—	9.1	—	—	(0.9)	1.8	5.2	—	—	—
---	14.4	—	10.6	—	5.4	—	2.7	6.1	—	—	—
---	13.5	—	—	8.0	—	—	2.4	5.9	—	—	—
9.6	10.3	12.2	—	7.4	?	9.3	—	9.5	—	—	13.5
8.0	6.1	10.1	—	9	5.2	8.8	—	6	—	—	10.8
7.1	6.9	9.5	—	6	3.4	8.2	—	6	—	—	11.5
10.7	?	10.0	—	6	3.5	6.5	—	6	—	—	11.7
8.0	3.4	9.8	—	6.1	?	8.8	—	6.4	—	—	8.8
8.0	4.4	8.7	—	6.4	3.5	8.1	—	5	—	—	11.1

constants have been determined. Since according to the infrared spectra of the ligands, the hydrogen atom of the phenolic hydroxyl group is linked to the nitrogen atom of the oxime group by a bridge, the first acid dissociation constant is afforded by the dissociation of the oxime group, while the second by the dissociation of the phenolic hydroxyl group. The correct assignment

Table V

Acid dissociation constants of the ligands (in 1.0 M aqueous solution of NaClO_4 at 20°C)

Compound	pK_1	pK_2
$\text{CH}_3 \cdot \text{SA}$	11.3 ± 0.1	11.9 ± 0.1
SA	10.9 ± 0.1	11.6 ± 0.1
$\text{Cl} \cdot \text{SA}$	≈ 9.5	11.0 ± 0.1
$\text{NO}_2 \cdot \text{SA}$	5.3 ± 0.1	—

of the bands in columns 4, 5 and 9 is proved thus also by these investigations.

The acid dissociation constants were calculated in the conventional way [13] from the pH-dependence of the spectra; they are listed in Table V.

Since these measurements were carried out in 1.0 M sodium perchlorate solution, the obtained results could not be compared with the data given by RIPAN [12].

In the case of 5-chlorosalicylaldoxime, the first acid dissolution constant could be established only with approximate accuracy, owing to the poor evaluability of the spectra in the pH range applied.

The dissociation constant of the oxime group of 5-nitrosalicylaldoxime could not be obtained for similar reasons. It should be noted that in the case of this latter compound, owing to the strong electrophilic character of the nitro group, the mechanism of dissociation probably differs from that of the other investigated compounds.

SUMMARY

The infrared and ultraviolet absorption spectra of salicylaldoxime, 5-methylsalicylaldoxime, 5-chlorosalicylaldoxime, 5-nitrosalicylaldoxime and their manganese(II), iron(II), cobalt(II), nickel(II), copper(II) and zinc(II) complexes have been investigated.

On the basis of the infrared spectra, the presence of a donor π bond between the transition metal central atom and the oxime group of the ligand has been proved.

The presence of stable intramolecular hydrogen bridges has been detected in the complexes. The stability of hydrogen bonding decreases in the order $\text{CH}_3 > \text{H} > \text{Cl} > \text{NO}_2$, according to the nucleophilic (CH_3) or electrophilic (Cl , NO_2) character of the substituent attached to the ligand.

In the copper(II) and nickel(II) complexes an asymmetric hydrogen bridge is found, while in all other complexes the hydrogen bond is symmetrical.

The acid dissociation constants of the ligands have been calculated from the data of ultraviolet spectrophotometric measurements.

REFERENCES

1. BURGER, K., RUFF, I.: *Talanta* **10**, 329 (1963).
2. BURGER, K., RUFF, I., RUFF, F.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 179 (1965).
3. BURGER, K., EGYED, I.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* (in press).
4. BJERRUM, J.: *Metal Ammine Formation in Aqueous Solution*. (Copenhagen) 1941.
5. TIEMAN, F., SCHOTTEN, C.: *Ber.* **11**, 772 (1878).
6. PETRACZEK, J.: *Ber.* **15**, 2784 (1882).
7. BECKMAN, E.: *Ber.* **23**, 1684 (1890).
8. WELCHER, F. J.: *Organic Analytical Reagents*. (D. Van Nostrand Co., New York) 1947.
9. RUFF, I.: *Acta Chim. Hung.* (in press).
10. BURGER, K.: *Talanta* **8**, 769 (1961).
11. COX, P.: *J. Chem. Soc.* **1935**, 459.
12. RIPAN, R., SZÉKELY, Z., KISS, G.: *Studii si cercetari de chimia (Cluj)*, **12**, 201 (1961).
13. ROSSOTTI, F. J. C., ROSSOTTI, H.: *The Determination of Stability Constants*. (McGraw-Hill Book Co., Inc., New York) 1961.

Über einige theoretische und praktische Probleme der analytischen Anwendung organischer Reagenzien, VI

Untersuchung der Wasserstoffbrücke und der Donor π -Bindung in den Salicylaldoximkomplexen der Übergangsmetalle

K. BURGER, F. RUFF, I. RUFF und I. EGYED

Zusammenfassung. Die infraroten und ultravioletten Absorptionsspektren des Salicylaldoxims, 5-Methylsalicylaldoxims, 5-Chlorsalicylaldoxims, 5-Nitrosalicylaldoxims und ihrer Mangan(II)-, Eisen(II)-, Kobalt(II)-, Nickel(II)-, Kupfer(II)- und Zink(II)-Komplexe wurden untersucht.

Auf Grund der Infrarotspektren wurde in den Komplexen die Existenz einer mit einem Metall \rightarrow Ligand gerichteten Elektronenübergang verbundenen Donator π -Bindung zwischen dem Übergangsmetall und der Oximgruppe des Ligands bewiesen.

In den Komplexen bestehen stabile intramolekulare Wasserstoffbrücken. Auf Einwirkung der elektrophilen (Methyl) bzw. nukleophilen (Chlor, Nitro) Substituenten des Ligands vermindert sich die Stabilität der Wasserstoffbrücken in der Reihenfolge $\text{CH}_3 > \text{H} > \text{Cl} > \text{NO}_2$.

In den Kupfer(II)- und Nickel(II)-Komplexen ist die Wasserstoffbrücke asymmetrisch, während in den anderen Komplexen symmetrische Wasserstoffbrücken bestehen.

Aus den ultravioletten spektrophotometrischen Meßergebnissen wurden die sauren Dissoziationskonstanten der Ligande berechnet.

О некоторых теоретических и практических вопросах аналитического применения органических реагентов

VI. Исследование водородной связи и донорной π -связи в комплексах переходных металлов с салицилальдоксимом

К. БУРГЕР, Ф. РУФФ, И. РУФФ и И. ЭДЬЕД

Резюме. Были исследованы инфракрасные и ультрафиолетовые спектры поглощения комплексов 5-метилсалицилальдоксима, салицилальдоксима, 5-хлорсалицилальдоксима, 5-нитросалицилальдоксима с марганцем(II), железом(II), кобальтом(II), медью(II), цинком(II) и никелем(II).

На основе инфракрасных спектров можно было подтвердить наличие перехода электрона в комплексе в направлении металл \rightarrow лиганд, то есть донорной π -связи между центральным атомом переходного металла и оксимной группой лиганда.

В комплексе имеются стабильные внутримолекулярные водородные мостики. Стабильность водородных мостиков под влиянием электронодонорных (метил) или электроноакцепторных (хлор, нитро) заместителей в лиганде падает в следующем ряду: $\text{CH}_3 > \text{H} > \text{Cl} > \text{NO}_2$.

В комплексах меди(II) и никеля(II) водородные связи асимметричны, а в других — симметричны.

Из данных ультрафиолетовых спектрофотометрических измерений были рассчитаны константы кислотной диссоциации лигандов.

Dr. Kálmán BURGER
Dr. Ferenc RUFF
Dr. Imre RUFF
Miss Ildikó EGYED

Budapest VIII. Múzeum körút 4/b

BEMERKUNG ÜBER DIE VERWENDUNG DER OSZILLOPOLAROGRAPHISCHEN METHODE ZUR QUANTITATIVEN ANALYSE

J. DÉVAY und R. SCHÜTZ-RATKOVICS

(*Technische Universität für Chemische Industrie Veszprém, Lehrstuhl für Physikalische Chemie*)

Eingegangen am 12. Januar 1965

Die oszillopolarographische Methode — wie dies durch ihren Namen Angedeutet wird — wurde von J. HEYROVSKY aus der Polarographie [1] in der Weise entwickelt, daß auf die Quecksilbertropf- oder -fließelektrode ein auf einen Gleichstrom superponierter Wechselstrom von verhältnismäßig großer Amplitude angelegt wurde. Als eine Folge dieser Anordnung wird der polarographische Potentialbereich von dem Elektrodenpotential während der Periodenzeit zweimal durchlaufen, d. h., daß an der Potentialkurve ein anodischer und ein kathodischer Zweig unterschieden werden kann.

In der Oszillopolarographie wird meist auf dem Bildschirm eines Oszilloskops die durch elektrische Derivation erhaltene Funktion $dE/dt = f(E)$ dargestellt, wobei E die Spannung der polarographischen Zelle bedeutet.

In Gegenwart eines Depolarisators werden bei den Elektrodenreaktionen entsprechenden Spannungen auf der Kurve sogenannte »Einschnitte« erhalten, deren Tiefe als Grundlage zur quantitativen Bestimmung dient. Die Tiefen der zu den entsprechenden Konzentrationen gehörigen Einschnitte werden meist auf Kalibrationskurven festgehalten. Bei der Oszillopolarographie werden oft Geräte, sogenannte Polaroskope verwendet, die eigens zu diesem Zweck gebaut sind.

Die Verwendung dieser Methode zu quantitativen Bestimmungen ist beschränkt, da sie allein durch die Konstanthaltung sämtlicher Versuchsbedingungen gelöst werden kann. Das Ziel unserer vorliegenden Arbeit besteht darin, die Wirkungen einiger solcher Bedingungen aufzuklären.

Meßanordnung und Meßergebnisse

Die Messungen wurden mit einem Polaroskop Typ P 576 durchgeführt, wodurch es möglich war, an den auf dem Bildschirm des Oszilloskops erscheinenden Kurven $dE/dt = f(E)$, die für die Konzentrationen des Depolarisators charakteristischen Einschnittstiefen unmittelbar zu messen. Die Messung dieser Tiefen erfolgte mit Hilfe einer auf dem Bildschirm erscheinenden horizontalen Linie, die mit Hilfe eines Potentiometers in vertikaler Richtung verschoben werden konnte. Die Meßergebnisse konnten auf der Skala des Potentiometers in Form von Skalateilen abgelesen werden. Der Wert der Skalateile ist um so niedriger, je tiefer der auf der Kurve beobachtbare Einschnitt erscheint.

Im Laufe der Versuche wurde die Wirkung der Intensität des Gleich- und Wechselstromes ($i_{=}$ und i_{\sim}) sowie die der Gegenwart von fremden Ionen auf die oszillographische Konzentrationsbestimmung untersucht. Außer dem untersuchten Einflußfaktor wurden die übrigen Faktoren — die horizontale und vertikale Verstärkung des Polaroskops, die Niveauhöhe, Kapillare und Tropfzeit der Quecksilbertropfelektrode mit einbegriffen — konstant gehalten. Die Tropfzeit wurde mit Hilfe der automatisch funktionierenden

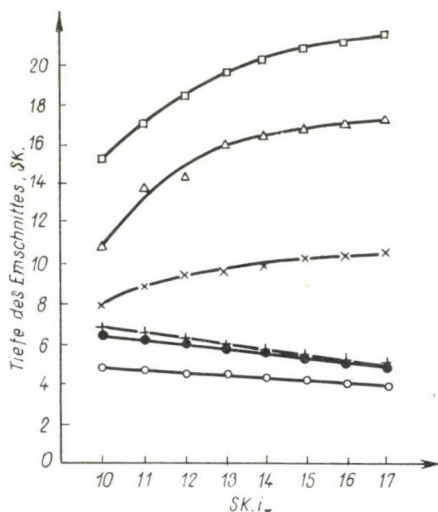


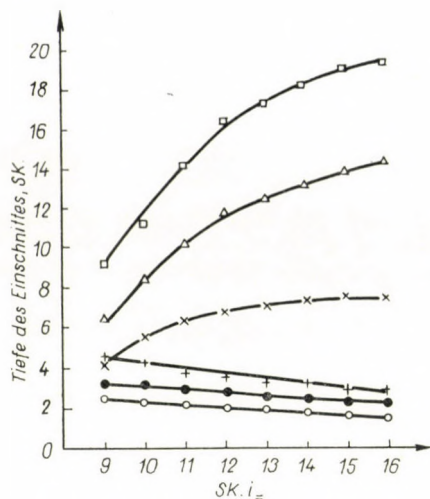
Abb. 1. Wirkung von $i_{=}$ und i_{\sim} auf die Bestimmung von $C_{Cd^{2+}}$

- × × Kathodischer Zweig, $i_{\sim} = 0,05$ mA
 - ○ Anodischer Zweig, $i_{\sim} = 0,05$ mA
 - △ △ Kathodischer Zweig, $i_{\sim} = 0,10$ mA
 - ● Anodischer Zweig, $i_{\sim} = 0,10$ mA
 - □ Kathodischer Zweig, $i_{\sim} = 0,15$ mA
 - + + Anodischer Zweig, $i_{\sim} = 0,15$ mA
- $C_{Cd^{2+}} = 2 \cdot 10^{-4}$ g-Ionen/Lit.; Grundlösung HCl

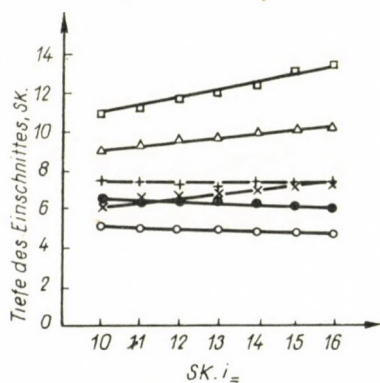
Tropfabreißvorrichtung des Apparates auf 2 s eingestellt. Die Intensität des Wechselstromes konnte mit Hilfe des eingebauten Stufenreglers, die des Gleichstromes mit Hilfe des Regelknopfes und der eigens von uns hergestellten Skala geregelt werden. In diesem Sinne wird die Intensität des Gleichstromes im folgenden in den ihr proportionalen Skalateilen angegeben.

Als polarographische Zelle wurde ein 100-ml-Becherglas verwendet, auf dessen Boden die Quecksilberanode der polarographischen Zelle angebracht wurde. Für die Messungen wurden 1 m HCl- und H_2SO_4 -Grundlösungen verwendet, zu denen die Grundlösung bekannter Konzentration der zu bestimmenden Ionen (Cd^{2+} , Zn^{2+} , Tl^{+}) mit Hilfe einer Mikropipette zugefügt wurde.

Die Wirkung des Gleich- und Wechselstromes auf die für die Tiefe der Einschnitte charakteristischen Skalateile ist aus den Abbildungen 1–3

Abb. 2. Wirkung von i_{\pm} und i_{\sim} auf die Bestimmung von $C_{Zn^{2+}}$

- × × Kathodischer Zweig, $i_{\sim} = 0,05$ mA
 ○ ○ Anodischer Zweig, $i_{\sim} = 0,05$ mA
 △ △ Kathodischer Zweig, $i_{\sim} = 0,10$ mA
 ● ● Anodischer Zweig, $i_{\sim} = 0,10$ mA
 □ □ Kathodischer Zweig, $i_{\sim} = 0,15$ mA
 + + Anodischer Zweig, $i_{\sim} = 0,15$ mA
 $C_{Zn^{2+}} = 8 \cdot 10^{-4}$ g-Ionen/Lit.; Grundlösung HCl

Abb. 3. Wirkung von i_{\pm} und i_{\sim} auf die Bestimmung von $C_{Tl^{+}}$

- × × Kathodischer Zweig, $i_{\sim} = 0,05$ mA
 ○ ○ Anodischer Zweig, $i_{\sim} = 0,05$ mA
 △ △ Kathodischer Zweig, $i_{\sim} = 0,10$ mA
 ● ● Anodischer Zweig, $i_{\sim} = 0,10$ mA
 □ □ Kathodischer Zweig, $i_{\sim} = 0,15$ mA
 + + Anodischer Zweig, $i_{\sim} = 0,15$ mA
 $C_{Tl^{+}} = 2 \cdot 10^{-4}$ g-Ionen/Lit.; Grundlösung H_2SO_4

ersichtlich. Es kann festgestellt werden, daß die Erhöhung der Intensität des Wechselstromes, unter sonst gleichen Bedingungen, an den kathodischen und anodischen Zweigen gleicherweise die Zunahme der Skalateile bewirkt. Dem-

gegenüber ergibt die Erhöhung der Intensität des Gleichstromes eine Zunahme der Skalateile an den kathodischen Zweigen und eine Abnahme an den anodischen Zweigen. Für die verschiedenen Konzentrationen der untersuchten Ionen wurden in beiden Grundlösungen die gleichen Ergebnisse erhalten. (Bei der Untersuchung der Tl^+ -Ionen wurde wegen der Bildung von $TlCl$ ausschließlich die Schwefelsäuregrundlösung verwendet.)

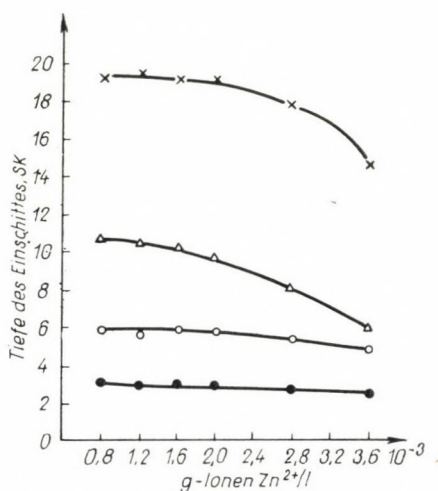


Abb. 4. Wirkung von $C_{Zn^{2+}}$ auf die Bestimmung von Cd^{2+} -Ionen

- × × Kathodischer Zweig, $2 \cdot 10^{-4}$ g-Ionen/l Cd^{2+}
- ○ Anodischer Zweig, $2 \cdot 10^{-4}$ g-Ionen/l Cd^{2+}
- △ △ Kathodischer Zweig, $4 \cdot 10^{-4}$ g-Ionen/l Cd^{2+}
- ● Anodischer Zweig, $4 \cdot 10^{-4}$ g-Ionen/l Cd^{2+}

Grundlösung HCl; $i_{\sim} = 0,10$ mA, $i_{=} = 14$ Skalateile

Bei konstanter Konzentration der Cd^{2+} -Ionen und bei Änderung der in Lösung befindlichen Zn^{2+} -Ionen wurden die für die Cd^{2+} -Ionen charakteristischen Skalateile entsprechend der Abb. 4 beeinflusst. Wie ersichtlich, nehmen die den kathodischen Zweigen entsprechenden Skalateile bei Erhöhung der Zn^{2+} -Ionen in hohem Maße, an den anodischen Zweigen jedoch in geringerem Maße ab. Die Wirkung, die die Cd^{2+} -Ionen auf die Bestimmung der Zn^{2+} -Ionen ausüben, wird auf Abb. 5 dargestellt. An dieser Abbildung können den vorigen ähnliche Folgerungen abgelesen werden. Bezüglich der Wirkung, welche die beiderlei Ionen auf die Bestimmung der jeweils anderen Ionen ausüben, wurden die gleichen Ergebnisse erhalten, wenn andere $i_{=}$ - und i_{\sim} -Werte sowie wenn andere Konzentrationen verwendet worden waren.

Zusammenfassend kann somit festgestellt werden, daß die oszillographische quantitative Bestimmung durch die Intensität des Gleich- und Wechselstromes sowie durch die Gegenwart fremder Ionen beeinflusst wird.

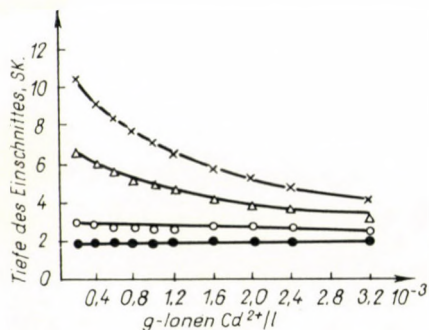


Abb. 5. Wirkung von $C_{Cd^{2+}}$ auf die Bestimmung von Zn^{2+} -Ionen

- × × Kathodischer Zweig, $8 \cdot 10^{-4}$ g-Ionen/l Zn^{2+}
 ○ ○ Anodischer Zweig, $8 \cdot 10^{-4}$ g-Ionen/l Zn^{2+}
 △ △ Kathodischer Zweig, $1,2 \cdot 10^{-3}$ g-Ionen/l Zn^{2+}
 ● ● Anodischer Zweig, $1,2 \cdot 10^{-3}$ g-Ionen/l Zn^{2+}

Grundlösung HCl; $i_{\sim} = 0,10$ mA; $i_{=} = 12$ Skalenteile

Auswertung der Ergebnisse

Die mathematische Beschreibung der oszillographischen Vorgänge bildet eine ziemlich schwere Aufgabe, daher wurde versucht, zur Erklärung der Erscheinungen entsprechende Analogien heranzuziehen. In der elektrochemischen Analytik ist die sogenannte chronopotentiometrische Methode wohl bekannt, wobei die Potentialänderungen untersucht werden, die bei der Elektrolyse mit Gleichstrom konstanter Intensität auftreten. Für das Auftreten einer Diffusionspolarisation in einer Lösung, worin die oxydierten und reduzierten Formen des an der Elektrode reagierenden Stoffes gleicherweise löslich sind, ändert sich nach DELAHAY [2] bei der Ausbildung einer linearen Diffusion das Elektrodenpotential an der Quecksilberelektrode in folgender Weise:

$$E = E_{\frac{1}{2}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C^0 - Pt^{\frac{1}{2}}}{Pt^{\frac{1}{2}}},$$

wo

$$P = \frac{2 i_0}{\pi^{\frac{1}{2}} nF D_0^{\frac{1}{2}}}$$

ist.

C^0 bedeutet die Konzentration der oxydierten Form des Stoffes im Inneren der Lösung (die Konzentration der reduzierten Form im Inneren der Lösung ist gleich Null).

D_0 bedeutet die Diffusionskonstante der oxydierten Form.

i_0 bezeichnet die Stromdichte bei der Elektrolyse.

$E_{\frac{1}{2}}$ ist das polarographische Halbstufenpotential, und

t bedeutet die Zeit.

Wird das Elektrodenpotential nach der Zeit abgeleitet, so erhält man

$$dE/dt = - \frac{RT}{nF} \frac{C^0}{2t(C^0 - Pt^{\frac{1}{2}})}$$

Da $P i_0$ direkt proportional ist, so nimmt mit i_0 auch der Wert von dE/dt zu. Es ist somit ersichtlich, daß bei der Elektrolyse mit Gleichstrom die zeitliche Ableitung des Elektrodenpotentials von der Stromstärke abhängt. Obwohl sich in der Oszillographie die Stromstärke periodisch ändert, haben wir es dennoch versucht, diese Folgerungen zur Erklärung unserer Versuchsergebnisse aus qualitativer Sicht zu verwenden. Wenn bei der Abscheidung des oszillographisch zu bestimmenden Ions die momentane Stromstärke höher liegt, so wird nach den erhaltenen Ergebnissen auch der Wert von dE/dt größer, dementsprechend wird der Einschnitt geringer, d. h., die an dem Instrument abgelesenen Werte der Skalenteile werden größer.

Das Verhalten der Elektrode kann mit grober Annäherung durch die aus Abb. 6 ersichtliche Ersatzschaltung gekennzeichnet werden.

C bedeutet die der Doppelschicht der Elektrode entsprechende Kapazität und R den Elektrodenvorgang. Auf Elektrodenpotentialen ohne Depolarisationsvorgänge, ist der Wert von R praktisch unendlich und so wird die der Elektrode zugeführte gesamte Ladung zur Auffüllung der Doppelschicht, d. h. zur Veränderung des Elektrodenpotentials verwendet. Sobald das Abscheidungspotential irgendeines Ions erreicht wird, fällt der Wert von R auf einen endlichen Wert. Dabei fließt ein Anteil des Stromes durch R und nur der andere Anteil des Stromes füllt den Kondensator C auf.

In der Oszillographie ergibt sich die der Elektrode zugeführte Gesamtstromstärke (i_s) als die Summe aus den Intensitäten des Gleich- und Wechselstromes. Da zur Erreichung des Abscheidungspotentials des zu bestimmenden Ions (zur Auffüllung des Kondensators C auf ein entsprechendes Potential) eine bestimmte Ladung (Q) notwendig ist, so müssen wir zur Erklärung unserer Ergebnisse untersuchen, welche momentane i_s -Werte, unter den verschiedenen Versuchsbedingungen, zu den gegebenen Ladungen gehören. Für drei Fälle als Beispiele wurde die Beziehung $i_s - Q$ aus den Intensitäten der Gleich- und Wechselströme durch Integration berechnet. Die Ergebnisse wurden auf Abb. 7 dargestellt. Es kann festgestellt werden, daß die Erhöhung der Intensität des Wechselstromes an den kathodischen und anodischen Zweigen, bei positiven und negativen Werten von i_s , gleichermaßen eine Zunahme von i_s bewirkt (vergleiche die Kurven 1 und 3), während in der Oszillographie stets durch die Erhöhung von negativen i_- -Werten eine Erhöhung von i_s am kathodischen Zweig und eine Erniedrigung von i_s am anodischen Zweig hervorgerufen wird (vergleiche die Kurven 1 und 2). Der Umstand, daß nach einer Periode des Wechselstromes die Kurven

nicht an den Punkt $Q = 0$ zurückkehren, kann auf die Gegenwart des Gleichstromes, d. h. auf die Elektrolyse zurückgeführt werden, die an der Elektrode im Zeitdurchschnitt vor sich geht und in der Hauptsache aus der irreversiblen Reduktion des Kations des Grundelektrolyts besteht. (Ein reversibel reduzier-

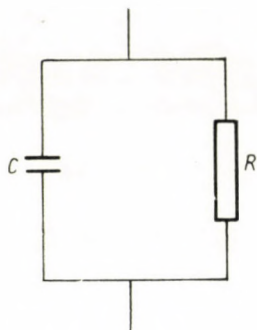


Abb. 6. Ersatzschaltung der Elektrode

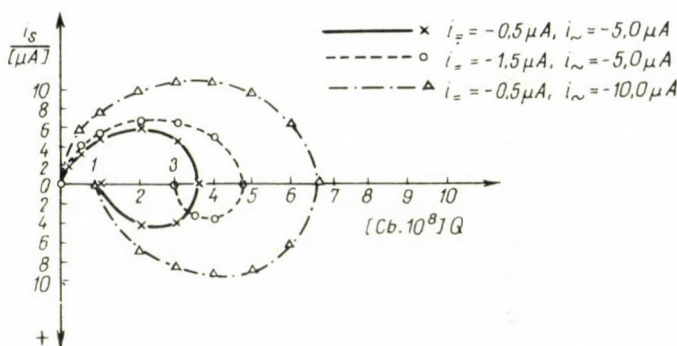


Abb. 7. Zugehörige i_s und Q Werte bei verschiedenen i_s und i_{\sim} -Werten

bares Kation, z. B. K^+ -Ion enthaltender Elektrolyt wurde eben aus dem Grunde nicht verwendet, weil die Reversibilität der Reaktion die Änderung der Intensität von Strömen — insbesondere der Intensität des Gleichstromes — zwischen breiten Grenzen vereitelte, wenn auf dem Bildschirm des Apparates gut auswertbare Kurven erhalten werden sollten.

In unseren Untersuchungen wurde jedoch nicht Q , sondern nur die zur Auffüllung des Doppelschichtkondensators erforderliche, d. h. die bezüglich der Änderung des Elektrodenpotentials wirksame Ladung Q_C in Betracht gezogen. Bei Untersuchung der Beziehung $i_s - Q_C$ wurden die der schematischen Abbildung 8 entsprechenden Bilder erhalten. Zur Verfolgung der an der Elektrode stattfindenden periodischen Änderungen wollen wir von dem negativsten Q_C -Wert ausgehen. Diesem Wert wird offenbar das negativste Elektrodenpotential, d. h. das Reduktionspotential des Kations in der Grundlösung

entsprechen. Dies ist in den von uns verwendeten Grundlösungen der irreversible Vorgang der Wasserstoffentwicklung, d. h., sobald i_s in die positive Richtung umschlägt, folgt ihr unmittelbar eine Änderung des Potentials in positiver Richtung, und die der Elektrode in der vorangehenden Periode zugeführte negative Ladung beginnt sofort abzunehmen. In dieser Weise wird graduell das Potential erreicht, bei dem das Anion der Grundlösung mit dem Quecksilber der Elektrode zu reagieren beginnt (Kalomelbildung, Queck-

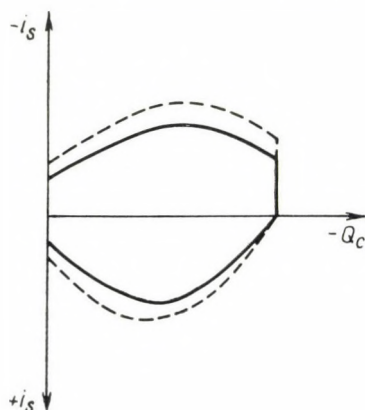


Abb. 8. Wirkung von i_w auf den Zusammenhang $i_s - Q_C$
 — geringerer i_w -Wert, - - höherer i_w -Wert

silbersulfatbildung). Auf diesem Potential ändert sich Q_C nicht mehr, wird doch die der Elektrode zugeführte Gesamtladung zum Ladungsbedarf der Vorgänge Faradayschen Typs verwendet. Dies wird zur Folge haben, daß zu einem gewissen Wert von i_s der gleiche Wert von Q_C (in der Abbildung ist $Q_C = 0$) gehören wird. Die vorigen Elektrodenvorgänge sind reversibel, demzufolge kann sich in der folgenden negativen Halperiode Q_C nicht ändern, solange keine Rückverwandlung des gebildeten Kalomels bzw. Quecksilbersulfats erfolgt. Inzwischen änderte sich jedoch i_s in der Zeit, somit beginnt sich Q_C bereits bei einem gewissen Wert von $-i_s$ in negativer Richtung zu ändern. Wird das Reduktionspotential des Kations der Grundlösung erreicht, so tritt die gleiche Erscheinung auf: Q_C ändert sich nicht mehr. Bei der Änderung der Stromrichtung wird jedoch Q_C sofort verändert, da doch der vorangehende Vorgang der Wasserstoffentwicklung einen irreversiblen Vorgang darstellt.

Die aus Abb. 8 ersichtlichen Kurven beziehen sich eigentlich auf zwei verschiedene Wechselstromintensitäten: die mit gestrichelter Linie gezogene Kurve gehört zum höheren Wert von i_w . Bei höherer Intensität des Wechselstromes erfolgt die Oxydation und die Reduktion des Anions sowie die Reduktion des Kations in höherem Maße, außerdem gehören in diesem Falle zu einem

gegebenen Werte von Q_C berechenbar höhere Werte von i_s (siehe Abb. 7), und so liegt die gestrichelte Kurve überall oberhalb der ausgezogenen Kurve. Dies bedeutet, daß zu dem Q_C -Wert, der zum Abscheidungspotential des zu bestimmenden Ions gehört, bei einem größeren Wert von i_{\sim} größere momentane Intensitäten von i_s gehören, d. h., daß sich unserer Erklärung nach die Skalateile für einen größeren i_{\sim} -Wert größer ergeben.

Die Wirkung der Intensität des Gleichstromes wird auf Abb. 9 klargelegt (die gestrichelte Kurve gehört zum größeren Wert von i_{\sim}). Hier muß in Betracht gezogen werden, daß hinsichtlich des in der Oszillographie verwendeten Gleichstromes die Quecksilbertropfelektrode die Kathode darstellt, d. h., das Vorzeichen des Gleichstromes ist negativ. Offenbar ist bei höherer Stromdichte i_{\sim} die irreversible Reduktion des Kations größer, während die reversible Oxydation und Reduktion des Anions in geringerem Maße erfolgen, und so gestalten sich die Kurven gemäß der Abbildung. Hier muß auch die bei Erörterung der Abb. 7 gewonnene Erfahrung in Betracht gezogen werden, daß ohne die Berücksichtigung der Reaktionen der Ionen in der Grundlösung bei höheren Werten von i_{\sim} am kathodischen Zweig höhere, am anodischen Zweig aber niedrigere absolute Werte von i_s auftreten. Die Abscheidung der Tl^+ -, Cd^{2+} - und Zn^{2+} -Ionen erfordert Werte von Q_C , denen am kathodischen Zweig höhere, am anodischen Zweig aber niedrigere Absolutwerte von i_s entsprechen. Bei der Erhöhung von i_{\sim} ist somit erklärlich, daß die Skalateile am kathodischen Zweig zu- und am anodischen Zweig abnehmen.

Die Wirkung der Konzentration von Cd^{2+} -Ionen auf die Bestimmung der Zn^{2+} -Ionen wird auf Abb. 10 beleuchtet. Die gestrichelte Kurve bezieht sich auf die Gegenwart von Cd^{2+} -Ionen, während sich die ausgezogene Kurve auf die Lösung bezieht, die keine Cd^{2+} -Ionen enthält. Zur Erklärung der gestrichelten Kurve wollen wir wiederum vom negativsten Q_C -Wert, d. h. von der irreversiblen Reduktion des Kations der Grundlösung ausgehen. Hier scheidet aber nicht nur das Kation der Grundlösung aus, vielmehr fließt auch ein Diffusions-Grenzstrom, welcher der reversiblen Abscheidung der Cd^{2+} -Ionen entspricht. So beginnt die Änderung von Q_C bereits vor der Umkehrung der Stromrichtung, bei i_s -Werten, die geringer sind, als sie dem Diffusions-Grenzstrom entsprechen, in die positive Richtung umzuschlagen, d. h., die gestrichelte Kurve verläuft der Abbildung entsprechend. Wird das Potential der reversiblen Abscheidung von Cd bzw. der diesem Potential entsprechende Wert von Q_C erreicht, so gelangen aus dem gebildeten Kadmiumamalgam Cd^{2+} -Ionen in die Lösung, d. h., es fließt ein Faradayscher Strom. Dies bedeutet, daß Q_C einstweilen unverändert bleibt, während sich i_s , dem zugeführten Strom entsprechend, auch fortan kontinuierlich ändert. Ist das Amalgam wieder in Lösung gegangen, so kann sich Q_C weiter ändern, und es gestalten sich die Kurven — die elektrochemische Reaktion des Anions mit

in Rücksicht gezogen — gemäß der Abbildung. Am kathodischen Zweig bleibt hingegen bei der Erreichung des Zustandes, der dem Abscheidungspotential der Cd^{2+} -Ionen entspricht, Q_C einstweilen unverändert, während sich i_s

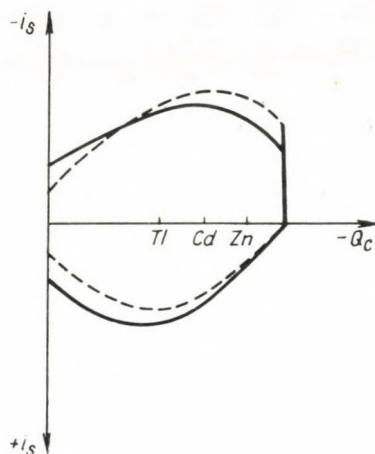


Abb. 9. Wirkung von i_- auf den Zusammenhang $i_s - Q_C$
— geringerer i_- -Wert, - - höherer i_- -Wert

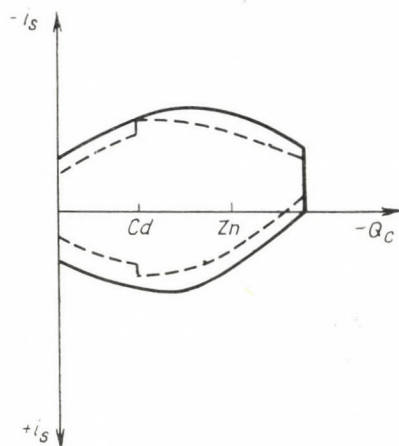


Abb. 10. Wirkung von $C_{\text{Cd}^{2+}}$ auf den Zusammenhang $i_s - Q_C$
— in Abwesenheit von Cd^{2+} , - - in Anwesenheit von Cd^{2+}

weiter ändert. Aus Abb. 10 ist ersichtlich, daß bei der der Abscheidung von Zink entsprechenden Ladung, in Gegenwart von Cd^{2+} -Ionen i_s geringer als in einer keine Cd^{2+} -Ionen enthaltenden Lösung ist, und so ist es erklärlich, daß bei einer Erhöhung der Konzentration der Cd^{2+} -Ionen die zur Bestimmung von Zink dienenden Skalateile abnehmen.

In gleicher Weise können auch die Versuchsergebnisse erklärt werden, die sich auf die Wirkung der Zn^{2+} -Ionen auf die Bestimmung der Cd^{2+} -Ionen beziehen.

Auf Grund des vorstehenden kann somit festgestellt werden, daß die Wirkung der Intensität der in der Oszillographie verwendeten Gleich- und Wechselströme, sowie die Wirkung der Gegenwart von fremden Ionen auf die quantitative Bestimmung darauf zurückgeführt werden kann, daß bei der Reaktion des zu bestimmenden Ions die durch das System fließende momentane Stromintensität einer von den obigen Bedingungen abhängigen Änderung unterliegt. Auch die Versuchsergebnisse wiesen darauf hin, daß die Änderungen der untersuchten Bedingungen auf die am anodischen Zweig der Kurven $dE/dt = f(E)$ erscheinenden Einschnitte eine geringere Wirkung ausüben als auf die Einschnitte des kathodischen Zweiges, und so ist es zweckmäßig, die quantitativen Bestimmungen möglichst am anodischen Zweig vorzunehmen.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Wirkung der angewendeten Intensitäten von Gleich- und Wechselströmen sowie die Wirkung der Gegenwart fremder Ionen auf die Konzentrationsbestimmungen untersucht, die auf Messung der Einschnitte der oszillographischen Kurven $dE/dt = f(E)$ beruhen. Die quantitative Analyse wird von den obigen Verhältnissen beeinflusst. Dieser Einfluß kann darauf zurückgeführt werden, daß die Änderung der untersuchten Größen, im Augenblick der Abscheidung der zu bestimmenden Ionen, eine Änderung der durch das System fließenden Stromstärke zur Folge hat, wodurch eine Änderung von dE/dt hervorgerufen wird. Die Bestimmungen am anodischen Zweig der oszillographischen Kurven werden durch die untersuchten Umstände weniger beeinflusst.

LITERATUR

1. HEYROVSKY, J., FOREJT, J., Z. phys. Chem. **193**, 77 (1943); HEYROVSKY, J., KALVODA, R.; Oszillographische Polarographie mit Wechselstrom. (Akademie Verlag, Berlin) 1960.
2. DELAHAY, P., New Instrumental Methods in Electrochemistry. (Interscience Publishers Ltd., London) 1954.

Notes on the Use of the Oscillopolarographic Method for Quantitative Analysis

J. DÉVAY and R. RATKOVICS-SCHÜTZ

Summary. The influence of the intensities of direct and alternating currents and of the presence of foreign ions on the concentration determinations, based on measuring incisions of the oscillopolarographic $\frac{dE}{dt} = f(E)$ curves, was investigated. The above factors were found to affect the result of quantitative analysis. This effect can be interpreted by presuming that alteration of the examined factors brings about changes in the intensity of the current passing through the system at the moment of the precipitation of the ions to be determined. The latter changes cause alterations in the value of $\frac{dE}{dt}$. Determinations carried out in the anodic branch of oscillopolarographic curves are affected by the examined factors only to a much smaller extent.

Замечания к использованию осциллополярографического метода для количественного анализа

Й. ДЕВАИ и Р. РАТКОВИЧ-ШЮТЦ

Резюме. Было исследовано влияние интенсивности применяемых постоянного и переменного токов, а также присутствия посторонних ионов на определение концентрации, основанного на измерении впадин осциллополярографических кривых $\frac{dE}{dt} = f(E)$. Изменение вышеперечисленных условий влияет на количественный анализ. Это влияние можно объяснить тем, что изменение исследуемых величин влечёт за собой изменение силы тока, протекающего в системе, в момент выделения определяемых ионов, а это вызывает изменение $\frac{dE}{dt}$. Исследованные условия оказывают гораздо меньшее влияние на анодную ветвь осциллополярографических кривых.

Prof. Dr. József DÉVAY } Veszprém, Techn. Universität,
Frau Dr. Rózsa RATKOVICS-SCHÜTZ } Ungarn

RADIOCOULOMETRIC TITRATIONS

T. BRAUN, M. HRADIL, V. JESENÁK and J. TÖLGYESSY

(*Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, L. Eötvös University, Budapest and Department of Radiochemistry and Radiation Chemistry, Faculty of Chemistry, Slovak Technical University, Bratislava, Czechoslovakia*)

Received January 30, 1965

While in the years 1941–1958 radiometric end-point indications were applied only in the case of reactions involving precipitate formation (“radiometric precipitation titrations”), recently several fundamentally new techniques have been described, such as radiometric titrations based on extraction, ion exchange, oxidoreduction and the use of solid indicators [1] which have appreciably increased the significance of this method of titration. The present communication is a contribution to new techniques of radiometric titrations.

Radiocoulometric titration has been developed by combining the theoretical principles of coulometric and radiometric titrations. Radiocoulometric titrations offer the following advantages over common radiometric titrations applied so far.

Instead of adding the titrant from a burette into the test solution, the titrant is produced in the medium to be analyzed, by means of electrolysis at constant current intensity. By this method the accuracy of the determinations can be increased to an appreciable extent. Besides, this technique greatly facilitates operations in cases when unstable titrants or those preparable with difficulty under conventional conditions would be used. In this way, the time spent in preparing, standardizing and storing the titrant can be saved.

Radiocoulometric titrations may be carried out both in a discontinuous and a continuous procedure.

I. Radiocoulometric titrations based on precipitate formation

Principles of the method

Three variants of radiocoulometric titrations based on precipitate formation are possible: (a) use of a labelled test solution, (b) use of a labelled electrode, and (c) when both the test solution and electrode are labelled.

(a) When the test solution is radioactive (e.g. titration of iodide ions labelled with ^{131}I), the titration is carried out by means of Ag^+ ions generated by coulometry, using silver electrodes. During titration, the activity of the supernatant solution decreases, owing to the precipitation of $^{131}\text{I}^-$ ions. How-

ever, after the end-point has been attained, the activity of the solution becomes constant.

(b) The analyzed solution (e.g. a solution containing iodide ions) is inactive and the titration is carried out with $^{110}\text{Ag}^+$ ions generated by coulometry. For this purpose, a slightly activated silver plate electrode is applied. In this case, the activity of the solution discloses a low value up to the end-point. On attaining this point, the activity of solution appreciably increases, owing to the increase of the quantity of unreacted $^{110}\text{Ag}^+$ ions.

(c) In the titration of a radioactive test solution with radioactive ions generated by coulometry, the activity of the test solution decreases during titration up to attaining the end-point, and then an increase is observed. The end-point is given by the minimum of the titration curve.

By radiocoulometric titrations based on precipitate formation, two or even three substances may be determined in the presence of one another, provided these substances form such precipitates with the generated ions whose solubility products are considerably different.

The practicability of the suggested method was tested by the radiocoulometric titration of labelled ions, with the use of an inactive electrode. The shape of the titration curve is expressed by the equation derived on basis of our earlier communications [2, 3]:

$$I^2 - I \left(I_0 - \frac{A \cdot t}{k \cdot V} \right) - \frac{L_{AB}}{k^2} = 0$$

where I is the activity of a given constant volume of the solution during titration [counts per minute]_v; I_0 = initial activity of the analyzed labelled solution [counts/min]; V = volume of the titrated solution [l]; k = ratio constant of the concentration of the analyzed labelled solution to its radioactivity, *i.e.*

$$[A^+] = k \cdot I \left[\frac{\text{gram equivalents/min}}{l \cdot \text{counts}} \right]; L_{AB} = \text{solubility}$$

products of the compound formed during titration $\left[\frac{\text{g. equiv.}^2}{l^2} \right]$; A = constant including also the electrochemical equivalent $\left[\frac{\text{g. equiv.}}{\text{min.}} \right]$; and t unit time [min.].

Since the last term of the equation is negligible, the expression decomposes into two straights:

$$I = I_0 - \frac{A \cdot t}{k \cdot V} \quad \text{and} \quad I = 0$$

which are the asymptotes of the original curve (hyperbola).

The straight projected from the point of intersection of the two above-mentioned straights to the ordinate of unit time defines the end-point of the titration in question.

Determination of iodide ions

As an example, iodide ions labelled with ^{131}I were titrated with silver ions generated by coulometry, using silver electrodes. This titration was carried out both in a discontinuous and in a continuous (automatic) manner.

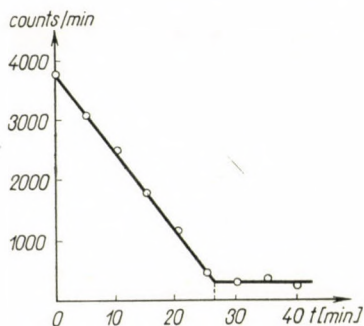


Fig. 1. Determination of iodide ions, labelled with ^{131}I , by discontinuous titration

In the discontinuous technique of titration, 100 ml of the solution to be analyzed was measured into a 200 ml beaker. The solution contained 40 ml of an acetate buffer (of pH 6.0), 40 ml of 2 *N* potassium nitrate solution and 20 ml of test solution (potassium iodide). This latter was labelled with ^{131}I . Two silver electrodes were immersed into the solution to be titrated. The titration was carried out at a current intensity of 10 mA. A 12 V accumulator battery served as the d.c. source. The amperostat was constructed on the basis of an earlier communication [4]. During titration, at various intervals, 0.2 ml samples were withdrawn from the solution, and the activity of these samples was measured. The titration curve plotted on the basis of the measured values expressed the correlation of activity with time. A titration curve of this type is shown in Fig. 1.

Automatic apparatus for radiocoulometric titrations

In developing an automatic titration apparatus, we started with the equipment suggested earlier for conventional radiometric titrations [5, 6]. The apparatus is shown in Fig 2. Iodide ions labelled with ^{131}I were titrated with silver ions generated by coulometry, using silver electrodes. A laboratory

micropump served to circulate the supernatant solution through the filter plate inserted in the titration flask into the glass mantle of the GM counter, and from here back to the titration flask. The GM counter was coupled to a rate-meter, and the detected activity values were continuously recorded. An instrument "VA-G-20 A Messplatz-Vakutronic" was applied as rate-meter, and an "Elektronischer Kompensations-Bandschreiber, Type KBT 1/EN" as the recording device. The accumulator battery and the amperostat were the same as those used in the discontinuous titration. The described

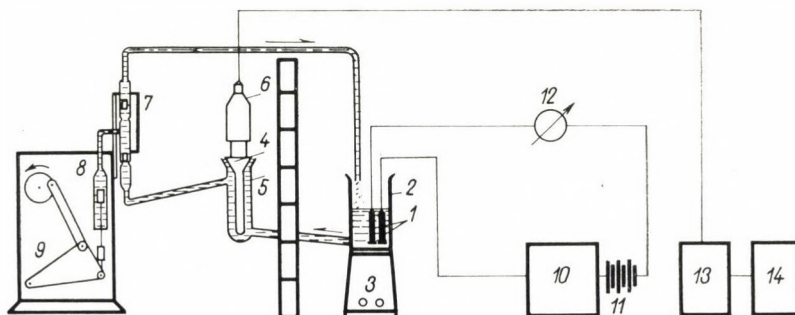


Fig. 2. Automatic radiocoulometric titrimeter 1: silver electrodes; 2: titration flask with filter-plate end; 3: electromagnetic stirrer; 4: GM counter valve; 5: glass mantle; 6: probe; 7: mercury valve; 8: injection syringe; 9: electromotor with transmissions; 10: amperostat; 11: d.c. supply; 12: amperometer; 13: rate-meter; 14: recorder device

apparatus lends itself to the determination of amounts of 1.8 to $3.0 \cdot 10^{-5}$ g-equiv. In the present experiments, throughout a current of 10 mA intensity was applied. In the recording device, the paper strip was forwarded at a rate of 300 mm/hour, while the suction rate of the pump ranged 200 ml/min. In this way, a titration curve expressing the correlation of the activity of the liquid phase with time was obtained [$a = f(t)$]. Such a curve produced by automatic recording is shown in Fig. 3, representing the process of titration of iodide ions, labelled with ^{131}I , by Ag^+ ions generated by coulometry.

Evaluation of the titration curve

Evaluation of the titration curves consists in measuring the distance between the beginning of the titration and the point of intersection of the linear sections of the curve (the so-called "curve distance"). The recorded curves can be evaluated by one of the following two methods.

(a) The coulombs required to attain the end-point are calculated at constant current intensity from the time elapsed between the beginning of the titration and attaining of the end-point, and the quantity of the substance to be determined is then calculated from the result.

(b) The recorded titration curve of the analyzed solution may be compared with a standard titration curve. In this case, the actual determination is carried out in a way that using a standard solution of exactly known concentration, the number of milligrams of the substance to be analyzed corresponding to 1 cm distance is established. Subsequently, another titration is made with the unknown solution under completely identical conditions. The "curve distance" of the solution of unknown concentration is then multiplied by the number of milligrams found according to the first titration.

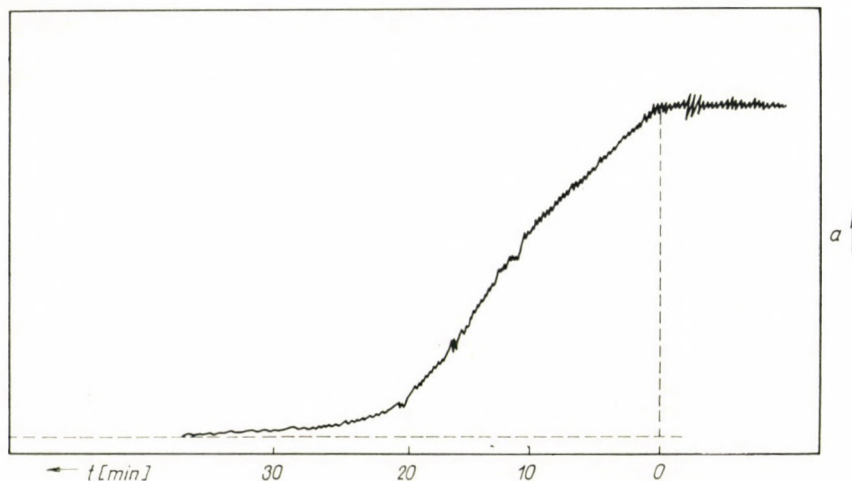


Fig. 3. Coulometric titration curve recorded automatically

Experimental results

Some experimental results obtained in the radiocoulometric titration of iodide ions carried out with the above-described automatic titrimer are presented in Table I.

Table I

I^- , weighed mg/100 ml	I^- , found mg/100 ml	Difference mg
3.3204	3.3267	0.0063
3.3204	3.3263	0.0059
1.6602	1.6600	0.0002
1.6602	1.6691	0.0089

II. Complexometric radiocoulometric titrations with the aid of a solid indicator [12]

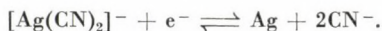
Principles of the method

The method of complexometric titrations with the aid of solid indicators was evolved by BRAUN and coworkers [7, 8, 9].

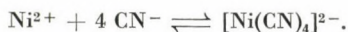
In essence, this method is as follows. M^{2+} cations are titrated with A^{2-} complexing anions. The solution containing M^{2+} ions also contains an indicator precipitate $M_i^x B$ whose labelled cations M_i^{x2+} may similarly react with the complexing anions A^{2-} . The prerequisite of this titration is that the stability of the complex AM should exceed that of the complex AM_i^x , i.e. $pK_{MA} > pK_{M_i^x A}$. Namely, in this case, on adding the titrant to the solution, first the cations M^{2+} react with the complexing anions. Meanwhile the radioactivity of the solution remains at a constant low value. When the total amount of M^{2+} ions has reacted, excess complexing anions react with the cations M_i^{x2+} and the precipitate $M_i^x B$ begins to dissolve. Consequently, the radioactivity of the solution will arise in proportion to the amount of A^{2-} added in excess.

It is practical to combine this method of titration with the technique of radiocoulometric titrations. As an example, based on the work of ANSON POOL and WRIGHT [10], a method was evolved for the determination of nickel ions with CN^- ions generated by coulometry.

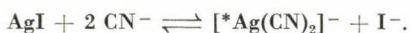
Cyanide ions may be prepared from a solution of $K^- [Ag(CN)_2]$ by the electrode reaction:



The liberated cyanide ions react with the Ni^{2+} ions to be determined according to the reaction:



In this reaction, ^{110}Ag in form of ^{110}AgI may be used as the solid indicator. On attaining the end-point, excess CN^- ions react with the indicator, causing the precipitate to dissolve. Consequently, the activity of the solution will increase in proportion to time.



Experimental apparatus

The experimental apparatus applied is shown in Fig. 4. A platinum electrode served as generator, while the auxiliary platinum electrode was a spiral coil placed in a glass tube closed with a biological filter plate. The anode

space was filled with a 0.2 *N* solution of potassium nitrate which was 0.01 *N* in respect to sodium hydroxide. The titration flask was filled with 0.1 *N* $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ to be used as generator electrolyte, which was similarly 0.01 *N*

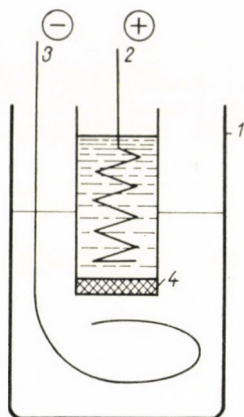


Fig. 4. Titration cell 1: titration flask; 2: platinum anode; 3: platinum cathode; 4: biological filter; 5: generator electrolyte which also contains the ions to be determined

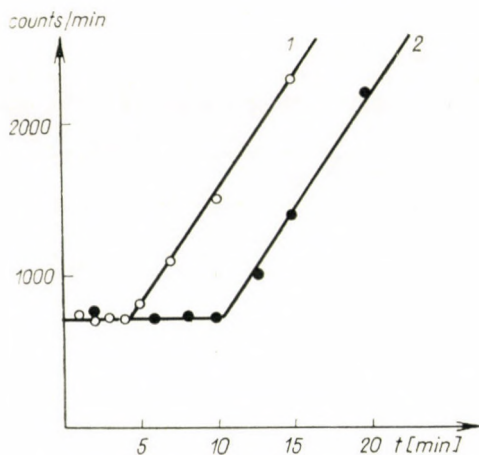


Fig. 5. Titration curves of the indicator *AgI (curve 1) and of 0.255 mg of Ni²⁺ ions (curve 2), obtained by the discontinuous technique

in respect to sodium hydroxide. About 200 mg of the solid indicator (*AgI) and the Ni²⁺ solution to be analysed were added so that the total volume was 100 ml. The titration was carried out at a current intensity of 2 mA. Otherwise the equipment was exactly the same as described in the determination of iodide ions.

Generator electrolyte

On the basis of the phase diagram of the system KCN, AgCN and H₂O (at 25° C), the complex K[Ag(CN)₂] was prepared by isothermal crystallization. As this complex is dissolved incongruently, and on the addition of water a part of the complex becomes converted into K[Ag₂(CN)₃] · H₂O, the prepared solution may contain larger quantities of Ag⁺ ions. The 0.1 N generator electrolyte was made from the obtained preparation. The quantity of excess Ag⁺ ions was determined by carrying out a blank titration with the pure indicator (*AgI) when no Ni²⁺ cations were present in the generator electrolyte (see titration curve 1 in Fig. 5).

Technique of titration

Two ways of carrying out this titration are possible:

(a) By discontinuous titration when 0.2 ml samples are periodically withdrawn from the solution, and their activity is measured. Titration curves obtained in this way are presented in Fig. 5. Curve 1 was obtained when the pure indicator precipitate was titrated. The section of the titration curve parallel with axis *x* corresponds to the quantity of Ag⁺ ions present in the generator electrolyte. This distance must be subtracted from the horizontal distance of the actual titration curves obtained with the solutions to be analyzed.

(b) By continuous titration in an automatic system, similarly to what has been described in the case of the determination of iodide ions. In this case it is practical to apply a precipitate membrane as indicator and to circulate the titrated solution [11].

The results are correct within ± 3%. For details see [12].

Discussion

In radiometric titrations, particularly when it is attempted to automatize the titration process, the main difficulty is caused by the requirement that the titrant is to be added steadily and accurately, and in a general case, also by the complexity of evaluating the experimental results. These difficulties can be eliminated when the titrant is generated in the test solution by coulometry. Further advantages are that the accuracy of the determination may be increased, and titrations which would require the use of unstable titrants may also be carried out in this way. The radiocoulometric method evolved by us extends the field of applicability of radiometric determinations.

The practicability of the evolved new method of radiometric titrations was tested by the determination of iodide ions. The determinations were car-

ried out both in a discontinuous and in a continuous manner, the latter with the aid of an automatized titration device. The obtained results proved the applicability of the method. Finally, the evolved method can also be used in such cases when the cation to be determined gives a soluble complex with the electro-generated anions. In such cases a solid indicator is applied which forms a similarly soluble complex with the generated anions. However, the stability constant of this latter complex must exceed that of the compound formed with the cation to be determined. In this way, Ni^{2+} ions were successfully determined by both the discontinuous and the continuous technique.

SUMMARY

An intermittent and a continuous method are described that have been developed for the radiometric end-point determination of coulometric titrations based on precipitate formation and complexation. In the reactions involving precipitate formation, the titration is carried out with Ag^+ ions produced anodically. Cyanide ions are generated by the electrolysis of the complex $[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]$ prepared previously.

The applied instruments are described. As practical examples of application, the radiocoulometric procedures for determining I^- and Ni^{2+} ions are presented.

REFERENCES

1. BRAUN, T., TÖLGYESSY, J., *Talanta* **11**, 1277 (1964).
2. JESENÁK, V., TÖLGYESSY, J., *Acta Chim. Hung.* **32**, 387 (1962).
3. JESENÁK, V., TÖLGYESSY, J., *Chem. zvesti* **17**, 161 (1963).
4. *Proc. IRE, Australia* **19**, 175 (1958).
5. TÖLGYESSY, J., ŠAJTER, V., *Acta Chim. Hung.* **26**, 179 (1961).
6. TÖLGYESSY, J., ŠAJTER, V., *Chem. zvesti* **16**, 217 (1962).
7. BRAUN, T., *Chimie analytique* **46**, 61 (1964).
8. BRAUN, T., MAXIM, I., GALATEANU, I., *Nature* **182**, 936 (1958).
9. BRAUN, T., MAXIM, I., GALATEANU, I., *Z. anal. chim.* **14**, 542 (1959).
10. ANSON, F. C., POOL, K. H., WRIGHT, J. M., *J. Electroanal. Chem.* **2**, 237 (1961).
11. BRAUN, T., KÖRÖS, E., *Proc. IAEA Symp. on Radiochem. Methods of Analysis, Salzburg, Oct. 1964, Paper SM-55/17.*
12. TÖLGYESSY, J., JESENÁK, V., HRADIL, M., BRAUN, T., *Chem. zvesti*, To be published.

Radiocoulometrische Titrationsen

T. BRAUN, M. HRADIL, V. JESENÁK und J. TÖLGYESSY

Zusammenfassung. Ein intermittierendes und ein kontinuierliches Verfahren wurde zur radiometrischen Endpunktanzeige der auf Niederschlagbildung und Komplexbildung fussenden coulometrischen Titrationsen entwickelt. Bei den auf Niederschlagbildung beruhenden Reaktionen wird die Titration mittels anodisch erzeugten Ag^+ -Ionen durchgeführt. Cyanid-Ionen werden hingegen durch Elektrolyse des vorangehend erzeugten $[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]$ -Komplexes hergestellt.

Die angewandten Instrumente werden gleicherweise beschrieben. Als praktische Beispiele werden die radiocoulometrischen Bestimmungsmethoden der I^- bzw. Ni^{2+} -Ionen vorgestellt.

Радиокулометрическое титрование

Т. БРАУН, М. ХРАДИЛ, В. ЕСЕНАК и Й. ТЁЛЬДЕШИ

Резюме. Описываются прерывистый и непрерывный радиометрические методы, разработанные для сигнализации конечной точки при кулометрическом титровании, основанном на выделении осадка и комплексообразовании. В случае реакций, основанных на высаждении, титруют ионами Ag^+ , получаемыми на аноде. Ионы циана производятся путем электролиза заранее полученного комплекса $[\text{Ag}(\text{CN}_2)]^-$.

Описываются также и использованные установки. В качестве примера излагается радиокулометрическое определение ионов I^- и Ni^{+2} .

DR. Tibor BRAUN; Budapest VIII. Múzeum körút 4/b

M. HRADIL

V. JESENÁK

DR. J. TÖLGYESSY

} Bratislava, ČSSR

DETERMINATION OF INDEPENDENT INTERNAL COORDINATES OF CHAIN MOLECULES

F. BILLES

(Department of Physical Chemistry, Technical University, Budapest)

Received 24 December, 1964

1. Introduction

Molecules with exception of those having central structure contain more than one atom, which are connected to more than one other atoms. Atoms of such character form a lattice, the skeleton of the molecule. All other atoms are substituents of the skeleton.

A set of skeletal atoms (a sublattice) is called a chain if, and only if its atoms form an unbranched structure so that there are no atoms in it which are connected to more than two atoms of this set. Two chains are called independent of each other if they have no common bond lines. (The bond line is the imaginary straight line between the centers of gravity of the two connected atoms.)

If the skeleton contains at least two independent chains with two common atoms but having no common bond line, or in other words, if one of its independent chains is closed, the molecule contains a ring or cycle, it is a cyclic molecule. In all other cases it is a chain molecule.

The complete skeleton can be constructed from a set of independent chains. Such a set is called a building set. There exists always at least one building set for a skeleton involving the minimum number of independent chains (these we call maximal chains). This minimum number is called the chain number (P) of the chain molecule. So we have one-, two-, etc., in general, polychain molecules.

Let us consider for example the molecule 2,2,3-trimethylpentane (Fig. 1).

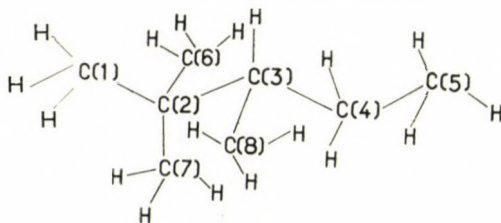


Fig. 1

The skeletal lattice of this molecule is formed by the carbon atoms, numbered as in Fig. 1. Thus the skeleton consists of eight atoms, the eighteen other ones being substituents. The following chains can be discerned:

1 - 2	1 - 2 - 3	1 - 2 - 3 - 4	1 - 2 - 3 - 4 - 5
2 - 3	1 - 2 - 6	1 - 2 - 3 - 8	6 - 2 - 3 - 4 - 5
2 - 6	1 - 2 - 7	2 - 3 - 4 - 5	7 - 2 - 3 - 4 - 5
2 - 7	2 - 3 - 4	6 - 2 - 3 - 4	
3 - 4	2 - 3 - 8	6 - 2 - 3 - 8	
3 - 8	3 - 4 - 5	7 - 2 - 3 - 4	
4 - 5	6 - 2 - 3	7 - 2 - 3 - 8	
	6 - 2 - 7	8 - 3 - 4 - 5	
	7 - 2 - 3		
	8 - 3 - 4		

The constructing sets with the minimum number of independent chains are among others:

1 - 2 - 3 - 4 - 5	1 - 2 - 6	1 - 2 - 7
6 - 2 - 7	7 - 2 - 3 - 8	6 - 2 - 3
3 - 8	3 - 4 - 5	8 - 3 - 4 - 5

Thus we have a three-chain molecule ($P = 3$).

If the skeleton contains a chain of three or more atoms arranged along a straight line in the vibrational equilibrium position of the ground energy state of the molecule, then the molecule is called a partially linear one. If all skeleton atoms of one-chain molecule lie on the same straight line, we have a linear molecule, its chain is a linear one.

2. Internal coordinates

Each molecule may have the following four types of geometrical elements [1, 2]:

bond lines (l)

valence angles (φ)

azimuthal angles (angle between a bond line and a plane defined by two bond lines) (ϑ)

torsional angles (τ)

The relations for the determination of the number of geometrical elements of a molecule were deduced in a previous publication [3].

Assigning to each atom, j , the number, $l(j)$, of bond lines starting from it (elements of the set L), we have for a molecule of N atoms:

$$\Sigma[l] = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N l(j) \quad (1)$$

$$\Sigma[\varphi] = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N l(j) [l(j) - 1] \quad (2)$$

$$\Sigma[\vartheta] = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N l(j) [l(j) - 1] [l(j) - 2] \quad (3)$$

$$\Sigma[\tau] = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \left\{ [l(j) - 1] \sum_{i=1}^{l(j)} [l(i) - 1] \right\} \quad (4)$$

where the atoms connected to j are labelled by i .

The internal coordinates K are the changes of the geometrical elements so their number is the same as in relations (1), (2), (3) and (4). Attaching to any skeleton atom, r , the number of skeleton bond lines starting from it, $g(r)$, we form the set G for the molecule.

3. Non-linear one-chain molecules

Denoting the number of chain atoms with M , the molecule has $N - M$ substituents.

A. The simplest case is the following: the molecule has only two substituents, namely one on the first and another on the last atom of the chain. Denoting the first substituent with $N - 1$, the other with N , the index r runs from 1 up to $N - 2$. Thus we have for the elements of the set L :

$$l(j) = 2 \quad j = 1, 2, \dots, (N - 2)$$

$$l(N - 1) = l(N) = 1.$$

The number of internal coordinates is according to the relations (1)–(4):

$$\Sigma[K(l)] = N - 1$$

$$\Sigma[K(\varphi)] = N - 2$$

$$\Sigma[K(\vartheta)] = 0$$

$$\Sigma[K(\tau)] = N - 3$$

sum total

$$3N - 6.$$

It may be seen that the number of internal coordinates agrees with that of the normal vibrations. There are no redundant coordinates in this case.

B. In the general case ($M < N - 2$), the number of internal coordinates is greater than that of the normal vibrations.

It is possible to split the molecule into component molecules of central structure [3]. The centers of these component molecules are the individual skeletal atoms. Such a molecule has $l(r) + 1$ atoms. Using the formulae deduced formerly [3] for molecules having central structure, we get:

$$\Sigma[\bar{K}(l)] = l(r) \quad (5)$$

$$\Sigma[K(\varphi)] = \frac{1}{2} l(r) [l(r) - 1] \quad (6)$$

$$\Sigma[K(\vartheta)] = \frac{1}{2} l(r) [l(r) - 1] \cdot [l(r) - 2] \quad (7)$$

$$\Sigma[K(\tau)] = 0 \quad (8)$$

Using the redundancy conditions of molecules having central structure [3] we have:

a) Spatial arrangement (at most two bond lines fall into the same plane)

b) Planar arrangement (all the bond lines fall into the same plane).

$$\Sigma[K(l)] = l(r) \quad (9a)$$

$$\Sigma[K(l)] = l(r) \quad (9b)$$

$$\Sigma[K(\varphi)] = 2l(r) - 3 \quad (10a)$$

$$\Sigma[K(\varphi)] = l(r) - 1 \quad (10b)$$

$$\Sigma[K(\vartheta)] = 0 \quad (11a)$$

$$\Sigma[K(\vartheta)] = l(r) - 2 \quad (11b)$$

$$\Sigma[K(\tau)] = 0 \quad (12a)$$

$$\Sigma[K(\tau)] = 0 \quad (12b)$$

c) Pluriplanar arrangement (more than two bond lines, but not all fall into the same plane). If the number of these planes is $h(r)$ and $f_i(r)$ bond lines fall into the plane $i(r)$, then

$$\Sigma[K(l)] = l(r) \quad (9c)$$

$$\Sigma[K(\varphi)] = 2l(r) - 3 - \sum_{i(r)=1}^{h(r)} [f_i(r) - 2] \quad (10c)$$

$$\Sigma[K(\vartheta)] = \sum_{i(r)=1}^{h(r)} [f_i(r) - 2] \quad (11c)$$

$$\Sigma[K(\tau)] = 0 \quad (12c)$$

Summing up expressions (9)–(11) for the whole molecule (see also examples 1 and 3):

$$\Sigma[K(l)] = \sum_{r=1}^M [l(r) - \frac{1}{2}g(r)] = \sum_{r=1}^M l(r) - (M - 1) \quad (13)$$

$$\Sigma[K(\varphi)] = \sum_{a,c} [2l(r) - 3] + \sum_b [l(r) - 1] - \sum_c \left\{ \sum_{i(r)=1}^{h(r)} [f_i(r) - 2] \right\} \quad (14)$$

$$\Sigma[K(\vartheta)] = \sum_b [l(r) - 2] + \sum_c \left\{ \sum_{i(r)=1}^{h(r)} [f_i(r) - 2] \right\} \quad (15)$$

and labelling the sums of the skeletal atoms a , b and c , resp., by A , B and C :

$$A + B + C = M \quad (16)$$

$\frac{1}{2} \sum_{r=1}^M g(r)$ was subtracted from the simple sum of the bond line coordinates, because each of the chain bond line coordinates occurs twice in the sum $\sum_{r=1}^M l(r)$. It is evident that the number of chain bond lines is

$$\frac{1}{2} \Sigma g(r) = M - 1. \quad (17)$$

Our molecule has also torsional angles, their number being, on account of (4):

$$\Sigma[\tau] = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^M [l(r) - 1] [l(r-1) + l(r+1) - 2] \quad (18)$$

where, by definition,

$$l(0) = l(M+1) \equiv 1. \quad (19)$$

Let us select one of the bond lines l_{rs} ($s = r - 1, r + 1$). The number of torsional angles with common torsional bond line l_{rs} is:

$$\Sigma[\tau(r, s)] = [l(r) - 1] [l(s) - 1]. \quad (20)$$

Let us select from these the torsional angle τ_{qrst} where $q \neq s$ denotes an atom attached to r , and $t \neq r$ another one attached to s . Then all other torsional angles τ_{prsv} will be referred to τ_{qrst} . The bond line $\left\{ \begin{matrix} l_{pr} \\ l_{sv} \end{matrix} \right\}$ starting from

$\begin{Bmatrix} r \\ s \end{Bmatrix}$ forms the azimuthal angle $\begin{Bmatrix} \vartheta_{pqrs} \\ \vartheta_{vrst} \end{Bmatrix}$ with plane $\begin{Bmatrix} (qrs) \\ (rst) \end{Bmatrix}$. (The bending bond line is denoted by the first index of ϑ , while the plane it is bending to is given by the other three indices). The number of azimuthal angles around $\begin{Bmatrix} r \\ s \end{Bmatrix}$ is $\begin{Bmatrix} l(r) - 1 \\ l(s) - 1 \end{Bmatrix}$. Each torsional angle τ_{prsv} is in relation with the azimuthal angles ϑ_{pqrs} and ϑ_{vrst} (Fig. 2):

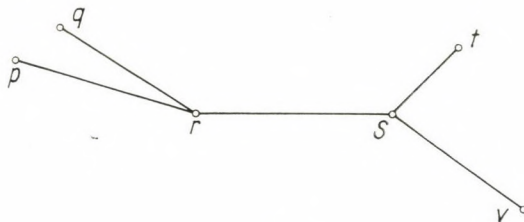


Fig. 2

$$\tau_{prsv} = \vartheta_{pqrs} + \vartheta_{vrst} + \tau_{qrst} \quad (21)$$

$$(0 \leq \vartheta \leq \pi); \quad (0 \leq \tau \leq \pi).$$

There are altogether $[l(r) - 1][l(s) - 1]$ relations of type (21). If $p = q$ or $v = t$, the corresponding azimuthal angles cannot be defined, and in this case: from (21) we have:

$$\tau_{qrst} = \vartheta_{vrst} + \tau_{qrst} \quad (22)$$

or

$$\tau_{prst} = \vartheta_{pqrs} + \tau_{qrst} \quad (23)$$

respectively.

When the relations $p = q$ and $v = t$ are valid simultaneously, expression (21) is reduced to an identity; in all other cases (21) is a redundancy condition. Thus the number of redundancy conditions of type (21) is:

$$[l(r) - 1][l(s) - 1] - 1. \quad (24)$$

Summing up Eq. (24) for the whole chain, we get the number of redundancy conditions (21) for the whole molecule:

$$R_E = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^M \{ [l(r) - 1][l(r-1) + l(r+1) - 2] - g(r) \} =$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{r=1}^M [l(r) - 1][l(r-1) + l(r+1) - 2] - (M - 1). \quad (25)$$

The sum is divided by two, because each condition occurs twice in the sum. The expression (17) has to be subtracted because each skeletal bond line occurs twice in the first member of Eq. (25).

Thus the number of independent torsional angle coordinates becomes:

$$\Sigma[K(\tau)] = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^M g(r) = M - 1. \quad (26)$$

Expanding into series the changes of geometrical elements, they may be replaced in first approximation by their differentials. The differential form of the "integral" redundance condition (21) is:

$$K(\tau_{prsv}) = K(\vartheta_{pqrs}) + K(\vartheta_{vrst}) + K(\tau_{qrst}). \quad (27)$$

Equations (13), (14), (15) and (26) are the generalizations of the relations valid for molecules having central structure. Substituting $M = i$ in these relations, they give (9), (10), (11) and (12).

The following problem must still be proved: namely, that the sum of (13), (14), (15) and (26) is identical with $3N - 6$. This sum is:

$$\begin{aligned} \Sigma[K] &= (13) + (14) + (15) + (26) = \sum_{r=1}^M [3l(r) - 3] = \\ &= 3 \sum_{r=1}^M [l(r) - 1]. \end{aligned} \quad (28)$$

We have for a triatomic molecule, which is the smallest of those containing a skeletal atom, $\Sigma[l(r) - 1] = 1$. Increasing the number of atoms, either we get a new skeletal atom with $l(r) = 2$ or $l(r)$ for the single skeletal atom is increased by one. $\Sigma[l(r) - 1]$ will become higher in both cases by one. Any further increase of the number of atoms increases this sum by one, because one of the two former cases holds. So we may say, if the molecule does not involve rings, that

$$3 \sum_{r=1}^M [l(r) - 1] = 3(N - 2) = 3N - 6. \quad (29)$$

4. Non-linear poly-chain molecules

Let run the index β , denoting the chains, from 1 up to P .

The relations for one-chain molecules may be generalized for poly-chain ones. But the generalization cannot be carried out by the simple summation for P chains of the relations (13), (14), (15), (25) and (26).

Let us consider a skeletal atom r with the properties $l(r)$ and $g(r)$. Some of the bond lines of number $l(r)$ may belong to maximal chains involving r . It must be demonstrated, that the number of maximal chains involving r is

$$g(r) = \text{ant} \frac{g(r) + 1}{2} \quad (30)$$

where the function "ant" means the integer of its argument.

Let $\nu(r) = 1$. Then it is readily seen, that r is involved in only one maximal chain. Let $g(r) = 2$, then the number of chains will also be one, as it follows from the definition of maximal chains. $g(r) = 3$ means that the skeleton has a junction at r , and therefore r belongs to two chains. By increasing the value of $g(r)$, the number of the pertaining maximal chains becomes for all even numbers $g(r)/2$, for all odd numbers $\frac{g(r) + 1}{2}$. This result is summarized in (30). The numbers $q(r)$ form the set Q .

Dividing the number of independent internal coordinates belonging to the skeletal atom r by $q(r)$, we have

$$\Sigma[K(l)] = \sum_{\beta=1}^P \left\{ \sum_{r_{\beta}=1}^{M_{\beta}} \frac{l(r_{\beta}) - \frac{1}{2} g(r_{\beta})}{g(r_{\beta})} \right\} \quad (31)$$

$$\Sigma[K(\varphi)] = \sum_{\beta=1}^P \left\{ \sum_{a_{\beta}c_{\beta}} \frac{2l(r_{\beta}) - 3}{g(r_{\beta})} + \sum_{b_{\beta}} \frac{l(r_{\beta}) - 1}{g(r_{\beta})} - \sum_{c_{\beta}} \frac{\sum_{i(r_{\beta})=1}^{h(r_{\beta})} [f_i(r_{\beta}) - 2]}{g(r_{\beta})} \right\} \quad (32)$$

$$\Sigma[K(\vartheta)] = \sum_{\beta=1}^P \sum_{b_{\beta}} \frac{l(r_{\beta}) - 2}{g(r_{\beta})} + \sum_{c_{\beta}} \frac{\sum_{i(r_{\beta})=1}^{h(r_{\beta})} [f_i(r_{\beta}) - 2]}{g(r_{\beta})} \quad (33)$$

$$\Sigma[K(\tau)] = \frac{1}{2} \sum_{\beta=1}^P \left[\sum_{r_{\beta}=1}^M \frac{g(r_{\beta})}{g(r_{\beta})} \right]. \quad (34)$$

Similarly to (16), it is valid that

$$A_{\beta} + B_{\beta} + C_{\beta} = M_{\beta}. \quad (35)$$

Equations (31), (32), (33) and (34) are the general expressions for the determination of the number of independent internal coordinates of non-linear poly-chain molecules.

The generalization of the redundancy condition (25) can be made by taking into account (34). The first member of (25) can be directly summed

up, since here the skeletal bond lines of the other maximal chains do not interfere.

However, (30) must be taken into account when forming the sum of the second member of (25). So we have:

$$R_E(P) = \frac{1}{2} \sum_{\beta=1}^P \left[\sum_{r_{\beta}=1}^{M_{\beta}} \left\{ [l(r_{\beta}) - 1][l(r_{\beta} - 1) + l(r_{\beta} + 1) - 2] - \frac{g(r_{\beta})}{q(r_{\beta})} \right\} \right] \quad (36)$$

and for each chain separately, similarly to (19):

$$l(O_{\beta}) = l(M_{\beta} + 1) \equiv 1. \quad (37)$$

5. Linear molecules

Two groups of these molecules may be distinguished: (A) totally linear molecules; these have but two substituents, one on the first and one on the last skeletal atom, and the substituent bond lines also coincide with the axis of the chain: (B) all other linear molecules.

(A) This type of molecules differs from all others, as it has $3N - 5$ vibrational modes only. In this case it is impossible to define torsional angles, as the pairs of bond lines do not determine planes.

In this case the component molecules are linear. Their internal coordinates may be determined as follows. Two unit vectors $\vec{e}_{r1} \perp \vec{e}_{r2}$ may be taken at the atom r in the plane perpendicular to the straight axis of the molecule. These unit vectors together with that of the bond line l_{rs} ($s = r + 1$), \vec{e}_s , form a right hand coordinate system. The motion of the bond line l_{rp} (its unit vector being \vec{e}_{rp}) may be referred to this system. Denoting the bending angle of the chain axis with $d\psi_{prs}$, we have for the bending vector (Fig. 3):

$$\vec{d}\psi_{prs} = \vec{e}_{rp} \times \vec{d}\vec{e}_{rp}. \quad (38)$$

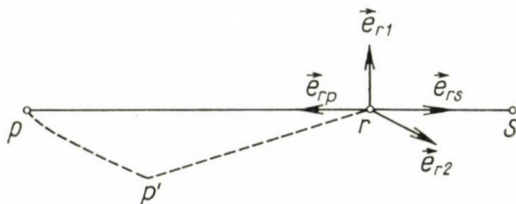


Fig. 3

The bending vector is always perpendicular to \vec{e}_{rs} . So (38) can be written as

$$\vec{d}\psi_{prs} = d\varphi_{r1} \cdot \vec{e}_{r1} + d\varphi_{r2} \cdot \vec{e}_{r2} \quad (39)$$

where $\begin{Bmatrix} d\psi_{r1} \\ d\psi_{r2} \end{Bmatrix}$ stands for the components of $\vec{d}\psi_{prs}$ in the direction of $\begin{Bmatrix} \vec{e}_{r1} \\ \vec{e}_{r2} \end{Bmatrix}$

Thus we have for component molecules of this type: d. Linear arrangement (both bond lines fall into the same straight line)

$$\Sigma[K(l)] = l(r) = 2 \quad (9d)$$

$$\Sigma[K(\varphi)] = l(r) = 2 \quad (10d)$$

$$\Sigma[K(\vartheta)] = 0 \quad (11d)$$

$$\Sigma[K(\tau)] = 0. \quad (12d)$$

Summing up these equations for the whole of a totally linear molecule, we have (for the bond line coordinates in accordance with (13)):

$$\Sigma[K(l)] = \sum_{r=1}^M l(r) - (M - 1) = N - 1 \quad (40)$$

$$\Sigma[K(\varphi)] = \sum_{r=1}^M l(r) = 2N - 4 \quad (41)$$

$$\Sigma[K(\vartheta)] = 0 \quad (42)$$

$$\Sigma[K(\tau)] = 0. \quad (43)$$

The sum of the right sides of the Equations (40), (41), (42) and (43) gives the right number of independent internal coordinates, $3N - 5$. (B) In this case, skeletal atoms of type a, b, or c are also present in the molecule. Around skeletal atoms for which $l(r) > 2$, there are at least one independent azimuthal and two valence angles $l(r) = 2$ means an atom of type b. The bond of the chain around r may be expressed in the form of valence angle and azimuthal angle coordinates.

Two unit vectors may be defined in the same way as in the case of molecules belonging to group A. (See Fig. 4, where t is a substituent.)

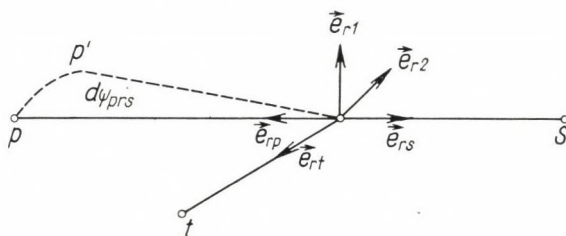


Fig. 4

The first one is

$$\vec{e}_{r1} = \frac{\vec{e}_{rt} \times \vec{e}_{rs}}{\sin \varphi_{trs}} \quad (44)$$

and the other one is

$$\vec{e}_{r2} = \vec{e}_{r1} \times \vec{e}_{rs} = \operatorname{ctg} \varphi_{lrs} \vec{e}_{rs} - \frac{1}{\sin \varphi_{lrs}} \cdot \vec{e}_{rt}. \quad (45)$$

The bending angle of the chain is, expressed with these vectors:

$$\vec{d}\psi_{prs} = d\vartheta_{ptrs} \vec{e}_{rz} - d\varphi_{prt} \cdot \vec{e}_{r1}. \quad (46)$$

Taking into account (46), the molecule may be considered as constructed from component molecules of type a, b or c. (See Section 3).

It is possible to define the torsional angles, too. If $l(r) > 2$, and $l(s) > 2$, then the independent torsional angles belonging to the bond line l_{rs} may be obtained from (21). If $l(r) > 2$ and $l(s) = 2$, then Equation (39) must be taken into account around s [(46) around r]. One of the valence angle coordinates around s replaces the torsional angle coordinate. If $l(r) = l(s) = 2$, then all the torsional angle coordinates of this part of the chain are to be replaced by valence angle coordinates b (Fig. 5).

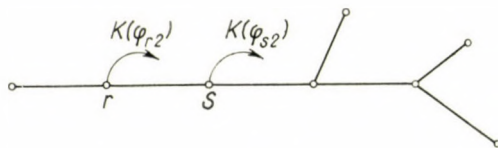


Fig. 5.

6. Partially linear molecules

The relations (39) and (46) may be applied to the linear parts of the chains. The expressions (31) and (33) hold in this case too, but Equations (32) and (34) have to be modified.

The number of torsional angle coordinates decreases with the number of skeletal bond lines of the linear parts. Let t_β denote the number of the linear parts in the maximal chain β , then the correction of (34) will be in accordance with Fig. 5:

$$-\Delta\Sigma[K(\tau)] = \sum_{\beta=1}^P \left\{ t_\beta \left[1 + \sum_{a_{t\beta}} [g(r_\beta) - 1] \right] \right\}. \quad (47)$$

Since for any atom of type d $q(r_\beta) = 1$, formally we may write:

$$-\Delta\Sigma[K(\tau)] = \sum_{\beta=1}^P \left\{ t_\beta + \sum_{a_{t\beta}} \frac{g(r_\beta) - 1}{q(r_\beta)} \right\}. \quad (48)$$

The number of the $\varphi_{r_2} - s$ (see Equation (39)) is $-\Delta\Sigma[K(\tau)]$, while that of $\varphi_{r_1} - s$ is:

$$\sum_{\beta=1}^P \sum_{d\beta} \left[\frac{1}{2} l(r_\beta) \right] = \sum_{\beta=1}^P \sum_{d\beta} \frac{\frac{1}{2} l(r_\beta)}{q(r_\beta)} \quad (49)$$

The number of the valence angle coordinates belonging to the skeletal atoms of type d is the sum of (47) and (49). This number increases by one in the case of totally linear molecules. Thus it may be written:

$$\sum_a [K(\varphi)] = \sum_{\beta=1}^P \left\{ t_\beta + \sum_{d\beta} \frac{g(r_\beta) + \frac{1}{2} l(r_\beta) - 1}{q(r_\beta)} \right\} + \delta_{D,N-2} \quad (50)$$

where $D = \Sigma D_\beta$ means the number of skeletal atoms of type d in the molecule, and δ is Kronecker's symbol.

Now the modified expressions, may be written with the aid of (48) and (50) respectively:

$$\begin{aligned} \Sigma[K(\varphi)] = \sum_{\beta=1}^P \left\{ \sum_{q\beta, c\beta} \frac{2l(r_\beta) - 3}{q(r_\beta)} + \sum_{b\beta} \frac{l(r_\beta) - 1}{q(r_\beta)} - \sum_{c\beta} \frac{\sum_{i(r_\beta)=1}^{h(r_\beta)} [f_i(r_\beta) - 2]}{q(r_\beta)} + \right. \\ \left. + \sum_{d\beta} \frac{g(r_\beta) + \frac{1}{2} l(r_\beta) - 1}{q(r_\beta)} + t_\beta \right\} + \delta_{D,N-2} \quad (51) \end{aligned}$$

and

$$\Sigma[K(\tau)] = \sum_{\beta=1}^P \left\{ \frac{1}{2} \sum_{r_\beta=1}^{M_\beta} \frac{g(r_\beta)}{q(r_\beta)} - \sum_{d\beta} \frac{g(r_\beta) - 1}{q(r_\beta)} - t_\beta \right\}. \quad (52)$$

The expressions (31), (51), (33) and (52) are the most generalized relations for the determination of the number of independent internal coordinates of chain molecules.

These most generalized expressions afford the possibility to construct a computer program for solving the redundancy problem. With the full knowledge of the redundancy conditions one may select those internal coordinates as the independent variables which are the most suitable for the further calculations.

DECIUS [4] also discussed the redundancy problems of chain molecules. His results are correct with the exception of those for partially linear molecules. He does not give, however, either the redundancy conditions or the explicit

expression for the determination of the number of the independent internal coordinates. Since the redundancy conditions are not considered, the question of the proper choice from among the interdependent internal coordinates is not raised, either.

7. Examples

No. 1. Propane (C_3H_8)

The propane molecule is a non-linear one-chain molecule. The skeleton consists only of the chain of carbon atoms C(1)—C(2)—C(3) (Fig. 6), thus $M = 3$.

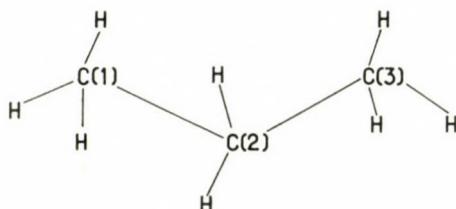


Fig. 6

The elements of the sets L and G are:

r	$l(r)$	$g(r)$
1	4	1
2	4	2
2	4	1

All skeletal atoms are centers of component molecules of type a. From (13) we have:

$$\Sigma[K(l)] = 4 + 4 + 4 - 2 = 10$$

from (14)

$$\Sigma[K(\varphi)] = 5 + 5 + 5 = 15$$

from (15)

$$\Sigma[K(\vartheta)] = 0$$

from (26)

$$\Sigma[K(\tau)] = \frac{1}{2} (1 + 2 + 1) = 2.$$

The number of independent internal coordinates is $K = 27$, in accordance with (28). Since $N = 11$, $3N - 6 = 27$.

The independent internal coordinates are the following: five valence angle coordinates around each carbon atom, a bond line coordinate belonging to each bond line, and a torsional angle coordinate belonging to the torsion around each skeletal bond line.

No. 2. 2,2,3-trimethylpentane (C_8H_{18})

The structure of the molecule is shown in Fig. 1. The skeleton consists of eight atoms (the carbon atoms), the chain number is $P = 3$ (See Section 1)

Let us choose as building set the following maximal chains:

β	maximal chain	M_β
1	1-2-3-4-5	5
2	6-2-7	3
3	3-8	2

All skeletal atoms are centres of component molecules of type a. The elements of the L , G and Q sets are:

Serial number in Fig. 1.	β	r_β	$l(r_\beta)$	$g(r_\beta)$	$q(r_\beta)$
1	1	1	4	1	1
2		2	4	4	2
3		3	4	3	2
4		4	4	2	1
5		5	4	1	1
6	2	1	4	1	1
2		2	4	4	2
7		3	4	1	1
3	3	1	4	3	2
8		2	4	1	1

From (31) we have

$$\begin{aligned} \Sigma[K(l)] = & \left[\frac{4-0,5}{1} + \frac{4-2}{1} + \frac{4-1,5}{2} + \frac{4-1}{1} + \frac{4-0,5}{1} \right] + \\ & + \left[\frac{4-0,5}{1} + \frac{4-2}{2} + \frac{4-0,5}{1} \right] + \left[\frac{4-1,5}{2} + \frac{4-0,5}{1} \right] = 25 \end{aligned}$$

from (32)

$$\begin{aligned} \Sigma[K(q)] = & \left[\frac{8-3}{1} + \frac{8-3}{2} + \frac{8-3}{2} + \frac{8-3}{1} + \frac{8-3}{1} \right] + \\ & + \left[\frac{8-3}{1} + \frac{8-3}{2} + \frac{8-3}{1} \right] + \left[\frac{8-3}{2} + \frac{8-3}{1} \right] = 40 \end{aligned}$$

from (33)

$$\Sigma[K(\vartheta)] = 0$$

from (34)

$$\Sigma[K(\tau)] = \frac{1}{2} \left[\left(1 + \frac{4}{2} + \frac{3}{2} + 2 + 1 \right) + \left(1 + \frac{4}{2} + 1 \right) + \left(\frac{3}{2} + 1 \right) \right] = 7.$$

Altogether the molecule has 72 independent internal coordinates, in accordance with the number of normal vibrations. In detail:

five valence angle coordinates are around each skeletal atom, a bond line coordinate belongs to each bond line, a torsional angle coordinate belongs to the torsion around each skeletal bond line.

No. 3. *Penta-1,4-diene* (C_5H_8)

The molecule is represented in Fig. 7.

The skeleton consists of five atoms. It is a nonlinear one-chain molecule, $P = 1$. The chain length is $M = 5$. The skeletal atoms 1, 2, 4 and 5 are centres of component molecules of type *b*, skeletal atom 3 is the centre of a component of type *a*.

For the elements of the sets *L* and *G* we have

<i>r</i>	<i>l</i> (<i>r</i>)	<i>g</i> (<i>r</i>)
1	3	1
2	3	2
3	4	2
4	3	2
5	3	1

Applying Equations (13), (14), (15) and (16):

$$\Sigma[K(l)] = [(3 + 3 + 4 + 3 + 3) - 4] = 12$$

$$\Sigma[K(\varphi)] = [5 + (2 + 2 + 2 + 2)] = 13$$

$$\Sigma[K(\vartheta)] = [1 + 1 + 1 + 1] = 4$$

$$\Sigma[K(\tau)] = \frac{1}{2} [1 + 2 + 2 + 2 + 1] = 4.$$

The number of independent internal coordinates is 33, and because of $N = 13$, the number of normal vibrations is also 33.

The number of bending coordinates belonging to the component molecules of the individual skeletal atoms is, as follows:

r	$\Sigma[K(\varphi)]$	$\Sigma[K(\vartheta)]$
1	2	1
2	2	1
3	5	0
4	2	1
5	2	1

There belongs a bond line coordinate to each bond line, and a torsional angle coordinate to the torsion around each skeletal bond line.

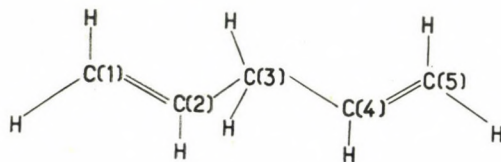


Fig. 7

No. 4. Carbon suboxide (C_3O_2)

This molecule is a totally linear one [5] (point group $D_{\infty h}$, Fig. 8), $M=3$. Each skeletal atom is of type d . According to (40) and (43):

$$\Sigma[K(l)] = 4 \qquad \Sigma[K(\vartheta)] = 0$$

$$\Sigma[K(\varphi)] = 2,5 - 4 = 6 \qquad \Sigma[K(\tau)] = 0$$

The number of independent internal coordinates is 10, in accordance with $3N - 5 = 10$.

There are two valence angle coordinates around each skeletal atom, and a bond line coordinate belongs to each bond line.

$$0 = C(1) = C(2) = C(3) = 0.$$

Fig. 8

No. 5. Buta-1,2-diene (C_4H_6)

This is a one-chain molecule with partially linear chain (Fig. 9). It is characterized by $N = 10$, $M = 4$, $t = 1$.

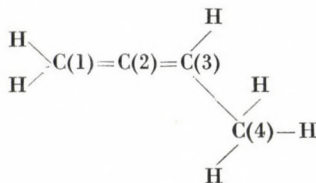


Fig. 9

Atoms 1 and 3 are of type b , 2 is of type d , and 4 is of type a . The elements of the sets L and G are:

r	$l(r)$	$g(r)$	type of the atom
1	3	1	<i>b</i>
2	2	2	<i>d</i>
3	3	2	<i>b</i>
4	4	1	<i>a</i>

Taking into account the expressions (13), (50), (15) and (51), we have:

$$\Sigma[K(l)] = (3 - 0,5) + (2 - 1) + (3 - 1) + (4 - 0,5) = 9$$

$$\Sigma[K(\varphi)] = (8 - 3) + (3 - 1) + 2 + 1 = 12$$

$$\Sigma[K(\vartheta)] = (3 - 2) + (2 - 2) + (3 - 2) = 2$$

$$\Sigma[K(\tau)] = \frac{1}{2}(1 + 2 + 1) - 1 = 1.$$

Thus the number of independent internal coordinates is 24, corresponding to that of normal vibrations, $3N = 6 = 24$.

One bond line coordinate belongs to each bond line. A torsional angle coordinate belongs to the bond line l_{34} . The number of independent bending coordinates around the skeletal atoms are:

r	$\Sigma[K(\varphi)]$	$\Sigma[K(\mu)]$
1	2	1
2	3	0
3	2	1
4	5	0

SUMMARY

The structural components of chain molecules are defined, and their redundancy conditions are examined in detail. The molecules are regarded as composed of component molecules of central structure, whose redundancy conditions can thus be applied. There is another redundancy condition pertaining to torsional and azimuthal angle coordinates, which has also been determined.

Totally linear molecules have also been examined and their internal coordinates are determined unambiguously. On the basis of the above results, general expressions are deduced for the determination of independent internal coordinates of chain molecules.

REFERENCES

1. WILSON, E. B., DECIUS, J. C., CROSS, P. C., *Molecular Vibrations* (McGraw-Hill, London 1955).
2. MAYANIC, L. S., *Teoriya i raschot kolebanii molekul* (Izdat. Akad. Nauk SSSR, Moskva 1960).
3. BILLES, F., *Acta Chim. Hung.* (in press).
4. DECIUS, J. C., *J. Chem. Phys.* **17**, 1315 (1949).
5. *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions* (The Chemical Society, Burlington House, London) 1958.

Bestimmung der unabhängigen inneren Koordinaten von Kettenmolekülen

F. BILLES

Zusammenfassung. Es wurden die strukturellen Komponenten von Kettenmolekülen definiert und ihre Redundanzbedingungen eingehend studiert. Diese Moleküle wurden so aufgefaßt, als wären sie zu Komponenten zentraler Struktur abgebaut. So konnten die Redundanzbedingungen letzteren Molekültyps angewendet werden. Auch eine andere Redundanzbedingung besteht zwischen den Valenzwinkelkoordinaten und den Valenzrichtungswinkelkoordinaten, die gleichfalls bestimmt wurde.

Die vollkommen linearen Moleküle wurden ebenfalls untersucht, und ihre innere Koordinaten eindeutig bestimmt.

Auf Grund obiger Ergebnisse wurden allgemeine Zusammenhänge zur Bestimmung der unabhängigen inneren Koordinaten von Kettenmolekülen abgeleitet.

Определение независимых внутренних координат цепных молекул

Ф. БИЛЛЕШ

Резюме. Определялись структурные элементы цепных молекул и подробно изучались их условия лишения. Молекулы рассматривались как бы состоящими из составляющих молекул с центральным строением; таким образом, можно было применять условия лишения последних. Существует и другое условие лишения между координатами валентного угла и азимутального угла валентности, которое было также определено.

Были также изучены полностью линейные молекулы, и однозначно определены их внутренние координаты. На основе этих результатов были выведены общие зависимости для определения независимых внутренних координат цепных молекул.

Dr. Ferenc BILLES; Budapest XI. Budafoki út 8.

EFFECT OF HYDROGEN BONDS ON THE ELECTRONIC DISPLACEMENTS IN SOME NITRO- AND HYDROXY-DERIVATIVES OF ACETOPHENONE

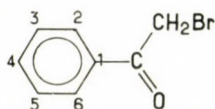
P. SOHÁR and GY. SIPOS

(Research Institute for Pharmaceutical Chemistry, Budapest, and Technological Institute, A. József University, Szeged)

Received December 4, 1964

Introduction

A fundamental change is brought about by hydrogen bonds in the electron distribution of the substituents in an aromatic ring. As a consequence of this, also the electron shift effects of these functional groups will be changed

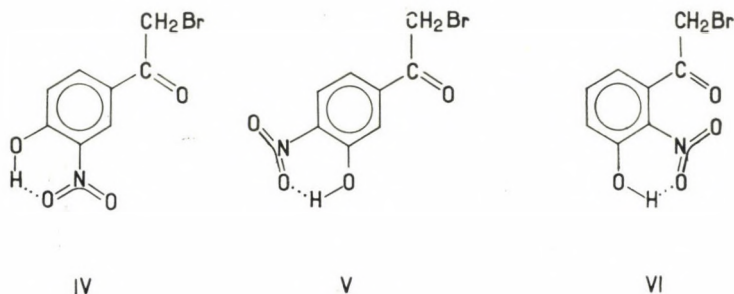
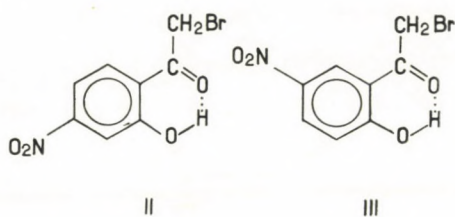


Derivatives of phenacyl bromide (ω -bromoacetophenone)(I), carrying one nitro group and one hydroxyl group at various positions of the aromatic ring, are most suitable models for an investigation of this phenomenon. Compounds II—VI were available [1, 2] for our investigations.

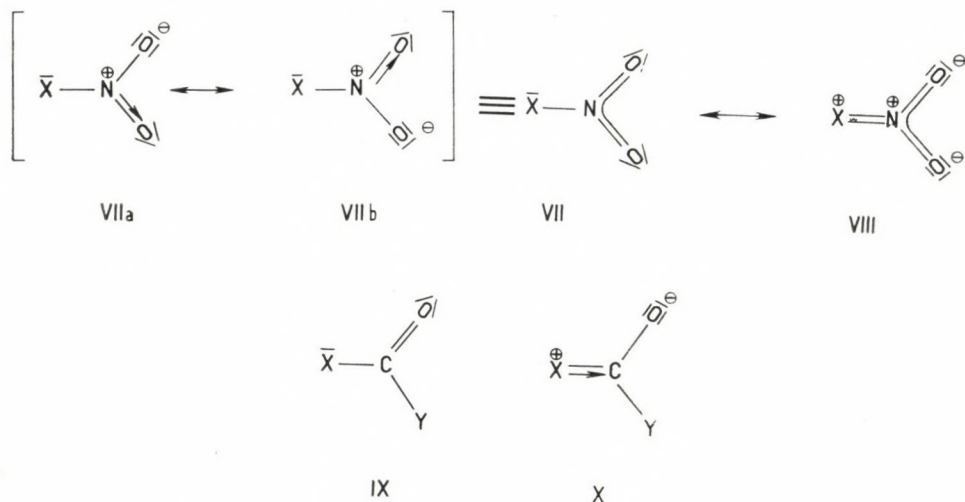
Discussion

It is to be expected that with compounds II and III a six-membered ring with an intramolecular hydrogen bond will form between the carbonyl and hydroxyl group; in the case of compounds IV, V and VI a similar structure will involve the hydroxyl and the nitro groups. In compound VI the neighbouring NO_2 and $\text{C}=\text{O}$ groups are sterically hindered and unable to occupy a position co-planar with the aromatic ring. Since intramolecular association draws the nitro group in the plane of the aromatic ring, $\text{C}=\text{O}$ is turned out of it and, in the limiting case, the plane defined by the valences of the C atom will be normal to that of the aromatic ring.

It is known that the electron distribution of the nitro, and the carbonyl groups is represented by limiting structures VII—VIII, and IX—X, respectively [3, 4, 5, 6]. A shift of the nitro group towards structure VIII, and a



shift of the carbonyl group towards structure **X** exerts an increasing -I and -T effect upon the aromatic ring.

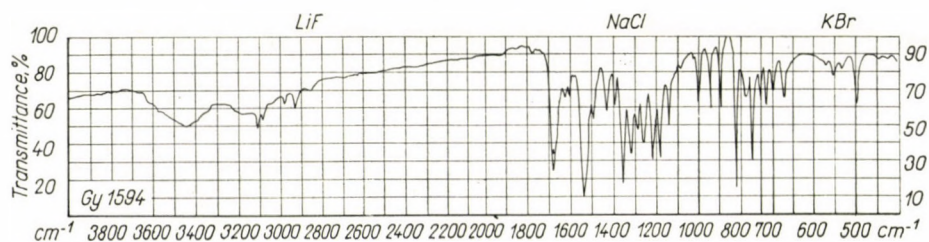


The electron shifts of the two groups are of the same character but oppositely directed, thus they interfere with each other especially if the groups are in ortho or para position; in this case limiting structures **VII** and **IX** will be the more probable ones. The effect of hydrogen bonds is contrary to this in so far as then structures **VIII** and **X** will be favoured.

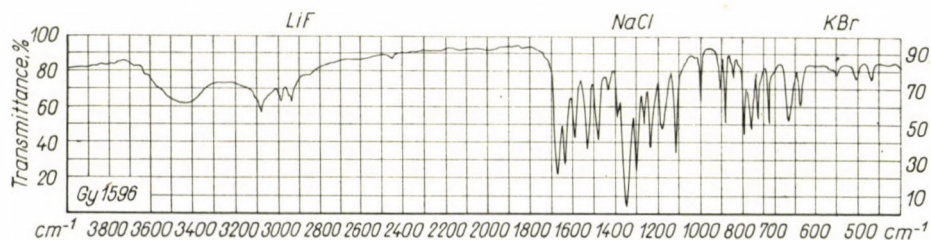
The infrared spectra of compounds II — VI have been investigated here; the more important frequencies are listed in Table I, and these seem to support the interpretation outlined above.

ν OH band

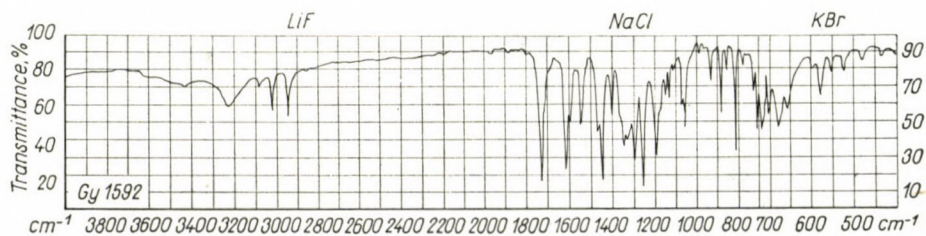
In Spectrum 1 of compound II and in Spectrum 2 of compound III the very diffuse OH band appears between 3600 cm^{-1} and 2500 cm^{-1} since by means of the neighbouring OH and C = O groups very strong intramolecular



Spectrum 1

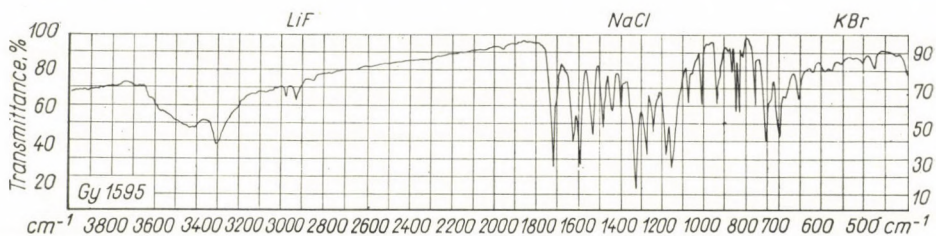


Spectrum 2

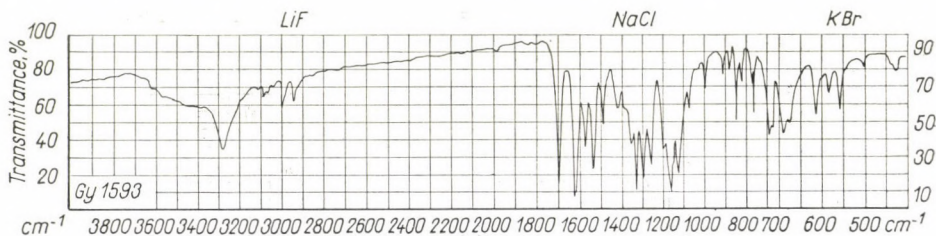


Spectrum 3

hydrogen bonds are formed. In the case of the other three substances a nitro group, instead of a hydroxyl group, is the associative partner and therefore the hydrogen bond is appreciably weaker. The intramolecular linkage is

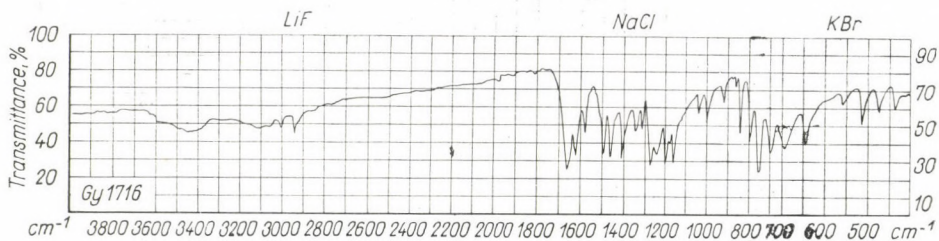


Spectrum 4

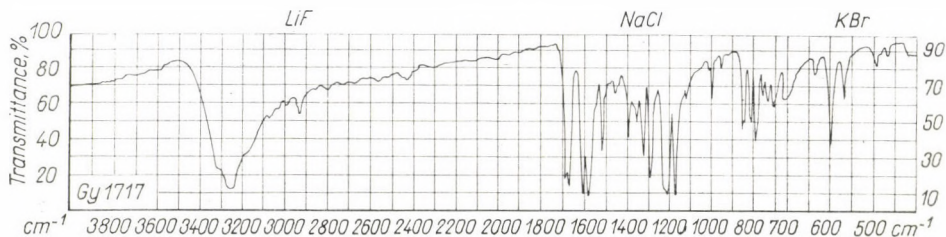


Spectrum 5

revealed by the clear contours of the ν OH band. With VI, shown in Spectrum 3, the hydrogen bond is the strongest because the C=O group is not in the plane of the aromatic ring, thus here it is the least probable that limiting structure VII, where the nitro group weakens the hydrogen bond, should prevail. The weakest bond occurs in V, Spectrum 4, because here carbonyl and



Spectrum 6

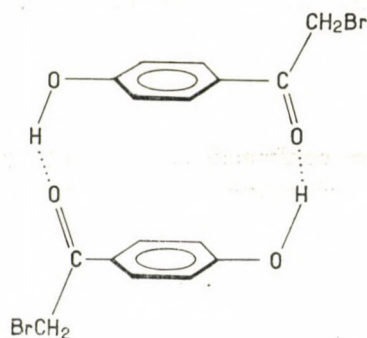


Spectrum 7

nitro groups are para to each other (in IV, Spectrum 5, meta position obtains), therefore here the tendency of the two groups to assume limiting structures X or VII prevails in the highest degree.

To support this, Spectrum 6, of ortho-, and Spectrum 7, of para-hydroxyphenacyl bromide are referred to. Here electron shifts might be similar, but owing to the dissimilar structure of the hydrogen bonds, the two spectra show fundamental differences. The ring with the intramolecular hydrogen bond formed in the ortho compound cannot be formed in the para compound where, in consequence, more loosely bound intermolecular associations act as substitutes.

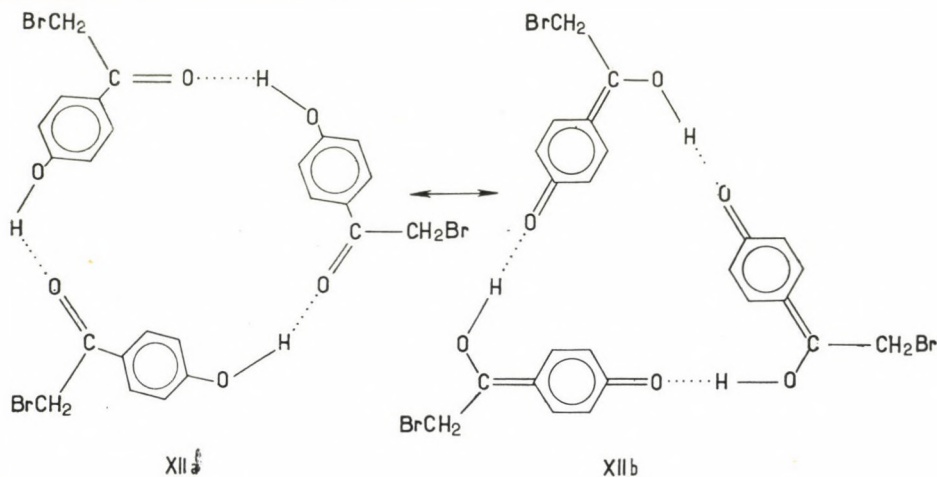
The νOH band is much too diffuse and cannot be identified in Spectrum 6, whereas in Spectrum 7 it is very intensive around 3320 cm^{-1} and 3260 cm^{-1} . With γOH bands the situation is reversed: they are rather diffuse and not distinguishable in Spectrum 7, but quite prominent in Spectrum 6 between 800 cm^{-1} and 600 cm^{-1} with a well discernible maximum at about 690 cm^{-1} . Of course, the stronger intramolecular hydrogen bond lowers and broadens the frequency also of the $\nu\text{C}=\text{O}$ band and so it appears at 1655 cm^{-1} in Spectrum 6, but it is sharper, and appears at 1685 cm^{-1} and 1670 cm^{-1} , in Spectrum 7. The split into a doublet in the latter is, probably, the result of the formation of a cyclic dimer association where between the OH groups and the C=O groups of two molecules hydrogen bonds may have formed (XI). This supposition is strengthened by the fact that the band is split also



XI

with the sample in solution (1705 and 1685 cm^{-1}), and that the absorption by νOH exhibits a similar structure: its two maxima appear at 3320 cm^{-1} , and 3260 cm^{-1} , respectively. Dissolved (10^{-4} moles per litre) in dichloromethane, the samples show maxima at 3570 and $3500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$. The dimer structure is stabilized by the two molecules being in a position parallel to each other, or superposed, and the compact spatial arrangement thus resulting presents

a small surface to any attack of disruptive forces. Since the proton and the pillar-atoms in the associated structure are not co-linear and the ring comprises 16 atoms, the hydrogen bond is not very strong, accordingly the reduction of the frequency of the ν OH band is not very pronounced, either. It seems also possible that owing to mesomerism (XII), a stable cyclic trimer

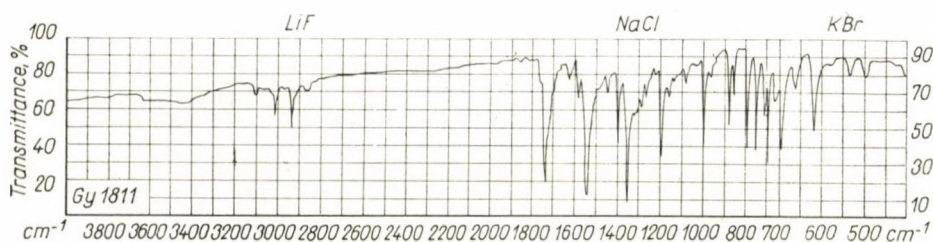


is formed wherein the hydrogen bonds are co-linear and both the O—H and C=O bonds are co-planar with the aromatic ring.

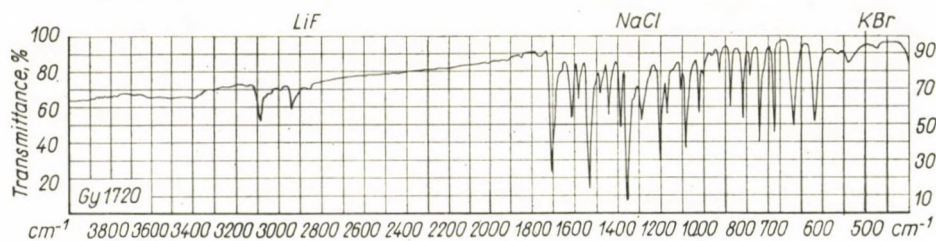
ν C=O band

Our suppositions are confirmed considerably by the stretching vibration frequencies of the carbonyl groups in the five compounds. Owing to very strong hydrogen bonds, the lowest wave numbers, 1680 cm^{-1} and 1670 cm^{-1} , are found in compounds II and III. This is similar to the situation with β -diketones, where the enol form has a similar structure and the carbonyl band is to be found at the same wave numbers. Of course, from the two compounds, compound III shows the lower ν C=O frequency because here the nitro group is in meta position in respect to the carbonyl group, and therefore cannot prevent a tendency, as it can in compound II where it is in para position, to approach limiting structure X. In the case of the other three compounds the frequency decreases, in the sequence VI, V, IV, to 1725 , 1715 and 1700 cm^{-1} , respectively. With these compounds the tendency of the C=O group to assume limiting structure X is less likely because there is no intramolecular hydrogen bond between the C=O and OH groups to favour structure X, and, on the other hand, an association of a similar character of the nitro group

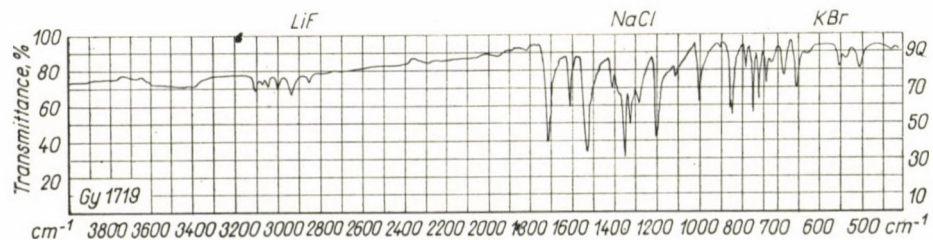
favours structure **VIII**; consequently the -I and -T effects of the nitro group become more pronounced. As a result of this, in compounds **IV**, **V**, and **VI** the $\nu\text{C}=\text{O}$ band appears at much higher wave numbers than in compounds **II** and **III**. Since in compound **IV** the carbonyl is in meta position to the nitro group, here limiting structure **X** is the most probable one, and this is the cause of the relatively low wave number, 1700 cm^{-1} . It is also perfectly clear why the highest $\nu\text{C}=\text{O}$ frequency, 1725 cm^{-1} , should appear in the case of compound **VI**; here this group is not in the plane of the aromatic ring, so there is no conjugation to keep this frequency down. An explanation of the relatively small frequency shift might be sought therein that simultaneously with conjugation also the opposed -I and -T effects of the nitro group are diminished.



Spectrum 8



Spectrum 9



Spectrum 10

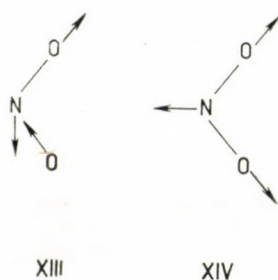
In evidence of the statement that the relative position of the carbonyl and nitro groups does indeed influence the stretching vibration frequency of the former, Spectra 8, 9, and 10 are shown (ortho-, meta-, and para-nitrophenacyl bromide, respectively) where in the same sequence, the $\nu\text{C}=\text{O}$ band is to be seen at 1730, 1707 and 1710 cm^{-1} .

νCH_2 bands

The asymmetric and the symmetric stretching vibration bands also show characteristic changes in frequency and intensity which conform to what has just been stated. Under the influence of the neighbouring carbonyl groups and that of the bromine atom, the methylene group is strongly polarized and the frequency of its stretching vibrations and the intensity of the corresponding band become accordingly higher [7]. This phenomenon is especially noticeable with compound VI where the carbonyl group, turned out of the common plane of the aromatic ring and nitro group, affects the methylene group with the full force of its electron affinity. There is a noticeable increase in frequency and band intensity in the case of compound IV too, where the $\text{C}=\text{O}$ and NO_2 groups are in meta position to each other. In the other three compounds, the presence of further substituents, namely OH and NO_2 , prevents the interaction mentioned before, since these substituents crowded out the CH_2 group so to speak, from the electron shift series. Of course, even so the νCH_2 bands appear at higher wave numbers than usual, owing to the effect exercised by the bromine atom. Generally, it can be stated that the dipole moment and the transition moment of the $\text{C}-\text{H}$ bond of the methylene group are increased by the carbonyl group in direct proportion to the electron affinity of the latter, or in direct proportion to the probability of the limiting structure IX.

νNO_2 bands

The evolution of the stretching vibration bands of the nitro groups is very interesting in the case of these compounds. From limiting structures VII and VIII, which represent the real electron distribution of the nitro group, it can be seen that with the former asymmetric stretching vibration (Formula XIII), with the latter the symmetric stretching vibration (Formula XIV), will cause a major change in the dipole moment of the $\text{N}-\text{O}$ bonds. Experimental data show unequivocally that between symmetric and antisymmetric (in respect to the rotational axis drawn between the mid-point of the distance $\text{Y}-\text{Y}$ and the atom X) vibration bands of any nonlinear XY_2 group having symmetric charge distribution, always the antisymmetrical one is the more intense, e.g. CH_2 , COO^- , etc., groups [8, 9]. This might be explained thereby



that in the extreme positions of the antisymmetric vibration one of the X—Y bonds is longer by twice the amplitude than the other, and the partial positive or negative charge of one of the Y atoms is also proportionally greater or smaller. The charge on the two oxygen atoms changes periodically during the antisymmetrical vibration; this means that the band intensity of the N—O bonds depends also on the bond order (electron density along the bond), and not on the electric dipole moment only. A greater change in dipole moment causes a more intensive absorption.

The situation is the same in case of the limiting structure **VII** of the nitro group. In limiting structure **VIII**, however, there is a smaller change of the dipole moment in antisymmetric vibration on account of the initially more localized charge distribution (that means that N—O bond order does not influence band intensity). At the same time, in a symmetric vibration the N atom becomes more polar because when it moves in the direction of the atom X, electron density is growing around it (this is the influence of the higher X—N bond order). Therefore the relative intensities of the two bands are opposite.

Accordingly, it is to be expected [7] that in a compound where limiting structure **VII** dominates, the intensity of the asymmetric NO_2 band will be the greater; and that in a compound where limiting structure **VIII** is the more probable one, the symmetric NO_2 band will be more intense.

Spectra of compounds **II**—**VI** do actually show these changes of the relative band intensities. Especially prominent is this change in the pair of compounds **II** and **III**. Due to the para C=O group involved in the hydrogen bonding in compound **II**, its NO_2 group approaches limiting structure **VII**; accordingly, the νNO_2 band assignable to the asymmetric vibration is much more intense than the corresponding band assignable to the symmetric mode of vibration. In compound **III**, the OH group which is electron repellent because of the hydrogen bond and +T effect, is in para position to the nitro group (the effect of the carbonyl in meta position can be neglected). Thus here limiting structure **VIII** is preponderant and, indeed, compared with Spectrum 1, in Spectrum 2 the relative intensities of the νNO_2 bands are

inverted and the band of the symmetric NO_2 stretching vibration is the more intensive one.

Also in compounds **IV**, **V** and **VI**, owing to intramolecular association the NO_2 group is in a state approaching limiting structure **VIII**, consequently here, too, the symmetric νNO_2 band is the more intensive one. Apart from this, in compound **VI** also a substantial increase of frequency is brought about by steric hindrance.

The variation in intensities is seen also in Spectra 8, 9 and 10; the discrepancies, however, are less because the electron shifts are smaller: no hydrogen bonds are present.

$\delta_s\text{NO}_2$ band

The band, in most cases appearing [10] near to 850 cm^{-1} , and generally [11] between 850 and 750 cm^{-1} , characteristic of aromatic nitro compounds is weak and not well assignable in compounds **III**–**VI**. (In the older literature this band had been attributed to $\text{CN}(\text{O}_2)$ stretching vibrations [12, 13, 14]; recently it was shown to be the band of the scissoring vibration of the NO_2 group [15, 16, 17]). In Spectrum 1, the very intensive absorption at 820 cm^{-1} is probably a band of this scissoring vibration. The appearance of another band at this wave number (between 825 and 805 cm^{-1}) might be expected, this band being the CH out-of-plane, in-phase vibration of the 1,2,4-substituted aromatic ring [18]. In this instant, however, this is not probable since compounds **III**, **IV**, **V**, though they are 1,2,4-trisubstituted aromatic compounds, have no intensive absorption bands in this region. The emergence of this band in Spectrum 1 is evidence for the different electronic configuration of the NO_2 group of compound **II**, compared with the other derivatives. The high intensity of the band is a result of increased polarization of the N—O bond. A comparative low frequency is quite easy to explain: The O atoms are farther apart, because the more intensive coupling of the two N—O bonds in the **VII** limiting structures (i. e. the uniform distribution of π electrons along the N—O bonds). This leads to the lowering of the scissoring frequencies in the case of any non-linear group of XY_2 type (and to the hightening of the stretching vibrations: see Table I [19]). This is explained so: during the scissoring vibrations an electrostatic repulsion occurs between the Y atoms (which is overcome by a greater excitation energy and therefore the frequency of the scissoring vibrations is greater, than that of any other deformational frequency of the XY_2 group). The electrostatic repulsion and therefore the frequency of the scissoring vibrations is the lower, the farther apart are the two Y (or O) atoms.

The increase of intensity is to be explained so, that the N—O bonds become more polar.

γ OH band

Owing to intramolecular associations, the γ OH band in compounds II–V has sharp contours, especially in Spectral 1 and 2 (strongest hydrogen bonding), and appears between 700 cm^{-1} and 650 cm^{-1} .

The original aim of our investigations was to confirm an interpretation of the peculiar behaviour of phenacyl bromides in a Darsens condensation [20]. The experimental findings have fully supported the former suggestions, thus this spectroscopic investigation proved very valuable in completing the evidence found in the course of preparative work.

Spectra were registered by a UR–10 type infrared spectrometer, with samples in potassium bromide.

SUMMARY

The infrared spectra of several derivatives of phenacyl bromide have been studied. Based on these, the structures of the hydrogen bonds present in the various molecules have been elucidated. The electron affinities of the substituents depend on the association structure, and these affinities are influenced of course by their respective positions also. Therefore the contours, frequencies and intensities of the spectrum bands are changed by hydrogen bonds. Thus the characteristics of the bands allow conclusions to be drawn in respect of the electronic structure of the molecules, and even concerning the changes of dipole moment in some bonds. In the case of one substance the spatial position of the carbonyl group could also be determined.

REFERENCES

1. SIPOS, G., CZUKOR, B., DOBÓ, I.: *Acta Phys. et Chem. Univ. Szeged*, **9**, 48 (1963).
2. SIPOS, G., SZABÓ, R.: *Acta Phys. et Chem. Univ. Szeged*, **7**, 126 (1961).
3. JONES, R. N., SANDORFY, C.: *Infrared and Raman Spectrometry*. (Weissberger, A.1 *Chemical Applications of Spectroscopy*) Interscience, New York (1956). p. 473.
4. MANGININ, A.: *Advances in Molecular Spectroscopy I–III*. (Pergamon, Press, Oxford) 1962. p. 1105.
5. PAULING, L.: *The Nature of the Chemical Bond*. (Cornell Univ. Press, New York) 1960. p. 274, 296.
6. VARSÁNYI, GY.: *Szerves kémiai spektroszkópia*. (Felsőoktatási Jegyzetellátó, Budapest) 1958. p. 207, 224. (In Hungarian.)
7. HERZBERG, G.: *Molekulaszínképek és molekulaszervezet I–II*. (Akadémiai Kiadó, Budapest) 1959. Vol. I., pp. 32–34. (In Hungarian.)
8. NAKANISHI, K.: *Infrared Absorption Spectroscopy*. (Holden Day, San Francisco) 1962. p. 20.
9. CROSS, A. D.: *Practical Infrared Spectroscopy*. (Butterworths, London) 1960. p. 63.
10. VARSÁNYI, GY.: *A szerkezetfelderítés fizikai módszerei I–II*. (Tankönyvkiadó, Budapest) 1963. Vol. I, p. 209. (In Hungarian.)
11. RAO, C. N. R.: *Chemical Applications of IR Spectroscopy*. (Academic Press, New York) 1963. p. 273.
12. GREEN, J. H. S., KINASTON, W., LINDSEY, A. S.: *Spectrochim. Acta* **17**, 486 (1961).
13. RANDLE, R. R., WHIFFEN, D. H.: *J. Chem. Soc.* **1952**, 4153.
14. SMIDT, D. C., PAN, C. Y., NIELSEN, J. R.: *J. Chem. Phys.* **18**, 706 (1950).
15. BROWN, J. F.: *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 6341 (1955).
16. CROSS, R. D., FASSEL, W. A.: *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4225 (1956).
17. PINCHAS, S., SAMUEL, D., SILVER, B. L.: *Spectrochim. Acta* **20**, 179 (1964).

18. NAKANISHI, K.: Infrared Absorption Spectroscopy. (Houlden-Day, San Francisco) 1962. p. 27.
 19. VARSÁNYI, GY.: A szerkezetfelderítés fizikai módszerei. (Tankönyvkiadó, Budapest) 1963. Vol. I., p. 108. (In Hungarian.)
 20. SIPOS, G., Private communication.

Table I*

		Spectrum 1	Spectrum 2	Spectrum 3	Spectrum 4	Spectrum 5
ν OH		3450 (broad)	3450 (broad)	3230	3300	3280
ν C = O		1678	1668	1725	1715	1700
ν CH ₂	as**	2982	2995—2985	3018	2980	2995
	s**	2932	2950—2940	2940	2930	2940
ν NO ₂ ****	as**	1535	1525	1550	1535	1530
	s**	<u>1362</u>	<u>1350</u>	<u>1445</u>	<u>1330</u>	<u>1330</u>
γ OH****		670	665	690—660	700—680	695—675

* Frequencies in cm⁻¹

** as = asymmetric, s = symmetric

*** From the pairs of asymmetric-symmetric bands the more intensive one is underlined

**** No evidence was sought for the given highly probable assignments of these bands, because to verify our suppositions the investigation of the unequivocally assignable ν OH and ν C = O bands were sufficient.

Über die Wirkung der Wasserstoffbindungen auf die in einigen Nitro- und Hydroxyderivaten des Acetophenons stattfindenden Elektronenverschiebungen

P. SOHÁR und GY. SIPOS

Zusammenfassung. Die Infrarotspektren verschiedener Phenacylderivate wurden ermittelt. Auf Grund dieser Spektren wurde die Struktur der in den unterschiedlichen Molekülen anwesenden Wasserstoffbindungen aufgeklärt. Die Elektronenaffinitäten der Substituenten unterliegen natürlich den aus ihrer relativen Stellung folgenden Wirkungen, sie werden durch die Assoziationsstrukturen geregelt. Dies kommt auch bei den Änderungen der Konture, Frequenzen und Intensitäten der zu den verschiedenen Gruppen zuzuschreibenden Spektrumbanden zum Ausdruck. Demgemäß können aus den Eigenschaften der Banden gewisse Folgerungen betreffs der Elektronenfeinstruktur der Moleküle bzw. gegebenenfalls bezüglich der Änderung des Dipolmoments einiger Bindungen gezogen werden. Bei einer Substanz war auch die Bestimmung der räumlichen Stellung der Carbonylgruppe möglich.

Влияние водородной связи на смещение электрона, происходящее в нитро- и гидроксизамещенных производных ацетофенона

П. ШОХАР и ДЬ. ШИПОШ

Резюме. Были сняты инфракрасные спектры некоторых производных фенацилбромида. На основе спектров были обнаружены структуры водородных связей в различных молекулах. Электроноакцепторные свойства заместителей, естественно, зависят от их соответствующих расположений, а также от ассоциационных структур. Это проявляется в изменении контуров, частот и интенсивностей спектральных полос, относимых к различным группам. Так из свойств полос можно делать заключения о тонкой электронной структуре молекул, и даже и об изменениях дипольных моментов отдельных связей. Для одного вещества оказалось возможным определить пространственное расположение карбонильной группы.

Dr. Pál SONÁR; Budapest IV. (Újpest) Szabadságharcosok u. 49.

Dr. György SIPOS; Szeged, Rerrich Béla tér 1.

THE ACID HYDROLYSIS OF STARCH

J. SZEJTLI

(Norwegian Institute of Seaweed Research, The Technical University of Norway, Trondheim, Norway)

Received January 26, 1965

On account of the industrial importance of the acid hydrolysis of starch, a large amount of work has been devoted to this process. For the most part, the scope of this research was purely practical. Investigations on the role of the acid concentration and temperature range were suited to actual industrial problems not allowing the calculation of thermodynamical data. The reaction was studied in another laboratory [1-3] but only as a function of acid concentration and temperature. As p_H data of required accuracy were not available [4], this hydrolysis has been reinvestigated.

The literature dealing with the influence of the acid concentration and the temperature is summarized in two recent papers [1, 2].

Experimental

733.5 mg of dry soluble starch (Merck) was dissolved in 75.819 g of water on a water bath. (For the analytical data of the starch see Table I.) To

Table I
Analytical data of starch
(Merck's soluble starch, dried for 40 hr. at 105° C)

Ash content	0.22%
Reducing power (as glucose)*	4.70%
Maximum of hydrolysis curve as mg glucose/100 mg starch* ..	111.0%
Limit of periodate consumption mole/mole**	1.02%
Polyglucose content	99.7%

* = based on ash-free dry material

** = as mole/mole glucose unit

10 ml aliquots were added 2 ml of hydrochloric acid of appropriate concentration. Hydrolysis and the analysis were carried out in the same way as described in the previous papers. The logarithmic hydrolysis curves are demonstrated in Figs. 1 and 2.

When evaluating the rate constants of starch hydrolysis, it is important to know that this process is the result of simultaneous reactions, each of them having its own characteristic k value. At a low extent of hydrolysis (below 5%), the ratio of non-terminal linkages to the terminal ones is high. Therefore the k value of the overall process is only about 1/3 of the one determined in high percentage hydrolysis (over 90%). Theoretically, k for first order reactions may be determined from a single point of the curve obtained on plotting the conver-

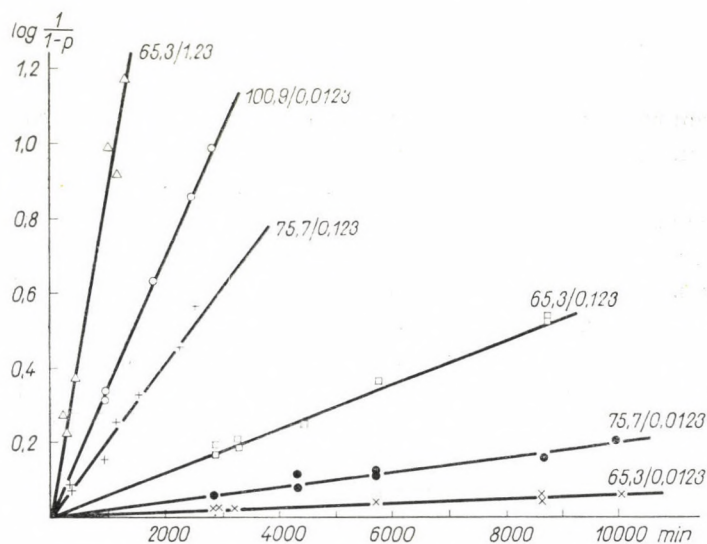


Fig. 1. Logarithmic hydrolysis curves ($^{\circ}\text{C}/\text{N HCl}$)

sion against time. In such cases as the acid hydrolysis of starch determination of k in this way is impossible both from the practical and theoretical point of view. The first-order k values increase continuously, since the α -1,4-glycosidic linkages of maltose are hydrolyzed about 3 times as fast as those in non-terminal positions of the polymer chain.

According to SAMEC [5, 6], the value of k in min^{-1} units (1 N H_2SO_4 , 80° , 3% starch) is $3.13 \cdot 10^{-3}$ in the 15th minute at 4.62% hydrolysis, while it is $4.10 \cdot 10^{-3}$ in the 240th minute at 62.7% hydrolysis.

According to SMIRNOW [7], at 100° $\text{pH} = 1.23$, and 14.2% hydrolysis, $k = 2.53 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$; at 64.9% it is $2.90 \cdot 10^{-3}$. In 0.05 N HCl (at 100°) at 24.3% hydrolysis, the k value is $2.32 \cdot 10^{-3}$, while at 78.1% it is $2.52 \cdot 10^{-3}$.

Generally these facts are not taken into account when calculating the k values. Therefore, the values of k published here and in other papers are to be regarded as overall k values, provided that they are calculated from data between 5 and 80% hydrolysis. These k values are not perfectly defined, since

in some cases the hydrolysis was carried out only to 10–15%, while in other cases up to 90–95% conversion.

The deviations of the k values mentioned above from the mean value between 5 and 78% hydrolysis never exceed 14%. Despite the difficulties encountered in defining the hydrolysis rate constants for starch hydrolysis, the use of average k values makes possible calculations such as those outlined in our previous paper.

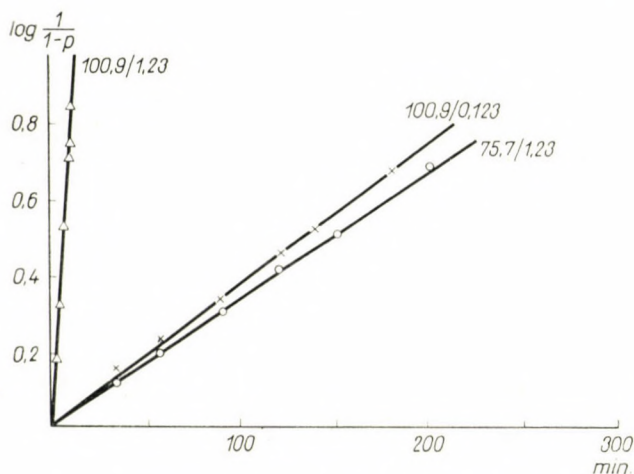


Fig. 2. Logarithmic hydrolysis curves

Table II

The acid hydrolysis rate constants for starch

t , °C	[HCl] N	pH	k , min ⁻¹	log k_r	ΔS^\ddagger cal · mole ⁻¹ · deg. ⁻¹
100.9	1.23	-0.163	$1.45 \cdot 10^{-2}$	-1.011	5.23
	0.123	0.976	$8.70 \cdot 10^{-3}$	-1.028	5.15
	0.0123	1.949	$7.86 \cdot 10^{-3}$	-1.044	5.08
75.7	1.23	-0.163	$7.53 \cdot 10^{-3}$	-2.295	5.19
	0.123	0.976	$4.71 \cdot 10^{-4}$	-2.295	5.19
	0.0123	1.949	$4.49 \cdot 10^{-5}$	-2.287	5.23
65.3	1.23	-0.163	$2.00 \cdot 10^{-3}$	-2.871	5.14
	0.123	0.976	$1.34 \cdot 10^{-4}$	-2.841	5.27
	0.0123	1.949	$1.23 \cdot 10^{-5}$	-2.846	5.25
Average					5.19

In this work the data obtained below 5% and above 70% hydrolysis were not taken into account when calculating the average of the k values.

The k values and ΔS^+ are shown in Table II.

Influence of acid concentration and temperature

The log k values as a function of the p_H are given in Fig. 3. The determination of the g values is shown in Table III. The data in this table are taken

Table III
Determination of "g" values for starch

$t, ^\circ\text{C}$	pH^{**}	$k \text{ min}^{-1}$	pH^{**}	k, min^{-1}	$g = \frac{\Delta \log k}{\Delta pH}$
65.3	1.949	$1.24 \cdot 10^{-5}$	0.976	$1.34 \cdot 10^{-4}$	1.062*
	0.976	$1.34 \cdot 10^{-4}$	-0.163	$2.00 \cdot 10^{-3}$	1.031*
75.7	1.949	$4.49 \cdot 10^{-5}$	0.976	$4.71 \cdot 10^{-4}$	1.049*
	0.976	$4.71 \cdot 10^{-4}$	-0.163	$7.53 \cdot 10^{-3}$	1.057*
79.7	0.008	$7.54 \cdot 10^{-3}$	1.126	$4.89 \cdot 10^{-4}$	1.062
97.3	1.569	$1.40 \cdot 10^{-3}$	1.984	$4.77 \cdot 10^{-4}$	1.125
	1.569	$1.40 \cdot 10^{-3}$	2.279	$2.39 \cdot 10^{-4}$	1.080
	1.984	$4.77 \cdot 10^{-4}$	2.279	$2.39 \cdot 10^{-4}$	1.016
	1.569	$1.40 \cdot 10^{-3}$	1.342	$2.40 \cdot 10^{-4}$	1.035
	1.984	$4.77 \cdot 10^{-4}$	1.342	$2.40 \cdot 10^{-3}$	1.093
	2.279	$2.39 \cdot 10^{-4}$	1.342	$2.40 \cdot 10^{-3}$	1.069
	0.808	$6.49 \cdot 10^{-3}$	0.392	$1.91 \cdot 10^{-2}$	1.100
99.7	1.297	$3.21 \cdot 10^{-3}$	1.970	$6.66 \cdot 10^{-4}$	1.016
	1.297	$3.21 \cdot 10^{-3}$	2.270	$3.06 \cdot 10^{-4}$	1.050
	1.970	$6.66 \cdot 10^{-4}$	2.270	$3.06 \cdot 10^{-4}$	1.126
100.0	1.064	$4.99 \cdot 10^{-3}$	1.440	$1.83 \cdot 10^{-3}$	1.160
	1.357	$2.44 \cdot 10^{-3}$	0.771	$1.01 \cdot 10^{-2}$	1.045
	1.064	$4.99 \cdot 10^{-3}$	0.771	$1.01 \cdot 10^{-2}$	1.033
100.6	0.972	$1.06 \cdot 10^{-2}$	1.996	$8.16 \cdot 10^{-4}$	1.087
100.9	1.949	$7.86 \cdot 10^{-3}$	0.976	$8.70 \cdot 10^{-3}$	1.073*
	0.976	$8.70 \cdot 10^{-3}$	-0.163	$1.45 \cdot 10^{-1}$	1.073*
103.0	1.410	$3.59 \cdot 10^{-3}$	0.330	$4.61 \cdot 10^{-2}$	1.025
	1.079	$7.85 \cdot 10^{-3}$	1.617	$1.87 \cdot 10^{-3}$	1.159
				Average***	= 1.071

* = calculated from the data of Table II. The average is 1.057. The other g values are calculated data from earlier work done in another laboratory [1].

** = calculated by Equations 1 and 2 given in a previous paper [4].

*** = the probable error of the mean is 0.006, i.e. $g = 1.071 \pm 0.006$

partly from Table II, partly from previous experiments [1, 2] in which they were not used for such calculations. The pH for these k values was calculated as outlined in a previous paper [4]. The average of the g values, calculated from data of the present experiments, is 1.057. This value is not significantly different from the total average of 1.071. The difference is 1.3%, which is within the probable experimental error. Therefore, 1.071 is an acceptable value. The non-linear character of k versus acid concentration was pointed out by ROLFE and

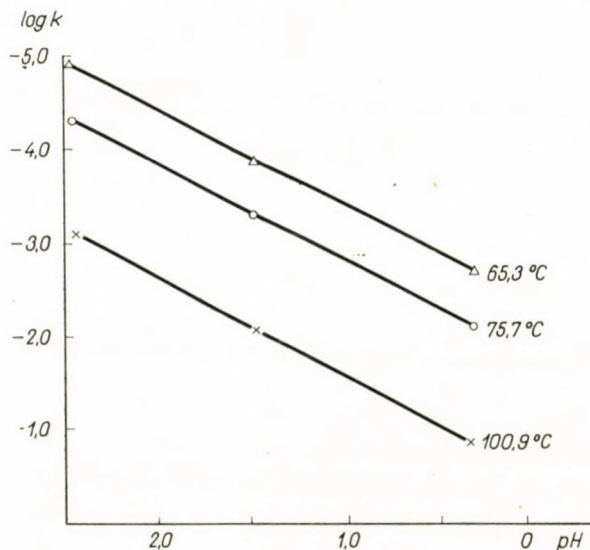


Fig. 3. The variation of $\log k$ with pH

Table IV
Determination of " E_a " and " d " for starch

[HCl] N	Temperature range, °C	$\Delta \frac{10^3}{T}$	$\Delta \log k$	E_a^+ cal/mole	d^{**}
1.23	100.9 — 75.7	0.1931	1.2846	30 435	16.711
	75.7 — 65.3	0.1166	0.5758	29 900	16.437
0.123	100.9 — 75.7	0.1931	1.2665	30 006	16.503
	75.7 — 65.3	0.1166	0.5459	28 348	15.464
0.0123	100.9 — 75.7	0.1931	1.2432	29 454	16.165
	75.7 — 65.3	0.1166	0.5588	29 018	15.891
			Average	29 527	16.205

$$* = \text{calculated as } 2.303 \cdot R \frac{\log k}{\Delta (10^3/T)}$$

$$** = \text{calculated as } \frac{\Delta \log k}{\Delta (10^3(T))} \cdot \frac{1}{T_1} - \log k_{r_1}$$

DEFREN [9]. They found that when hydrochloric acid concentration was increased 8 times (from 0.005 to 0.04 *N*), the rate constant increased to 9.11 times of the original. Later almost every other author has established that the relation between the *k* and the acid concentration is linear. According to SMIRNOV [7], $\log k = 0.569 - 1.072 \text{ pH}$ (100° C, hr⁻¹, acetate buffer). The 1.072 in this equation is the *g* value. It agrees excellently with 1.071, calculated in this work.

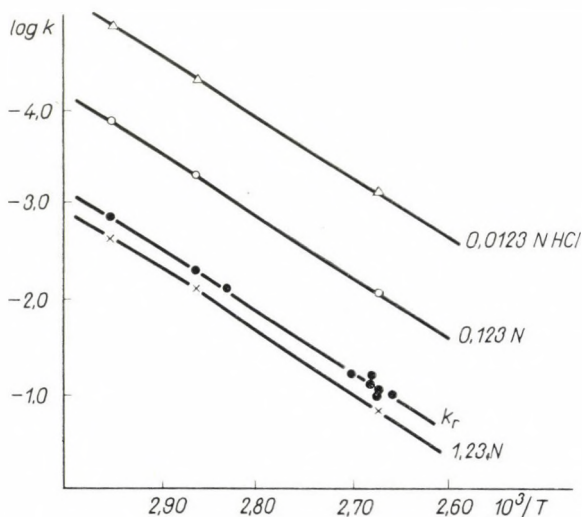


Fig. 4. $\log k$ as a function of the absolute temperature

The interpretation of this *g* value is not yet possible. Further investigations with other polysaccharides and with oligosaccharides, eventually also with glycosides, are needed [8].

The determination of E_a and *d* is demonstrated in Table IV. E_a values obtained from previous investigation and in the present work are given below for comparison:

FREUDENBERG <i>et al.</i> [11]	(18–30° C)	29.0 kcal/mole
Present experiments	(65–75° C)	29.1 "
Present experiments	(75–100° C)	30.0 "
MEYER <i>et al.</i> [10]	(80–100° C)	29.6 "
SADOVY [12]	(100–130° C)	31.0 "
SMIRNOV [7]	(100–110° C)	28.1 "
SMIRNOV [7]	(110–20° C)	29.6 "
SMIRNOV [7]	(120–130° C)	31.2 "
SMIRNOV [7]	(130–140° C)	35.5 "

Besides the different experimental conditions and the probable experimental error, the difference of these E_a values may be explained by the positive temperature dependence of E_a . The temperature dependence of E_a as

calculated from SMIRNOV's data is 172 cal/mole · degree while from the data of these experiments it is about 53 cal/mole · degree. For cellulose its value is about 65 cal/mole · degree [13].

Log k versus $10^3/T$ is represented in Fig. 4. This figure shows the log $kr-1/T$ relation, calculated from all k values which are shown in Table III. The determination of E_a from the slope of this line gave a value of 29.3 kcal/mole.

The values of ΔS^\ddagger (see in Table II) and of k_{calc} . (see in Table V) have

Table V
Comparison of the calculated and measured rate constants

$t, ^\circ\text{C}$	[HCl] <i>N</i>	pH	log k_r calculated	k, min^{-1} calculated	k, min^{-1} measured
100.9	1.23	-0.163	-1.054	$1.31 \cdot 10^{-1}$	$1.45 \cdot 10^{-1}$
	0.123	0.976		$8.21 \cdot 10^{-3}$	$8.70 \cdot 10^{-3}$
	0.0123	1.949		$7.79 \cdot 10^{-3}$	$7.86 \cdot 10^{-3}$
75.7	1.23	-0.163	-2.299	$7.47 \cdot 10^{-3}$	$7.53 \cdot 10^{-3}$
	0.123	0.976		$4.67 \cdot 10^{-4}$	$4.71 \cdot 10^{-4}$
	0.0123	1.949		$4.37 \cdot 10^{-5}$	$4.49 \cdot 10^{-5}$
65.3	1.23	-0.163	-2.849	$2.10 \cdot 10^{-3}$	$2.00 \cdot 10^{-3}$
	0.123	0.976		$1.32 \cdot 10^{-4}$	$1.34 \cdot 10^{-4}$
	0.0123	1.949		$1.23 \cdot 10^{-5}$	$1.24 \cdot 10^{-5}$
100.0	1.00	-0.058	-1.089	$9.38 \cdot 10^{-2}$	
	0.10	1.064		$6.11 \cdot 10^{-3}$	
	0.01	2.037		$5.72 \cdot 10^{-4}$	
80.0	1.00	-0.058	-2.070	$9.80 \cdot 10^{-3}$	
	0.10	1.064		$6.39 \cdot 10^{-4}$	
	0.01	2.337		$5.98 \cdot 10^{-5}$	
60.0	1.00	-0.058	-3.166	$7.86 \cdot 10^{-4}$	
	0.10	1.064		$5.12 \cdot 10^{-5}$	
	0.01	2.037		$4.80 \cdot 10^{-6}$	

been calculated with the aid of the average E_a and values from Table IV, and with $g = 1.057$.

The author is very much indebted to the Royal Norwegian Council for Scientific and Industrial Research for the award of the Postdoctorate Fellowship that made this work possible, and to Mr. B. LARSEN for revision of the English text of this paper.

SUMMARY

The first-order reaction rate constant of the acid hydrolysis of starch between 65 and 100° C is proportional to the 1.071th power of the hydrogen ion activity, the latter being measured at room temperature. The physical meaning of this so-called "g" value is not yet

known. Similar observations have been made in case of other polysaccharides. The energy of activation between 65 and 75° C is 29.1 kcal/mole, between 75 and 100° C it is 30.0 kcal/mole. This entropy of activation is 5.19 kcal/mol-degree.

REFERENCES

1. HOLLÓ, J., SZEJTLI, J.: Die Stärke **13**, 327 (1961).
2. HOLLÓ, J., SZEJTLI, J.: Die Stärke **15**, 320 (1963).
3. HOLLÓ, J., SZEJTLI, J.: Ernährungsforschung **8**, 504 (1963).
4. SZEJTLI, J.: Acta Chim. Hung. **45**, 141 (1965).
5. SAMEC, M.: Rad Hrvatske Akad. znanosti i umjetnosti **274**, 14 (1942).
6. SAMEC, M., DERMEJ, M.: Gaz. chim. Ital. **72**, 145 (1942).
7. SMIRNOW, W. A.: Trudy Leningradskogo Techn. Inst. Pishchevoi Prom. **13**, 116 (1956).
8. SZEJTLI, J.: Acta Chim. Hung. **45**, 153 (1965).
9. ROLFE, G., DEFREN, G.: J. Am. Chem. Soc. **18**, 869 (1896).
10. MEYER, K. H., HOPF, H., MARK, H., Ber. **62**, 1103 (1929).
11. FREUDENBERG, K., KUHN, W., DÜRR, W., BOLZ, F., STEINBRUNN, G.: Ber. **63**, 1510 (1930).
12. SADOVY, I. E.: Trudy Vhoronezhskogo Techn. Inst. Pishchevoi Prom. **3-4**, 89 (1939).
13. NELSON, M. L.: J. Polymer Sci. **43**, 351 (1960).

Über die saure Hydrolyse der Stärke

J. SZEJTLI

Zusammenfassung. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante erster Ordnung der sauren Hydrolyse der Stärke ist im Temperaturbereich von 65 bis 100° C der 1,071ten Potenz der bei Zimmertemperatur gemessenen Wasserstoffionenaktivität proportional. Die physikalische Bedeutung dieser sogenannten „g“-Konstante ist noch ungeklärt.

Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei anderen Polysacchariden gemacht.

Die Aktivierungsenergie betrug 29,1 kcal/mol im Temperaturbereich von 65 bis 75° C bzw. 30 kcal/mol von 75 bis 100° C, die Aktivierungsentropie hingegen 5,19 cal. mol⁻¹. Grad⁻¹.

Кислотный гидролиз крахмала

И. СЕЙТЛИ

Резюме. Константа скорости первого порядка для кислотного гидролиза крахмала в интервале 65—100° C пропорциональна активности иона водорода (измеренной при комнатной температуре) в степени 1,071. Физический смысл этой, так называемой, константы «g» еще не известен. Подобные результаты наблюдались и в случае других полисахаридов. Энергия активации между 65 и 75° C имеет значение 29,1 ккал/моль, а между 75 и 100° C — 30 ккал/моль. Энтропия активации равна 5,19 ккал.моль⁻¹.град⁻¹.

Dr. József SZEJTLI; Institut für Ernährung, 1505 Postdam-Rehbrücke, Arthur-Scheunert-Allee 114—116, DDR.

SYNTHESE HÖHERER DL- α -AMINODICARBONSÄUREN

M. AUGUSTIN

(Institut für organische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle—Wittenberg)

Eingegangen am 16. März 1965

Untersuchungen der letzten Jahre ergaben, daß außer der Asparaginsäure und Glutaminsäure auch die höheren Glieder in der Reihe der α -Aminodicarbonsäure in der Natur vorhanden sind. Das aus dem Mycelium des *Penicillium chrysogenum* isolierte Tripeptid [1] γ -(α -Amino adipyl)-cysteinylvalin, die mit Sicherheit feststehende Beteiligung der α -Amino adipinsäure an der Biosynthese des Lysins und ihre kürzlich erfolgte Isolierung aus der Hefe [2] bestätigt diese Ansicht. Das nächste Glied, die α -Aminopimelinsäure, wurde papierchromatographisch aus Extrakten grüner Pflanzen isoliert. Von den höheren Homologen dieser Reihe sind diesbezüglich keine Angaben bekannt; es ist aber damit zu rechnen, daß sie auch in der Natur vorhanden sind. Gerade letzterer Gesichtspunkt macht einen vereinfachten Syntheseweg erforderlich, der in dieser Arbeit beschrieben werden soll.

Tabelle I gibt einen Überblick über Eigenschaften und Literatur bisheriger Synthesen der von uns untersuchten höheren DL- α -Aminodicarbonsäuren.

Tabelle I

α -Aminosäure	F	Literatur
DL α -Amino adipinsäure(Aad)	202—203 (Zers.)	[3,4,5,6,7,8]
DL α -Aminopimelinsäure(Api)	220—222 (Zers.)	[5,7,9,10,11]
DL α -Aminokorksäure(Ako)	231—233 (Zers.)	[7,12,13]
DL α -Aminoazelaensäure(Aaz)	235—236 (Zers.)	—
DL α -Aminosebazinsäure(Ase)	233—234 (Zers.)	[13,14]
DL α -Aminoundekandisäure(Aun)	226—228 (Zers.)	[14]
DL α -Aminododekandisäure(Ado)	224—225 (Zers.)	—
DL α -Aminobrassylsäure(Abra)	217—219 (Zers.)	[15]

Die bisher bekannten Synthesen der DL- α -Aminodicarbonsäuren gingen meist von in α -Stellung durch reaktionsfähige Gruppen substituierten Dicarbonsäureestern aus, die dann leicht in die Aminosäuren zu überführen waren.

Es handelte sich dabei um Halogen-, Keto- oder Phenylhydrazon- und Oximgruppierungen. Andererseits war es möglich, mittels Malonestersynthese entsprechend gebauter ω -Halogenmonocarbonester, Ringöffnungsreaktion (Aad und Api) und durch Hydrolyse von substituierten Thiophenderivaten (Ase, Aun) diese Aminosäuren zu erhalten.

In dieser Arbeit soll nun ein einheitlicher und einfacher Syntheseweg beschrieben werden, der bei allen Aminosäuren von den entsprechenden Dicarbonsäuren ausgeht. Als reaktionsfähige Gruppe wählten wir die Halogengruppierung, speziell die α -Bromdicarbonsäuredimethylester, die wir aus den Dicarbonsäuren über das Dichlorid, das α -Bromdichlorid und anschließende Veresterung in 40–50%iger Ausbeute herstellen konnten*. Kürzlich hat TEICHMANN [16] ebenfalls auf gleiche Weise diese Verbindungen herstellen können. Wir sind unabhängig voneinander zu fast gleichen Resultaten gekommen. Durch fraktionierte Destillation im Ölpumpenvakuum (1,5 Torr) war es uns mittels der Brechungsindices möglich, die Fraktionen herauszuschneiden, die dann für die weiteren Umsetzungen verwendbar waren. Dabei konnten wir fast immer die Fraktionen mit den Brechungsindices n_D^{20} 1,4600–1,4700 zur Aminierung mit ammoniakalischem Äthanol in der Druckflasche bei 65° einsetzen. Nach anschließender Hydrolyse erhielten wir in 60–90%iger Ausbeute (bezogen auf eingesetzte Bromverbindung) die reinen DL α -Aminodicarbonsäuren. Die IR-Spektren und papierchromatographischen Versuche sowie die Analysenwerte beweisen die Reinheit und Einheitlichkeit dieser Verbindungen.

Auf diese Weise konnten wir erstmalig die DL α -Aminoazelaensäure (Aaz) und die DL α -Aminododekandisäure [17] (Ado) in guten Ausbeuten darstellen. Außerdem ist die DL α -Aminoundekandisäure, die bisher nur über ein schwer herstellbares Thiophenderivat zugänglich war, leicht zu erhalten. Bei der Synthese von Api, Ako und Ase wurden in Abweichung zur Literatur die leichter zugänglichen Bromester mit Ammoniak umgesetzt und dadurch ein Arbeiten im Autoklaven umgangen.

Beschreibung der Versuche

α -Bromadipinsäuredimethylester (I)

48 g Adipinsäure und 100 ml Thionylchlorid wurden 2 h am Rückfluß auf dem siedenden Wasserbad erhitzt und beim schwachen Sieden mit 15,5 ml Brom tropfenweise versetzt. Vorher wurde ein Körnchen Jod zum Anspringen der Reaktion zugefügt. Nachdem alles Brom zugegeben war, blieb die Lösung über Nacht stehen, dann wurde sie vorsichtig in 300 ml absolutes Methanol gegossen und noch 1–2 h gerührt. Danach kam die Mischung in 300 ml Wasser, wobei sich der Ester am Boden absetzte. Die gesamte Lösung wurde dreimal mit Äther ausgezogen, die Ätherextrakte mit Wasser, Natriumhydrogencarbonatlösung und wieder mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde im Ölpumpenvakuum fraktioniert.

* *Anmerkung:* Durch oftmalige Destillation des Vorlaufes konnten die Ausbeuten der Bromester auf 55–65% gesteigert werden.

Die Fraktion $K_{P_{1,5}}$ 115–125° und n_D^{20} 1,4580–1,4680 wurde aufgefangen. Ausbeute: 43 g (52% d. Th.) Nur diese Fraktion konnte zur Aminierung verwendet werden.

α -Brompimelinsäuredimethylester (II)

Aus 55 g Pimelinsäure und 80 ml Thionylchlorid wurde das Säurechlorid wie unter I hergestellt, anschließend mit 10,6 ml Brom bromiert und schließlich mit Methanol umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurde die Fraktion $K_{P_{1,5}}$ 125–130° und n_D^{20} 1,4618–1,4700 abgetrennt und zur Aminierung verwendet. Ausbeute: 38,6 g (42% d. Th.).

α -Bromkorksäuredimethylester (III)

Aus 50 g Korksäure und 80 ml Thionylchlorid, sowie nach Zugabe von 11,8 ml Brom und üblichem Umsatz mit Methanol wurden 35 g einer Fraktion $K_{P_{1,5}}$ 146–151° und n_D^{20} 1,4640–1,4700 erhalten. Ausbeute 45% d. Th.

α -Bromazelainsäuredimethylester (IV)

Aus 50 g Azelainsäure und 80 ml Thionylchlorid entstanden nach Zugabe von 10,2 ml Brom und Umsatz mit Methanol 34 g einer Fraktion $K_{P_{1,5}}$ 134–138° und n_D^{20} 1,4608–1,4715. Ausbeute 44% d. Th.

α -Bromsebazinsäuredimethylester (V)

50 g Sebazinsäure, 80 ml Thionylchlorid und 9,2 ml Brom wurden wie unter I umgesetzt und aufgearbeitet. Ausbeute: 32 g einer Fraktion $K_{P_{1,5}}$ 140–148°; n_D^{20} 1,461–1,470. Ausbeute 42% d. Th.

α -Bromundekandisäuredimethylester (VI)

24 Undekandisäure und 68 ml Thionylchlorid wurden wie unter I umgesetzt mit 5,25 ml Brom bromiert und mit Methanol behandelt. Die Fraktion $K_{P_{1,5}}$ 167–177° und n_D^{20} 1,4602–1,4713 wurde abgetrennt. Ausbeute 16,1 g (45% d. Th.).

$C_{13}H_{23}BrO_4$ (323,4). Ber. C 48,2; H 7,12; Br 24,8. Gef. C 47,9; H 7,04; Br 24,2%.

α -Bromdodekandisäuredimethylester (VII)

50 g Dodekandisäure und 140 ml Thionylchlorid wurden wie unter I umgesetzt mit 10,2 ml Brom bromiert und mit Methanol behandelt. Die Fraktion $K_{P_{1,5}}$ 175–192° und n_D^{20} 1,4587–1,4722 wurde abgetrennt. Ausbeute 29 g (40% d. Th.).

$C_{14}H_{25}BrO_4$ (337). Ber. C 50,0; H 7,42; Br 23,8. Gef. C 49,7; H 7,41; Br 23,6%.

DL- α -Amino adipinsäure (VIII)

In einer geschlossenen Gasdruckflasche (200–250 ml Inhalt) wurden 4 g α -Bromadipinsäuredimethylester (I) und 90 ml durch Ammoniak gesättigter absoluter Äthanol 6 Tage bei 60–65° gehalten. Insgesamt wurden 9 Flaschen mit 36 g Bromester als Gesamtmenge angesetzt. Nach Vereinigung der Flascheninhalte wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft, mit 100 ml Wasser versetzt, wieder eingedampft, der Rückstand 4 h mit 40 ml 12 n HCl am Rückfluß erhitzt, und die Flüssigkeit wieder im Vakuum eingedampft. Der Rückstand mußte in wenig Wasser gelöst und die Lösung heiß filtriert werden. Nun konnte langsam Anilin zugefügt werden, bis ein Überschuß davon vorhanden war. Dabei fiel die Aminosäure aus, die nach dem Stehenlassen im Eisschrank über Nacht abfiltriert und mit 50%igem Äthanol halogenfrei gewaschen wurde. Das Produkt mußte nochmals in 50%igem Äthanol aufgeschlämmt, scharf abgesaugt und im Vakuumexsiccator anschließend getrocknet werden. Ausbeute: 24 g (93% d. Th.). F. 202° (Zers.)

DL- α -Aminopimelinsäure (IX)

Aus 19,6 g II entstanden wie unter VII 7,6 g DL- α -Aminopimelinsäure (60% d. Th.) F. 220–222° (Zers.).

Abweichend von der Aufarbeitung VIII fiel nach Zugabe des Anilins meist kein Niederschlag aus. Man mußte dann die Lösung ausäthern, die wäßrige Lösung im Vakuum einengen und dann mit absolutem Äthanol ausfällen.

$C_7H_{13}NO_4$ (175). Ber. C 43,0; H 7,43; N 8,01. Gef. C 48,0; H 7,79; N 8,06%.

L- α -Aminokorksäure (X)

Aus 36 g **III** entstanden 15 g DL- α -Aminokorksäure (61,5 % d. Th.). F 230° (Zers.).
 $C_8H_{13}NO_4$ (189). Ber. C 50,06; H 7,95; N 7,4. Gef. C 50,10; H 7,86; N 7,35%.

DL- α -Aminoazelaensäure (XI)

Aus 26 g **IV** entstanden 10,6 g DL- α -Aminoazelaensäure (59% d. Th.) F 235° (Zers.).
 $C_9H_{17}NO_4$ (203). Ber. C 53,7; H 8,45; N 6,97. Gef. C 53,63; H 7,56; N 6,83%.

DL- α -Aminosebazinsäure (XII)

Aus 36 g **V** entstanden 20 g DL- α -Aminosebazinsäure (75% d. Th.) F. 227° (Zers.).
 $C_{10}H_{19}NO_4$ (217). Ber. C 55,3; H 8,75; N 6,45. Gef. C 55,6; H 8,83; N 6,61%.

DL- α -Aminoundekandisäure (XIII)

Aus 61 g **VI** entstanden 33 g DL- α -Aminoundekandisäure (76% d. Th.) F. 226—228°
 (Zers.)
 $C_{11}H_{21}NO_4$ (231). Ber. C 57,0; H 9,12; N 6,1. Gef. C 56,85; H 9,06; N 6,28%.

DL- α -Aminododekandisäure (XIV)

Aus 29 g **VII** entstanden 10 g DL- α -Aminododekandisäure (51% d. Th.) F. 223—225°
 (Zers.)
 $C_{12}H_{23}NO_4$ (245). Ber. C 58,7; H 9,4; N 5,7. Gef. C 58,3; H 9,24; N 6,04%.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird ein einfaches und einheitliches Verfahren zur Synthese von höheren DL- α -Aminodicarbonsäuren über die α -Bromdicarbonsäuredimethylester beschrieben. Die Glieder der Reihe DL- α -Aminoazelaensäure bis zur DL- α -Aminododekandisäure konnten auf diese Weise lückenlos in 50—90%iger Ausbeute dargestellt werden. Dabei wurden DL- α -Aminoazelaensäure und DL- α -Aminododekandisäure erstmalig synthetisiert.

LITERATUR

1. ARNHEIM, H. R. V., ARTMAN, M., MORRIS, D., TOMS, E. J.: *Biochem. J.* **76**, 353, 357 (1960).
2. MORIMOTO, H., KAWASHIMA, H., M. YAMANO, M.: *Biochem. Z.* **341**, 120 (1964).
3. GREENSTEIN, J. P., WINITZ, M.: *Chemistry of the Amino Acids* (J. Wiley and Sons, Inc., New York—London) Vol. 3, S. 2410.
4. WAELSCH, H., OWADES, P., MILLER, H. K., BOREK, F.: *J. biol. Chem.* **166**, 273 (1946).
5. LINSTEAD, R. P., WANG, A. B. L.: *J. chem. Soc. (London)* **1937**, 807.
6. JNONE, Y., SONO, S.: *J. Agr. Chem. Soc. Japan* **23**, 396 (1950). *C. A.* **1952**, 3959 b.
7. FREIDLINA, R. KH., KOST, V. N., VASILEWA, T. T., NESMEJANOW, A. N.: *Iswest. Akad. Nauk UdSSR* **1959**, 826.
8. SCHOSTAKOWSKI, M. F., RABINOWITSCH, M. S., PREOBRASCHENSKAJA, E. V., ZYKOWA, G. N.: *Shurn. Obshch. Khim.* **30**, 67 (1960).
9. DIECKMANN, W., *Ber.* **38**, 1654 (1905).
10. FEOFILAKTOW, V. V.: *C. A.* **1943**, 2347.
11. WADE, R., BIRNBAUM, S. M., WINITZ, M., KOEGEL, R. J., GREENSTEIN, J. P.: *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 648 (1957).
12. WOOD, J. L., DU VIGNEAUD, V.: *J. Amer. chem. Soc.* **67**, 210 (1945).
13. TREIBS, W., REINHECKEL, H.: *Ber.* **89**, 51 (1956).
14. GOLDFARB, J. A. L., FABRITSCHNYI, B. P., SCHALAWINA, J. F.: *Iswest. Akad. Nauk (UdSSR)* **1956**, 1276.
15. ELKS, J., HEMS, B. A., RYMAN, B. E.: *J. chem. Soc. (London)* **1948**, 1386.
16. TEICHMANN, B.: *Acta Chim. Hung.* **41**, 331 (1964).
17. Nomenklatur der höheren α -Aminodicarbonsäuren s. Beilstein **4**, E III S. 1555—1562 (1963).

Synthesis of higher DL- α -Amino-dicarboxylic acids

M. AUGUSTIN

Summary. A simple and uniform method is described for the synthesis of higher DL- α -Amino-dicarboxylic acids through the dimethyl- α -bromdicarboxylates. The members of the series from DL- α -Aminoadipic acid until DL- α -Aminododecan diacid were all synthesized in this manner in yields of 50 to 90%. This is the first synthesis of DL- α -Aminoazelaic acid and DL- α -Amino-dodecan diacid.

Синтез высших DL- α -аминокислот

M. АУГУСТИН

Резюме. Был описан простой и общий путь синтеза высших DL- α -аминодикарбоновых кислот через диметилловые эфиры α -бром-дикарбоновых кислот. Таким путем удалось получить все члены ряда от DL- α -аминоадипиновой кислоты до DL- α -аминододекан-дикислоты с выходом 50—90%. При этом, впервые были синтезированы DL- α -аминозелаиновая кислота и DL- α -аминододекан-дикислота.

Dr. M. AUGUSTIN; 402 Halle (Saale), Mühlforte 1, DDR

Printed in Hungary

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója

Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor

A kézirat nyomdába érkezett: 1965. VI. 30. — Terjedelem: 8 (A/5) ív, 70 ábra

65.61017 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 with 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 один том. 4 тома публикуются в год.

Предназначенные для публикации рукописи следует направлять по адресу:

Acta Chimica
Budapest 502, Postafiók 24.

По этому же адресу направлять всякую корреспонденцию для редакции.

Подписная цена «Acta Chimica» — 110 форинтов за том. Заказы принимает предприятие по внешней торговле книг и газет «Kultúra» (Budapest I. Fő utca 32. Текущий счет № 43-790-057-181) или его заграничные представительства и уполномоченные.

INDEX

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

- BURGER, K., RUFF, F., RUFF, I. and EGYED, I.: Some Theoretical and Practical Problems in the Use of Organic Reagents in Chemical Analysis, VI. Hydrogen Bridges and Donor π Bonds in the Salicylaldoxime Complexes of Transition Metals..... 1
- DÉVAY, J. und SCHÜTZ-RATKOVICS, R.: Bemerkungen über die Verwendung der oszillorographischen Methode zur quantitativen Analyse 23
- BRAUN, T., HRADIL, M., JESENÁK, V. and TÖLGYESSY, J.: Radiocoulometric Titrations.... 35

PHYSIKALISCHE CHEMIE — PHYSICAL CHEMISTRY — ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- BILLES, F.: Determination of Independent Internal Coordinates of Chain Molecules 45

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY — ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- SOHÁR, P. and SIPOS, GY.: Effect of Hydrogen Bonds on the Electronic Displacements in Some Nitro- and Hydroxy-Derivatives of Acetophenone 63
- SZEJTLI, J.: The Acid Hydrolysis of Starch 77
- AUGUSTIN, M.: Synthese höherer DL- α -Aminodicarbonsäuren 85

10. XI. 1965

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM
HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

L. ERDEY, K. POLINSZKY, G. SCHAY

AC

R. BOGNÁR, GY. BRUCKNER, L. CHOLNOKY, Z. CSÜRÖS,
T. ERDEY-GRÚZ, Z. FÖLDI, M. FREUND, Á. GERECS, GY. HARDY,
Á. KISS, M. KORACH, B. LENGVEL, F. MÁRTA, J. PROSZT,
Z. SZABÓ, P. SZŐR, L. VARGHA, K. VAS

REDIGIT

S. MÜLLER

TOMUS 46.

FASCICULUS 2.



AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

1965

ACTA CHIM. HUNG.

ACTA CHIMICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK
IDEGEN NYELVŰ KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI

MÜLLER SÁNDOR

TECHNIKAI SZERKESZTŐK

FINÁLY ISTVÁN és DEÁK GYULA

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

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

A közlésre szánt kéziratok a szerkesztőség címére (Budapest 112, postafiók 39) küldendők.

Ugyanerre a címre küldendő minden szerkesztőségi levelezés. A szerkesztőség kézi iratokat nem ad vissza.

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 képviselőiteinél 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 Umfangs. 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.

POLAROGRAPHY OF ZINC IN AQUEOUS MIXTURES OF ETHYLENE GLYCOL AND PROPANOL

K. ZUTSHI and J. N. GAUR

(Department of Chemistry, University of Rajasthan, Jaipur, India)

Received April 26, 1965

The polarographic determination of zinc is of special significance because its determination by classical methods presents a number of difficulties. In solutions with pH less than 5 or 6 the diffusion current of zinc is not well developed because the reduction wave of hydrogen follows that of zinc closely. The fact that the half-wave potential of zinc is more negative than those of the common metals like copper, cadmium, lead, etc., usually requires the prior removal of such metal before zinc can actually be determined. Complexation also has a very limited scope since zinc itself forms complexes which are as stable as those of the interfering metals.

PRAZLER [1], LINGANE [2], PINES [3], STOUT and LEVY [4] and others have carried out the determination of zinc polarographically in different supporting electrolytes. MATSUYAMA [5] has investigated the change in diffusion current of some metal ions in ethanol-water mixtures. No work seems to have been done on the estimation of zinc in mixtures of non-aqueous supporting electrolytes. The present paper reports the results of the polarographic studies of zinc in the aqueous mixtures of ethylene glycol and propanol in ammonium bromide supporting electrolyte.

Experimental

Reagent grade chemicals were taken for the preparation of various solutions used. A stock solution of Zn^{2+} was prepared by dissolving the reagent grade $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ in conductivity water and was standardized potentiometrically with potassium ferrocyanide using 1% potassium ferrocyanide as redox indicator. Solution of purified ammonium bromide was used as supporting electrolyte. Aqueous mixtures of doubly distilled ethylene glycol and propanol up to 60% concentrations were used in the supporting electrolyte. Polarograms were recorded manually with a Heyrovsky system L. P. 55 polarograph using 'H' type polarographic cell with a saturated potassium chloride agar-agar bridge. The d. m. c. had the following characteristics: m 2.12 mg/sec and t_1 3.6 sec (at an applied voltage of -1.0 V in 0.1 M sodium formate solution). A L. P. 0.023 conduscope was used for determining the resistance of the cell to measure the I. R. drop correction.

All the measurements were carried out at a temperature of $25 \pm 0.1^\circ C$. Purified hydrogen was used for the removal of dissolved oxygen. In case of propanol, hydrogen was passed through a presaturated solution having the same composition as that of the experimental solution to minimize the decrease in propanol concentration due to volatilization during deaeration. In mixtures of 40–60% propanol concentration, hydrogen was allowed to pass for at least an hour, to ensure complete deaeration, since oxygen is more soluble in propanol

than in water. To see that the current was diffusion-controlled i_d was plotted against \sqrt{h} . This was verified from the temperature coefficient measurements also. The reversibility of the reduction of Zn^{2+} was checked by plotting $\log i/i_d - i$ Vs. E_d . The half-wave potentials were determined both by graphical and wave height methods. Viscosity measurements were made by using an Ostwald Viscometer and the density was determined by a pycnometer.

Results

Zn^{2+} produces a single, well defined reduction wave in all the solutions. In presence of dissolved oxygen zinc produces a three-wave polarogram in the supporting electrolyte used. Maxima suppressor was not needed since no maximum appeared in its absence. The diffusion current decreases with the increasing concentration of ethylene glycol and propanol. The plot of i_d against \sqrt{h} was found to be a straight line passing through the origin in Fig. 1. The temperature coefficient of the diffusion current was found to be nearly 1.2% in all the solutions. Both these results indicate that the current is diffusion

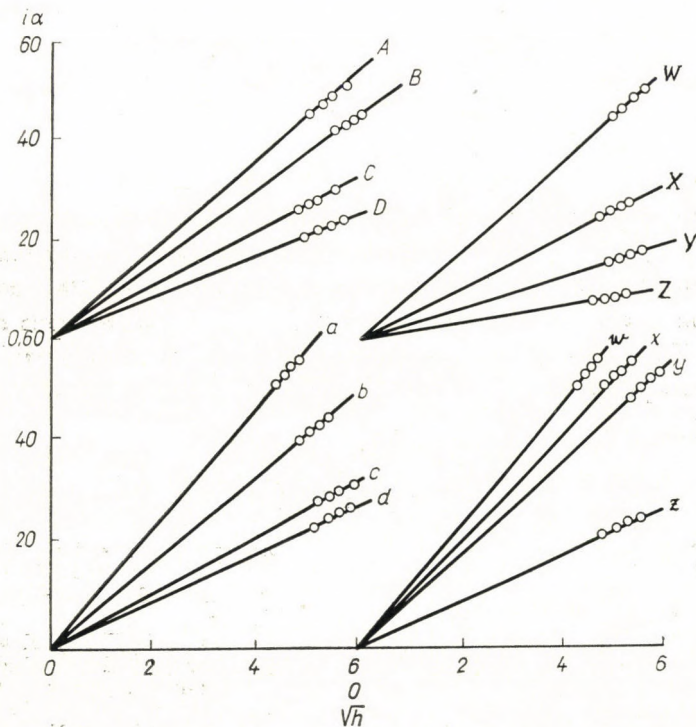


Fig. 1. Plot of i_d/\sqrt{h} in 1 mM Zn^{2+}

Curve a: 0.5 M; curve A: 1.0 M NH_4Br aq.;
 Curve a: 0.5 M; curve B: 1.0 M NH_4Br + 20% ethylene glycol; curve c: 0.5 M; curve C:
 1.0 M NH_4Br + 40% ethylene glycol; curve d: 0.5 M; curve D: 1.0 M NH_4Br + 60% ethy-
 lene glycol
 Curve w: 0.5 M; curve W: 1.0 M NH_4Br aq.; curve x: 0.5 M; curve X: 1.0 M NH_4Br + 20%
 propanol; curve y: 0.5 M; curve Y: 1.0 M NH_4Br + 40% propanol; curve z: 0.5 M; curve
 Z: 1.0 M NH_4Br + 60% propanol

controlled in the supporting electrolyte at all concentrations of ethylene glycol and propanol. The plot of $\log i/i_d - i$ vs. $Ed \cdot e$ was linear and the slopes indicate that the reduction is reversible. The results have been incorporated in Table I.

Table I
1 mM Zn^{2+} in aqueous ethylene glycol and propanol
(0.5 M NH_4Br supporting electrolyte)

	Ethylene glycol %				Propanol %			
	0	20	40	60	0	20	40	60
i_d ; μA	2.867	2.111	1.543	1.35	2.867	2.78	2.65	1.234
$E_{1/2}$; V Vs. S. C. E.	-1.075	-1.070	-1.040	-1.010	-1.075	-1.080	-1.1005	-1.085
Temperature coefficient	1.2	1.2	1.4	1.26	1.25	1.20	1.10	1.40
$D_{1/2}$ 10^{-3}	2.95	1.947	1.474	1.094	2.95	2.433	2.394	1.058

(1 M NH_4Br supporting electrolyte)

i_d ; μA	2.54	2.168	1.386	1.077	2.54	1.34	0.86	0.43
$E_{1/2}$; V Vs. S. C. E.	-0.990	-0.958	-0.940	-0.915	-0.990	-1.01	-1.025	-1.085
Temperature coefficient	1.2	1.18	1.22	1.24	1.2	1.15	1.2	1.4
$D_{1/2}$ 10^{-3}	2.616	2.234	1.428	1.103	2.468	1.3	0.84	0.182

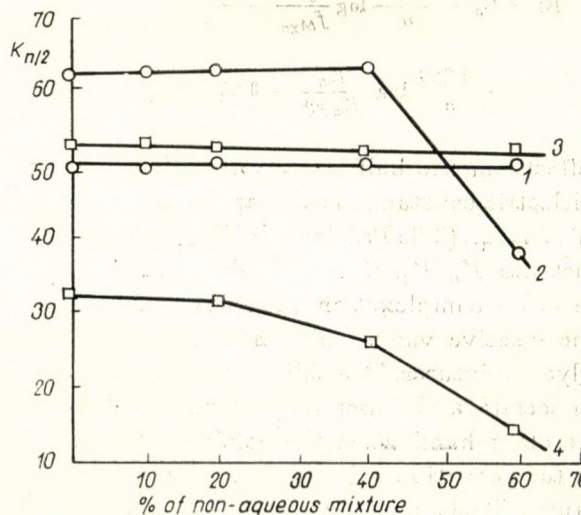


Fig. 2
Curves 1 and 3: ethylene glycol
curves 2 and 4: propanol

With the increasing concentration of ethylene glycol the half wave potential shifts towards the positive side. In the aqueous mixtures of propanol the shift in the half-wave potential was found to be negative. The product of $K_n^{1/2}$ (K diffusion current; n viscosity coefficient) was found to be constant in all the mixtures of ethylene glycol but only up to 20% of propanol concentration (Fig. 2).

Discussion

In aqueous solutions the shift in the half-wave potential with the change in concentration of the supporting electrolyte, if the anions of the supporting electrolyte did not complex with the reducible cations, is due to the effect of the ionic atmosphere on the activity coefficient of the reducible cation. In non-aqueous or mixed organic solvent media of low dielectric constant ion-pair formation plays a predominant part in affecting the half-wave potential. In fact KOLTHOFF and BRUCKENSTEIN [6] have pointed out that in liquids of very low dielectric constants the association is so intense that the ionic atmosphere is negligible and the activity coefficient of the free ions may not be different from unity.

The decreasing value of the diffusion current with the increasing concentration of ethylene glycol and propanol supports the above view.

It has been seen that the equation [7]

$$E_{1/2} = E_a - \frac{0.059}{n} \log \frac{f_a}{f_{M^{x/n}}} - \frac{0.059}{n} \log \frac{I_{CM}}{I_a} - \frac{0.059}{n} \log \frac{K_n}{K_{SX}^{n/2}} - 0.03 \log C_{SX}$$

which gives the effects on the half wave potential of the ion-pair formation in liquids of low dielectric constants, is also applicable to the aqueous mixtures of such liquids. The term $(0.059/n) \log K_n/K_{SX}^{n/2}$ denotes the effect of ion-pair formation constants ($K_n, K_1, K_2, \dots, K_n$) due to the liquids of low dielectric constant. If there is no complexation then the equation demands that $E_{1/2}$ should shift to the positive value which has actually been observed in the case of ethylene glycol mixtures. The shift takes place because less supporting electrolyte will dissociate and fewer anions will be available for the ion-pair complexes. On the other hand when the complex formation takes place the $E_{1/2}$ will be shifted to a negative value. This is obvious from the reduction in the propanol mixtures. This again is supported by the product of $K_n^{1/2}$, which has a constant value in all the concentrations of ethylene glycol and up to 20% only in the propanol mixtures.

SUMMARY

The polarography of Zn^{2+} in ethylene glycol and propanol aqueous mixtures has been studied. The reduction has been found to be reversible, and diffusion-controlled. The wave height decreases with the increasing concentration of the organic solvents. The results have been explained on the basis of ion-pair formation and complexation of the supporting electrolytes with metal ion.

REFERENCES

1. PRAZLER, J.: Collection Czechoslov. Chem. Commun. **3**, 405 (1951).
2. LINGANE, J. J.: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **15**, 585 (1943).
3. PINES, I.: Collection Czechoslov. Chem. Commun. **1**, 429 (1929).
4. STOUT, P. R., LEVY, J.: Collection Czechoslov. Commun. **10**, 136 (1938).
5. MATSUYAMA, G.: Ph. D. Thesis, University of Minnesota, 1948.
6. KOLTHOFF, I. M., BRUCKENSTEIN, N.: J. Amer. Chem. Soc. **78**, 1 (1956).
7. SCHAAP, W. B.: J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1837 (1960).

Polarographie des Zinkes in wässrigen Gemischen von Äthylenglykol und Propanol

K. ZUTSHI und J. N. GAUR

Zusammenfassung. Die Polarographie von Zn^{2+} -Ionen in wässrigen Gemischen von Äthylenglykol und Propanol wurde untersucht. Es wurde dabei festgestellt, daß die Reduktion reversibel und von der Diffusion abhängig ist. Die Wellenhöhe erhöht sich mit der Zunahme der Konzentration der organischen Lösungsmittel. Die Ergebnisse werden dadurch erklärt, daß die Grundelektrolyte mit den Metallionen Ionenpaare bilden, und sich zu Komplexverbindungen umsetzen.

Полярографическое изучение цинка в водной смеси этиленгликоля и пропанола

К. ЗУТШИ и И. Н. ГАУР

Резюме. Полярографическое изучение ионов Zn^{2+} проводилось в водной смеси этиленгликоля и пропанола. Было установлено, что восстановление — это обратимый процесс, зависящий от диффузии. Высота волны с увеличением концентраций растворителей растёт. Результаты объясняли образованием ионных пар между ионами основного электролита и металла с последующим переходом в комплексы.

Miss Kamala ZUTSHI }
J. N. GAUR } University of Rajasthan, Jaipur, Rajasthan, India

ÜBER DIE WIRKUNG DES WECHSELSTROMES AUF DIE ELEKTROLYTISCHE KORROSION DES STAHLER, IV

DIE WIRKUNG DES KRIECHWECHSELSTROMES AUF DIE KORROSION DES IM BODEN VERLEGTE STAHLER

(KURZMITTEILUNG)

J. DÉVAY und F. MOSONI

(*Technische Universität für die Chemische Industrie Veszprém, Lehrstuhl für Physikalische Chemie*)

Eingegangen am 8. März 1965

In unseren früheren Mitteilungen [1–3] wurden die Ergebnisse der Laboratoriumsversuche mitgeteilt, die sich auf die Wirkung des Wechselstromes auf die Korrosion der in Elektrolytlösungen befindlichen Stähle bezogen. Es wurde dabei festgestellt, daß die elektrolytische Korrosion des Stahles durch die Wirkung, die der Wechselstrom auf die homogene Stahloberfläche sowie auf die Lokalelemente ausübt, beeinflußt wird. Außerdem besitzt auch die ungleichmäßige Verteilung des Wechselstromes eine korrodierende Wirkung an der Oberfläche. Dieser Einfluß des Wechselstromes kann darauf zurückgeführt werden, daß sich das Metall während des Durchflusses des Wechselstromes elektrisch nichtlinear verhält, und so werden die Geschwindigkeiten des Anoden- und Kathodenvorganges durch den Strom in Abhängigkeit von seiner Intensität beeinflußt. Die korrodierende Wirkung des Wechselstromes hängt auch von den äußeren Bedingungen (von der Zusammensetzung und Bewegung der Lösung, von der Temperatur), ferner von der Zusammensetzung des Stahles und vom Zustand seiner Oberfläche ab.

In vorliegender Arbeit wollen wir über die Ergebnisse der Versuche berichten, die sich auf die korrodierende Wirkung des Kriechwechselstromes auf den im Boden verlegten Stahl beziehen.

Die untersuchte Stahlprobe war ein Standard-Stahl, Type S 101 (Zusammensetzung: 0,21% C, 0,28% Si, 0,50% Mn, 0,032% S), aus dem durch Drehen Stäbe von 1 m Länge und 18 mm Durchmesser hergestellt wurden. Die Proben wurden vor dem Verlegen in den Boden mit Schleifsteinen 200 und 400 gereinigt und anschließend durch Abspülen mit Alkohol und Benzin entfettet.

Die Proben wurden in Mosonmagyaróvár in einem tonigen und stark gebundenen (Bindigkeitszahl 75%) Ackerboden verlegt. Von den Proben wurde eine in einer Tiefe von 80 cm, die andere in einer Tiefe von 60 cm, senkrecht zur ersten Probe vergraben. [Siehe Abb. 1a) und b)] Zur Zuführung des Wechselstromes wurden in je 20 cm Abstand von den Enden der unteren Probe zwei 25 cm lange Graphitstab-Elektroden angebracht, und diese mit gummiisolierten Kabeln an das 110 V-Netz angeschlossen. Nach dem Verlegen der Elektroden und der Probestäbe wurde der Boden mit der größten Sorgfalt

zurückgelegt, so daß sich die einzelnen Schichten des Bodens miteinander nicht vermengten. In einem Abstand von 10 m von der Stelle der Wirkung des Wechselstromes ausgesetzten Proben wurden zum Vergleiche zwei weitere Probestäbe in ganz analoger Weise, doch ohne Anwendung eines Wechselstromes, verlegt.

Die Proben wurden in den Monaten Mai und Juni, insgesamt 54 Tage hindurch im Boden gelassen, wobei die Intensität des Wechselstromes je Tag zweimal gemessen wurde, uzw. sowohl an der Phasen- wie auch an der Erd-

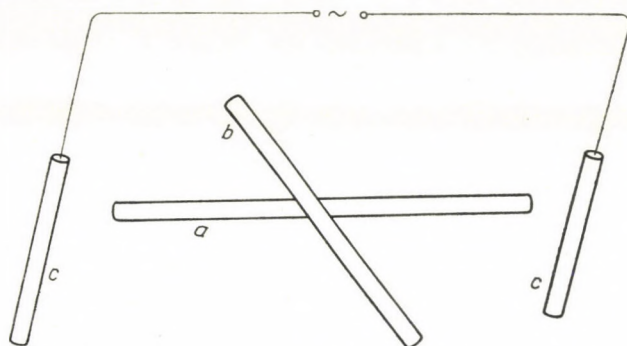


Abb. 1

leitung. Die an der Phasenleitung gemessenen Stromstärken ergaben stets höhere Werte als die an der Erdleitung, was auf die Erdung des Netzes zurückgeführt werden dürfte. Die Intensitäten hingen in hohem Maße vom Feuchtigkeitsgehalt des Bodens ab, wie dies auch aus dem Vergleich der von der lokalen Wetterwarte angegebenen Niederschlagsmengen hervorging. Im allgemeinen betragen jedoch die Intensitäten an der Phasenleitung 0,4–2,0 A, während an der Erdleitung 10–80 mA.

Nach Verlauf der Versuchsperiode wurden die Proben mit der größten Sorgfalt aus dem Boden ausgegraben, der anhaftende Lehmboden durch Abspülen mit Wasser entfernt, schließlich die Proben mit Alkohol abgespült und getrocknet.

Der Zustand der Probestäbe wurde mittels photographischer Aufnahmen festgehalten (s. Abb. 2). Aus der Abb. 2 ist ersichtlich, daß bei dem Stab, dessen Lage jener *a* in Abb. 1 entsprach (a_{\sim}), die durch den Wechselstrom bedingte Korrosion an den Enden des Stabes die größte war, da der durch das Metall fließende Kriechwechselstrom die größte Stromdichte eben an diesen Enden aufwies. Zur gleichen Zeit kann bei dem Stab, dessen Lage der Lage *b* in Abb. 1 entsprach, die maximale Korrosion aus gleichen Gründen in der Mitte beobachtet werden (b_{\sim}). Demgegenüber ist die Korrosion bei den Vergleichsprobekörpern, die nicht unter der Wirkung des Wechselstromes

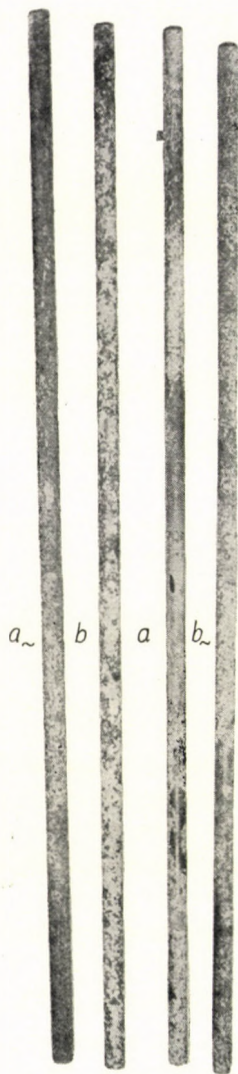


Abb. 2

standen, geringer als bei den im vorangehenden behandelten Proben (s. Abb. 2a und b).

Nach dem vorstehenden liefern auch die an den im Boden verlegten Stahlproben durchgeführten Versuche einen Beweis dafür, daß die Korrosion durch den Wechselstrom erhöht wird, und zwar in einem um so höheren Maße, je höher die lokale Stromdichte des Wechselstromes liegt.

ZUSAMMENFASSUNG

Den Versuchen nach, die an den im Boden verlegten Stahlprobekörpern durchgeführt wurden, wird die Korrosion des Stahles durch den Wechselstrom erhöht, und zwar in einem um so höheren Maße, je höher die lokale Stromdichte des Wechselstromes liegt.

LITERATUR

1. DÉVAY, J., SZEGEDI, R., LÁBODY, I.: Magyar Kémiai Folyóirat **70**, 281 (1964); Acta Chim. Hung. **42**, 191 (1965),
2. DÉVAY, J., SZEGEDI, R., LÁBODY, I.: Magyar Kémiai folyóirat **70**, 288 (1964); Acta Chim. Hung. **42**, 207 (1965),
3. DÉVAY, J., MOSONI, I.: Magyar Kémiai Folyóirat **70**, 492 (1964); Acta Chim. Hung. **42**, 243 (1965).

Prof. Dr. József DÉVAY
Ferenc MOSONI

} Veszprém, Technische Universität, Ungarn

HOMOGENEOUS CATALYTIC ACTIVATORS OF THE H₂ MOLECULE, III.*

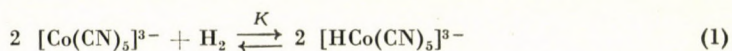
KINETIC AND POLAROGRAPHIC STUDIES ON THE REACTION OF THE PENTACYANOCOBALTATE(II) ION WITH MOLECULAR HYDROGEN

L. SIMÁNDI and F. NAGY

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

Received March 16, 1965

In aqueous solution the pentacyanocobaltate(II) ion reacts reversibly with molecular hydrogen [1-3] forming a product that actually contains hydrogen. The stoichiometric equation of the reaction is



It has been demonstrated that the hydrogen taken up by pentacyanocobaltate(II) can be transferred to suitable unsaturated compounds such as cinnamic acid, butadiene, sorbic acid, etc. [4-6].

Previous studies in this laboratory [7] were concerned with the homogeneous reduction of silver ions and silver amine complexes by molecular hydrogen. These species effect the reduction of electron acceptors only but do not catalyze the hydrogenation of unsaturated compounds. The remarkable properties of the $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ ion make it possible to study a system in which both hydrogen-activation and hydrogenation take place. Such a homogeneous process can be quite similar to a heterogeneous catalytic hydrogenation and appropriate studies of homogeneous processes may lead to a better understanding of the mechanism of surface reactions as well.

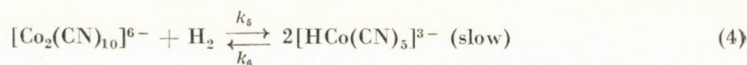
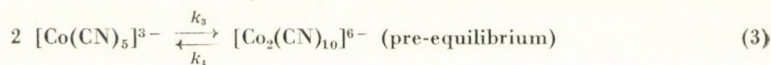
When unsaturated compounds are hydrogenated under the catalytic influence of $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ ions, reaction (1) occurs of necessity, therefore it was considered useful to study it separately. This paper deals with the kinetics and mechanism of reaction (1), and with the nature of the product containing hydrogen.

The rate of hydrogen uptake by pentacyanocobaltate(II) was reported to be of first order with respect to the complex [8]. However, subsequent studies of KING and WINFIELD [1] and of DE VRIES [2] clearly demonstrated a second order dependence on the concentration of pentacyanocobaltate(II). On the basis of a detailed kinetic analysis DE VRIES has shown that the rate of disappearance of the cobaltous complex could be described by the following equation:

$$\frac{d[\text{Co}]}{dt} = -k'_a[\text{Co}]^2[\text{H}_2] + k'_{-a}[\text{CoH}]^2 \quad (2)$$

* Part II: Acta Chim. Hung. **38**, 373 (1963)

where Co and CoH denote $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ and $[\text{HCo}(\text{CN})_5]^{3-}$, respectively. As for the possible reaction sequence, the following one was considered to be most likely:



The apparent rate constants in Eq. (2) can be written in terms of the rate constants k_3-k_6 as

$$k'_a = k_3 k_5 / k_4 \quad \text{and} \quad k'_{-a} = k_6 \quad (5)$$

According to KING and WINFIELD [1] the probable mechanism of reaction (1) is



However, it is difficult to see how this scheme can account for a second order dependence of the rate on the concentration of pentacyanocobaltate(II).

Kinetics of hydrogen uptake

The validity of the kinetic equation (2) has been demonstrated using both its differential and integrated forms. In both cases the apparent rate constants were calculated.

Considering the stoichiometry of reaction (1), it is more correct to write for the rate W , instead of Eq. (2):

$$W = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{Co}]}{dt} = k_a[\text{Co}]^2[\text{H}_2] - k_{-a}[\text{CoH}]^2 \quad (8)$$

It follows from the comparison of Eqs. (2) and (8) that

$$k_a = \frac{1}{2} k'_a \quad \text{and} \quad k_{-a} = \frac{1}{2} k'_{-a} \quad (9)$$

The large value for the apparent rate constant k'_a [2] suggests that the reverse reaction can be neglected at early stages of the hydrogen uptake. In other words, if kinetic measurements are made on a system far from equilibrium, a rate equation of the following simplified form may be used:

$$W = \frac{1}{v} \frac{dn}{dt} = k_a[\text{Co}]^2[\text{H}_2] \quad (10)$$

where n is the total amount of H_2 absorbed up to time t by a solution initially free from hydrogen (mole); and v the volume of the solution (litre).

Considering the stoichiometry of the reaction it is easy to see that

$$n - n_v = \frac{v}{2} [\text{CoH}] \quad (11)$$

where n_v is the amount of H_2 (mole) necessary for the saturation of the solvent (water).

In dilute solutions the decomposition of pentacyanocobaltate(II) [2] can be neglected, and therefore at any time

$$[\text{Co}]_0 = [\text{Co}] + [\text{CoH}] \quad (12)$$

where $[\text{Co}]_0$ is the concentration of pentacyanocobaltate(II) in the absence of hydrogen, *i.e.* at time $t = 0$, (mole/l).

Using Eqs. (11) and (12) the rate equation (10) can be written as

$$\frac{1}{v} \frac{dn}{dt} = k_a [\text{H}_2] \left([\text{Co}]_0 - \frac{2}{v} (n - n_v) \right)^2 \quad (13)$$

This differential equation may be treated as a difference equation. Taking the square root of both sides and considering that $[\text{H}_2] = n_v/v$, one obtains

$$\sqrt{\frac{\Delta n}{\Delta t}} = \left([\text{Co}]_0 - \frac{2}{v} (n - n_v) \right) \sqrt{k_a n_v} \quad (14)$$

Eq. (14) can be used for the determination of the apparent rate constant of the forward reaction (k_a) and of the solubility of hydrogen in the given solution (n_v). For that purpose it is necessary to measure only the amount of hydrogen taken up by the solution as a function of time. The corresponding curve for the conditions specified in Table I is shown in Fig. 1. According to the modified volumetric technique used (see Experimental), the t_e values (min) on the ordinate are related to the amount of H_2 absorbed by the following expression:

$$n = 4.665 \cdot 10^{-6} \cdot t_e \text{ (mole)} \quad (15)$$

In the possession of the absorption curve the difference-quotients occurring in Eq. (14) can be read. The square roots of these quotients plotted against n should fall on a straight line. Using the plot and the intercept, values for k_a and n_v can be calculated. The directly measured as well as the derived values necessary for plotting, together with the experimental conditions are shown in Table I. The difference-quotients in the fifth column refer to middle

Table I

$$n = 4.665 \cdot 10^{-6} \cdot t_e \text{ mole}$$

$$[t_e] = \text{min}$$

$$t = 20^\circ\text{C}; v_{\text{sol}} = 20.6 \text{ ml}; [\text{Co}]_0 = 5.1 \cdot 10^{-3} \text{ M};$$

$$\text{Ionic strength, } J = 1.0 \text{ M}; P_{\text{H}_2} = 700.5 \text{ Torr}$$

1	2	3	4	5	6
t (min)	t_e (min)	$n \cdot 10^5$ (mole)	$\frac{n \cdot 10^5}{\Delta t} \cdot 10^3$ (mole/min) $\Delta t = 10 \text{ min}$	$\frac{\Delta n}{\Delta t} \cdot 10^3$ (mole/min)	$\sqrt{\frac{\Delta n}{\Delta t} \cdot 10^4}$ (mole/min) ^{1/2}
5	6.45	3.01	—	—	—
10	8.20	3.82	1.33	133	11.52
15	9.30	4.34	0.82	82	9.05
20	9.95	4.64	0.51	51	7.14
25	10.40	4.85	0.40	40	6.32
30	10.80	5.04	0.33	33	5.74
35	11.11	5.18	0.26	26	5.10
40	11.35	5.30	0.21	21	4.58
45	11.35	5.39	0.16	16	4.00
50	11.70	5.46	0.11	11	3.31
55	11.80	5.50	0.09	9	3.00
60	11.90	5.55	0.08	8	2.83
65	11.95	5.58	0.05	5	2.23
70	12.00	5.60	0.04	4	2.00
75	12.05	5.62	—	—	—

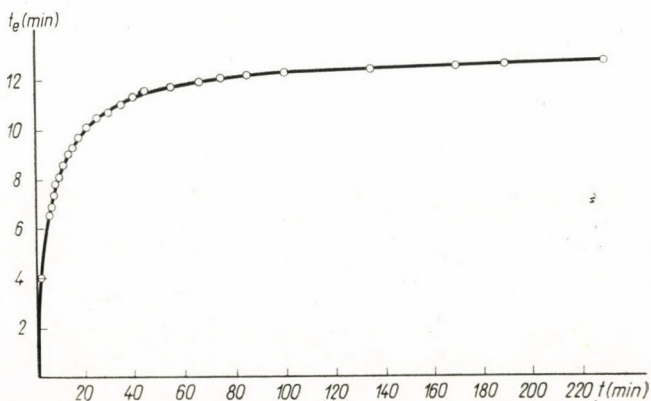


Fig. 1

points of time intervals equal to 10 minutes. The calculations have been carried out for $\Delta t = 5$ min. as well, but the final results remained essentially unchanged. The experimental data transformed according to Eq. (14) are shown in Fig. 2.

Fig. 2 demonstrates that the simplified kinetic equation (10) remains valid during a reaction time of about 40 minutes. After that interval the deviations due to back reaction become significant.

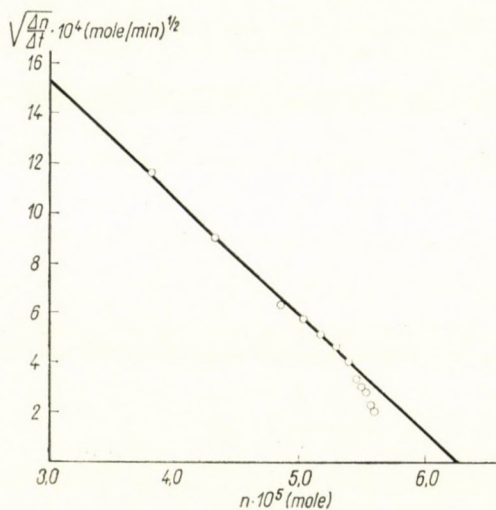


Fig. 2

According to Eq. (14) the intercept to slope ratio of the straight line in Fig. 2 is

$$\frac{B}{\operatorname{tg} \varphi} = - \frac{[\text{Co}]_0 + \frac{2}{v} n_v}{2} \cdot v \quad (16)$$

Using the experimental value for the left side of Eq. (16) the amount of dissolved H_2 can be calculated:

$$n_v = 9.38 \cdot 10^{-6} \text{ moles} \quad (17)$$

The slope,

$$\operatorname{tg} \varphi = - \frac{2}{v} \sqrt{k_a n_v} \quad (18)$$

can be used for the calculation of k_a :

$$k_a = 2.5 \cdot 10^4 \text{ l}^2/\text{mole}^2 \cdot \text{min} \quad (19)$$

The value for k_a has been determined also by means of the integrated kinetic equation. Considering Eqs. (11) and (12) the simplified rate equation (10) becomes

$$\frac{1}{2} \frac{d[\text{CoH}]}{d\tau} = k_a [\text{H}_2] [\text{Co}]_0 - [\text{CoH}]^2 \quad (20)$$

With initial conditions $\tau = 0$ $[\text{CoH}] = 0$, Eq. (20) integrates to

$$[\text{CoH}] = [\text{Co}]_0 \frac{2 k_a [\text{H}_2] [\text{Co}]_0 \tau}{1 + 2 k_a [\text{H}_2] [\text{Co}]_0 \tau} \quad (21)$$

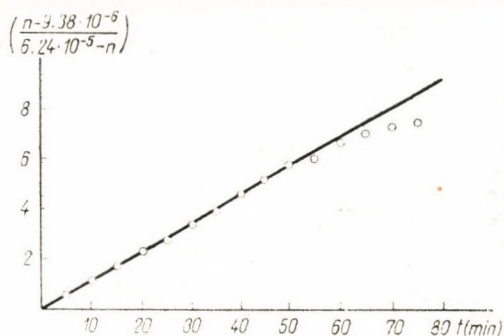


Fig. 3

Substituting $[\text{CoH}]$ from Eq. (11) and rearranging, Eq. (21) takes the form

$$\frac{n - n_c}{\frac{v}{2} [\text{Co}]_0 - (n - n_c)} = 2k_a [\text{H}_2] [\text{Co}]_0 \tau \quad (22)$$

Beyond the determination of k_a , Eq. (22) enables to estimate the magnitude of error due to the uncertainty in fixing zero reaction time. In other words, it can happen that true reaction times (τ) differ to some extent from the measured ones (t)

$$\tau = t + \delta t \quad (23)$$

Considering Eq. (23) and using the known numerical values, Eq. (22) modifies to

$$\frac{n - 9.38 \cdot 10^{-5}}{6.24 \cdot 10^{-5} - n} = k_a \cdot 4.88 \cdot 10^{-6} (t + \delta t) \quad (24)$$

Plotting the left side of Eq. (24) against t a straight line should be obtained. From its slope and intercept the values for k_a and δt can be calculated. The necessary data read from Fig. 1 are collected in Table II.

Fig. 3 shows that practically no zero time correction is required. It can be seen from this representation, too, that in a rather long interval the rate of the reverse reaction may be neglected. The value for k_a calculated from the slope is

$$k_a = 2.35 \cdot 10^4 \text{ l}^2/\text{mole}^2 \cdot \text{min} \quad (25)$$

Table II

$t = 20^\circ\text{C}$; $v_{\text{sol}} = 20.6 \text{ ml}$; $[\text{Co}] = 5.15 \cdot 10^{-3} \text{ M}$;

Ionic strength, $J = 1.0 \text{ M}$; $p_{\text{H}_2} = 700.5 \text{ Torr}$

1	2	3	4
t (min)	$(n - 9.38 \cdot 10^{-6}) \cdot 10^5$ (mole)	$(6.24 \cdot 10^{-5} - n) \cdot 10^5$ (mole)	2/3
5	2.07	3.23	0.64
10	2.88	2.42	1.18
15	3.40	1.90	1.79
20	3.70	1.60	2.31
25	3.91	1.38	2.81
30	4.10	1.20	3.42
35	4.24	1.06	3.90
40	4.36	0.94	4.63
45	4.45	0.85	5.24
50	4.52	0.78	5.80
55	4.56	0.74	6.06
60	4.61	0.69	6.68
65	4.64	0.66	7.03
70	4.66	0.64	7.28
75	4.68	0.62	7.52

The value for k'_a in Eq. (2) reported by DE VRIES [2] at $t = 20^\circ\text{C}$ is

$$k'_a = 4.95 \cdot 10^4 \text{ l}^2/\text{mole}^2 \cdot \text{min} \quad (26)$$

which, considering Eq. (9), is in good agreement with (19) and (25). According to unpublished results, at $t = 20^\circ\text{C}$, the equilibrium constant defined by Eq. (1) equals

$$K = 1.55 \cdot 10^5 \text{ l/mole}$$

Since

$$K = \frac{k_a}{k_{-a}} \quad (27)$$

the apparent rate constant for the reverse reaction can also be calculated

$$k_{-a} = 1.55 \cdot 10^{-1} \text{ l/mole} \cdot \text{min}$$

It can be concluded that the present kinetic study has confirmed the validity of rate equation (2) reported by DE VRIES. Before discussing the possible reaction mechanism it seems useful to present the results of polarographic studies carried out on process (1). It is believed that the polarographic behaviour of the complexes involved in reaction (1) can lead to a better understanding of the nature of $[\text{HCo}(\text{CN})_5]^{3-}$ and give some insight into the mechanism of its formation.

Polarographic investigation of hydrogen uptake

As for the product of reaction (1), the following views have been put forward:

1. MILLS *et al.* [8] regarded the hydrogen uptake by pentacyanocobaltate(II) as a reduction, leading to the formation of univalent central ion and to proton liberation:



2. KING and WINFIELD have shown [1] that molecular H_2 is split homolytically without proton liberation and that the product does actually contain hydrogen. The product of the reversible reaction was regarded as hydridopentacyanocobaltate(III). In other words, it was assumed that hydrogen oxidized the central ion to the trivalent state:



It should be noted that in the light of the studies of KING and WINFIELD the reaction product, as formulated by MILLS *et al.*, seems unlikely.

3. It can be conceived that the product in question contains a stabilized hydrogen atom. VLČEK has indirectly concluded [9] that the central ion in $[\text{HCo}(\text{CN})_5]^{3-}$ remains in the oxidation state $2+$ and the $\text{Co}-\text{H}$ bond is essentially covalent in character. Studying $\text{D}_2-\text{H}_2\text{O}$ exchange catalyzed by pentacyanocobaltate(II), SCHINDEWOLF inferred that in $[\text{HCo}(\text{CN})_5]^{3-}$ a stabilized hydrogen atom was present [10]. TAKAHASHI [11] reported that in hydrogen atmosphere pentacyanocobaltate(II) initiated radical polymerization but in nitrogen no such reaction could be detected. Considering the kinetic results obtained for the hydrogenation of cinnamic acid catalyzed by $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ (see Part IV of the present series) this observation can easily be interpreted in terms of the stabilized hydrogen atom. According to this concept the stoichiometric equation should be written as



and the reaction can be regarded neither a reduction nor an oxidation.

It would be of considerable significance if from among concepts 2 and 3 the more likely one could be selected. The two concepts lead to the assignation of different oxidation states to the central ion. The polarographic behaviour of the species in question can help to find out the actual oxidation state and so, to make possible the above selection.

According to HUME and KOLTHOFF [12], pentacyanocobaltate(II) undergoes irreversible one-electron reduction, and aquopentacyanocobaltate(III) irreversible two-electron reduction, at the dropping mercury electrode.

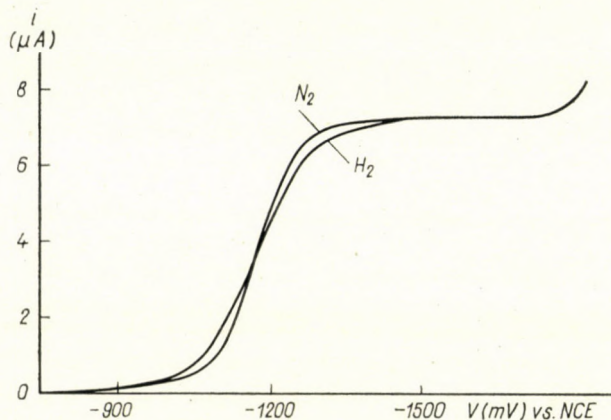


Fig. 4

The polarograms of a 0.002 M $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ solution in oxygen-free nitrogen, and hydrogen, are shown in Fig. 4 (supporting electrolyte: 0.5 M KCN).

It can be seen from Fig. 4 that the two polarograms are practically the same. In N_2 atmosphere the wave reported by HUME and KOLTHOFF was reproduced. The saturation of the solution with oxygen-free hydrogen resulted in a small change of the shape but both the limiting diffusion current and the half-wave potential remained practically unchanged. In order to interpret the above facts the following possibilities are to be considered:

I. The product of the reaction with hydrogen is polarographically inactive. If so, the limiting diffusion current after attaining equilibrium with H_2 should be only a small fraction of its initial value. Naturally, the half-wave potential should not change.

II. The product is polarographically active. Since the cobalt species initially present and that formed in the reaction with H_2 , have an equal charge and almost the same dimensions, their diffusion coefficients can be assumed to be equal.

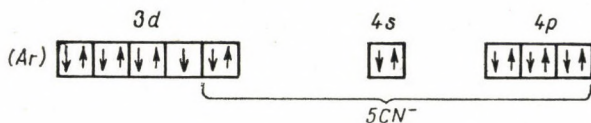
a) If Eq. (29) is the correct one, after saturation with hydrogen, two waves should be observed: the first due to $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ and the second due

to the product with a central ion in the oxidation state $3+$. The corresponding half-wave potentials should differ significantly. The total diffusion current increases or remains unchanged, depending on whether $[\text{HCo}(\text{CN})_5]^{3-}$ takes up two or one electron at the dropping cathode.

b) If the actual situation is reflected by Eq. (30), the total diffusion current should not change when the solution is saturated with hydrogen, since the central ion remains in the oxidation state $2+$ and therefore invariably takes up one electron at the dropping mercury electrode. The concept of the stabilized hydrogen atom only predicts a small change in the environment of the central $\text{Co}(\text{II})$ ion when the H-atom enters the coordination sphere. Thus reaction with H_2 can occur without any significant change in the electrochemical reduction characteristics of the complex ion, *i.e.* without change of the half-wave potential. It can be seen from Fig. 4 that the polarograms correspond to what is to be expected according to case *II-b*. That means that the observed polarographic behaviour is consistent with the stabilized hydrogen atom concept.

Mechanism of the reaction with H_2

According to the valence bond theory the pentacyanocobaltate(II) ion has the following electronic arrangement:



The five electron pairs of the cyanide ligands are on dsp^3 hybrid orbitals. The coordination of a sixth ligand does not occur because of the high promotion energy required to transfer the unpaired electron to a $4d$ orbital. The complex probably has a square pyramidal structure [13].

The electronic configuration suggests that $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ behaves as a free radical. The paramagnetism and free radical character of this ion has been demonstrated by magnetic and EPR measurements [8, 16].

This radical-like reaction centre located probably on the base of the pyramid is sterically hindered by the ligands, thus its one-electron affinity can not be effective against large molecules. However, the small H_2 molecule approaching from a suitable direction can interact with the reaction centre. One of the two H_2 -electrons is strongly attracted by the active site, and both are simultaneously repelled by ligand electrons. This results in an increase of the H—H bond length. The situation is schematically shown in Fig. 5. The second H-atom, more remote from the reaction centre, now interacts

with another $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$. The final result is the homolytic splitting of the hydrogen molecule with the formation of two stabilized H-atoms. The process in question resembles the chemisorption of H_2 on solid surfaces. The Co—H bond is of the σ -type formed with the participation of the half-filled $3d_{z^2}$ metal orbital and the $1s$ orbital of the H-atom. Kinetic studies on the hydrogenation of cinnamic acid catalyzed by $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ (see Part IV) gave evidence for H-atom transfer to the double bond. Therefore it seems likely that suitable acceptors can detach the stabilized hydrogen atom from $[\text{HCo}(\text{CN})_5]^{3-}$. This concept receives support from the previously mentioned observation of TAKAHASHI [11].

That reactivity towards hydrogen can actually be ascribed to the presence of the unpaired $3d$ electron is demonstrated by the decrease of paramagnetism

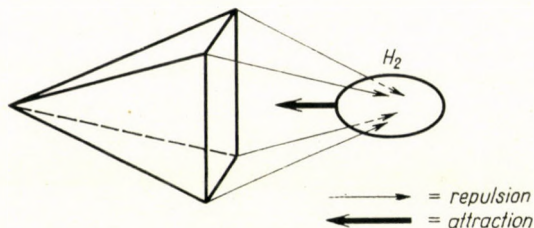
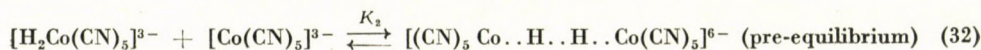
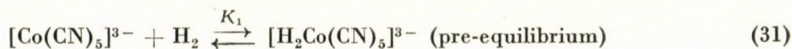


Fig. 5

[8] that accompanies reaction (1). Additional evidence was obtained from the fact that after saturation with H_2 no EPR signal could be detected. It is difficult to reconcile this behaviour with the mechanism (3)—(4) proposed by DE VRIES. The dimeric species has a stable electronic configuration and is without just that reaction centre which could account for the high reactivity. It seems more likely that reaction (1) occurs via the following steps:



where

$$K_1 K_2 K_3 = K \quad (34)$$

Considering that

$$K_3 = \frac{k_3}{k_{-3}} \quad (35)$$

the apparent rate constants k_a and k_{-a} defined by Eq. (8) are

$$k_a = K_1 K_2 k_3 \quad \text{and} \quad k_{-a} = k_{-3} \quad (36)$$

This mechanism is consistent with the kinetic results and resembles that proposed for the homolytic splitting of H_2 by silver ions [7]. Since the latter is based on the analogy between the homogeneous and heterogeneous activators of molecular hydrogen, the present study seems to support the existence of such a similarity.

Experimental

The apparatus used for H_2 absorption measurements is shown in Fig. 6. The amount of hydrogen taken up by the solution is replaced by electrolytic H_2 .

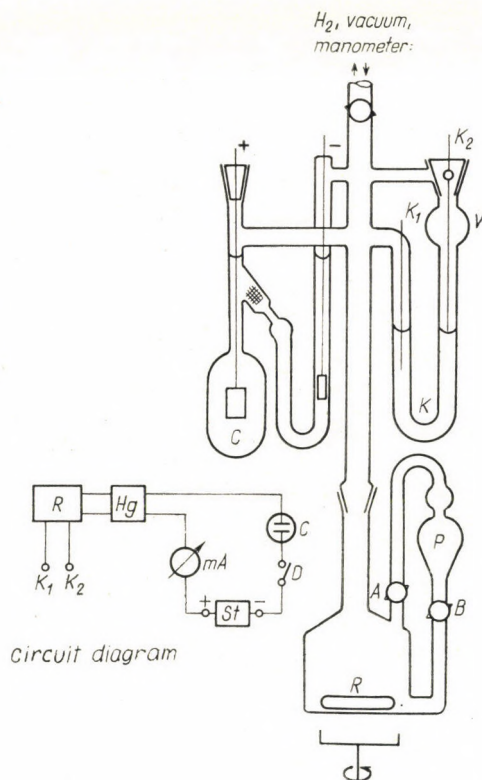


Fig. 6

Measurements were performed in the following way. Aqueous solution of $CoCl_2$ of desired concentration was put into vessel R and alternately deaerated and saturated with oxygen-free hydrogen. After the last deaeration a given volume of the solution was forced into vessel P and stored between stopcocks A and B . Vessel R was emptied and afterwards filled with aqueous KCN and KCl solutions of the required concentration. After the corresponding deaeration procedure the mixture was mixed in vacuo with the $CoCl_2$ solution stored in P . The magnetic mixer was now switched off and the apparatus filled with purified hydrogen. After the desired pressure and thermal equilibrium had set in, space V of the contact manometer was

separated from the rest of the apparatus by turning the ground joint at its top. The surface of the contact manometer liquid (0.5 M NaClO₄) was adjusted to the point of the Pt needle in *V* by electrolysis of a few seconds duration in cell *C* that was filled with aqueous KI. (Electrolyzing current of constant intensity was supplied by *St*. During electrolysis of aqueous KI hydrogen and I₂ were being evolved at the cathode and anode, respectively. Iodine was prevented from diffusing to the cathode by putting a cotton-wool stopper into the tube connecting the electrode spaces.) Intensive magnetic stirring was then switched on. Hydrogen absorption decreased the pressure in the apparatus and therefore the current in the contact manometer *K* was interrupted. An appropriate relay system ensured that electrolysis could be conducted until the amount of H₂ consumed in a given time interval was just replaced and then the constant electrolyzing current was automatically cut off. Times of electrolysis were measured by stopwatch. The sum of electrolysis-times is related to the amount of H₂ (*n*) absorbed up to a given moment by

$$n = f \cdot I \cdot t_e \quad \text{mole} \quad (37)$$

where *I* is the constant intensity of the electrolyzing current (mA); *t_e* the sum of the electrolysis-times up to a given moment (min); *f* a proportionality factor equal to 3.11 · 10⁻⁴ mole/min. mA.

Solutions for polarographic and EPR measurements were prepared in a vessel similar to *R* in Fig. 6, equipped with a side tube, through which the liquid could be transferred to the polarographic cell or to the EPR test tube with complete exclusion of air.

Hydrogen was purified by passing it through Cr(II) and [Co(CN)₅]³⁻ solutions. Oxygen was removed from N₂ by pyrogallol and [Co(CN)₅]³⁻ solutions.

Polarograms were traced by an Orion 7-77-4/b recording polarograph. For EPR measurements a JEOL instrument has been used.

SUMMARY

The kinetics of hydrogen uptake by pentacyanocobaltate(II) have been studied. The apparent rate constants and the solubility of H₂ were calculated. It has been demonstrated by polarography that the reaction with hydrogen does not change the oxidation state of the central ion but leads to the formation of a stabilized hydrogen atom. A reaction mechanism consistent with the observed kinetics and polarographic results has been proposed.

REFERENCES

1. KING, N. K., WINFIELD, M. E.: *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2060 (1958); **83**, 3366 (1961).
2. DE VRIES, B.: *J. Catalysis* **1**, 483 (1962).
3. GRIFFITH, W. P., WILKINSON, G.: *J. Chem. Soc.* **1959**, 2757.
4. KWIATEK, J., MADOR, I. L., SEYLER, J. K.: *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 304 (1962); *Advances in Chemistry Series*, No. 37, 201 (1963).
5. KWIATEK, J., SEYLER, J. K.: *Proc. 8. I. C. C. C.* p. 308, Vienna 1964 (Abstract).
6. DE VRIES, B.: *Proc. Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap.* **63**, 443 (1960).
7. NAGY, F., SIMÁNDI, L.: *Acta Chim. Hung.* **38**, 213 (1963); **38**, 373 (1963).
8. MILLS, G. A., WELLER, S., WHELLER, A.: *J. Phys. Chem.* **63**, 403 (1959).
9. VLČEK, A. A.: *Proc. 7. I. C. C. C.*, Stockholm 1962, p. 286 (Abstract).
10. SCHINDEWOLF, U.: *Ber. Bunsenges. Physik. Chemie* **67**, 219 (1963).
11. TAKAHASHI, M.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **36**, 622 (1963).
12. HUME, D. N., KOLTHOFF, I. M.: *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 867 (1949).
13. BASOLO, F., PEARSON, R. G.: *Mechanism of Inorganic Reactions* (John Wiley and Sons, New York) 1959, p. 59.
14. BAYSTON, J. H., LOONEY, F. D., WINFIELD, M. E.: *Australian J. Chem.* **16**, 557 (1963).

Homogenkatalytische Aktivatore des Wasserstoffmoleküls, III

Kinetische und polarographische Untersuchung der Reaktion von Pentacyanokobaltat(II)-Ionen mit molekularem Wasserstoff

L. SIMÁNDI und F. NAGY

Zusammenfassung. Die Kinetik der Reaktion der Wasserstoffaufnahme von Pentacyanokobaltat(II)-Ionen wurde untersucht. Die scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten und die Löslichkeit des Wasserstoffes wurden berechnet. Auf Grund polarographischer Untersuchungen ist es wahrscheinlich, daß die Oxydationsstufen des Zentralatoms durch die Reaktion mit Wasserstoff nicht verändert werden. Die Reaktion führt aber zur Bildung eines stabilisierten Wasserstoffatoms. Zur Beschreibung der Reaktion wird ein mit den kinetischen und polarographischen Meßergebnissen im Einklang stehender Mechanismus vorgeschlagen.

Гомогенная каталитическая активация молекулы H_2 , III.

Кинетические и полярографические исследования реакции пентацианокобальтат(II)-иона с молекулярным водородом

Л. ШИМАНДИ и Ф. НАДЬ

Резюме. Изучалась кинетика поглощения водорода пентацианокобальтат(II)-ионом. Были рассчитаны кажущиеся константы скорости и растворимость водорода. Полярографическим методом было показано, что реакция с водородом не вызывает изменения степени окисления центрального иона, а приводит к образованию стабилизированного атома водорода. На основе кинетических и полярографических исследований был предложен механизм для описания реакции.

Dr. László SIMÁNDI }
Dr. Ferenc NAGY } Budapest II. Pusztaszeri út 57/69

OXIDATION OF ALCOHOLS BY CERIUM(IV). PART I

OXIDATION OF ISOPROPANOL AND SEC. BUTANOL BY CERIC NITRATE

B. SETHURAM and S. S. MUHAMMAD

(Department of Chemistry, Osmania University, Hyderabad, A. P. India)

Received March 16, 1965

The information available on the state of cerium(IV) in nitric acid is meagre. Only a red hydroxy-nitrate, $[\text{Ce} \cdot (\text{OH}) \cdot (\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ has been isolated so far (MEYER and JOCOBY [1]). Cerium(IV) in double nitrates, $\text{M}_2\text{Ce} \cdot (\text{NO}_3)_6$ was shown to exist as an anion [2]. Ceric chloride has not been isolated but probably exists in solution as the complex acid $\text{H}_2\text{Ce} \cdot \text{Cl}_6$. The existence of tetranitrato-hydroxy ceric ion, $[\text{Ce} \cdot (\text{NO}_3)_4(\text{OH}) \cdot (\text{H}_2\text{O})]^-$ in low nitric acid concentrations was postulated during the oxidation of 2 : 3-butanediol by DUKE and FORIST [3]. SHORTER [4] assumed the reactive species to be CeOH^{3+} in the oxidation of acetone by ceric nitrate in nitric acid medium.

Our observations point to the fact that the mechanism of oxidation of organic substrates by cerium(IV) in nitric acid is intermediate between that in sulfuric and perchloric acids. In sulfuric acid medium the possibility of the formation of a complex between the substrate and cerium(IV) has not been observed [5, 6]. This was explained as due to the covalently bound stable sulfato ceric complexes [6, 7]. In perchloric acid it has been established [9-10] that at moderately high acid concentrations cerium(IV) exists as hexahydrated ceric ion $\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_6^{4+}$. In nitric acid medium cerium(IV) may exist as coordinate-covalently linked nitrato-ceric complex. The complex may contain nitrate ions, water, as well as hydroxyl ions, in the co-ordination sphere. The exact number of each of these species attached co-ordinately to cerium(IV) is not definite. The present work was undertaken to throw some light on the state of cerium(IV) in nitric acid during the oxidation of alcohols.

Experimental methods and results

All chemicals used were of highest purity. Ceric ammonium nitrate, isopropanol and sec. butanol were of analytical grade. The acetone formed during the reaction was identified and estimated colorimetrically following the method of MINO, KAIZERMAN and RASMUSSEN [5]. All aqueous solutions were prepared with twice-distilled water free from oxidizable impurities. The colorimetric estimations were conducted with Bausch and Lomb Spectronic 20 type colorimeter. The rate of oxidation was followed by estimating the unreacted cerium(IV), by adding excess of standard ferrous ammonium sulfate and titrating back the unreacted ferrous ion with standard ceric sulfate in the presence of methylred as indicator.

Stoichiometry of the reaction

For different concentrations of alcohol, quantities of cerium(IV) consumed, as well as of acetone formed, were estimated at a definite interval at the same temperature and cerium(IV) concentration. The results are given in Table I.

In each run the acetone formed or isopropanol consumed is nearly half of the cerium(IV) consumed in the given time indicating the stoichiometry as 2 ceric : 1 alcohol. The same stoichiometry was observed in another set

Table I

Stoichiometry of the reaction
Cerium(IV): $9 \times 10^{-3}M$; nitric acid: 1.0 M; temp.: 28°C

Isopropanol in moles per lit.	$-\Delta$ Cerium(IV) $\times 10^4$ moles per min.	$+\Delta$ Acetone $\times 10^4$ moles per min.
0.50	2.72	1.30
0.75	4.10	2.00
1.00	5.40	2.65
1.50	8.00	3.90

when the alcohol concentration was kept constant and the amount of cerium(IV) was varied till a little more than half the reaction was over. In the case of sec. butanol also the same stoichiometry was observed.

Order of reaction

Keeping the alcohol concentration in constant excess, the initial concentrations of cerium(IV) were altered and the amount of cerium(IV) consumed was calculated.

The variation in the rates with the concentration of cerium(IV) are given in Table II.

This indicates that the order with respect to cerium(IV) is one. Further, the log (cerium(IV)) vs. time graph was a straight line confirming the first-order dependence of the rate on cerium(IV) concentration. The graph was generally used to derive the rate constants. The order with respect to cerium(IV) in the oxidation of sec. butanol was also found to be one.

Keeping the cerium(IV) concentration at $9.00 \times 10^{-3} M$ in 1.0 M nitric acid at 28°C and changing the concentrations of sec. butanol between 0.1 M and 0.5 M it was found that the rate of oxidation rises with increase of alcohol concentration but tends to reach a limiting value at high concentrations of alcohol. This is clear from the plot of rate of oxidation versus alcohol con-

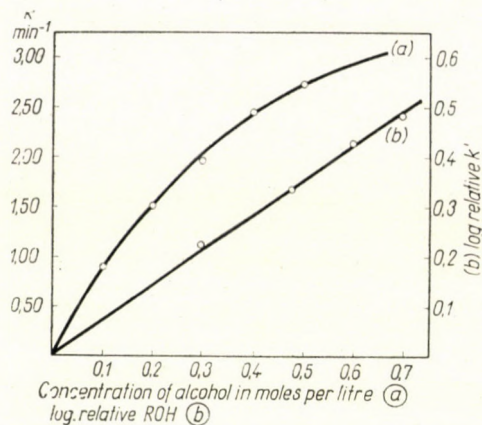


Fig. 1. Order with respect to sec. butanol
 9.00×10^{-3} M ceric ammonium nitrate + ROH; temp. 28°C; 1 M nitric acid

Table II

Order of reaction with respect to cerium (IV)
 Isopropanol: 0.50 M; temperature: 28°C; acid: 1.0 M.

Cerium(IV) concentration moles lit. $\times 10^3$	$-\Delta$ Cerium(IV) in 10 minutes	Relative concentration of cerium(IV)	Relative rates
9.00	1.36	4.00	3.900
6.75	1.00	3.00	2.860
4.50	0.72	2.00	2.005
2.25	0.35	1.00	1.000

centration as shown in Fig. 1(a). Fig. 1(b) is the plot of log (relative rate) versus log (relative concentration) and has a slope equal to 0.700. The slope for a similar graph in the case of isopropanol is 0.625.

The variation of rate constants with temperature are shown in Table III.

Table III

Cerium (IV): 9.36×10^{-3} M; alcohol: 0.50 M; nitric acid: 1.0 M.

Temperature °K	First order rate constants $\times 10^3 \text{ min}^{-1}$	
	Isopropanol	Sec. butanol
288	2.094	3.680
295	7.877	11.150
301	23.000	27.660
307	59.800	71.550

The apparent activation energy from the plot of $\log k'$ vs. $1/T$, where k' is the average of the rate constant, was found to be 30.60 kcal per mole in the case of isopropanol and 27.40 kcal per mole for sec. butanol.

Effect of nitrate ion and hydrogen ion concentrations

At constant cerium(IV) and alcohol concentrations and temperature, the effect of nitrate ion concentration was determined by adding calculated amounts

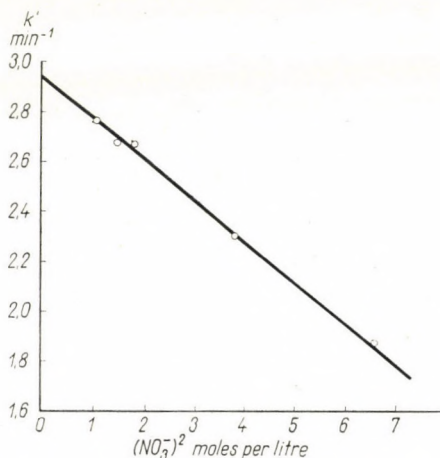


Fig. 2. Effect of nitrate ion concentration on the oxidation of sec. butanol by ceric nitrate 9.36×10^{-3} M ceric ammonium nitrate + 0.5 M sec. butanol. Temp = 28°C; 1 M nitric acid.

of ammonium nitrate. The nitrate ion was found to inhibit oxidation. Also the rate was found to be inversely proportional to the square of the nitrate ion concentration (Fig. 2). At constant nitrate ion concentration the increase in the hydrogen ion concentration was found to accelerate the rate of oxidation (Table IV).

Table IV

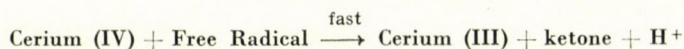
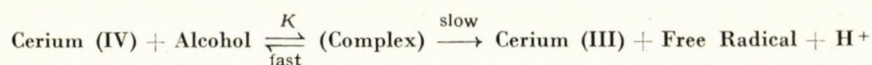
Effect of hydrogen ion concentration

Cerium(IV): 9.0×10^{-3} M; Sec. Butanol: 0.50 M; temp. 27.5°C

Hydrogen ion concentration	0.50 M	1.00 M	1.50 M	2.33 M
k' per min $\times 10^1$	2.435	2.540	2.650	2.867

Discussion

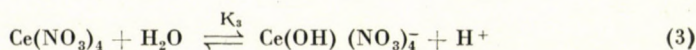
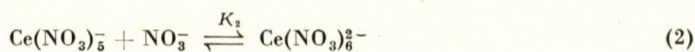
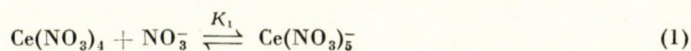
The mechanism of oxidation of the two alcohols, viz. isopropanol and secondary butanol, we have studied is in line with that put forward by many authors (DUKE and BREMER [10], S. S. MUHAMMAD and K. V. C. RAO [11], DUKE and FORIST [3], ARDON [9]). We assume that



which accounts for the observed stoichiometry of 2 cerium(IV) to one alcohol.

State of cerium in nitric acid

In order to elucidate the above mechanism it is essential to know the state of cerium(IV) in nitric acid. However, the literature on this aspect is very meagre. The species mainly existing in nitric acid solution of cerium(IV) are: $\text{Ce} \cdot (\text{NO}_3)_6^{2-}$; $\text{Ce}(\text{NO}_3)_5^{1-}$; $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ and $\text{Ce}(\text{OH}) \cdot (\text{NO}_3)_4^-$ which arise from the following equilibria:

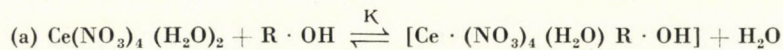


The choice of the reactive species is rather difficult, but the facts that oxidation is retarded by the addition of ammonium nitrate and that oxidation is inhibited by the nitrate ions in perchloric acid medium, lead to the conclusion that the reactive species are neutral cerium nitrate and alcohol. At high acid concentration the possibility of the existence of the hydroxylated species is less, as is indicated by equilibrium (3).

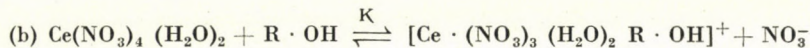
Mechanism of the reaction

Since the reactive species happens to be neutral ceric nitrate, the completely co-ordinated cerium(IV) complex can be written as $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$. The colour change of the ceric nitrate solution in nitric acid from yellow to reddish brown when alcohol was added indicates the formation of an inter-

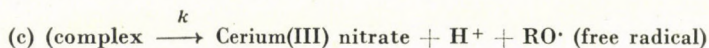
mediate complex. This can happen either by the displacement of the co-ordinated water molecule, or by that of the nitrate ion.



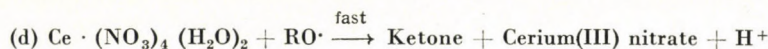
or



The complex formed then disproportionates unimolecularly as



followed by a very fast reaction



From equations (1) and (2) the concentration of the reactive species is

$$\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 = \frac{\text{Ce}(\text{NO}_3)_6^{2-}}{K_1 K_2 (\text{NO}_3^-)^2} \quad (4)$$

where K_1 and K_2 are the equilibrium constants of the equations (1) and (2), respectively.

The formation constant of the cerium-alcohol complex of the equilibrium (a) is given by

$$K = \frac{(\text{Complex})}{[\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 (\text{H}_2\text{O})_2] (\text{ROH})} \quad (5)$$

If the concentration of cerium(IV) is $(Z-X)$ at equilibrium, where Z is the initial concentration of cerium(IV) and X is the amount utilized for the complex formation, the concentration of the complex is X and that of alcohol $(B-X)$ may be taken as equal to B since B is taken in excess. Substituting these values in equation (5), we get

$$K = \frac{(X)}{(Z-X)(B)}$$

from this the concentration of the complex 'X'

$$X = \frac{KZB}{1 + K(B)} \quad (6)$$

Since the rate of disproportionation of the complex is proportional to its concentration, from equation (c) we may write

$$-\frac{d(\text{cerium IV})}{dt} = k(\text{Complex})$$

where k is the disproportionation constant.

Taking the value of the concentration of the complex from equation (6), the rate

$$\frac{-d(\text{cerium IV})}{dt} = \frac{kK ZB}{1 + KB} = \frac{kK \text{Ce}(\text{NO}_3)_4 (\text{H}_2\text{O})_2 (\text{ROH})}{1 + K(\text{ROH})} \quad (7)$$

Substituting the value of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 (\text{H}_2\text{O})_2$ from equation (4), in the above equation (7), we have

$$\frac{-d(\text{cerium IV})}{dt} = \frac{kK [\text{Ce}(\text{NO}_3)_6^{2-}] (\text{ROH})}{K_1 K_2 (\text{NO}_3^-)^2 \{1 + K(\text{ROH})\}} \quad (8)$$

Since cerium(IV) mainly exists as $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ (loc. cit.), at higher concentration of nitrate ion we can assume that

$$\text{Ce}(\text{NO}_3)_6^{2-} \approx \alpha (\text{cerium IV})$$

where cerium(IV) is the experimentally estimated concentration of cerium.

$$\frac{-d(\text{cerium IV})}{dt} = \frac{kK [\text{cerium IV}] (\text{ROH})}{K_1 K_2 (\text{NO}_3^-)^2 \{1 + K(\text{ROH})\}} \quad (9)$$

or

$$\frac{-2.303 d(\log \cdot \text{cerium IV})}{dt} = \frac{kK(\text{ROH})}{K_1 K_2 (\text{NO}_3^-)^2 [1 + K(\text{ROH})]} \quad (10)$$

The left hand side expression refers to k' , the experimentally observed rate constant.

$$\frac{1}{k'} = \frac{K_1 K_2 (\text{NO}_3^-)^2}{kK(\text{ROH})} + \frac{K_1 K_2 (\text{NO}_3^-)^2}{k} \quad (11)$$

Equation (11) predicts that at constant nitrate ion concentration $1/k'$ vs. $1/\text{ROH}$ should be a straight line with a slope equal to $K_1 K_2 (\text{NO}_3^-)^2/kK$ and intercept $K_1 K_2 (\text{NO}_3^-)^2/k$. Further, it predicts the formation of 1 : 1 complex. From the above plot, the value of K , the formation constant of the complex can be calculated from the slope intercept ratio. The absolute value of the disproportionation constant could not be assessed as the relevant values because K_1 and K_2 of the equilibria are not available.

Spectrophotometric evidence also indicates the formation of 1 : 1 complex (Ardon's method [9]). The formation constant calculated from the slope-intercept ratio is in good agreement with the kinetic data (Table V).

Table V

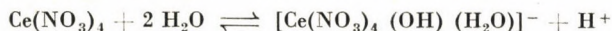
Spectrophotometric value	Isopropanol	Sec. butanol
	$K_{18}^{\circ} \text{C}$ 1.40	$K_{18}^{\circ} \text{C}$ 1.816
Kinetic value	1.38	1.84

If the displacement of the nitrate ion in the complex formation [equation (b)] is considered, the rate equation, on similar deduction, will be of the form

$$\frac{1}{k'} = \frac{(\text{NO}_3^-)}{kK(\text{ROH})} + \frac{1}{k} \quad (12)$$

The equation (12) predicts that the intercepts of the plots $1/k'$ vs. $1/(\text{ROH})$ at constant nitrate ion concentration and $1/k'$ vs. nitrate ion concentration at constant (ROH) should give the same intercept. This was not so in our results. Hence we conclude that the possibility of the displacement of the nitrate ion is ruled out.

The accelerating effect of the hydrogen ions at constant nitrate ion concentration can be explained by the equilibrium



From equation (10) it is clear that the first-order rate constant k' varies inversely as the square of the nitrate ion concentration at constant (ROH), temperature and cerium(IV), which has been observed as shown in Fig. 2. This further supports the proposed mechanism.

Thermodynamic properties

From the slope-intercept ratio of the graph $1/k'$ vs. $1/(\text{ROH})$ at different temperatures (Fig. 3), the heat of formation of the complex was calculated from which the other thermodynamic constants were evaluated.

Table VI gives values for the thermodynamic constants of the complexes. The entropy change and the formation constant is higher in the case of sec. butanol than isopropanol. This may be explained as follows. Due to the inductive effect of the alkyl group the oxygen of the alcohol develops a feeble electron density which increases from isopropanol to sec. butanol. Consequently

Table VI
Thermodynamic constants of the complexes

Property	Isopropanol	Sec. butanol
$K_{22^\circ\text{C}}$	2.07	2.213
$-\Delta H$	7.326 kcal	6.752 kcal
$-\Delta F$	427.0 cal. mole ⁻¹ .	465.8 cal. mole ⁻¹ .
$+\Delta S$	-24.98 e.u.	-23.06 e.u.

the co-ordination between cerium(IV) and an alcohol molecule tends to be readier in sec. butanol as compared to isopropanol. Hence the observed order of the stabilities of these complexes. After co-ordination we may expect the

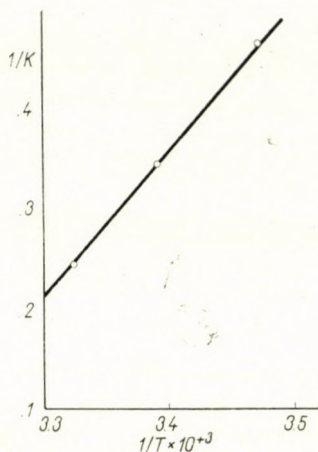


Fig. 3. Effect of temperature on the formation constant. (For sec. butanol)

oxygen atom of alcohol to become electron-deficient and it attracts the doublet, binding it with the hydrogen of the hydroxyl group, so that the hydrogen separates as H^+ , and one electron of the doublet then migrates to cerium(IV) which is reduced.

SUMMARY

The oxidation of isopropanol and sec. butanol by cerium(IV) in nitric acid was carried out between 15°C and 34°C. The intermediate complex formed was found to be 1 : 1 both from kinetic and spectrophotometric data. The reactive species has been assumed to be the neutral $[Ce \cdot (NO_3)_4 (H_2O)_2]$. The negative salt effect of nitrate ion and the accelerating effect of hydrogen ion were explained. Thermodynamic constants for the complexes are given.

REFERENCES

1. MEYER, N., JOCOBY, N.: *Ber.* **33**, 2135 (1900).
2. MEYER, N., JOCOBY, N.: *Z. Anorg. Chem.* **27**, 359 (1901).
3. DUKE, F. R., FORIST, A. A.: *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 2790 (1949).
4. SHORTER, J.: *J. Chem. Soc.* **1962**, 1868.
5. MINO, G., KAIZERMAN, S., RASMUSSEN, E.: *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 1494 (1959).
6. MUHAMMAD, S. S., VIJAYACHANDER RAO, K.: *Bull. Chem. Soc. of Japan*, **36**, 949 (1963).
7. JONES, E. G., SOPER, F. G.: *J. Chem. Soc.* **1935**, 802.
8. HARDWICK, T. J., ROBERTSON, E.: *Canad. J. Chem.* **29**, 828 (1951).
9. ARDON, M.: *J. Chem. Soc.* **1957**, 1811.
10. DUKE, F. R., BREMER, R. F.: *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5179 (1951).
11. MUHAMMAD, S. S., VIJAYACHANDER RAO, K.: *Bull. Chem. Soc. of Japan* **36**, 943 (1963).

Über Oxydation von Alkoholen mittels Cerium(IV), I

Oxydation von Isopropanol und sek. Butanol mittels Ceriumnitrats

B. SETHURAM und S. S. MUHAMMAD

Zusammenfassung. Die Oxydation von Isopropanol und sek. Butanol mittels Cerium(IV)nitrats wurde in Salpetersäure bei Temperaturen zwischen 15 und 34°C durchgeführt. Es wurde aus kinetischen und spektrophotometrischen Angaben festgestellt, daß als Zwischenprodukt ein 1 : 1 Komplex gebildet wird. Es wird angenommen, daß der reaktionsfähige Verbindungstyp das neutrale $[\text{Ce} \cdot (\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ist. Der Neutralsalzeffekt der Nitrationen und die beschleunigende Wirkung der Wasserstoffionen wird erklärt. Außerdem werden auch die thermodynamischen Daten der Komplexe angegeben.

Окисление спиртов с помощью церия(IV), I

Окисление изопропанола и втор. бутанола с помощью нитрата церия

Б. СЕТХУРАМ и С. С. МУХАММАД

Резюме. Окисление изопропанола и втор.-бутанола четырехвалентным церием проводили в азотной кислоте в интервале температур 15—34° С. На основе кинетических и спектрофотометрических данных было установлено, что состав промежуточного комплекса равен 1 : 1. Авторы полагают, что реакционноспособным соединением является нейтральное соединение следующего состава: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$. Интерпретируется нейтральное солевое влияние нитрат-иона и катализирующее действие ионов водорода. Также приводятся термодинамические данные комплексов.

B. SETHURAM } Chemistry Department, Osmania University,
S. S. MUHAMMAD } Hyderabad 7, India

OXIDATION OF ALCOHOLS BY CERIUM(IV), PART II*

KINETICS OF THE OXIDATION OF ISOPROPANOL BY CERIC SALTS

B. SETHURAM and S. S. MUHAMMAD

(Department of Chemistry, Osmania University, Hyderabad, India)

Received March 16, 1965

According to DUKE [1] many homogeneous oxidation-reduction reactions involve the co-ordination complexes as intermediates. DUKE and BREMER [2] showed that the first step in the oxidation of 2,3-butanediol by ceric perchlorate in perchloric acid was the formation of 1 : 1 complex cerate 2,3-butanediol. Similarly ARDON [3] found that oxidation of ethanol by ceric perchlorate proceeded via an intermediate complex of ceric-ethanol. Further VENKATAKRISHNAN and SANTAPPA [4] proved the formation of an intermediate complex between ceric ions and the enolic form of acetone during the latter's oxidation in perchloric acid medium. MUHAMMAD and VIJAYCHANDER RAO [5] have also shown that in the case of simple alcohols like methanol, oxidation occurs only after complex formation. As for the reactive species in perchloric acid medium all authors agree that at moderately high acid concentration and low concentrations of cerium(IV) the reactive species is the hexahydrated ceric ion $Ce(H_2O)_6^{4+}$. The perchlorate ion was shown to have no tendency to co-ordinate.

In nitric acid medium DUKE and FORIST [6] have shown that the oxidation of 2,3-butanediol by nitrate-cerate proceeds through the disproportionation of mono-glycolated co-ordination intermediate. In the oxidation of acetone by ceric nitrate in nitric acid, SHORTER [17] assumed the reactive species to be $Ce \cdot OH^{3+}$.

It was shown here that whereas in perchloric acid the perchlorate ions have no inhibitory effect, the nitrate ions have. The reactive species itself was not clearly defined. In our previous paper (Part I) we assumed the reactive species to be $[Ce(H_2O)_2(NO_3)_4]$, and this was found to explain all the results observed.

In sulfuric acid the state of cerium was clearly explained by HARDWICK and ROBERTSON [7], JONES and SOPER [8] and SHORTER and HINSHELWOOD [9]. SHORTER and HINSHELWOOD assumed $[H_2Ce(OH)(SO_4)_3]^-$ to react with the enolic form of acetone during the oxidation of the latter by ceric sulfate in sulfuric acid. HARGREAVES and SUTCLIFFE [20] assumed $[H_4Ce(SO_4)_4]$ to be the suitable reactive species during the oxidation of HCHO at high acid

* Part I: Acta Chim. Hung. 46, 115 (1965).

concentrations. S. S. MUHAMMAD and VIJAYCHANDER RAO [11] assumed the reactive species to be the simple ceric sulfate molecule $Ce(SO_4)_2$. All these authors proved independently during their work that no complex is formed during the oxidation of organic substrates. MINO, KAIZERMAN and RASMUSSEN [12] have shown conclusively the formation of free radicals during the oxidation of pinacol by ceric sulfate. The bisulfate ion was shown to exhibit inhibitory effect on the oxidation by all authors.

The present work concerns the kinetics of the oxidation of a secondary alcohol (isopropanol) by ceric sulfate in sulfuric acid, ceric nitrate in nitric acid and ceric perchlorate in perchloric acid media. An attempt has been made to explain how the mechanism of oxidation changes as we go from one medium to another.

Experimental

All chemicals used were of analytical grade. Ceric perchlorate was prepared by the anodic oxidation of cerous perchlorate and the solutions were not allowed to age long. The acetone formed during the oxidation was estimated by the method given in part I. To maintain the temperature constant, a Gallenkamp thermostat with a toluene regulator was used, the range of fluctuations being $\pm 0.1^\circ C$. For temperatures lower than room temperature cold water was circulated in lead coils in the bath. The colorimetric estimation of cerium(IV) or acetone was carried out with a Bausch and Lomb spectronic 20 type colorimeter. The rate of oxidation was followed by the rate of disappearance of ceric nitrate (as the case may be), which was measured by adding excess of standard ferrous ammonium sulfate solution and titrating the unreacted ferrous ion against standard ceric sulfate in the presence of methylred as indicator. The reactions were carried out in dark as the photochemical and thermal oxidation of water by ceric perchlorate [13] is an established fact. In sulfuric acid medium ceric ammonium sulfate was dissolved in standard sulfuric acid. Since ceric sulfate solutions are quite stable, the experiments were carried out in daylight. The rate of oxidation in this case was measured by pipetting out samples of the reaction mixture at different intervals of time into ice-cold water and titrated against standard ferrous sulfate.

Results

The stoichiometry (for the method see part I) of the reaction was found to be two ceric to one alcohol in all media. For perchloric acid medium the results are given in Table I.

Table I
Stoichiometry of the reaction
Temp. $22^\circ C$. Perchloric acid = 1.0 M.

Concentration of isopropanol in moles per litre	Concentration of cerium(IV) in moles per litre $\times 10^3$	$-d Ce^{4+}$ in 30 minutes in moles per litre $\times 10^3$	$+d$ acetone formed in 30 min. in moles per litre $\times 10^3$
0.2	8.25	2.980	1.460
0.3	8.25	3.346	1.620
0.4	8.25	3.595	1.752
0.5	8.25	4.309	2.125
0.7	8.25	4.510	2.225

Order of reaction

The rate of oxidation depends directly on the concentration of cerium(IV) in all media. Table II gives the dependence of rate on cerium concentration in

Table II
Order with respect to cerium (IV)
 Isopropanol conc. = 0.5 M; temp. 22 °C; acid = 1.0 M

Initial concentration of cerium(IV) in moles per litre $\times 10^3$	$-\Delta$ cerium(IV) in 10 minutes	Relative concentration	Relative rates
8.225	2.48	5.00	5.06
6.580	1.99	4.00	4.06
4.935	1.51	3.00	3.08
3.290	1.05	2.00	2.15
1.645	0.49	1.00	1.00

perchloric acid. The plot of log titre values against time gave a straight line when alcohol was taken in large excess, from which the pseudo unimolecular rate constants were calculated.

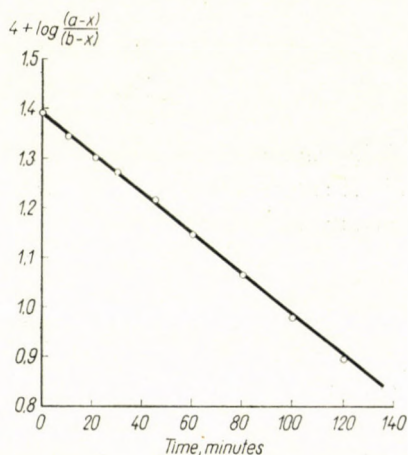


Fig. 1. Verification of the overall order of reaction 8.6×10^{-3} M ceric sulfate + 3.5 M isopropanol; 50°C; 1 M H_2SO_4

The order with respect to isopropanol was found to be one in sulfuric acid whereas it was fractional in the other two. The plot of log relative rate vs. log relative concentration of alcohol gave a slope of 0.987 in sulfuric acid medium, 0.625 in nitric acid, and 0.525 in perchloric acid.

The overall order in sulfuric acid was found to be two. This was verified by plotting $\log (a - x)/(b - x)$ vs. time (Fig. 1).

Effect of acid and ionic strength

The effect of acid at constant ionic strength was found to be one of increase in the rate of oxidation as the concentration of hydrogen ions were increased in all media (Table IV of part I). It is interesting to note here that when the ionic strength is not constant, the effect of acid, in sulfuric and nitric acids is to decrease the rate and to increase it in perchloric acid (Table III).

Table III

Effect of acid in the three media

$8.6 \times 10^{-3} M \text{ Ce}(\text{SO}_4)_2$ + $2 M$ isopropanol, temperature 50°C		$8.6 \times 10^{-3} M$ ceric nitrate + $1 M$ isopropanol, temperature 22°C		$8.225 \times 10^{-3} M$ ceric perchlorate + $0.5 M$ isopropanol, temperature 22°C	
Acid concn. in moles per litre	First order rate constant $\times 10^3$ per minute	Acid concn. in moles per litre	First order rate constant $\times 10^3$ per minute	Acid concn. in moles per litre	First order rate constant $\times 10^3$ per minute
0.50	6.355	1.00	11.34	1.00	4.400
1.00	5.259	2.00	8.125	2.00	5.195
1.25	3.610	3.00	5.405	3.00	5.715
1.50	2.761				
2.00	2.104				

Hydrogen sulfate ions inhibit the rate of oxidation in sulfuric acid and so do nitrate ions in nitric acid. However, in perchloric acid the rate of oxidation increases as the concentration of perchlorate ions is increased.

Variation of rate constants with temperature

The apparent activation energy was calculated by plotting log of the first order rate constants against the reciprocal of temperature. The values of ΔE found by this method in the three media studied were 24.8 ± 0.1 kcal in H_2SO_4 , 27.4 ± 0.1 kcal in HNO_3 and 20.5 ± 0.1 kcal in HClO_4 .

Evidence for complex formation

The plot of $1/k^2$ vs. $1/(\text{Isopropanol})$ (Fig. 2) is a slope intercept type of straight line both in perchloric acid and nitric acid. Similarly the plot of $1/D - D_0$ vs. $1/(\text{Alcohol})$ gave a straight line with intercept (Ardon's method).

loc. cit.). Both these facts go to show that a complex is formed during the oxidation. In sulfuric acid medium the straight line passes through the origo, indicating that no complex is formed during oxidation (Fig. 3). From the slope: intercept ratio the formation constants have been calculated in the perchloric and nitric acid media and by repeating it at various temperatures the heat

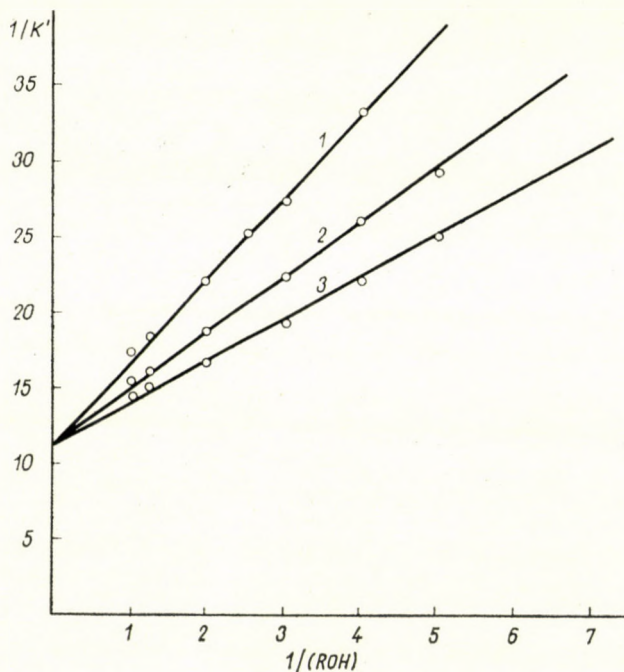


Fig. 2. Effect of acid on the formation constants; ceric perchlorate = $8.225 \times 10^{-3} M$ + isopropanol. Temperature: $22^{\circ}C$

Curve 1: $1 M HClO_4$; curve 2: $2 M HClO_4$; curve 3: $3 M HClO_4$

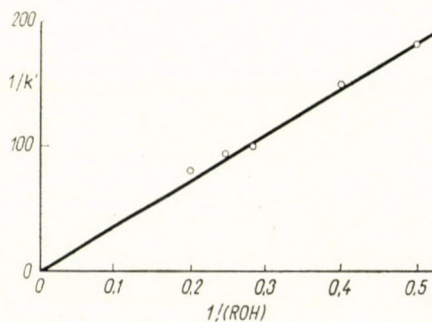


Fig. 3. Search for the complex $8.6 \times 10^{-3} M$ ceric sulfate + . . . isopropanol. $50^{\circ}C$; $1 M H_2SO_4$

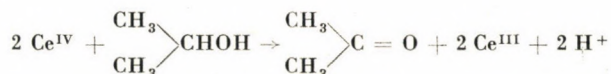
of formation of the complexes has been determined. The values are given in Table IV.

Table IV

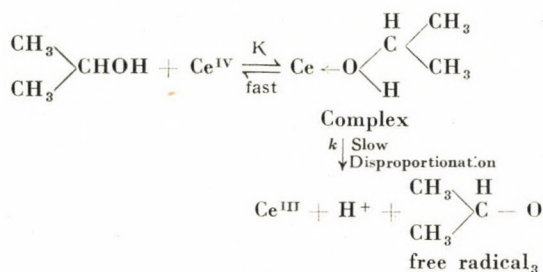
Property \ Medium	Perchloric acid	Nitric acid
Formation constant		
K at 22 °C	2.323 litre mole ⁻¹	2.07 litre mole ⁻¹
$-\Delta H$	7.31 kcal. mole ⁻¹	7.32 kcal. mole ⁻¹ .
ΔS	-23.03 e.u.	-24.98 e.u.

Discussion

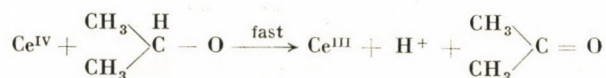
When isopropanol was oxidized by ceric perchlorate it was found that acetone was formed and the stoichiometry was 2 ceric to one alcohol. So the reaction can be written as



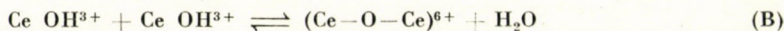
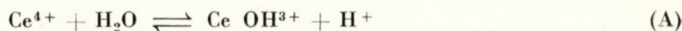
Ceric perchlorate reacts with isopropanol to give a reddish brown complex. The immediate change in the colour from yellow to reddish brown clearly indicates the complex formation. This then decomposes to provide a free radical which reacts with another Ce(IV) ion to give the final product, namely acetone. The mechanism is therefore



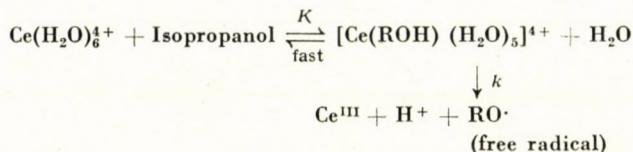
This reaction is followed by a very fast step in which the free radical reacts with Ce(IV)



As for the reactive species we assume it to be the hexahydrated ceric ion $Ce(H_2O)_6^{4+}$ since the ceric concentrations were very low ($10^{-4} M$) and acid concentration 1 to 3 M . These conditions preclude the possibility of other species like $Ce OH^{3+}$ and $(Ce-O-Ce)^{6+}$ to exist in appreciable concentrations. This is obvious from the two equilibria suggested by HARDWICK and ROBERTSON [7].



Though as many as six different types of complexes are possible between $Ce(H_2O)_6^{4+}$ and alcohol the kinetic evidence and spectrophotometric evidence (by Ardon's method [3]), point to the existence of only the 1 : 1 complex between cerium and isopropanol in perchloric acid. So we may write the mechanism as



Assuming this to be the mechanism, we get the rate equation as

$$k^1 = \frac{kK(ROH)}{1 + K(ROH)}$$

where k^1 is the apparent first-order rate constant, K is the formation constant of the complex and k is the disproportionation constant of the complex. The above equation can also be written as

$$\frac{1}{k^1} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kK(ROH)}$$

from this it is clear that a plot of $1/k^1$ vs. $1/(\text{Alcohol})$ should be a straight line if an 1 : 1 complex is formed. The above equation was used both to show the complex formation and for the calculation of the formation and disproportionation constants of the complex.

pH-Dependence

Ceric ions in perchloric acid solution consist of the species $Ce(H_2O)_6^{4+}$, $Ce \cdot OH^{3+}$ and $(Ce-O-Ce)^{6+}$ depending on the p_H , the hydrolysis constant

having been derived by HARDWICK and ROBERTSON [7] by utilizing the equilibria (A) and (B). The equation derived by them is given below.

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{\bar{K}} + \frac{K_h}{\bar{K}(H^+)}$$

where K is the apparent stability constant which changes with the acid concentration, \bar{K} is the true stability constant, which is independent of p_H , and K_h is the hydrolysis constant of the equation (A). The above equation indicates that the reciprocal of the apparent stability constant derived from the

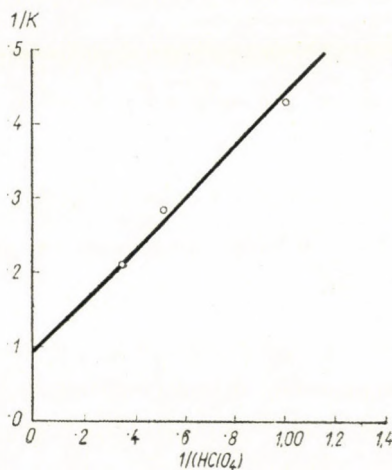


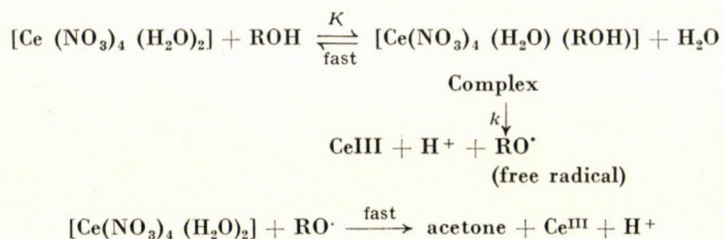
Fig. 4. Evaluation of the hydrolytic constant and true formation constant

plot $1/k'$ vs. $1/ROH$ against the reciprocal of the acid concentration, yields a straight line with an intercept equal to $1/\bar{K}$ and a slope equal to K_h/\bar{K} . Variation of rate constants at different acidities by changing isopropanol at 22°C is given in Fig. 2. Fig. 4 shows a plot of the reciprocal of apparent stability constant (as derived from Fig. 2) against the reciprocal of the acid concentration. This yields the following values for the true stability constant and hydrolytic constant at 22°C $\bar{K} = 10.81$ and $K_h = 3.802$.

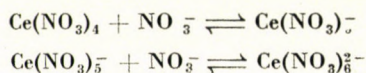
Mechanism in nitric acid

The mechanism of oxidation by ceric nitrate in nitric acid is given in full detail in part I. Mention may however be made here about the reactive species and the nature of the complex formed. The reactive species has been assumed to be $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, and the alcohol was supposed to displace

water and not the nitrate ions. So the mechanism may be written as

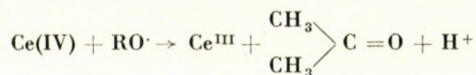
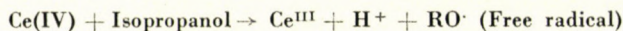


As shown in Part I of this paper, nitrate ions inhibit the oxidation process. This has been attributed to the removal of the reactive species by the reactions



Mechanism in sulfuric acid

In sulfuric acid medium the rate of oxidation is proportional to the first power of cerium(IV) concentration and first power of isopropanol concentration; giving the over all order as two (Fig. 1). The stoichiometry of the reaction is 2 ceric to one alcohol. These two factors together show that, as in the other two media, the oxidation proceeds in two stages in sulfuric acid medium also



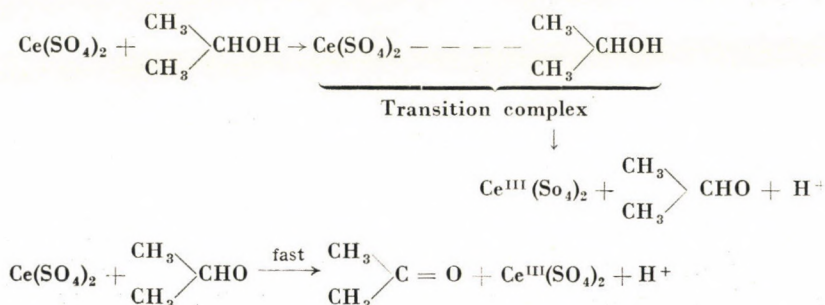
The fact that in this medium there is no complex formation (Fig. 2) and that the addition of bisulfate ions in perchloric acid (Table V) or addition of acid

Table V

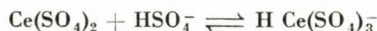
Effect of hydrogen sulfate ions on Ce (IV) + isopropanol reaction in perchloric acid medium
 8.825×10^{-3} M ceric perchlorate + 1 M isopropanol. Acid = 1 M

Amount of hydrogen sulfate ions in milligrammes in 20 ml of the reaction mixture	First order rate constants $\text{min}^{-1} \times 10^3$
—	5.212
5.00	3.896
10.00	2.240
20.00	1.717
30.00	1.219
50.00	1.114

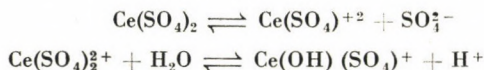
in sulfuric acid medium (Table III) retard the reaction, shows that the mechanism is different and the reactive species is a neutral molecule. Though many species are possible (HARDWICK and ROBERTSON [7], JONES, SOPER [8]) and different authors have taken different reactive species [9 to 15], we agree with the later authors, namely W. A. WATERS and P. LEVESLEY [15], B. KRISHNA and K. C. TIWARI [14] in respect of the reactive species for the reasons stated above. These authors [14, 15] have assumed the reactive species to be a covalently bound ceric sulfate $Ce(SO_4)_2$ molecule. Since no complex formation is observed, we assume the course of the reaction to be as follows.



The inhibition of the reaction by the added sulfuric acid or sulfates can be explained in the light of the complex nature of ceric sulfate in solution (HARDWICK and ROBERTSON [7] and MOORE and ANDERSON [16]). The inhibition observed seems to be due to the removal of the reactive species, thus for example



The accelerating effect of the hydrogen ions when the ionic strength is constant can be explained by



When these effects are taken into consideration, the rate equation takes the form

$$-\frac{d(\text{Cerium IV})}{dt} = \frac{K^{II} (\text{Alcohol}) (Ce^{IV})}{(H_2SO_4)}$$

Comparison of the three media

Whereas there is complex formation in perchloric and nitric acid media between cerium(IV) and isopropanol, there is no complex formed in sulfuric acid medium. This is mainly due to the sulfate ions bound co-valently to

cerium. For the same reason the mechanism of the reaction is different and as such can not be compared to the mechanism in nitric or perchloric acid media. In nitric acid medium the mechanism of oxidation seems to resemble the mechanisms suggested for both sulfuric as well as perchloric acid media. Whereas it is similar to the mechanism in sulfuric acid as far as the effect of ionic strength is concerned, it resembles the mechanism in perchloric acid in so far as the complex formation by the displacement of co-ordinated water is concerned. Now if we compare the reactive species in nitric and perchloric acids we see that whereas it is a neutral molecule in nitric acid $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_4]$ it is the positively charged hexa hydrated ceric ion $\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_6^{4+}$ in perchloric acid. Though in both the mechanisms water is displaced by the alcohol there seems to be greater ease in the displacement of water when the species is $\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_6^{4+}$ than $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_4]$. The formation constants and the entropy of formation of the complex point to the above fact (Table IV). This may be due to the presence of four nitrate ions in the co-ordination complex or due to the lower oxidation potential of ceric nitrate solutions. The activation energy is also greater in the nitric acid medium than in perchloric acid medium.

SUMMARY

The kinetics of oxidation of isopropanol by ceric salts (sulfate, nitrate, and perchlorate) has been studied. The order with respect to cerium was found to be one in all the three media. The order with respect to isopropanol was found to be unity in sulfuric acid medium and a fractional order in the other two media. Spectrophotometric and kinetic evidences point to the formation of a 1 : 1 complex between the alcohol and cerium(IV) in perchloric and nitric acid media. The formation constants and the other thermodynamic constants of the complexes are given. The mechanism of oxidation in all the three media has been explained in detail and compared.

REFERENCES

1. DUKE, F. R.: *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2855 (1947); **70**, 419 (1948).
2. DUKE, F. R., BREMER, R. F.: *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5179 (1951).
3. ARDON, M.: *J. Chem. Soc.* **1957**, 1811.
4. VENKATAKRISHNAN, S., SANTAPPA, M.: *Z. Physik. Chem. (n. F.)* **16**, 1-2, 93 (1958).
5. MUHAMMAD, S. S., VIJAYCHANDER, RAO, K.: *Bull. Chem. Soc. of Japan* **36**, 943 (1963).
6. DUKE, F. R., FORIST, A. A.: *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 2790 (1949).
7. HARDWICK, T. J., ROBERTSON, E.: *Can. J. Chem.* **29**, 818, 828 (1951).
8. JONES, E. G., SOPER, F. G.: *J. Chem. Soc.* **1935**, 802.
9. SHORTER, J., HINSHELWOOD, C. N.: *J. Chem. Soc.* **1950**, 3276.
10. HARGREAVES, G., SUTCLIFFE, L. H.: *Trans. Faraday Soc.* **51**, 1105 (1955).
11. MUHAMMAD, S. S., VIJAYCHANDER RAO, K.: *Bull. Chem. Soc. of Japan* **36**, 949 (1963).
12. MINO, C., KAIZERMAN, S., RASMUSSEN, E.: *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 1494 (1959).
13. HEIDT, L. J., SMITH, M. E.: *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2476 (1948).
14. BAKER, F. B., NEWTON, T. W., KHAN, M.: *J. Phys. Chem.* **64**, 109 (1960).
15. KRISHNA, B., TIWARI, K. C.: *J. Chem. Soc.* **1961**, 3097.
16. WATERS, W. A., LEVESLEY, P.: *J. Chem. Soc.* **1955**, 217.
17. MOORE, W., ANDERSON, R. C.: *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1476 (1944).
18. SHORTER, J.: *J. Chem. Soc.* **1962**, 1868.

Über Oxydation von Alkoholen mittels Cerium(IV), II

Kinetik der Oxydation des Isopropanols mittels Ceriumsalze

B. SETHURAM und S. S. MUHAMMAD

Zusammenfassung. Die Kinetik der Oxydation des Isopropanols mittels Ceriumsalze (Sulfat, Nitrat, Perchlorat) wurde untersucht. Es wurde dabei festgestellt, daß die auf Cerium bezogene Reaktionsordnung bei den erwähnten drei Medien dieselbe ist. In bezug auf Isopropanol ist die Reaktion in schwefelsaurem Medium erster Ordnung, während in den anderen beiden Medien die Reaktionsordnung mit Fraktionen dargestellt wird. Spektrophotometrische und kinetische Beweise bestätigen, daß in perchlorsaurem und salpetersaurem Medien aus dem Alkohol und den Cerium(IV)-Ionen ein 1 : 1 Komplex entsteht. Die Bildungskonstanten und anderen thermodynamischen Konstanten der Komplexe werden angegeben. Der Mechanismus der Oxydation in den untersuchten drei Medien wird ausführlich erklärt, und die verschiedenen Mechanismen werden miteinander verglichen.

Окисление спиртов с помощью церия(IV), II

Кинетика окисления изопропанола солями церия

В. СЕТХУРАМ и С. С. МУХАММАД

Резюме. Изучалась кинетика окисления изопропанола солями (сульфатом, нитратом и перхлоратом) церия. Было установлено, что порядок реакции по церию в случае всех трех сред одинаков. Порядок реакции по изопропанолу равен единице в сернокислой среде, а в других двух средах — дробному числу. Спектрофотометрические и кинетические данные показывают, что между спиртом и ионами церия(IV) в хлорнокислой и азотнокислой средах образуется комплекс состава 1 : 1. Приводятся константы образования комплексов и другие термодинамические константы. Подробно интерпретируется механизм окисления во всех трех средах и проводится сравнение этих механизмов.

B. SETHURAM } Chemistry Department, Osmania University,
S. S. MUHAMMAD } Hyderabad 7, India

HOMOGENEOUS CATALYTIC ACTIVATORS OF THE H₂ MOLECULE, IV*

KINETICS AND MECHANISM OF THE HOMOGENEOUS HYDROGENATION OF CINNAMIC ACID CATALYZED BY PENTACYANOCOBALTATE(II)

L. SIMÁNDI and F. NAGY

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

Received March 20, 1965

The simple and the complex metal ions capable of reacting homogeneously with hydrogen in aqueous solution can be divided into two groups:

1. Redox catalysts,
2. Hydrogenation catalysts.

The ions of Group 1, exemplified by Ag⁺, Hg²⁺, Hg₂²⁺, Cu²⁺ and their complexes, can act as catalysts when a suitable electron acceptor (Cr₂O₇²⁻, Ce⁴⁺) is added to the system. Under such circumstances the catalytic reduction of the added substrate by hydrogen can be observed [1]. The conditions that should be fulfilled in these cases were discussed previously [2].

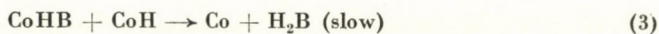
Group 2 comprises only a few complex ions, the most widely known being pentacyanocobaltate(II). It has been shown to effect hydrogenation of certain unsaturated compounds containing conjugated double bonds [3, 4]. This ability can not be observed with ions included in Group 1, thus the above classification reflects important differences.

It has been shown that the reaction of pentacyanocobaltate(II) with hydrogen leads to the formation of [HCo(CN)₅]³⁻, an ion actually containing hydrogen [5, 6]. The nature of this product was discussed previously and it was concluded that [HCo(CN)₅]³⁻ contains a stabilized hydrogen atom resembling H atoms chemisorbed on metal surfaces [7].

The kinetics of homogeneous hydrogenation of sorbic acid catalyzed by [Co(CN)₅]³⁻ has been studied by DE VRIES [3]. It has been shown that the rate of hydrogen uptake is of the first order with respect to both catalyst and substrate. The mechanism of hydrogenation of numerous unsaturated compounds by [Co(CN)₅]³⁻ has been investigated by KWIATEK [4]. For the hydrogenation of butadiene the following mechanism was proposed:



* Part III: Acta Chim. Hung. 46, 101 (1965).

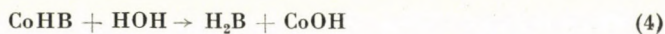


where $\text{Co} = [\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$

$\text{CoH} = [\text{HCo}(\text{CN})_5]^{3-}$

$\text{B} = \text{C}_4\text{H}_6$

Reactions



and



can also take place in the system, however (4) was considered insignificant. KWIATEK has isolated the CoHB intermediate and has concluded that on mixing the reagents equilibrium (2) is rapidly established and shifted to the right. The final product is formed from the CoHB intermediate in a slow reaction [4].

The catalytic hydrogenation of unsaturated chelating agents (α -ketoximes) was studied by MURAKAMI et al. [8].

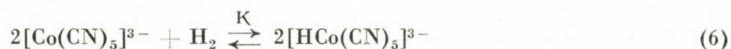
In the present paper kinetic studies on the homogeneous catalytic hydrogenation of cinnamic acid in aqueous solution are reported. Pentacyanocobaltate(II) has been used as catalyst. The probable mechanism of hydrogenation is discussed.

Results and discussion

Conditions were selected so that in the reaction mixture a quasi-stationary state was established. The rate of hydrogenation was measured through the determination of the steady rate of hydrogen uptake by the solution.

Preliminary experiments, and data taken from the literature, permitted the following simplifying assumptions to be made:

1. The rate of hydrogenation of cinnamic acid is by several orders of magnitude smaller than that of hydrogen uptake by pentacyanocobaltate(II). It can be assumed that the actual concentration of $[\text{HCo}(\text{CN})_5]^{3-}$ is very close to that determined by the equilibrium



In other words, reaction (6) may be regarded as pre-equilibrium with respect to subsequent steps. The correctness of this assumption can be demonstrated experimentally by comparing total absorption curves of solutions initially free from hydrogen with and without added substrate. The solid line in Fig. 1 refers to the case when no cinnamic acid is present. Dots represent a total

absorption curve obtained in the presence of $[S] = 0.01 M$ cinnamic acid, the other conditions being kept unchanged. It can be seen from Fig. 1 that the initial sections of the two curves are identical and they only separate after a relatively high conversion has been reached. Thus, it follows that at early stages only reaction (6) takes place, and the hydrogenation of cinnamic acid appears to affect the curve only after equilibrium (6) has essentially been

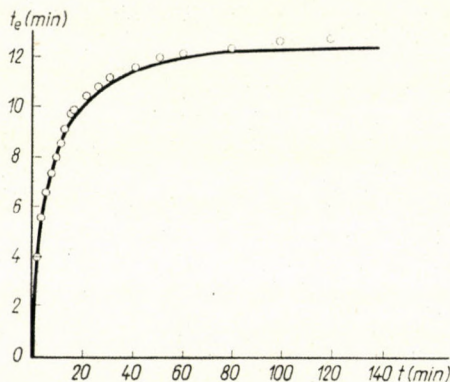


Fig. 1

established. The relative concentration values used in steady state measurements ensured a still better fulfillment of the pre-equilibrium condition.

2. The rate of dissolution of gaseous H_2 under the same conditions exceeded the steady rates of hydrogen uptake by several orders of magnitude. The steady rates were independent of the intensity of stirring, thus, the rate of dissolution of H_2 had no effect upon the rate, and the actual concentration of H_2 could be considered equal to that of the saturated solution. The solubility of H_2 in water was corrected for ionic strength using the data of DE VRIES [6]: $\alpha_{H_2O}/\alpha_{sol} = 1.38$.

3. The amount of cinnamic acid consumed does not exceed 1% of that initially present, even after several hours of hydrogenation, thus, it can be neglected.

4. In dilute solutions the decomposition of $[Co(CN)_5]^{3-}$ by water (5) can be neglected, because if $CoCl_2$ and KCN are mixed in H_2 atmosphere, after the rapid establishment of equilibrium (6) only 10–15% of $[Co(CN)_5]^{3-}$ initially present can undergo decomposition.

In order to find the rate equation, the dependence of the steady rate of hydrogen uptake on $[H_2]$, $[S]$ (square brackets denote concentration) and $[Co]_0$ (the total concentration of all cobaltous complexes) has been determined. Measurements were performed at $t = 20^\circ C$ and constant ionic strength ($J = 1.0 M$, with added KCl). The results and experimental conditions are shown in Tables I, II and III.

Table I

For the definition of I_{st} see "Experimental", Eq. (33); $J = 1.0$ mole/l; $[Co]_0 = 0.025$ mole/l;

$$R = \frac{[CN^-]_{tot}}{[Co^{2+}]} = 10; [S] = 0.1 \text{ mole/l}; t = 20^\circ C; v_{sol} = 20 \text{ ml}; [H_2]_{H_2O}/[H_2]_{sol} = 1.38.$$

№	pH_2 (mm Hg)	$[H_2]_{sol} \cdot 10^4$ (mole/l)	$[H]_{sol}^{1/2}$ (mole/l)	I_{st} mA	$W_{st} \cdot 10^7$ (mole/l · s)	$(1/W_{st}) \cdot 10^{-6}$ (mole/l · s) ⁻¹
16/1	39.9	0.318	177	0.652	1.69	5.92
15/2	91.8	0.710	119	0.834	2.16	4.63
16/2	100.9	0.783	113	0.900	2.33	4.29
16/3	135.9	1.05	97.5	0.922	2.39	4.18
17/1	186.7	1.44	83.3	0.953	2.47	4.05
17/2	282.7	2.19	67.5	1.090	2.83	3.54
15/3	288.8	2.23	66.9	1.110	2.88	3.47
15/4	478.8	3.70	51.9	1.261	3.27	3.06
17/3	691.7	5.35	43.2	1.297	3.36	2.98
17/4	700.5	5.42	43.0	1.290	3.34	3.00

Table II

$$J = 1.0 \text{ mole/l}; [Co]_0 = 0.025 \text{ mole/l}; R = \frac{[CN^-]_{tot}}{[Co^{2+}]} = 10;$$

$$[H_2]_{sol} = 5.35 \cdot 10^{-4} \text{ mole/l}; t = 20^\circ C; v_{sol} = 20 \text{ ml}.$$

$[S]^{-1}$ (mole/l) ⁻¹	I_{st} mA	$W_{st} \cdot 10^7$ (mole/l · s)	$(1/W_{st}) \cdot 10^{-6}$ (mole/l · s) ⁻¹
100	0.176	0.456	21.9
80	0.200	0.519	19.3
40	0.395	1.03	9.71
20	0.687	1.78	5.62
10	1.290	3.35	2.98

Table III

$$J = 1.0 \text{ mole/l}; [S] = 0.05 \text{ mole/l}; R = \frac{[CN^-]_{tot}}{[Co^{2+}]} = 10;$$

$$[H_2]_{sol} = 5.45 \cdot 10^{-4} \text{ mole/l}; t = 20^\circ C; v_{sol} = 20 \text{ ml}.$$

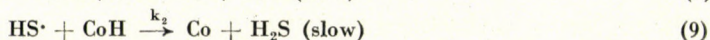
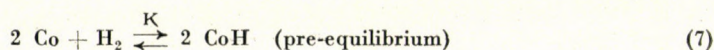
$[Co]_0 \cdot 10^2$ mole/l	I_{st} mA	$W_{st} \cdot 10^7$ mole/l · s
0.5	0.185	0.48
1.25	0.351	0.91
2.00	0.536	1.39
2.50	0.687	1.78

It has been established that

1. The reciprocal of the steady rate (W_{st}) is a linear function of $[H_2]_{sol}^{-1/2}$, at constant $[S]$ and $[Co]_0$ (Fig. 2),
2. The reciprocal of W_{st} is a linear function of $[S]^{-1}$ at constant $[H_2]$ and $[Co]_0$ (Fig. 3),
3. W_{st} is proportional to $[Co]_0$ at constant $[H_2]$ and $[S]$ (Fig. 4),
4. W_{st} is independent of the free cyanide and hydroxide ion concentration at constant ionic strength,
5. W_{st} is increased with increasing ionic strength of the solution.

Probable mechanism of hydrogenation

The experimental results are consistent with the following mechanism:



where S \equiv cinnamate anion

H_2S \equiv dihydrocinnamate anion

$HS \cdot$ \equiv Ph - $\dot{C}H$ - CH_2 - COO^-

$CoSH$ \equiv Ph - $\underset{\substack{| \\ Co}}{CH}$ - CH_2 - COO^-

Reaction (7) is identical with equilibrium (6). In order to account for the linear dependence shown in Fig. 3, the rapid establishment of equilibrium (10) had to be assumed. The kinetic results represented by Figs. 2—4 can be

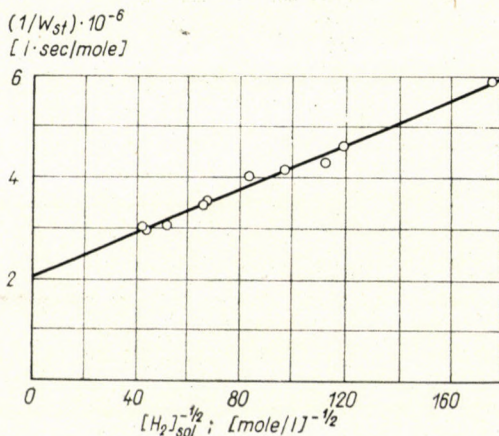


Fig. 2

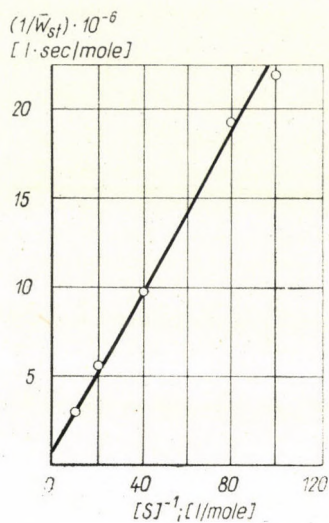


Fig. 3

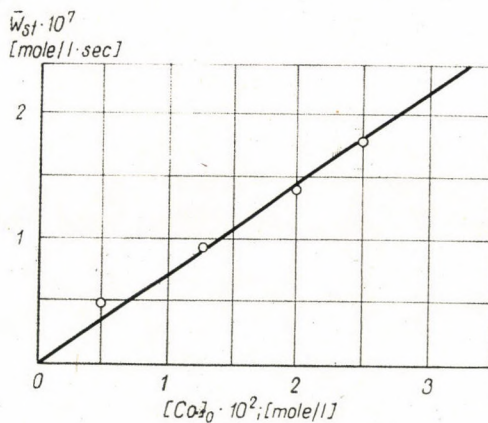


Fig. 4

interpreted using mechanism (7)–(10), in the following way. The rate of formation of the product (H_2S) is

$$w_{st} = \frac{d[H_2S]}{dt} = k_2[CoH][HS\cdot] \quad (11)$$

The steady state concentration of the intermediate free radical ($HS\cdot$) is given by

$$[HS\cdot] = \frac{k_1}{k_2} [S] \quad (12)$$

Using Eq. (12) the rate equation (11) can be written as

$$W_{st} = k_1[\text{CoH}] [\text{S}] \quad (13)$$

It is easy to see that

$$[\text{Co}]_0 = [\text{Co}] + [\text{CoH}] + [\text{CoSH}] \quad (14)$$

Equilibrium constants K and K_c are defined by

$$K = \frac{[\text{CoH}]^2}{[\text{Co}]^2[\text{H}_2]} \quad (15)$$

and

$$K_c = \frac{[\text{CoSH}]}{[\text{Co}] [\text{HS}]} \quad (16)$$

Using Eqs. (12) and (15) the concentration of CoSH can be expressed from Eq. (16) as

$$[\text{CoSH}] = \frac{K_c}{\sqrt{K}[\text{H}_2]} \cdot \frac{k_1}{k_2} \cdot [\text{S}] [\text{CoH}] \quad (17)$$

On substituting $[\text{Co}]$ from Eq. (15) and $[\text{CoSH}]$ from Eq. (17) into (14) the following expression for the steady state concentration of CoH is obtained:

$$[\text{CoH}] = [\text{Co}]_0 \frac{\sqrt{K} [\text{H}_2]}{1 + \frac{k_1}{k_2} K_c [\text{S}] + \sqrt{K} [\text{H}_2]} \quad (18)$$

Using Eq. (18) the rate equation (13) modifies to

$$W_{st} = k_1 [\text{S}] [\text{Co}]_0 \frac{\sqrt{K} [\text{H}_2]}{1 + \frac{k_1}{k_2} K_c [\text{S}] + \sqrt{K} [\text{H}_2]} \quad (19)$$

The dependences of W_{st} on $[\text{H}_2]$ and $[\text{S}]$ are interpreted by the following transformations of the above rate equation

$$\frac{1}{W_{st}} = \frac{1}{k_1 [\text{Co}]_0 [\text{S}]} + \frac{1}{[\text{Co}]_0 \sqrt{K}} \left(\frac{1}{k_1 [\text{S}]} + \frac{K_c}{k_2} \right) \frac{1}{\sqrt{[\text{H}_2]}} \quad (20)$$

$$\frac{1}{W_{st}} = \frac{K_c}{k_2 [\text{Co}]_0 \sqrt{K} [\text{H}_2]} + \frac{1}{k_1 [\text{Co}]_0} \left(\frac{1}{\sqrt{K} [\text{H}_2]} + 1 \right) \frac{1}{[\text{S}]} \quad (21)$$

By means of Eqs. (20) and (21) the constants involved in the kinetic equation can be calculated. Using Eq. (20) and the value of the intercept in Fig. 2, the rate constant k_1 can be calculated. Knowing k_1 and using the slope

obtained from Fig. 3 one gets the value of K . Finally, the slope read from Fig. 2, together with the known constants can be used to calculate K_c/k_2 . The known constants involved in Eq. (19) permit to compare the experimental slope in Fig. 4 and intercept in Fig. 3 with their calculated values. The procedure described above has led to the following values ($t = 20^\circ\text{C}$):

$$k_1 = 1.95 \cdot 10^{-4} \quad 1/\text{mole} \cdot \text{sec} \quad (22)$$

$$K = 1.55 \cdot 10^5 \quad 1/\text{mole} \quad (23)$$

$$\frac{K_c}{k_2} = 1.61 \cdot 10^5 \quad \text{sec} \quad (24)$$

The value read for the intercept in Fig. 3: $0.70 \cdot 10^6$ l. sec/mole

The calculated value: $0.71 \cdot 10^6$ sec/mole

The value read for the slope in Fig. 4: $7.2 \cdot 10^{-6}$ sec $^{-1}$

The calculated value: $7.6 \cdot 10^{-6}$ sec $^{-1}$

It can be seen that the kinetic analysis of the hydrogenation permits the determination of equilibrium constant K for reaction (6), as well. According to DE VRIES [6] the value for K at $t = 20^\circ\text{C}$, but at somewhat higher ionic strength is

$$K = 1.50 \cdot 10^5 \quad 1/\text{mole} \quad (25)$$

which is in good agreement with (23).

In order to determine the temperature dependence of k_1 , rate measurements have been performed at five temperatures in the interval from $+2$ to $+40^\circ\text{C}$. At each temperature the dependence of W_{st} on $[\text{H}_2]$ has been recorded. The values for k_1 were calculated from the intercepts of straight lines similar to that shown in Fig. 2. The results of these measurements are collected in Table IV. The plot of $\log k_1$ against $1/T$ is shown in Fig. 5. The corresponding Arrhenius expression is

$$k_1 = 3.2 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{21.700}{RT}\right) \quad (26)$$

Table IV

t ($^\circ\text{C}$)	$\frac{1000}{T}$ ($^\circ\text{K}$) $^{-1}$	$k_1 \cdot 10^4$ ($1/\text{mole} \cdot \text{s}$)	$\log k_1$	$\log k_1 + 5$
2.0	3.64	0.278	-4.556	0.444
11.0	3.52	0.696	-4.157	0.843
20.0	3.41	1.95	-3.710	1.290
30.3	3.30	8.40	-3.076	1.924
40.0	3.20	2.58	-2.590	2.410

According to mechanism (7)–(10) cinnamic acid is hydrogenated via two-step hydrogen atom transfer. In this reaction free radicals are formed as

intermediates ($\text{HS}\cdot$). The free radicals can temporarily be deactivated by combining with pentacyanocobaltate(II) since the latter behaves as a radical, too.

Apparently, in the case under consideration, there is no necessity to activate the substrate, *i.e.* to loosen the double bond. It has been demonstrated

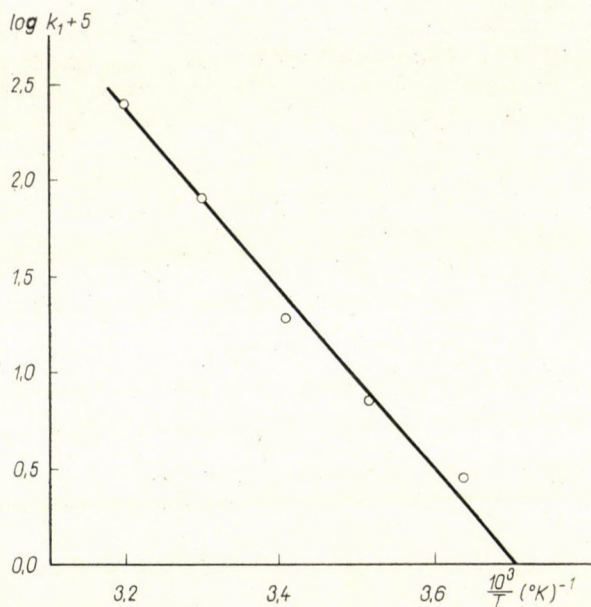


Fig. 5

previously [7] that $[\text{HCo}(\text{CN})_5]^{3-}$ probably contains a stabilized hydrogen atom. Evidently, this ion has to collide with the substrate if hydrogen is to be transferred to the double bond, *i.e.* hydrogenation is to take place. A favourable collision results in the formation of a complex with composition CoHS . According to kinetic equation (19) W_{st} is proportional to $[\text{Co}]_0$. This fact excludes that the second step of hydrogenation be effected by collision of the above CoHS with CoH . Namely, were this step slow, a second order dependence on $[\text{Co}]_0$ should have been observed. If, in turn, it were fast, the observed dependence on $[\text{S}]$ could not have been accounted for. Summing up what has been said, no interpretation of the observed kinetics is possible by the scheme



whichever terms in the resulting rate equation be neglected. It can be seen from Figs 3 and 4 that no case which would follow from the above scheme is

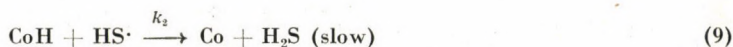
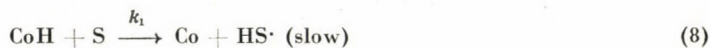
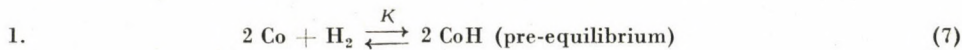
realized. Thus, CoHS is either present as the transient state of step (8), or dissociates prior to reacting with a second CoH. If CoHS represents the transient state, either an H atom, or a hydride ion should be transferred to the double bond of the substrate. Since the process in question is actually catalytic, and $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{2-}$ is not capable of reacting with H_2 , it is very likely that hydrogen atom transfer occurs. On the other hand, if CoHS is an intermediate and dissociates, the dissociation products should be Co and $\text{HS}\cdot$ because of the requirements imposed by catalysis. However, such a reaction is essentially a H atom transfer, too. The two mechanisms of hydrogen atom transfer can not kinetically be distinguished.

The concept of H atom transfer is also supported by recent polarographic studies [7] that provided evidence for a stabilized H atom present in $[\text{HCo}(\text{CN})_5]^{3-}$. This H atom can attack double bonds by a mechanism similar to that expected with free H atom or free radicals, the main difference being in activation energy. The observation that $[\text{HCo}(\text{CN})_5]^{3-}$ initiates radical polymerization [9] is in accordance with Scheme (7)–(10), for in presence of a substrate capable of polymerization, step (8) (initiation) can be followed by chain propagation. In certain cases hydrogenation by $[\text{HCo}(\text{CN})_5]^{3-}$ is accompanied by dimerization [4]. This observation can readily be interpreted in terms of the mechanisms (7)–(10).

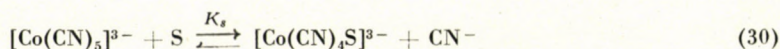
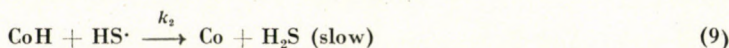
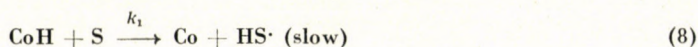
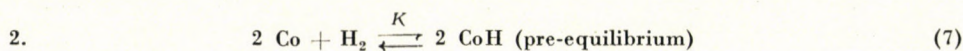
Mechanisms (1)–(3) and (7)–(10) are not in full accordance. However, it is not necessary that butadiene and cinnamic acid be hydrogenated by an identical mechanism. It should be noted that the product of equilibrium (10) resembles σ -complexes described by KWIATEK [10], the difference being that in the present study CoSH is regarded as being unfavourable from the viewpoint of hydrogenation, since it diminishes the stationary concentration of the $\text{HS}\cdot$ intermediate.

Naturally, mechanism (7)–(10) is not the only one consistent with the observed kinetics, nevertheless some other possibilities have been excluded on the basis of available experimental data. It seems important that the alternative mechanisms found to fit the kinetic results, all involve the hydrogen atom transfer step (8). Thus, it seems that consistency with the observed rate law can only be achieved by assuming H atom transfer.

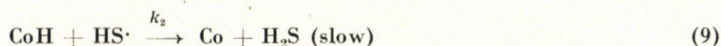
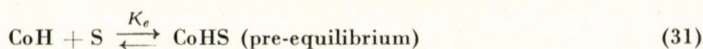
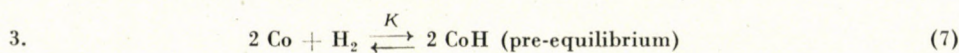
In the following a few alternatives are presented and evidence is given to rule them out.



Step (29) represents π -complex formation between catalyst and substrate. However, no such complex formation was detected spectrophotometrically in the visible and near ultraviolet region. The shapes of the total absorption curves shown in Fig. 1 serve as additional evidence against the above scheme. The integrated rate equation corresponding to reaction sequence (7)–(8)–(9)–(29) can be derived. The resulting expression can be used to calculate total absorption curves for $[S] = 0$ and $[S] = [S]_0$. In contradiction to experimental data (Fig. 1), the two calculated curves diverge significantly already at their initial phase. This is evident, since equilibrium (29) is rapidly established and therefore at $t = 0$ $[Co] < [Co]_0$. In other words, in the presence of substrate the initial slope of the calculated curve is less than without substrate.



In (30) a cyanide ligand is substituted by the cinnamate anion. The reaction of the product with H_2 is sterically hindered, and the double bond of coordinated S is not accessible for CoH. The kinetic equation corresponding to the above scheme predicts a dependence of the rate on the free cyanide ion concentration at constant ionic strength. No such dependence could be detected experimentally. Since (30) is rapidly established, significant difference in the initial slopes shown in Fig. 1 should have occurred which was obviously not the case. Thus, mechanism (7)–(8)–(9)–(30) can be ruled out.



In (31) an addition product from CoH and cinnamic acid is formed, the rate being controlled by its spontaneous dissociation. The kinetic results treated according to the rate equation derived from (7)–(31)–(32)–(9) lead to an incorrect value for K . Since the stationary rate is too small to be able to perturb the establishment of equilibrium (7), the value for K obtained from kinetic results should equal that determined by an independent method. Thus the above mechanism has also been ruled out.

The hydrogenation of cinnamic acid, as represented by mechanism (7)–(10), resembles certain heterogeneous catalytic reactions that take place according to the well-known Rideal-mechanism, *i.e.* an atom or molecule adsorbed on the catalyst surface reacts with a partner approaching from the gaseous phase. Since $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ can be regarded analogous to an active site on the surface, one may say that a hydrogen atom “adsorbed” on it reacts with the substrate “approaching” from the bulk of the solution.

Experimental

Stationary rates of hydrogen uptake were measured using an apparatus described earlier [7]. In steady state the sum of electrolysis-time durations (t_e) is a linear function of the reaction time (t). The stationary rate (W_{st}) can be calculated from the slope of the straight line in the following way

$$W_{st} = f \cdot \text{tg } \alpha \cdot I = f \cdot I_{st} \quad \text{mole/l. sec} \quad (33)$$

where

$$f = \frac{5.18 \cdot 10^{-6}}{v_{sol}} \quad \text{mole/l. sec. mA}$$

v_{sol} = the volume of the solution (in ml)
 I_{st} = that current intensity which would produce a rate of H_2 -evolution at the cathode equal to that of H_2 -uptake by the solution (mA).

SUMMARY

The kinetics of homogeneous hydrogenation of cinnamic acid catalyzed by penta-cyanocobaltate(II) has been studied. According to the mechanism proposed for the reaction, hydrogenation takes place via two-step H atom transfer with the intermediate formation of free radicals. The reaction sequence resembles the Rideal mechanism known from heterogeneous catalysis.

REFERENCES

1. HALPERN, J.: *Adv. in Catalysis* **11**, 301 (1959).
2. NAGY, F., SIMÁNDI, L.: *Acta Chim. Hung.* **38**, 213 (1963); **38**, 373 (1963).
3. DE VRIES, B.: *Proc. Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap.* **63**, 443 (1960).
4. KWIA TEK, J., MADOR, J. L., SEYLER, J. K.: *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 304 (1962); *Advances in Chemistry Series No. 37*, 201 (1963).
5. KING, N. K., WINFIELD, M. E.: *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3366 (1961).
6. DE VRIES, B.: *J. Catalysis* **1**, 489 (1962).
7. SIMÁNDI, L., NAGY, F.: *Acta Chim. Hung.* **46**, 101 (1965).
8. MURAKAMI, M., KANG, J. W.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **36**, 763 (1963).
9. TAKAHASHI, M.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **36**, 622 (1963).
10. KWIA TEK, J., SEYLER, J. K.: *Proc. I. C. C. C.*, p. 308, Vienna, 1964 (Abstract); *J. Organometal. Chem.* (preprint).

Homogenkatalytische Aktivatoren des Wasserstoffmoleküls, IV
Kinetik und Mechanismus der durch Pentacyanokobaltat(II)-ionen
katalysierten homogenen Hydrierung von Zimtsäure

L. SIMÁNDI und F. NAGY

Zusammenfassung. Die Kinetik der homogenkatalytischen Hydrierung von Zimtsäure wurde in Gegenwart von Pentacyanokobaltat(II) als Katalysator untersucht. Nach dem zur Beschreibung des Reaktionsvorganges vorgeschlagenen Mechanismus findet die Hydrierung durch einen zweistufigen Wasserstoffatomübergang statt, wobei freie Radikale als Zwischenprodukte entstehen. Dieser Mechanismus ist dem von der heterogenen Katalyse bekannten Ridealschen Mechanismus ähnlich.

Гомогенные каталитические активаторы молекулы H₂, IV

Кинетика и механизм гомогенного каталитического гидрирования коричной кислоты в присутствии иона пентацианокобальтата (II)

Л. ШИМАНДИ и Ф. НАДЬ

Резюме. Была изучена кинетика гомогенного каталитического гидрирования коричной кислоты в присутствии иона пентацианокобальтата(II). Согласно механизму, предложенному для описания процесса, гидрирование протекает путем двухступенчатого переноса атомов водорода, при чем в качестве промежуточного продукта образуются свободные радикалы. Этот механизм аналогичен механизму Райдиля, известному из гетерогенного катализа.

Dr. László SIMÁNDI }
Dr. Ferenc NAGY } Budapest II. Pusztaszeri út 57/69

INTERPRETATION OF JORDAN'S EQUATION INTRODUCED FOR THE CALCULATION OF THE ALKALINE ERROR OF GLASS ELECTRODES

Z. BOKSAY, G. BOUQUET and B. CSÁKVÁRI

(Institute for General and Inorganic Chemistry, L. Eötvös University, Budapest, and Research Group for Inorganic Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest)

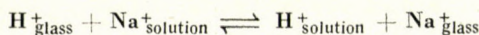
Received March 29, 1965

The potential of a glass electrode is a function not only of the p_H value of the solution but also of the hydrogen ion activity in the surface layer of the glass.

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_H}{a'_H} \quad (1)$$

where E_0 is a constant, independent of activities, while a_H and a'_H is the hydrogen ion activity in the solution, and in the surface layer, respectively.

In the so called p_H -function range of the glass electrode, the electrode potential depends only on the p_H of the solution, a'_H being constant. However, the hydrogen ion activity in the glass surface layer is changed [1], when an ion exchange equilibrium of the type



is shifted towards the right. Taking into consideration the ion exchange equilibrium, and the fact that the activity coefficient of hydrogen ions in the glass surface layer is constant [2, 3], the electrode potential is expressed by the following formula:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \left(a_H + \frac{K''}{f_{Na}} a_{Na} \right) \quad (3)$$

where a_{Na} is the sodium ion activity in the solution, f_{Na} the activity coefficient in the surface layer, and K'' the equilibrium constant of the ion exchange reaction.

f_{Na} is a function of the composition of the surface layer [2], *i.e.* of the mole fraction of sodium ions in the glass surface layer (n_{Na}):

$$f_{Na} = K'' (a n_{Na} + \beta)^2 \quad (4)$$

where a and β are constants determined by thermodynamical functions, and λ is the number of the nearest cation around a given cation in the glass and can be calculated from the composition and the density of the glass.

We have listed the values of the constants in Equation (3) for classical glass electrode types, that is, for "p_H-function" MacInnes-Dole (DI) glass, for "alkali ion function" Lengyel-"Da" glass and for "Ds"-glass of an intermediary character in Table I. EMF values calculated with these constants show a good agreement with measured values within the experimental error both in the ideal hydrogen and alkali ion function range, and the so called intermediary range [2].

The empirical formula recommended by JORDAN [4] is generally used for the estimation of the alkaline error of glass electrodes:

$$\log A = A \text{ p}_H' + B \log m - C \quad (5)$$

where p_H' is the p_H -value measured with the glass electrode; A is the alkaline error expressed in p_H -units (given by some authors in mV); m is the alkali ion concentration responsible for the alkaline error, and A , B , C are constants depending upon the nature of the glass and the alkaline ions. Values of these constants concerning the above mentioned electrode glass types, in case of alkaline error caused by sodium ions [5], are shown in Table I.

Table I
Characteristic constants of glass electrodes

Type of glass	a	β	λ	A B C			A B C		
				Data in literature [4,5]			Calculated with equations (22), (23) and (24)		
MacInnes-Dole "DI" [6]	11.1	17.8	8	0.53	0.46	6.36	0.53	0.50	6.24
Lengyel "Ds" [7]	6.0	0.55	8						
Lengyel "Da" [7]	0.096	0.906	8	0.18	0.20	1.26	0.22	0.20	1.39

The characteristic behaviour of these types of glass is shown in Fig. 1. On the abscissa of the diagram the values $\text{p}_H + a_{\text{Na}}$ are plotted, while on the ordinate the alkaline error (A) and the mole fraction of the sodium ions (n_{Na}), respectively. The alkaline error was calculated according to Jordan's equation and the constants listed in Table I. It is apparent that the alkaline error calculated according to Jordan's equation for the various electrode types is practically identical with the measured values except in the concentration

range near to the identical alkali ion function ($n_{Na} > 0.8$ and $n_{Na} > 0.6$, respectively).

Since Jordan's equation is the only one used in practice for calculating the alkaline error and for plotting the calibration curves for commercially available glass electrodes, the present work was undertaken with the objective to interpret this empirical correlation.

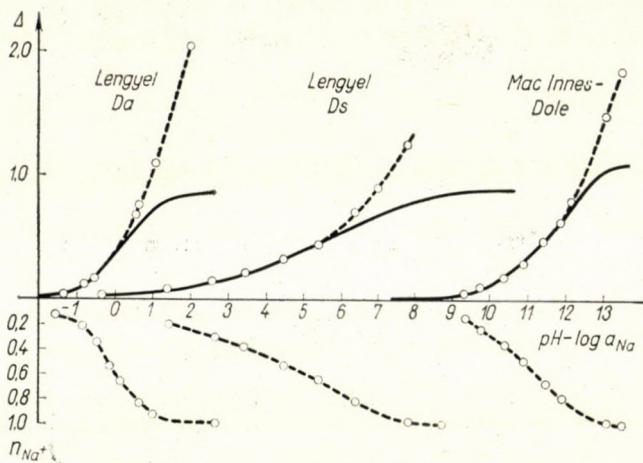


Fig. 1

— computed by Jordan's equation, ○ ○ ○ measured value

Let a'_H in equation (1) be expressed by the molar ratio (n_H) and by the activity coefficient (f_H) of the hydrogen ions in the glass surface layer, selecting by normalization unity as the value for f_H . Changing the base of the logarithms to 10:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} 0.434 \log \frac{a_H}{n_H} = E_0 - \frac{RT}{F} 0.434 (p_H + \log n_H) \quad (6)$$

If the possibility that the value of n_H may differ from unity is taken into consideration, an apparent p_H -value (p_H') is obtained from the electrode potential on the basis of equation (1):

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} 0.434 p_H' \quad (7)$$

and subtracting (6) from (7):

$$p_H' = p_H + \log n_H \quad (8)$$

Introducing the symbol $\Delta = p_H - p_H'$, the following correlation is obtained:

$$\Delta = -\log n_H \quad (9)$$

from the equilibrium constant of the ion exchange process n_H can be expressed:

$$n_H = \frac{f_{Na}}{K''} \frac{a_H \cdot n_{Na}}{a_{Na}} \quad (10)$$

on the other hand, n_{Na} can be obtained from the correlation $n_H + n_{Na} = 1$, and from equation (9)

$$n_{Na} = 1 - 10^{-\Delta} \quad (11)$$

Taking (4) into consideration:

$$p_H' = -\log a_{Na} + \log \varphi \quad (12)$$

where

$$\varphi = (1 - 10^{-\Delta}) [\beta + \alpha(1 - 10^{-\Delta})]^2 \quad (13)$$

If $\frac{d \log \varphi}{d \log \Delta}$ can be considered constant within a certain range of Δ , then

$$\log \varphi = \frac{d \log \varphi}{d \log \Delta} \log \Delta + \log \varphi_0 \quad (14)$$

where φ_0 is the value of the function when $\log \Delta = 0$. After differentiation, and denoting the derivative with $1/\gamma$, the following expression is obtained:

$$1/\gamma = \frac{d \log \varphi}{d \log \Delta} = \frac{2.3\Delta \cdot 10^{-\Delta}}{1 - 10^{-\Delta}} \cdot \frac{\beta + \alpha(1 + \lambda)(1 - 10^{-\Delta})}{\beta + \alpha(1 - 10^{-\Delta})} \quad (15)$$

and from this, on the basis of the equations (12), (14), and (15), the formula

$$\log \Delta = \gamma p_H' + \gamma \log a_{Na} - \gamma \log \varphi_0 \quad (16)$$

can be deduced.

The value of φ_0 in equation (16) can be evaluated if we assume that $\log \Delta = 0$, i. e. $\Delta = 1$ in (13):

$$\varphi_0 = 0.9(\beta + \alpha 0.9)\lambda \quad (17)$$

However, it must be taken into account that the concentration of the alkali ions (m) figures in Jordan's equation. In the concentration range where $\frac{d \log a_{Na}}{d \log m}$ can be considered as constant, the following expression is valid:

$$\log a_{Na} = \frac{d \log a_{Na}}{d \log m} + (\log a_{Na})_{m=1} \quad (18)$$

Since

$$a_{Na} = f_{Na}^* m,$$

where f_{Na}^* is the activity coefficient of the sodium ions in the solution; equation (18) becomes

$$\log a_{Na} = \left(\frac{d \log f_{Na}^*}{d \log m} + 1 \right) \log m + (\log a_{Na})_{m=1} \quad (19)$$

An aqueous sodium chloride solution is used as an example for numerical calculation. Concentrations and corresponding average activity coefficients are listed in Table II. It can be seen that in the concentration range from 0.01

Table II
Average activity coefficient (f_{Na}^*) of NaCl solutions

Concentration (m) mole/litre	f_{Na}^*	$\log f_{\text{Na}}^*$	$\Delta \log f_{\text{Na}}^*$
0.01	0.90	-0.05	0.06
0.1	0.78	-0.11	
1.0	0.66	-0.18	

to 1.0 mole/l:

$$\frac{d \log f_{\text{Na}}^*}{d \log m} \sim 0.07 \text{ and } (\log a_{\text{Na}})_{m=1} = 0.82.$$

Thus:

$$\log a_{\text{Na}} = 0.93 \log m + 0.82 \quad (20)$$

The substitution of (20) in (16) gives

$$\log \Delta = \gamma p_{\text{H}'} + \gamma 0.93 \log m - \gamma \log \varphi_0 + \gamma 0.82 \quad (21)$$

On comparing equation (21) with the equation of Jordan [4], and taking into consideration (15) and (17), the following relations are obtained:

$$A = \gamma = \frac{1 - 10^{-\Delta k}}{2.3 \Delta_k - 10^{-\Delta k}} \cdot \frac{\beta + \alpha(1 - 10^{-\Delta k})}{\beta + \alpha(1 + \lambda)(1 - 10^{-\Delta k})}, \quad (22)$$

$$B = 0.93\gamma; \quad (23)$$

$$C = \gamma[\lambda \log(\beta + \alpha 0.9) + 0.13] \quad (24)$$

Δ_k in the above expression is a selected value of the alkaline error, for which γ may be considered constant within the limits of validity of Jordan's equation. This value is 0.45 for MacInnes-Dole and "Ds" glasses, and 0.40 for "Da" glass. Alkaline errors calculated with the constants A , B and C (see Table I) on the basis of the equation of Jordan are compared in Table III with the measured values of alkaline error. It is apparent that within the limits of validity shown in Fig. 1 the agreement is very good.

Table III
Alkaline error of classic glass electrode types

MacInnes-Dole glass								
Na ⁺ , mole/litre 1.0			0.1			0.01		
p _H	Δmeas.	Δcalc.	p _H	Δmeas.	Δcalc.	p _H	Δmeas.	Δcalc.
9.55	0.06	0.06	10.04	0.03	0.04	11.51	0.06	0.07
10.05	0.11	0.10	10.90	0.10	0.09	11.91	0.11	0.10
10.59	0.19	0.19	11.26	0.14	0.14			
11.10	0.29	0.32	11.55	0.19	0.19			
11.67	0.47	0.50	11.86	0.26	0.26			
12.07	0.60	0.66	12.26	0.37	0.36			

Lengyel "Ds" glass								
Na ⁺ , mole/litre 1.0			0.1			0.01		
p _H	Δmeas.	Δcalc.	p _H	Δmeas.	Δcalc.	p _H	Δmeas.	Δcalc.
1.56	0.10	0.08	1.08	0.05	0.04	1.70	0.05	0.04
2.80	0.16	0.15	3.58	0.14	0.14	3.90	0.11	0.11
3.61	0.21	0.23	5.75	0.34	0.41	4.86	0.16	0.17
						6.17	0.27	0.32

Lengyel "Da" glass								
Na ⁺ , mole/litre 1.0			0.1			0.01		
p _H	Δmeas.	Δcalc.	p _H	Δmeas.	Δcalc.	p _H	Δmeas.	Δcalc.
0.31	0.11	0.11	0.82	0.05	0.04	1.70	0.04	0.04
0.93	0.32	0.32	1.20	0.10	0.10	2.24	0.12	0.13
1.35	0.51	0.58	1.61	0.20	0.22	2.47	0.17	0.20
			1.92	0.32	0.37			
			2.21	0.46	0.54			

SUMMARY

The equation of Jordan, used for the calculation of the alkaline error of glass electrodes is discussed. The constants of the equation are accounted for in terms of factors and coordinate relations determined by thermodynamical functions and of average activity coefficients of the solutions.

REFERENCES

1. NIKOLSKIJ, B. P.: Acta Physicochimica U. R. S. S. **7**, 595 (1937).
2. LENGYEL, B., CSÁKVÁRI, B., BOKSAY, Z.: Acta Chim. Hung. **25**, 225 (1960).
3. LENGYEL, B., CSÁKVÁRI, B., TOPERCZER, J.: Acta Chim. Hung. **45**, 177 (1965).
4. JORDAN, D. O.: Trans. Faraday Soc. **34**, 1305 (1938).
5. LENGYEL, B., CSÁKVÁRI, B.: Acta Chim. Hung. **25**, 369 (1960).
6. MACINNES, D. A., DOLE, M.: J. Am. Chem. Soc. **52**, 29 (1930).
7. LENGYEL, B., BLUM, E.: Trans. Faraday Soc. **30**, 461 (1934).

Erklärung der zur Berechnung des Alkalifehlers der Glaselektrode eingeführten Jordanschen Gleichung

Z. BOKSAY, G. BOUQUET und B. CSÁKVÁRI

Zusammenfassung. Die zur Berechnung des Alkalifehlers der Glaselektrode benützte Jordansche Gleichung wurde erklärt. Die Konstanten der Gleichung wurden zu verschiedenen, durch thermodynamische Funktionen bestimmten Faktoren und Koordinationsverhältnissen zurückgeleitet, wobei man auch den mittleren Aktivitätskoeffizienten der Lösungen berücksichtigte.

Разъяснение уравнения Иордана для расчета щелочных ошибок стеклянного электрода

З. БОКШАИ, Г. БУКЕ и Б. ЧАКВАРИ

Резюме. Приводится разъяснение уравнения Иордана, используемого для расчета щелочных ошибок стеклянного электрода. Была установлена связь между коэффициентами уравнения и термодинамическими функциями и условиями координации, учитывая средний коэффициент активности растворов.

Dr. Zoltán BOKSAY	}	Budapest VIII. Múzeum körút 6—8
Dr. Gusztáv BOUQUET		
Dr. Béla CSÁKVÁRI		

ELECTRON SPIN RESONANCE STUDIES ON THE TRAPPED FREE RADICALS IN IRRADIATED AQUEOUS HYDROGEN PEROXIDE SOLUTIONS AT LOW TEMPERATURES

I. SAFARIK and B. MOHOS

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

Received April 9, 1965.

In the last few years the experimental observation of the primary products and transient intermediates produced by irradiation has become one of the most interesting fields in the radiation chemistry of water and aqueous solutions. The electron spin resonance technique has provided a powerful tool for these investigations since intermediates having unpaired electrons could be easily trapped and studied by this method at sufficiently low temperatures.

A considerable amount of research has been done on the identification of paramagnetic species produced by irradiation in aqueous H_2O_2 solutions at low temperature. The ESR spectrum recorded by KAITMAZOV *et al.* [1] for an u. v. irradiated aqueous H_2O_2 solution at liquid N_2 temperature was attributed to trapped OH radicals. SMITH *et al.* [2] investigated the thermal behaviour of the free radicals produced by u. v. irradiation in aqueous H_2O_2 solution at 90°K by following the changes in the line shape of the ESR spectrum during the warming up of the irradiated sample. They claimed that the variation of the spectrum could be explained by the conversion of the initially formed radicals to another kind of secondary radicals.

The ESR spectrum recorded at 77°K by KROH *et al.* [3] for aqueous H_2O_2 solutions containing tritiated water as an internal source of radiation was similar to those reported for u. v. irradiation. In comparison with the spectrum generally attributed to the OH radical, marked differences were found in appearance, thermal stability, initial yield, and saturation concentration, from which the authors concluded that the spectrum in the irradiated H_2O_2 solutions represents the HO_2 radical in a secondary process, most likely by the reaction



KROH *et al.* [3] irradiated also frozen aqueous H_2O_2 solutions of very low concentration ($10^{-3} M$) by u. v. light. They found that the initial ESR spectrum attributed to the HO_2 radical was gradually replaced by the spectrum of OH radicals on prolonged irradiation when the continuous decrease of the H_2O_2

concentration increased the number of OH radicals escaping the secondary reaction and accumulating in the sample.

In their later publications SMITH *et al.* [4, 5, 6] stated that all types of radiation produced principally the same radical in aqueous H_2O_2 solution at low temperatures but the ESR spectrum showed great variation in appearance under different irradiation conditions. However, all the variations seemed to be completely explainable from the difference in dipolar broadening of the neighbouring radicals arising from the different spatial distribution and local concentration of radicals.

Since the HO_2 radical is supposed to be a precursor of the observed chemical effects in the radiolysis of water and aqueous solutions, information on the ESR spectrum of the trapped HO_2 radicals are of particular importance for radiation chemistry. Therefore we thought that some further ESR studies on the irradiated aqueous H_2O_2 solutions at low temperatures might contribute to our understanding of the radiolytic processes.

Experimental

Analytical grade H_2O_2 and thrice distilled water were used for the preparation of the sample. The ESR spectra were drawn by a JES-P-10 X-band spectrometer with a modulation of 100 kc. The samples were frozen in quartz tubes by immersing them quickly in liquid N_2 . The temperature of the samples was controlled with a variable temperature equipment fitted to the resonant cavity.

U. v. irradiation was performed by using a high pressure Hg-arc lamp without filter. For ionizing radiation tritium was chosen as an internal source of radiation since it eliminates the background of irradiated quartz in the ESR spectra.

Results and discussion

Curve A in Figure 1 represents the ESR spectrum derived from a 3 per cent aqueous H_2O_2 solution irradiated with u. v. light at $77^\circ K$. Curves from B to D in Figure 1 illustrate the variation of spectrum line when gradually raising the temperature of the irradiated sample up to $140^\circ K$. This variation consists of a decrease in overall line width, changes in the ratio of the heights of the two low-field peaks, the appearance of a hyperfine splitting in the high field peak, and a slight change of the g-values. These variations are accompanied by a decrease in the total number of spins and take place in the initial stage of the warming up process. Above $140^\circ K$ the appearance of the spectrum does not change with any further increase in the temperature or decrease of the total spin concentration. This constant shape of the spectrum is represented by curve D in Figure 1. These variations are similar to those reported by SMITH *et al.* [4, 5] and explained completely by the removal of dipolar broadening due to the decreasing concentration of the radicals.

In subsequent experiments we carried out the irradiation of the sample in consecutive steps, recording the ESR spectrum after each of the steps. It was found that the shape of the spectrum changed during the accumulation of the radicals and the variation was similar to that observed during the temperature rise. The initial shape was the same as curve A in Figure 1, but, on prolonged irradiation, approached gradually the shape of curve D.

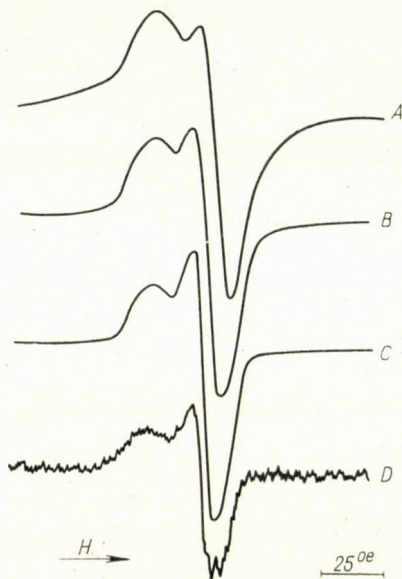


Fig. 1

This means that the accumulation of the radicals brought about the same variation in the appearance of the ESR spectrum as that caused by raising the temperature, but the former variation can hardly be explained by the removal of the dipolar broadening.

It is of particular interest that when this stepwise irradiation was carried out at a temperature (150°K) above the range corresponding to the changes in spectrum shape, no variation in the appearance of the spectrum could be observed during the accumulation of the radicals. Spectra recorded after the separate irradiation periods were all similar to curve D in Figure 1 [7].

The comparison of the decay of the trapped radical concentration with the variation in the shape of the ESR spectrum when raising the temperature shows that the initial variation of the line shape is not accompanied by a substantial change in the overall spin concentration and it attains the constant shape at a temperature lower than that at which a rapid decay of the radical concentration can be observed [8].

Some of our experiments were carried out by using tritium as an internal source of radiation in aqueous H_2O_2 solution at 77°K . The spectrum derived for a sample containing 3% H_2O_2 and tritiated water at an activity of 0.03 c/ml is shown in Figure 2. It can be seen that the appearance of the spectrum is rather different from that recorded for an u. v. irradiated sample. However, the warming up of the sample to a temperature of about 140°K resulted in a marked change of the spectrum and in the same line shape as that of curve D in Figure 1.

These experimental observations cannot be explained easily by the variation of the dipolar broadening, but rather on the supposition of the presence of more than one kind of radicals.

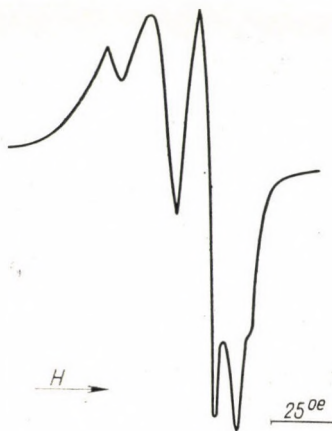


Fig. 2

It is generally agreed that the spectrum derived for an irradiated aqueous H_2O_2 solution at low temperature cannot be attributed to the OH radical but to another species, possibly produced in a secondary reaction.

Accepting equations (1) and (2) as representing the formation of free radicals in the irradiated sample, we are inclined to believe that the spectrum D in Figure 1 can be attributed to the HO_2 radical. From this view the variation of the spectrum line under different experimental conditions could be explained by the presence of the primary radicals in different extent over the secondary ones.

Since the OH radicals formed in irradiated ice are known to be trapped strongly at liquid N_2 temperature, it appears probable that only a part of the OH radicals formed in reaction (1) gets into conditions favourable to reaction (2) and that a certain fraction remains unscavenged by H_2O_2 . It follows that the ESR spectrum of the secondary radical is overlapped by the spectrum of the primary product. When the sample is being warmed up the softening

of the matrix permits the diffusion of the strongly trapped radicals, too and they gradually disappear with the rise of temperature.

The conversion of the initial spectrum to that attributed to only one species takes place in about the same temperature range as the decay of the trapped OH radicals reported by KROH *et al.* [3] in pure ice. The relatively small change in the overall radical concentration indicates that the disappearance of the surviving OH radicals occurs mainly via reaction (2) producing another radical and only a small part of them recombines.

From the fact that the variation of the line shape with the build-up of the radical concentration appears to be similar to that effected by the warming up of the sample, it may be inferred that when the overall concentration of the radicals increases, the fraction of the unscavenged OH radicals becomes less significant compared with the concentration of the HO₂ radicals and thus the line-shape tends toward the assigned to pure HO₂.

The fact that the build-up process of the radical concentration at higher temperatures, where no trapped OH radicals can be expected, is not accompanied by a variation of the line-shape, appears to support the above view.

The assumption of the presence of OH radicals offers an explanation also for the markedly different appearance of the ESR spectrum obtained from the tritium irradiated sample. Whereas the u. v. photon has energy sufficient only for splitting the HO—OH bond, the energetic beta rays of the tritium are able to split the H—OH bond as well. Because of the low concentration of H₂O₂ in the sample, when being cooled down, pure ice is frozen out initially. Probably the OH radicals produced by beta rays in pure ice domains are in a very unfavourable condition for the secondary reaction (2) and thus a considerable amount of trapped OH radicals is expected to be accumulated. If this is true, then the ESR spectrum shown in Figure 2 is a composite spectrum of OH and HO₂. By warming up the sample, reaction or recombination of the OH radicals becomes unlimited, and finally the pure HO₂ spectrum is obtained.

Although our experimental observations can be explained by the above considerations, the effect of dipolar broadening can not be excluded at higher radical concentrations. However, it should be emphasized that in the initial stage of the irradiation at low radical concentrations, the variation of the spectrum line possibly shows the simultaneous presence of the primary and the secondary radicals. The possibility for the presence of more than one kind of radicals is of particular interest when the initial yield of a special radical is to be determined by quantitative evaluation of the ESR spectra.

SUMMARY

The free radicals formed and trapped in the irradiated aqueous H_2O_2 solution at liquid N_2 temperature were investigated by the ESR technique. The line-shape of the ESR spectrum showed marked variation during the warming up of the irradiated sample and similar changes were brought about by the accumulation of the radicals when the sample at $77^\circ K$ was irradiated. It was also found that above a certain temperature no additional variations took place in the spectrum shape at further increase of the temperature or the concentration of radicals. All the observations could be explained by assuming the simultaneous presence of the primary OH and the secondary HO_2 radicals in the sample.

REFERENCES

1. KAITMAZOV, S. E., PROKHOROV, A. M.: Zhur. Exp. Theor. Phys. **36**, 1331 (1957).
2. SMITH, R. C., WYARD, S. J.: Nature **186**, 226 (1960).
3. KROH, J., GREEN, B. C., SPINKS, J. W. T.: J. Am. Chem. Soc. **83**, 2201 (1961).
4. WYARD, S. J., SMITH, R. C.: Bull. Ampère, 9^e, fasc. special 224 (1960).
5. SMITH, R. C., WYARD, S. J.: 5th Int. Symposium on Free Radicals. Uppsala, 1961.
6. WYARD, S. J., SMITH, R. C.: 6th Int. Symposium on Free Radicals. Cambridge, 1963.
7. SAFARIK, I., GREEN, B. C., SPINKS, J. W. T.: Unpublished results.
8. SAFARIK, I., GREEN, B. C., SPINKS, J. W. T.: 6th Int. Symposium on Free Radicals. Cambridge, 1963.

Elektron-Spin-Resonance Untersuchung eingefangener freier Radikale in bestrahlten wässrigen H_2O_2 -Lösungen bei niedrigen Temperaturen

I. SAFARIK und B. MOHOS

Zusammenfassung. Die in bestrahlter wässriger H_2O_2 -Lösung bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff gebildeten und eingefangenen freien Radikale wurden mittels ESR-Technik untersucht. Die Linien des ESR-Spektrums zeigten starke Veränderung während der Erwärmung der bestrahlten Proben; ähnliche Änderungen ergaben sich durch die Akkumulation der Radikale, infolge Bestrahlung der Proben bei $77^\circ K$. Im weiteren wurde festgestellt, daß sich oberhalb einer gewissen Temperatur keine weiteren Veränderungen des Spektrums bei Steigerung der Temperatur oder der Radikal-Konzentration ergeben. Alle Beobachtungen ließen sich durch die Annahme erklären, daß primäre OH- und sekundäre HO_2 -Radikale gleichzeitig zugegen sind.

ЭПР исследование свободные радикалы в водного раствора H_2O_2 при низкое температуре

И. ШАФАРИК и Б. МОХОШ

Резюме. Методом ЭПР были исследованы свободные радикалы, образующиеся при облучении водного раствора H_2O_2 при температуре жидкого азота. При нагревании облученного образца наблюдается заметное изменение формы линий спектра ЭПР, подобное изменение вызывается накоплением радикалов при облучении образцов при $77^\circ K$. Было также найдено, что свыше определенной температуры не происходит никаких изменений в форме линий спектра в течение сколь угодно длительного промежутка времени при дальнейшем повышении температуры или концентрации радикалов. Все эти наблюдения могут быть объяснены предположением об одновременном присутствии в образце первичного радикала OH и вторичного радикала HO_2 .

Dr. Imre SAFARIK
Béla MOHOS

} Budapest II. Pusztaszeri út 57/69

WO_{2.957} A NEW PHASE WITH SHEAR STRUCTURE IN THE W—O SYSTEM

P. GADÓ and L. IMRE

(Industrial Research Institute for Telecommunication Technique, Department of Materialtesting
Budapest, and Research Institute for Technical Physics of the Hungarian Academy of Sciences
Budapest)

Received April 27, 1965

Introduction

The W—O system has been the subject of numerous chemical, thermodynamical and structural investigations in the course of the last decades. For these purposes the various oxides were usually prepared by reducing the trioxide in an appropriate atmosphere, or by high-temperature (500–800°C) solid-state reaction of weighed powder mixtures of the different oxides and the metal. In this way there were produced between the yellow WO₃ (α -oxide) and the brown WO₂ (δ -oxide) two further oxide phases: the blue W₂₀O₅₈ (β -oxide) and the violet W₁₈O₄₉ (γ -oxide). Up till 1961 other oxides were not known in the W—O system [4]. During the investigation of the structural mechanism of the solid-phase-transformation, leading from WO₃ to W₂₀O₅₈ and vice versa, there was found an intermediate phase [3], but the detailed description of this is not yet accomplished. More recently ACKERMANN and RAUCH [2] reported about the existence of one further oxide of the composition WO_{2.96}. This phase, however, was obtained in a vacuum of 10⁻⁷ Torr at 1498°K, as a solid remnant, in consequence of the uneven evaporation of WO₃. These authors carried out X-ray diffraction studies on the structure [1], and, in accordance with the unit cell content, proposed the formula W₅₀O₁₄₈ for this phase.

We made also some experiments in order to produce the intermediate oxides by way of thermal decomposition. All the oxides mentioned above can be prepared at equilibrium conditions when the temperature, and the partial O pressure, as parameters, are chosen appropriately. Moreover, between α (WO₃) and β (W₂₀O₅₈) there appeared a new oxide phase, not yet described. To give a report on this, is the aim of our present paper.

Experimental

The WO₃ starting material was prepared from WO₃ · H₂O at 700°C. Foreign material content proved to be less than 0.02%. Ignition was done in an Heraeus muffle furnace, in a quartz tube. In each experiment the weighed quantity of WO₃ was about 2 g, spread out to 4 mm thickness into platinum or quartz boats. The samples were heated and cooled rapidly. The temperature was measured by means of a Pt—PtRh thermocouple. The experiments

were carried out mainly in inert (argon) atmosphere using pure WO_3 , although the influence of the presence of water vapour and certain additives was examined as well.

The products were identified by their powder diffraction patterns, made in a de Wolff type Guinier camera, using KCl as internal standard ($a = 6.2930 \text{ \AA}$, 25°C). In order to determine the unit cell, rotation and 0,1,2 layer Weissenberg photographs were prepared from single crystals, selected under the microscope.

The density was measured by pycnometric methods, while the composition was established by way of oxidizing the samples up to WO_3 .

Results

The changes observed in the colour, composition and structure of pure WO_3 in the course of its thermal decomposition in inert atmosphere (platinum boat) are shown in the following table as functions of temperature.

Temp. ($^\circ\text{C}$)	Colour	Composition	Structure
1150	yellow	} WO_3	} $\alpha-WO_3$
1200	green		
1300	grey		
1400	black		
1450	bluish-black	$WO_{2.95}$	formerly unknown

Summarized: the change in colour, observed first at 1200°C , proceeds continuously to black, attained at 1400°C , but significant stoichiometric and structural deviation from WO_3 was found only at 1450°C .

We made sure, by spectral analysis, that the impurity content of the product did not exceed that of the starting material.*

The events of thermal decomposition are displaced towards higher temperatures if a quartz boat is used to contain the sample, and in this case, even at 1480°C , we got only the black variant of $\alpha-WO_3$.

Added foreign atoms, on the contrary, decrease the temperature of thermal decomposition. This was investigated by doping the WO_3 with the chlorides of Ni, K, and Al, respectively, in quantities of 0.05 mole%.

When impurities are present, the thermal decomposition is so highly sensitive towards temperature changes that it becomes difficult to prepare the required phase in pure form. If, however, the conditions of reduction—oxidation are adjusted with the aid of the appropriately chosen partial pressure of water vapour, and the preparation is accomplished at this very pressure, at the characteristic decomposition temperature of the particular phase, then it can be

* The authors thank Mrs. HORKAY for the spectroscopic analysis.

Table I

i. interplanar spacings and I_{rel} relative intensities of $W_{40}O_{118}$, as registered by a Guinier camera (CuK). Indices from the strong spots of single crystal photographs

d (Å)	I_{rel}	hkl
3.779	100	010 ; 305
3.624	60	1,0,12 ; 306
3.125	5	213
3.087	5	214
3.041	10	119
2.781	10	1,1,11
2.715	10	1,1,12
2.675	40	407 ; 315
2.619	40	408 ; 316
2.567	2	3,1,15
2.498	2	3,1,16
2.189	35	417
2.128	5	418
2.069	5	2,1,17
2,041	1	2,1,18
1.996	1	511
1.973	2	4,1,13
1.931	5	4,1,14
1.897	25	609
1.856	20	020
1.822	5	223 ; 128
1.795	5	224 ; 129
1.725	10	1,2,11 ; 324
1.695	5	1,2,12 ; 326
1.684	35	324
1.669	40	325
1.639	20	326 ; 426
1.549	25	2,2,15 ; 427
1.538	20	2,2,16 ; 3,2,13
1.526	25	2,2,17 ; 3,2,14
1.506	15	4,2,12 ; 3,2,15
1.497	5	.
1.479	2	.
1.465	2	.
1.355	5	.
1.329	20	.

obtained readily in pure form. In our case the best conditions were found to be: 105 Torr partial pressure of water vapour and 1280°C. Within one hour of heat treatment, we got 2—3 mm long, pretty bluish-black WO_{2.95} needles containing some foreign atoms.

The external characteristic of this phase is the bluish-black colour and flat needle shape. The length of the needles is generally between 0.1 and 3 mm, and its other two dimensions are considerably smaller. Using toluene for reference, the measured density was 7.14 g/cm³. Oxidizing the samples up to WO₃, we determined the original W : O ratio from the increase of weight. The average of five measurements yielded the result 1 : 2.951.

Concerning the structure of WO_{2.95} we established that it has a shear structure with ReO₃ type blocks.

Similarly to the oxide WO_{2.95}, described by ACKERMANN and GEBERT [1], it is closely related to W₂₀O₅₈ (MAGNÉLI [5]), but it differs from both in the lattice parameters and in the degree of distortion of the basic lattice. However, it is very likely identical with the oxide found previously by one of us (GADÓ [3]).

Table I gives the d and I_{rel} data as measured on Guinier photographs.

From single crystal photographs the monoclinic unit cell data are:*

$$a = 12.01 \text{ \AA} \quad b = 3.83 \text{ \AA} \quad c = 47.44 \text{ \AA} \quad \beta = 92.5$$

In a first approximation the main deviations from the W₂₀O₅₈ structure are as follows: 1. the roughly doubled length of the c parameter indicates a corresponding increase in the breadth of the ReO₃ type blocks, and 2. the systematic extinctions show that the W ions form puckered layers perpendicularly to the b axis, and the space group should be P2/n.

In accordance with the measured unit cell parameters, density and oxygen-ratio data, we suggest for this oxide the formula W₄₀O₁₁₈. That might represent a new member of the W _{n} O_{3 n -2} homologous series [6].

The authors are indebted to Dr. A. HEGEDŰS, Ind. Res. Inst. Telecom. Techn., Budapest, and Prof. A. MAGNÉLI, Univ. of Stockholm, for valuable discussions.

SUMMARY

The tungsten oxide WO_{2.95} was prepared by thermal decomposition of the trioxide. On basis of preliminary X-ray data a shear structure and the formula W₄₀O₁₁₈ is proposed for the potential new member of the homologous series W _{n} O_{3 n -2}.

REFERENCES

1. ACKERMANN, R. S., GEBERT, E.: Private communication (1964).
2. ACKERMANN, R. S., RAUCH, E. G.: J. Phys. Chem. **67**, 2596 (1963).
3. GADÓ, P., IMRE, L.: Paper presented at the Solid State Conference, Warnemünde, Oct. 1963.

* The single-crystal work was carried out during the stay of one of the authors (P. G.) at the Institute of Inorganic Chemistry, University of Stockholm. A report on this work will be published elsewhere [7].

4. GLEMSEK, O.: Angew. Chem. **73**, 785 (1961).
5. MAGNÉLI, A.: Arkiv Kemi **1**, 513 (1950).
6. MAGNÉLI, A.: Acta Cryst. **6**, 495 (1953).
7. GADÓ, P., MAGNÉLI, A.: To be published.

WO_{2,95}, eine neue Phase mit »shear« Struktur im W—O System

P. GADÓ und L. IMRE

Zusammenfassung. Durch die thermische Zersetzung des Wolframtrioxyds wurde das WO_{2,95} als ein selbständiges Zersetzungsprodukt, prepariert, welches nach der vorläufigen Röntgen-Strukturbestimmung vermutlich eine »shear« Struktur mit der Idealformel von W₄₀O₁₁₈ aufweist und in die homologe Serie von W_nO_{3n-2} einzuordnen ist.

Обнаружение новой фазы WO_{2,95} структурой «shear» в системе W—O

П. ГАДО и Л. ИМРЕ

Резюме. Методом термической диссоциации трехокси вольфрама получили соединение WO_{2,95}. На основании рентгенодифракционных данных предлагаем следующее выражение обнаруженной фазы: W₄₀O₁₁₈. Кристаллическую решетку новой фазы описываем структурой «shear» в гомологическом ряду W_nO_{3n-2}.

Dr. Pál GADÓ }
László IMRE } Budapest, IV., Váci út 77.

ELECTROLYSIS OF POTASSIUM IODIDE IN AN ALTERNATING FIELD

H. P. AGARWAL and S. B. GARG

(*M. A. College of Technology, Bhopal, India*)

Received May 11, 1965

Introduction

The study of kinetics of electrochemical reactions under the action of an alternating field has assumed a new importance in view of the interesting work of WIJNEN and SMIT [1]. They superimposed a square wave potential on a polarizable electrode. The cyclic potential step and the cyclic current step methods were applied to two oxidation reduction systems for determining their transfer coefficient and standard exchange current densities.

Very little work, however, has been done on the quantitative measurement of current efficiency for electrolysis using alternating current. AGARWAL [2] studied quantitatively the reduction of ferric sulphate using polished bright platinum electrodes and a. c. frequency of 50c/sec. AGARWAL and BHARGAWA [3] extended the work further to 12.5 cycles/sec. to 600 cycles/sec. They reported that the platinum electrodes undergo slight dissolution (anodic) and some reduced iron is also formed at the electrodes during electrolysis, especially when the current density is being used. On using a sine wave or a square wave, the electrolysis of sulphuric acid (which was added in small quantities to prevent hydrolysis of ferric sulphate) leads to the evolution [4, 5] of hydrogen and oxygen at the two electrodes. The gases evolved facilitate the diffusion of the reduction products formed at the electrodes and which partly increase the current efficiency.

In the present work, the electrolysis of slightly acidic solution of potassium iodide at various frequencies of alternating current has been carried out so as to avoid the above complications of a quantitative evaluation. The effect of current density, temperature, duration of electrolysis and of variation of frequency (50 c/s to 600 c/s), on current efficiency has been studied and the results have been interpreted on the basis of the theory of Absolute Reaction Rates [6].

Experimental

The experimental procedure is exactly the same as described earlier [3], except that the audio-frequency oscillator used was of Japan JRIO make. The input from the oscillator was fed into a power amplifier (RCA) of 50 Watts and the observations were confined to an amplifying range free from frequency distortion. The output from the amplifier was used as

Table I

Percentage of current efficiency at various values of frequencies and current densities

Duration of electrolysis 20 minutes

Temperature 25° to 26° C.							Temperature 35° C ± 05°				
Electrode dimensions	Current density	Frequencies in cycles/second									
		50	100	200	400	600	50	100	200	400	600
Cell I Dia. 0.5 × 0.5 cm.	120	0.79	0.69	0.53	nil	nil	2.51	1.39	0.75	0.42	nil
	240	1.0	0.75	0.60	0.30	0.07	3.16	1.50	0.93	0.61	0.48
	300	0.98	0.81	0.75	0.37	0.27	4.00	1.75	1.22	0.66	0.51
	360	1.0	0.82	0.77	0.41	0.35	5.46	1.78	1.33	0.82	0.60
	480	1.20	0.87	0.80	0.48	0.40	5.87	1.78	1.60	0.85	0.72
Cell II Dia. 1 × 0.5 cm.	60	0.53	0.42	0.40	nil	nil	2.09	0.71	0.58	0.21	nil
	120	0.78	0.58	0.43	0.14	nil	2.70	0.75	0.64	0.32	0.26
	150	0.83	0.64	0.45	0.16	0.07	3.45	0.77	0.68	0.42	0.32
	180	0.91	0.64	0.47	0.17	0.11	4.64	1.12	0.76	0.48	0.41
	240	0.93	0.66	0.48	0.23	0.11	4.82	1.39	1.28	0.75	0.50

Table I (continued)

Temp. 25° to 26° C							Temp. 35° C ± 05°				
Electrode dimensions	Current density	Frequencies in cycles/second									
		50	100	200	400	600	50	100	200	400	600
Cell III Dim. 1 × 0.75 cm.	40	0.51	0.30	0.30	nil	nil	1.82	0.36	0.30	0.16	nil
	80	0.53	0.45	0.30	0.08	nil	2.60	0.46	0.42	0.27	0.13
	100	0.57	0.51	0.35	0.09	nil	3.36	0.51	0.47	0.34	0.23
	120	0.62	0.53	0.35	0.107	0.060	3.57	0.89	0.67	0.46	0.30
	160	0.91	0.58	0.37	0.11	0.10	4.18	1.30	0.69	0.48	0.32
Cell IV Dim. 1 × 1 cm.	30	0.37	0.21	0.18	nil	nil	1.71	0.31	0.26	0.10	nil
	60	0.50	0.34	0.21	0.05	nil	2.57	0.32	0.29	0.18	0.16
	75	0.52	0.38	0.32	0.06	nil	3.34	0.47	0.32	0.30	0.21
	90	0.68	0.42	0.34	0.07	0.028	3.48	0.87	0.35	0.32	0.25
	120	0.56	0.48	0.38	0.23	0.048	3.75	1.25	0.61	0.42	0.26

Table II

*Effect of duration of electrolysis on current efficiency*Values given for the ratio of
Current efficiency for 30 minutes duration of electrolysis

10 minutes duration of electrolysis

at varying frequencies and different temperatures using 120 mA current.

Electrode dimensions	Frequency in cycles	Temperature of electrolysis 25° C to 26° C	Temperature of electrolysis 35° C \pm 0.05° C
Cell I 0.5 \times 0.5 cm.	50	1.0	0.94
	100	0.99	0.98
	200	0.99	0.88
	400	1.0	0.92
	600	0.83	0.84
Cell II 1 \times 0.5 cm.	50	0.95	0.91
	100	0.94	0.97
	200	1.1	0.93
	400	0.90	0.89
	600	0.96	0.90
Cell III 1 \times 0.75 cm.	50	0.95	0.91
	100	0.88	0.94
	200	0.91	0.94
	400	1.0	0.85
	600	0.96	0.70
Cell IV 1 \times 1 cm.	50	1.0	0.96
	100	1.0	0.96
	200	0.97	0.80
	400	0.85	0.90
	600	0.90	0.96

an a. c. source. The wave form of the a. c. frequency used was checked from time to time using a Philips Oscillograph GM 3156. The magnitude of the a. c. was measured by reading the e. m. f. across a 5 ohms resistance in the circuit. The e. m. f. was read out on the Y-axis of the oscillograph. In all the experiments four electrolytic cells, having different electrode dimensions, were put in a series so as to minimize the effects due to changes in nature and quantity of electricity passed, for interpreting of effects of dimensions of the electrode on current efficiency. All through, bright platinum (polished) foil electrodes were used. In any electrolytic cell, the two electrodes were nearly of the same dimension; the average area was taken for the calculation of current density. Since the net reaction is oxidation, the current efficiency is calculated by taking into account the total amount of oxidation that occurred. The extent of oxidation was determined by titrating the iodine liberated against standard 0.004 *N* sodium thiosulfate solution. The electrolysis was conducted for 10, 20 and 30 minutes, taking 25 cc. of 0.05 *N* potassium iodide solution in each cell. The potassium iodide solution

used was made slightly acidic (by adding dilute sulphuric acid of 0,01 *N*) so as to arrest the reaction between the products ($\text{KOH} + \text{I}_2$) formed on electrolysis. It was confirmed that using 0,01 *N* sulfuric acid solution no gases (H_2 and O_2) were evolved, provided the current density used was 250 mA/sq.cm. or less. The intensity of current was varied from 30 mA (r. m. s.) to 120 mA (r. m. s.). Three readings were taken in each case. The mean value of these three was used for calculating current efficiency. The experiments were conducted at room temperature 25°–26°C, and at 35°C, keeping the cells immersed in a thermostat. After each experiment the electrodes were cleaned by dipping them in hot concentrated nitric acid and then washed them thoroughly with distilled water. They were then rinsed with alcohol and heated in flames to red glow till they were bright clean. The results for electrolysis of 20 minutes' duration are given in Table I. Table II gives the effect of duration of electrolysis on current efficiency. For the sake of brevity only characteristic graphs shown in Figs 1 and 2 are incorporated.

Discussion

The relationship between current efficiency and current density at different frequencies is shown in Fig. 1. Fig. 2 gives the relationship between current efficiency and a. c. frequency when the electrolysis is carried out for 30 minutes using 120 mA current. The general results obtained are as follows:

1. There is a general parallelism between current densities and current efficiencies at any particular temperature, the latter increases with the increase in the former up to 250 mA/sq. cm. On increasing the current density further the current efficiency tends to remain constant (Fig. 1 and Table I).

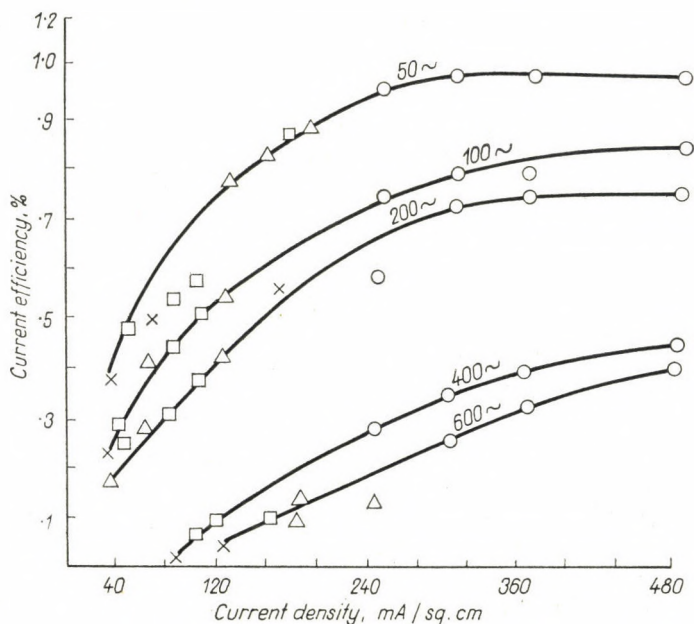


Fig. 1. Relationship between current density and current efficiency at different frequencies. Temperature: 25–26°C; ○○○ cell I; △△△ cell II; □□□ cell III. ××× cell IV

2. The results at lower frequencies of alternating current show much higher current efficiencies than those obtained at higher frequencies (Fig. 2, Table I) using the same current density and temperature.

3. From Fig. 1 it can be seen that current density which is at frequencies below 200 c/sec generally proportional to the square of current efficiency, at frequencies of 400 c/sec or above, varies linearly with current efficiency if the current densities used are low. At higher values of current densities, the current tends to be constant at all frequencies.

4. On carrying out electrolysis for different durations of time using the same current density and frequency both at room temperature and at higher temperatures, it is observed that the current efficiency decreases with the increase in duration of electrolysis (Table II). This effect is more pronounced at higher temperatures.

5. With the increase in temperature, the current efficiency generally increases (Table I).

Let us picture the conditions at an electrode dipped in an electrolyte and subjected to the action of an alternating current. When the electrode is exposed to the anodic half wave of the alternating current, oxidation takes place and the oxidation products are formed at the electrodes. If these products

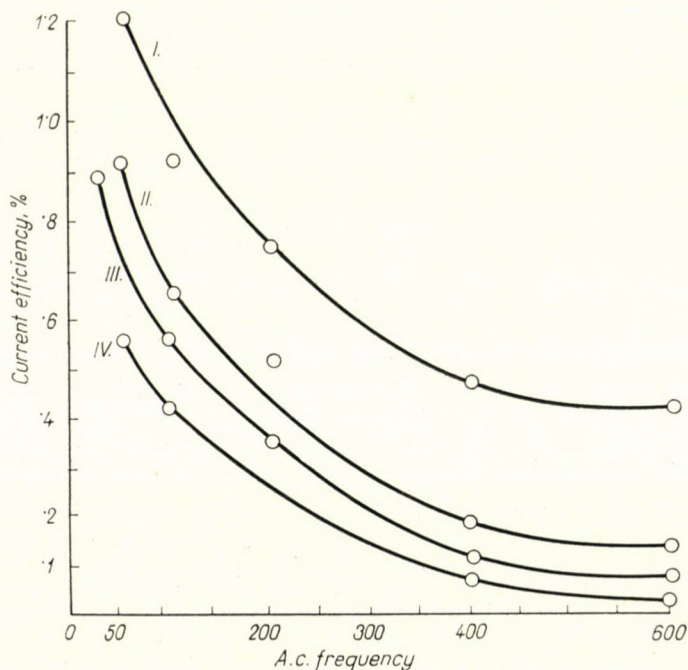


Fig. 2. Relationship between current efficiency and a. c. frequency
Duration of current 30 minutes
Curve I: cell I; curve II: cell II; curve III: cell III; curve IV: cell IV

are not removed either by phase separation or diffusion, there is a possibility of the reaction being reversed during the operation of the cathodic half-wave of the current. If the cathodic half-wave completely reverses the reaction brought about by the anodic half-wave, the net chemical reaction will be zero and the current efficiency as defined here becomes zero. If, however, during the process of oxidation, the products of reaction are partially removed by phase separation or diffusion, the cathodic half-wave will not have its full effect, especially, when the original solution does not contain any oxidant in appreciable amount. The occurrence of a net-electrochemical reaction is further favoured, if the anodic electrode process is faster than the cathodic process under similar conditions.

During the anodic half-wave the electrode gets charged to a higher and higher oxidation potential up to a maximum value after which the potential tends to decrease to zero value. According to the theory of "Absolute Reaction Rates", as applied to the electrode process, the instantaneous rate of the oxidation process would be a function of the potential of the electrode at that instant.

With the rise in the potential the rate of oxidation would increase exponentially. One may expect, therefore, that at higher current densities which would normally mean higher peak potential, one would get larger accumulation of the products of reaction at the electrode, which would bring about a larger extent of diffusion and hence increase the current efficiency with reference to the net oxidation reaction. On increasing the current density further, the over-voltage of the electrode surface for hydrogen and oxygen evolution would be greatly exceeded by the electrode potential and hence vigorous evolution of gases would take place. This evolution would cause vigorous stirring at the electrode surface and the resulting convection process would facilitate the movement of products of the reaction, and thus the rate of reaction would become independent of diffusion process. This explains the general observation that the current efficiency tends to constant at higher densities at all frequencies.

If the duration for which the anodic half-wave is effective increases, then not only more oxidation reaction products would be formed, but they would also have sufficient time to diffuse away from the electrode surface so that the reaction is not reversed when the cathodic half-wave comes into operation. Thus when the frequency of the alternating current used is low, say 50 c/sec, the time during which the anodic half-wave will be effective is 1/100 of a second. But when an alternating current at as high a frequency as 600 c/sec. is used, the duration of time for which the anodic half-wave is operative is only 1/1200 of a second. It is evident from the above that the time during which the anodic half-wave is effective at 50 c/sec. is 12 times greater as compared to that of the current passing at 600 c/sec. Further 1/1200 of a second is so short an inter-

val that the oxidation reaction products formed can hardly diffuse away from the electrode, hence the reaction is almost completely reversed during the subsequent cathodic half-wave and this accounts for the low percentage of current efficiencies at high frequencies (Fig. 2). This perhaps may be responsible for the behaviour that at frequencies below 200 c/sec., the current density (below 250 mA/sq. cm.) is proportional to the square of current efficiency whereas at a frequency of 400 c/sec. or above, the current density varies linearly with current efficiency Fig. 1.

It has already been discussed earlier that if the electrolyte used is a reductant, the net electrochemical reaction would be an oxidation. On allowing the electrolysis to proceed for 10 minutes a certain amount of oxidant would be formed. On prolonging the electrolysis for another 10 minutes, the effect of the cathodic half-wave will be somewhat more pronounced as the solution would now be containing some appreciable amount of oxidant and thus would facilitate the reverse reaction. Hence on increasing the duration of electrolysis, the net current efficiency would decrease (Table II).

The experiments at higher temperatures have yielded much higher current efficiencies at the same current density and frequency of the alternating current (Table I) due to the increase in diffusion rate and lowering in over-voltage for discharge of hydrogen.

SUMMARY

The oxidation of potassium iodide brought about by an alternating current has been quantitatively studied. The current efficiency increases with the rise in temperature, lowering of frequency, decrease in duration of electrolysis and with the increase in current densities, if it is not high. It has been noted that at low frequencies (below 200 cycles/sec) current density is generally proportional to the square of current efficiency but at higher frequencies (400 cycles/sec and above) it varies linearly with current efficiency if the current densities used are low. At higher values of current densities the current efficiency tends to be constant at all frequencies.

REFERENCES

1. WIJNEN, M. D., SMIT, W. M.: *Rec. trav. chim. Pays Bas* **79**, 5, 22, 203, 289 (1960).
2. AGARWAL, H. P.: *Proc. Ind. Acad. Sci.* **33**, 416 (1956).
3. AGARWAL, H. P., BHARGAWA, A. P.: *Bulletin Cent. Elect. Chem. Res. Inst. Karaikudi* **1**, 15 (1954).
4. JOSHI, K. M.: *J. Ind. Chem. Soc.* **31**, 278 (1954).
5. SHIGEO SHIBATA: *J. Chem. Soc. Japan* **75**, 1223 (1954).
6. GLASSTON, LAIDLER and EYRING: *The Theory of Rate Processes.* (Mc-Graw & Hill, London) 1941, p. 575.

Über die Elektrolyse des Kaliumjodids in einem Wechselstromfeld

H. P. AGARWAL und S. B. GARG

Zusammenfassung. Die durch Wechselstrom hervorgerufene Oxydation von Kaliumjodid wurde einer quantitativen Untersuchung unterworfen. Es wurde festgestellt, daß der Wirkungsgrad des Stromes mit der Erhöhung der Temperatur, mit der Abnahme der Frequenz, mit der Verkürzung der Dauer der Elektrolyse und mit der Zunahme der Stromdichte zunimmt, falls die letzterwähnte nicht zu hoch ist. Es wurde beobachtet, daß bei niedrigen Frequenzen (unter 200 Zyklen/Sek.) die Stromdichte im allgemeinen mit dem Quadrat des Stromwirkungsgrades proportional ist, während sie sich bei höheren Frequenzen (bei 400 Zyklen/Sek. und über diesen Wert) mit dem Wirkungsgrad des Stromes linear ändert, falls keine zu hohe Stromdichten angewendet werden. Bei hohen Stromdichten zeigt der Stromwirkungsgrad eine Tendenz, bei allen Frequenzwerten einen konstanten Wert zu erreichen.

Электролиз иодистого калия в поле переменного тока

Х. П. АГАРВАЛ и С. Б. ГАРГ

Резюме. Изучалось окисление иодистого калия, происходящее за счет переменного тока. Было установлено, что с ростом температуры, уменьшением частоты, увеличением продолжительности электролиза и увеличением плотности тока (для не слишком высоких значений последней) полезное действие тока возрастает. Было также обнаружено, что в случае применения не слишком высоких значений плотности тока при низких частотах (200 периодов/сек) плотность тока обычно пропорциональна корню квадратному из степени полезного действия тока, а при высоких частотах (400 пер./сек и выше) — первой степени. В случае более высоких значений плотности тока величина полезного действия тока при любых значениях частот стремится сохранить постоянное значение.

Prof. H. P. AGARWAL }
S. B. GARG } M. A. College of Technology, Bhopal, India

CLATHRATOGRAPHY OF UREA INCLUSION COMPOUNDS

(SHORT COMMUNICATION)

V. M. BHATNAGAR

(Czechoslovak Academy of Sciences, Brno, Czechoslovakia)

Received April 22, 1965

I am suggesting a new term "Clathratography" to be employed in chromatographic studies of an especially interesting class of compounds (clathrates) which do not show ordinary chemical bonds and in which molecules are entrapped by a lattice formed by other molecules. Another new term "Clathratorstrips" is proposed for the chromatostrips which are coated with the clathrating agent (the "host" component) into which the atoms or molecules of the "guest" can fit.

The application of paper and thin layer clathratography of fatty acids has been recently described [1] as a means of providing a quick evaluation of the nature of an unknown acid and to achieve separations which may simplify the determinations of complex mixtures of various acids.

Clathratography, with urea as the clathrating agent, is not confined to fatty acids and may also be used for dicarboxylic, aromatic acids, etc. which may form clathrate compounds provided that the straight chain portion of the molecule is long enough.

The experimental technique consisted in preparing a 20% methanolic solution of urea and impregnating the cellulose (3 mm.) strips (3 × 20 cm.) with this solution, before leaving for atmospheric drying. Some other strips were soaked in methanol only, and similarly dried under normal atmospheric conditions. The eluent used was a 20% methanolic solution of urea.

After the clathratorstrips were dried, one capillary or one drop sample of acid was put on a previously marked point on the dried strips. The strips were then suspended in the eluent contained in a glass jar closed by a rubber cork. After the eluent reached a certain height, the strips were taken out of the jar and sprayed with an ethanolic solution of bromocresol purple and exposed to ammonia vapours. Yellow spots with a blue-violet background were observed on the strips.

The results of this investigation showed that it was possible to detect or separate straight-chain and branched-chain fatty acids by clathratography. Oleic acid and lower saturated fatty acids could be separated from other saturated fatty acids at room temperature. It was not possible, however, to

identify palmitic, stearic or some other similar fatty acids by their R_f values as they were deposited at the starting point. In their normal forms (non-clathrated), fatty acids show a regular increase in their R_f values with the increase in the number of carbon atoms. However, the R_f values are expected to be decreasing gradually with increasing chain length in clathratography. The R_f values of fatty acids varied in ammonium carbonate, urea, and thiourea impregnated Whatman No. 3. However, it is now well-known that the R_f values differ considerably from paper to paper. In urea clathratography, the R_f values could not be made a basis for the identification of fatty acids as they were not reproducible to the required accuracy. It is suggested that the acids should be only identified or separated as yellow spots on a blue background by spraying with bromocresol purple, and exposing the clathratostrips for a short time to ammonia vapours.

Aqueous urea offers serious problems in separation of fatty acids owing to soap and subsequent emulsion formation because of reaction of fatty acids with ammonium carbonate formed by hydrolysis of urea. With the methanol systems employed in this study, no such difficulty was experienced. The fatty acids were also tried over dried chromatostrips which were soaked with ammonium carbonate solution. The fatty acids behaved as normal and moved to the top of the strips. This was done to confirm that on urea clathratostrips the results were not obtained due to the partial hydrolysis of urea to ammonium carbonate (which tends to stubborn emulsions because of the formation of ammonium salts of fatty acids) but due to clathration.

On some overnight-dried clathratostrips (20% methanolic urea) and chromatostrips (methanol), drops of a concentrated solution of myristic acid and acetic acid were placed as lines and as points. The eluent used was a methanolic solution of urea. On clathratostrips, myristic acid stayed behind near the line and point while acetic acid moved with the front. On chromatostrips, both the acids moved with the front.

This research was supported by the Italian National Research Council. The work was carried out at the Department of General and Inorganic Chemistry, University of Rome, Rome (Italy).

I express my gratitude to Prof. V. CAGLIOTI, Prof. A. LIBERTI and Prof. G. P. CARTONI.

REFERENCE

1. BHATNAGAR, V. M., LIBERTI, A.: *J. Chromatog.* **18**, 177 (1965).

Vijay Mohan BHATNAGAR; Infrared Spectroscopy Institute, Fisk University, Nashville 8, Tennessee (U. S. A.)

Printed in Hungary

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója

Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor

A kézirat nyomdába érkezett: 1965. VIII. 23. — Terjedelem: 8 (A/5) ív, 28 ábra

65.61211 Akadémiai Nyomda, Budapest V. Gerlóczi u. 2. — 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 subscription rate 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 with 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 один том. 4 тома публикуются в год.

Предназначенные для публикации рукописи следует направлять по адресу:

Acta Chimica
Budapest 502, Postafiók 24.

По этому же адресу направлять всякую корреспонденцию для редакции.

Подписная цена «Acta Chimica» — 110 форинтов за том. Заказы принимает предприятие по внешней торговле книг и газет «Kultúra» (Budapest I., Fő utca 32. Текущий счет № 43-790-057-181) или его заграничные представительства и уполномоченные.

INDEX

ANORGANISCHE CHEMIE, POLAROGRAPHIE — INORGANIC CHEMISTRY, POLAROGRAPHY —
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ, ПОЛЯРОГРАФИЯ

- ZUTSHI, K. and GAUR, J. N.: Polarography of Zinc in Aqueous Mixtures of Ethylene Glycol and Propanol 91

PHYSIKALISCHE CHEMIE — PHYSICAL CHEMISTRY — ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- DÉVAY, J. und MOSONI, F.: Über die Wirkung des Wechselstromes auf die elektrolytische Korrosion des Stahles, IV. Die Wirkung des Kriechwechselstromes auf die Korrosion des im Boden verlegten Stahles. (Kurzmitteilung) 97
- SIMÁNDI, L. and NAGY, F.: Homogeneous Catalytic Activators of the H_2 Molecule, III. Kinetic and Polarographic Studies on the Reaction of the Pentacyanocobaltate(II) Ion with Molecular Hydrogen 101
- SETHURAM, B. and MUHAMMAD, S. S.: Oxidation of Alcohols by Cerium(IV), Part I. Oxidation of Isopropanol and sec. Butanol by Ceric Nitrate 115
- SETHURAM, B. and MUHAMMAD, S. S.: Oxidation of Alcohols by Cerium(IV), Part II. Kinetics of the Oxidation of Isopropanol by Ceric Salts 125
- SIMÁNDI, L. and NAGY, F.: Homogeneous Catalytic Activators of the H_2 Molecule, IV. Kinetics and Mechanism of the Homogeneous Hydrogenation of Cinnamic Acid Catalyzed by Pentacyanocobaltate(II) 137
- BOKSAY, Z., BOUQUET, G. and CSÁKVÁRI, B.: Interpretation of Jordan's Equation Introduced for the Calculation of the Alkaline Error of Glass Electrodes 151
- SAFARIK, I. and MOHOS, B.: Electron Spin Resonance Studies on the Trapped Free Radicals in Irradiated Aqueous Hydrogen Peroxide Solutions at Low Temperatures 159
- GADÓ, P. and IMRE, L.: $WO_{2.95}$, a New Phase with Shear Structure in the W—O System 165
- AÇARWAL, H. P. and GARG, S. B.: Electrolysis of Potassium Iodide in an Alternating Field 171

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY — ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- ВНАТНАГАР, V. M.: Clathratography of Urea Inclusion Compounds. (Short Communication) 179

5. XII. 1965

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

ADIVANTIBUS

L. ERDEY, K. POLINSZKY, G. SCHAY

AC

R. BOGNÁR, GY. BRUCKNER, L. CHOLNOKY, Z. CSÜRÖS,
T. ERDEY-GRÚZ, Z. FÖLDI, M. FREUND, Á. GERECS, GY. HARDY,
Á. KISS, M. KORACH, B. LENGVEL, F. MÁRTA, J. PROSZT,
Z. SZABÓ, P. SZŐR, L. VARGHA, K. VAS

REDIGIT

S. MÜLLER

TOMUS 46.

FASCICULUS 3.



AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

1965

ACTA CHIM. HUNG.

ACTA CHIMICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK
IDEGEN NYELVŰ KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI
MÜLLER SÁNDOR

TECHNIKAI SZERKESZTŐK
FINÁLY ISTVÁN és DEÁK GYULA

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 szerkesztőség címére (Budapest 112, postafiók 39) küldendők.

Ugyanerre a címre küldendő minden szerkesztőségi levelezés. A szerkesztőség kéziratokat nem ad vissza.

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 képviselőinél 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.

OXIDATION POTENTIAL OF PEROXYACETIC ACID

J. SCHNEIDER and L. J. CSÁNYI

(*Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, A. József University, Szeged*)

Received March 1, 1965

In the course of an investigation of the electrochemical behaviour of peroxy sulphuric acid solutions containing hydrogen peroxide, it was found [1] that at platinum electrodes the oxidation potential depended on the components of the solutions as follows:

$$E = E_0 + 0.0591 \log \frac{[\text{H}_2\text{SO}_5]^{5/2}[\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}_2]^{5/2}}$$

When the concentration of hydrogen peroxide was less than 10^{-6} M, a different potential dependence was observed:

$$E = E_0 + 0.0591 \log [\text{H}_2\text{SO}_5] - 0.0591 \text{pH}$$

Exploratory experiments showed that not only peroxy sulphuric acid but peroxyacetic acid (HOOAc) also behaved similarly. In the present paper this finding will be dealt with in detail.

Experimental

Materials

Acetic acid. Glacial acetic acid of c.p. grade was distilled twice.

Peroxyacetic acid. Merck Perhydrol and twice-distilled acetic acid were mixed in the mole ratio of 1 : 15, and the solution was maintained at 90° for 4 hrs. without any catalyst. Experience showed that conversion was most favourable at this mole ratio and temperature. Under such conditions the ratio of HOOAc (formed) to hydrogen peroxide (unchanged) amounted to 4–4.8, and the concentration of peroxyacetic acid was 0.4–0.5 M.

2M Sodium hydroxide solution. Reagent grade sodium hydroxide was dissolved in somewhat less water than necessary. Then heavy metal ion impurities were removed with magnesium hydroxide produced *in situ* by magnesium perchlorate, according to the procedure of D'Ans and Matter [2]. The solution was filtered, diluted as required, and stored in a polyethylene bottle.

Sodium perchlorate solution. Reagent grade sodium perchlorate was purified by D'Ans and Matter's procedure.

Titanium(IV) acetate. To a titanium(IV) sulphate suspension in 0.1 M acetic acid Amberlite IRA-400 anion exchange resin (in R-acetate form) was added, and the mixture was vigorously shaken by a VIBRO-MIXER (50 cycle a.c.) for several hours. Then the titanium(IV) acetate solution was separated by centrifuging.

Analysis

Hydrogen peroxide and HOOAc were analyzed according to a method described elsewhere [3].

Potential measurements

By using suitable metal holders, 4 beakers were placed into an ultrathermostat. Three Pt-wire electrodes of 0.5 mm diameter and 35 mm length were inserted into each beaker. The electrodes were placed around the propeller-shaped glass stirrer. 50 ml samples of the solutions to be investigated were added into the beakers and stirred at about 2000 rpm. Electrolytic connections between solutions and the saturated calomel reference electrode were established by a salt bridge provided with sintered glass disks of G5 porosity and filled with 1 M sodium perchlorate. The potential of electrodes was measured by Radiometer PHM 22P electron tube voltmeter. The measurements were performed at 25 °C.

Experimental results

According to previous observations, the oxidation potential of HOOAc depends on the concentrations of HOOAc, hydrogen ions and of hydrogen peroxide. The influence of the individual parameters on the potential will be discussed in detail below.

a) Dependence of potential on concentration of HOOAc

Changing the concentration of HOOAc, while keeping the hydrogen peroxide ($p_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2.4$) and the hydrogen ion concentrations ($p_{\text{H}} = 4.05$) constant, results in the potential changes of the solutions shown in Fig. 1. The slope of the straight line obtained is $-93.4 \text{ mV}/p_{\text{HOOAc}}$. Here, and in the following graphs the curves drawn in full line were calculated by the Gaussian least square method.

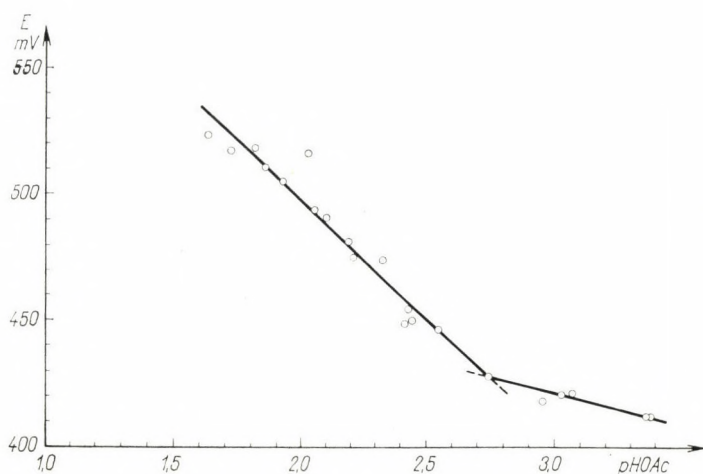


Fig. 1

It should be mentioned that if the concentration of hydrogen peroxide exceeds that of HOOAc, the potential becomes practically independent of the HOOAc concentration.

b) *Dependence of potential on concentration of hydrogen peroxide*

The effect of the concentration of hydrogen peroxide on the potential is shown in Fig. 2 at constant HOOAc and hydrogenion concentrations ($p_{\text{HOOAc}} = 2.71$ and $p_{\text{H}} = 4.05$). The slope of the straight line is $102.7 \text{ mV}/p_{\text{H}_2\text{O}_2}$.

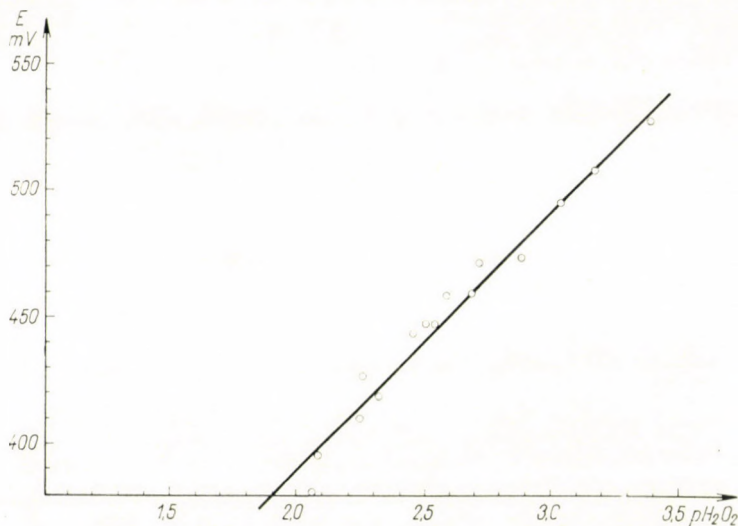


Fig. 2

It is worth mentioning that some measurements were also made by adding titanium(IV) acetate to the solution. This reagent was applied to remove hydrogen peroxide in the form of a peroxo-titanium(IV) complex. The addition of titanium(IV) acetate resulted in a considerable increase of the potential and the yellow colour of the solution became perceptibly deeper. The relevant data are compiled in Table I.

Table I

Time (min.)	[Ti ⁴⁺] = 0.00 M E (mV)	[Ti ⁴⁺] = 1.58 · 10 ⁻³ M E (mV)	[Ti ⁴⁺] = 1.26 · 10 ⁻² M E (mV)
0	460	688	722
10	—	699	740
20	451	724	742
30	451	733	—
40	450	740	732
60	450	743	732

c) *Dependence of potential on p_H*

Plotting the potentials measured at constant HOOAc ($p_{\text{HOOAc}} = 2.71$) and hydrogen peroxide ($p_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2.40$) concentrations against the p_H of the solutions resulted in a straight line having a slope of $-40.4 \text{ mV}/p_H$ (Fig. 3).

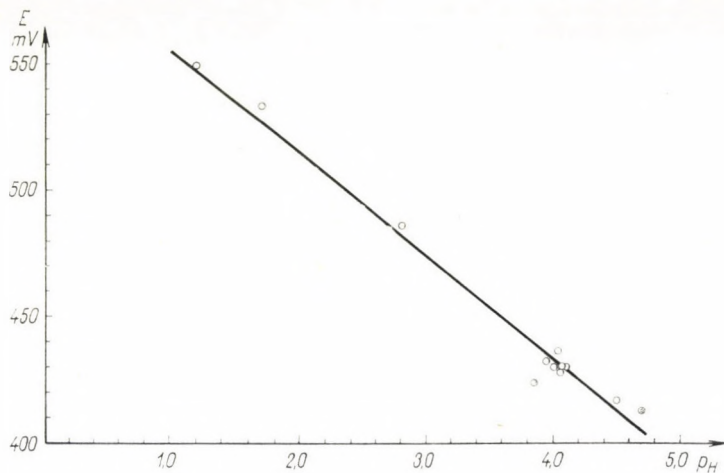


Fig. 3

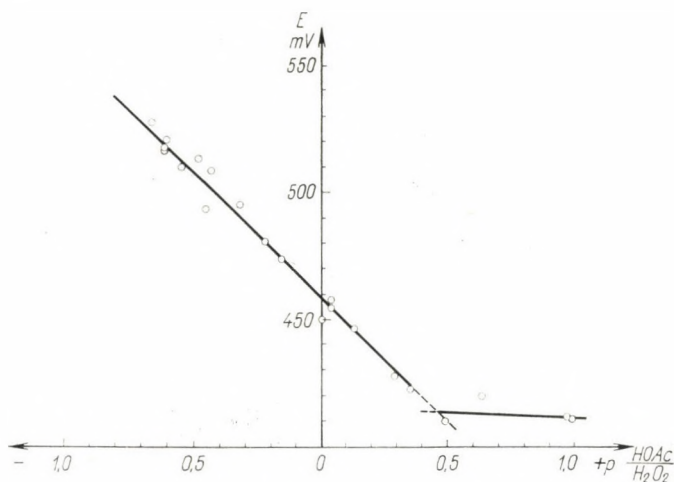


Fig. 4

d) Since the HOOAc and the H_2O_2 potential gradients were found to be fairly similar although of opposite signs, it seemed to be advisable to check how the potential would respond to changing the concentration ratio of HOOAc and hydrogen peroxide at constant p_H ($= 4.05$). The relevant data in Fig. 4

show that higher concentration ratios of $\text{HOOAc}/\text{H}_2\text{O}_2$ resulted in an increase of potential. The slope of the line is $-98.1 \text{ mV/p} \frac{\text{HOOAc}}{\text{H}_2\text{O}_2}$, *i.e.* the arithmetical mean of the potential gradients obtained separately. It can also be seen in Fig. 4 that when the concentration of hydrogen peroxide is three times that of the HOOAc present or higher, the potential no longer depends on the mentioned concentration ratio.

e) Measurements were made to check how the potential would change on diluting a solution of HOOAc, *i.e.* keeping the $\text{HOOAc}/\text{H}_2\text{O}_2$ concentration ratio and the pH constant. Data in Table II prove that as long as there is no considerable change in this ratio due to hydrolysis, the potential remains constant.

Table II

$\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 10^3 \text{ M/l}$	$\text{HOOAc} \cdot 10^3 \text{ M/l}$	$\text{HOOAc}/\text{H}_2\text{O}_2$	pH	$E_{\text{obs. mV}}$	$E_{\text{corr. mV}}$
6.04	24.70	4.10	4.10	516	514
8.27	34.50	4.17	3.85	517	513
1.04	2.36	4.19	4.70	490	512
1.04	4.40	4.25	3.95	515	512
5.50	23.43	4.26	4.05	508	510
8.52	36.76	4.31	4.05	510	512

f) A few measurements were performed to ascertain the *dependence of the potential on temperature*. It was found that between 15 and 50° the potential was practically constant, but at higher temperatures it decreased slowly in time.

Discussion

Considering that the potentials of Pt electrodes immersed in the same solution differ from each other considerably ($\pm 10 \text{ mV}$), it can be concluded that the oxidation potential in HOOAc solutions is determined by couples having small poisoning capacity, otherwise the pre-treatment of the electrodes could not cause such a difference. Owing to the poor reproducibility of the measurements, it can be assumed that the HOOAc and H_2O_2 potential gradients are in fact identical, they differ only in sign. This seems to be supported by data mentioned under d) (Fig. 4). Plotting the potentials against the $\text{HOOAc}/\text{H}_2\text{O}_2$ concentration ratio gives a well defined straight line. However, a straight line is obtained only if the potential depends on the same powers

of the concentration of HOOAc and that of hydrogen peroxide. On this basis the following potential gradients will be considered:

$$\begin{array}{ll} \frac{\Delta E}{\text{PHOOAc}} = -98 \text{ mV} & \frac{\Delta E}{\text{PH}_2\text{O}_2} = 98 \text{ mV} \\ \frac{\Delta E}{\text{PH}} = -40 \text{ mV} & \text{P} \frac{\Delta E}{\frac{\text{HOOAc}}{\text{H}_2\text{O}_2}} = -98 \text{ mV} \end{array}$$

For the sake of simplicity let us assume that the potential observed in a HOOAc solution is determined by a one-electron process. Then the following formula can be written:

$$E = E_0 + 0.0591 \log \frac{[\text{HOOAc}]^{5/3} [\text{H}^+]^{2/3}}{[\text{H}_2\text{O}_2]^{5/3}}$$

To select the potential-determining process, it may be assumed first that the oxidation potential is determined by HOOAc itself:



In this case, however, it cannot be explained why the potential should depend on the hydrogen peroxide concentration. Further, according to eq. (1) the pH -dependence would be different from what was found experimentally.

We have emphasized above that the potential depends on the pre-treatment of the electrodes, which is a characteristic feature of couples of low poisoning capacity. Furthermore, the fact that the potential depends on the fractional powers of the concentrations of the components in the solution, strongly suggests that the potential is not determined by HOOAc itself, but by an active entity formed from it at the surface electrodes.

When interpreting the reactions of various peroxy acids, it is widely accepted that they furnish OH radicals in aqueous solution. However, if OH radicals are supposed to be responsible for determining the potential, then according to equilibrium (2)



the dependence of the potential on hydrogen peroxide cannot be explained.

It should be remembered that HOOAc hydrolyzes easily into hydrogen peroxide. The OH radicals formed will be attacked by the latter resulting in HO_2 radicals. For this reason, it is more probable that the potential is determined in HOOAc solutions not by OH but rather by HO_2 radicals:



Table III

P_{HOOAc}	$P_{\text{H}_2\text{O}_2}$	pH	$E_{\text{obs. mV}}$	$E^{\circ}_{\text{apparent (vs. S. C. E.)}}$
1.458	2.400	4.05	541	0.853
1.462	2.400	4.05	537	0.850
1.608	2.400	4.05	535	0.862
1.630	2.400	4.05	523	0.852
1.727	2.400	4.05	517	0.855
1.819	2.400	4.05	518	0.865
1.860	2.400	4.05	510	0.867
1.928	2.400	4.05	505	0.862
2.027	2.612	4.65	513	0.861
2.057	2.665	4.65	496	0.842
2.058	2.400	4.05	494	0.863
2.103	2.400	4.05	491	0.864
2.185	2.314	4.50	453	0.840
2.185	2.538	4.50	483	0.847
2.185	2.718	4.50	507	0.853
2.195	2.400	4.05	481	0.863
2.197	2.234	4.65	436	0.839
2.210	2.400	4.05	471	0.854
2.213	3.277	4.65	562	0.858
2.215	2.821	4.59	507	0.849
2.216	2.400	4.05	475	0.859
2.217	2.836	4.65	497	0.840
2.226	2.460	4.65	454	0.836
2.244	2.121	4.65	420	0.839
2.332	2.430	4.62	434	0.828
2.333	2.400	4.05	474	0.869
2.428	2.400	4.05	449	0.831
2.436	2.400	4.05	455	0.859
2.441	2.400	4.05	450	0.855
2.474	3.028	4.59	509	0.854
2.553	2.400	4.05	447	0.862
2.602	2.633	4.61	442	0.840
2.710	2.070	4.05	381	0.844
2.710	2.085	4.05	396	0.858
2.710	2.243	4.05	410	0.856
2.710	2.255	4.05	427	0.871
2.710	2.400	1.20	539	0.835
2.710	2.400	1.70	533	0.849
2.710	2.400	2.81	486	0.846
2.710	2.400	3.95	419	0.825
2.710	2.400	4.70	413	0.849
2.710	2.454	4.05	444	0.868
2.710	2.509	4.05	448	0.867
2.710	2.583	4.05	459	0.870
2.710	2.690	4.05	460	0.860
2.710	2.885	4.05	474	0.854
2.710	3.030	4.05	496	0.861
2.710	3.168	4.05	509	0.860
2.710	3.388	4.05	529	0.857
2.720	3.289	4.55	516	0.855
2.742	2.400	4.05	428	0.861
2.917	2.908	4.65	444	0.838
2.961	2.612	4.65	416	0.849

Now it is clear that the potential will be greatly influenced by hydrogen peroxide in two ways. First, HO_2 concentration will be established while OH radicals will be transformed by hydrogen peroxide. Secondly, hydrogen peroxide itself takes part in the potential equilibrium. Since the HO_2 radical is not a stable entity either, and it rapidly undergoes decomposition, its concentration at the surface of the electrodes and together with this the potential will be determined by the rates of reactions resulting in the formation and the decomposition of the HO_2 radicals.

Since the hydrolysis of HOOAc is a fairly rapid process, hydrogen peroxide cannot be removed entirely from HOOAc solutions. This affords a probable explanation why independence of the potential from hydrogen peroxide could not be achieved in this system even in the presence of titanium(IV) ions. It should be noted with Caro's acid that, when the concentration of hydrogen peroxide is reduced to a level below $10^{-6} M$, the potential becomes independent of hydrogen peroxide.

We would like to refer to the fact that if the concentration of hydrogen peroxide exceeds three times that of HOOAc , the potential becomes independent of HOOAc and of hydrogen peroxide, and it will depend on the hydrogen ion concentration only, a behaviour similar to that observed by BOCKRIS and OLDFIELD [4]. The same effect is found in the system with Caro's acid, too.

Measured and calculated potential data are listed in Table III. As can be seen, the mean value of the apparent standard potential is $0.85 \pm 0.02 V$ which differs greatly from the value of 1.7 V calculated for couples (3) from thermodynamic data [5]. Agreement with the latter could not be expected since radicals adsorbed on a metal surface are considerably more stable, *i.e.* less active than in the bulk of the solution. Since the increase in the stability of radicals caused by adsorption is unknown, even an estimation of the potential is impossible. If we assume, however, that the drop in the potential is entirely caused by adsorption of the radicals at the surface of electrode, calculation results in a sorption heat of -19.5 kcal , which seems to be a fairly reasonable figure.

SUMMARY

It has been found that the oxidation potential in peroxyacetic acid (HOOAc) solutions can be described as follows:

$$E = E_0 + 0.0591 \log \frac{[\text{HOOAc}]^{5/3} [\text{H}^+]^{2/3}}{[\text{H}_2\text{O}_2]^{5/3}}$$

The apparent standard potential, E_0 , is equal to $0.85 \pm 0.02 V$. If the ratio of concentrations of hydrogen peroxide and peroxyacetic acid amounts to 3 or higher, the potential will no longer depend on the peroxyacetic acid and hydrogen peroxide concentrations; this behaviour is similar to that observed in aqueous solution of hydrogen peroxide.

The results lend credence to the idea that the potential-determining entity is the HO_2 radical formed from peroxyacetic acid at the surface of Pt electrode.

REFERENCES

1. CSÁNYI, L. J.: Acta Chim. Hung. **14**, 275 (1958).
2. D'ANS, J., MATTER, J.: Angew. Chem. **64**, 448 (1952).
3. CSÁNYI, L. J., SOLYMOSSI, F.: Acta Chim. Hung. **17**, 69 (1958).
4. BOCKRIS, J. O'M., OLDFIELD, L. F.: Trans. Faraday Soc. **51**, 249 (1955).
5. BAXENDALE, J. H.: Rad. Res. Suppl. **4**, 114 (1964).

Über das Oxydationspotential der Peroxyessigsäure

J. SCHNEIDER und L. J. CSÁNYI

Zusammenfassung. Es wurde gefunden, daß man das Oxydationspotential in Peroxyessigsäurelösungen (HOOAc) mit der folgenden Formel

$$E = E_0 + 0,0591 \log \frac{[\text{HOOAc}]^{5/3} [\text{H}^+]^{2/3}}{[\text{H}_2\text{O}_2]^{5/3}}$$

beschreiben kann.

Das scheinbare Standardpotential E_0 ist gleich $0,85 \pm 0,02$ V. Beträgt das Verhältnis der Wasserstoffperoxidkonzentration zur Peroxyessigsäurekonzentration 3 oder mehr, so wird die Abhängigkeit des Potentials von der Konzentration der Peroxyessigsäure und des Wasserstoffperoxids aufgehoben. Ein ähnliches Verhalten ist in wässrigen Wasserstoffperoxidlösungen wahrnehmbar.

Die Versuchsergebnisse unterstützen die Annahme, nach der das aus Peroxyessigsäure an der Oberfläche der Platinelektrode gebildete HO_2 -Radikal der Potentialbestimmende Substanz ist.

Окислительный потенциал надуксусной кислоты

Й. ШНЕЙДЕР и Л. Й. ЧАНИ

Резюме. Было установлено, что окислительный потенциал в растворах надуксусной кислоты (HOOAc) определяется радикалами HO_2 , образующимися на поверхности электрода. Окислительный потенциал в этом случае может быть описан следующим уравнением:

$$E = E_0 + 0,0591 \log \frac{[\text{HOOAc}]^{5/3} [\text{H}^+]^{2/3}}{[\text{H}_2\text{O}_2]^{5/3}}$$

Величина кажущегося стандартного потенциала E_0 равна $0,85 \pm 0,02$ в. Если отношение концентраций надуксусной кислоты и перекиси водорода равно 3 или превышает это значение, то зависимость потенциала от концентраций надуксусной кислоты и перекиси водорода прекращается. Подобное явление можно наблюдать и в водных растворах перекиси водорода.

Эти явления подтверждают то предположение, согласно которому фактором, определяющим потенциал, являются радикалы HO_2 , образующиеся из надуксусной кислоты на поверхности платинового электрода.

Mrs. Jolán SCHNEIDER

Prof. Dr. László J. CSÁNYI

} Szeged, Beloiannisz tér 7.

RAUMGRUPPE UND GITTERPARAMETER EINIGER PHENYLHYDRAZONDERIVATE VON MONOSACCHARIDEN

(KURZMITTEILUNG)

L. CSORDÁS und GY. MENCZEL

(Lehrstuhl für Experimentalphysik der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 1. Juni 1965

Es wurden röntgenographische Untersuchungen an Phenylhydrazonderivaten von Monosacchariden durchgeführt. Die Kristalle wurden am Lehrstuhl für Chemische Technologie der L. Eötvös Universität hergestellt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind folgende:

A) O-Tetraacetyl-D-glucose-2,4-phenylhydrazon

Herstellung: Durch Acetylierung des Glucose-2,4-dinitro-phenylhydrazons mit Essigsäureanhydrid und Pyridin bei ungefähr 0°C [1].

Durchsichtige, orangengelbe Prismen. Die mittels Schwenk- und Weissenberg-Aufnahmen gemessenen Gitterparameter sind:

$$a = 8,38 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$b = 15,43 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$c = 19,60 \pm 0,04 \text{ \AA}$$

Die Symmetrie der Aufnahmen weist auf die Laue-Gruppe *mmm* hin. Auslöschungen wurden nur bei Reflexen *h00*, *0k0* und *00l* beobachtet, es fehlten diejenigen mit geradem *h*, *k* bzw. *l*; die Raumgruppe ist also eindeutig $P2_12_12_1$ (Ortorhombisch). Die mit der Schwebemethode gemessene Dichte ist 1,41 g/cm³, daraus ergibt sich die Molekülenzahl pro Elementarzelle für 4,07 ~ 4 (*Z* = 4).

B) O-Triacetyl-D-xylose-2,4-phenylhydrazon

Herstellung: Durch Acetylieren des Xylose-2,4-dinitrophenylhydrazons mit Essigsäureanhydrid und Pyridin bei ungefähr 0°C [2].

Orangengelbe, cca 0,1 mm dicke Nadeln. Die Laue-Aufnahmen ergeben die Laue-Gruppe *2/m*. Es wurden Weissenberg-Aufnahmen um die *y* und *z* Achse gefertigt. Systematische Auslöschungen wurden nur bei Reflexen *0k0* beobachtet, wo die ungeraden Indizes fehlten.

Die auf den Weissenberg-Aufnahmen gemessenen Gitterparameter sind

$$a = 13,15 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$b = 6,00 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$c = 13,27 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$\beta = 98,6^\circ$$

Die mit der Schwebemethode gemessene Dichte ist $1,42 \text{ g/cm}^3$, die Elementarzelle enthält also $1,94 \sim 2$ Moleküle ($Z = 2$). Es ist unwahrscheinlich, daß die Moleküle an sich symmetrisch sind, so muß dem Kristall die monokline Raumgruppe $P2_1$ zugeschrieben werden.

C) O-Triacetyl-D-xylose-2,4-phenylhydrazon-X

Obwohl der Name dieser Verbindung ihre chemische Zusammensetzung richtig angibt, ist die Molekülstruktur hier nicht bekannt. Auf diesen Umstand weist das Zeichen »X« bei dem Namen hin [3].

Herstellung: Bei Acetylieren der unter B) beschriebenen Substanz bei ungefähr 120° C entsteht neben dem Tetraacetat auch diese Verbindung — falls das Essigsäureanhydrid in katalytischer Menge auch Chinolin enthält. Die physikalischen Eigenschaften der beiden Triacetylderivate (Schmelzpunkt, optisches Drehungsvermögen) sind verschieden [3].

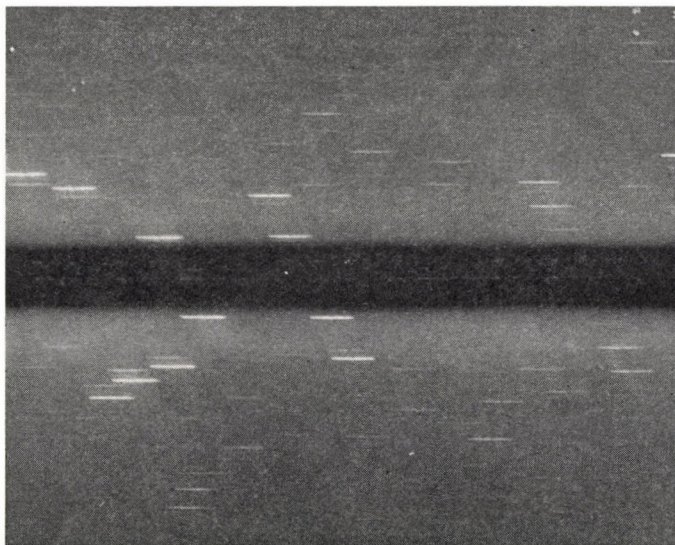


Abb. 1. O-Triacetyl-D-xylose-2,4-dinitro-phenylhydrazon-X.
Ein Teil der Weissenberg-Aufnahme um die y Achse. Nullte Schicht

Dünne, rechteckige orangengelbe Platten. Sie spalten sich parallel der Plattenebene sehr leicht, es haben sich nur sehr dünne Stücke als gute Einkristalle bewährt. Die Reflexe der Laue-Aufnahmen waren verzerrt und für Symmetriestimmung nicht geeignet. Es wurden Weissenberg-Aufnahmen um die x und y Achse verfertigt. Die Kristallplatten waren einigermaßen verdreht, daher waren die Weissenberg-Reflexe in der Richtung der Drehungsachse verzogen. Von der Länge der Reflexe war auf eine Verdrehung von ungefähr 10° zu schließen (Abb. 1). Auf den mit CuK-Strahlung belichteten Aufnahmen erschienen Maxima nur bis $\theta = 30^\circ$. Die Aufnahmen zeigten die Laue-Symmetrie $2/m$. Die mittels Schwenk- und Weissenberg-Aufnahmen gemessenen Gitterparameter sind:

$$a = 8,82 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$b = 8,19 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$c = 15,44 \pm 0,08 \text{ \AA}$$

$$\beta = 109,6^\circ$$

Auslöschungen wurden nur bei Reflexen $0k0$ beobachtet, es erschienen nur jene mit geradem k . Die durch Schwebverfahren gemessene Dichte beträgt $1,40 \text{ g/cm}^3$, die daraus berechnete Molekülenzahl pro Elementarzelle ist also $1,94 \sim 2$ ($Z = 2$). Die Dichteangabe ist hier etwas unsicher, weil die Substanz in den erreichbaren Flüssigkeiten mehr oder minder löslich war. Da eine Eigensymmetrie des Moleküls auch hier unwahrscheinlich ist, folgert man auf die monokline Raumgruppe $P2_1$.

Die Form der Elementarzelle weist eine große Ähnlichkeit mit der Zelle von Arabinose-Br-phenylhydrazon auf, die Raumgruppe der beiden Substanzen ist auch identisch [4]. Es besteht die Möglichkeit eine Ähnlichkeit in den Molekülenstrukturen zu finden. Die Abwesenheit eines Schweratoms und die geringe Anzahl bzw. niedrige Qualität der Reflexe erschwert aber die weitere Strukturuntersuchung.

Wir sprechen unseren Dank Dr. A. FÓTI, dem wissenschaftlichen Mitarbeiter des Lehrstuhls für Chemische Technologie aus, der uns die Substanzen zur Verfügung stellte.

LITERATUR

1. FÓTI, A., RUFF, F., GERECS, Á.: Magyar Kém. Foly. **70**, 314 (1964).
2. GERECS, Á., SOMOGYI, L., KÓNYA, A., DUKOVECZ, M.: Acta Chim. Hung. **30**, 95 (1962).
3. GERECS, Á., FÓTI, A., RUFF, F.: Acta Chim. Hung. **42**, 145 (1964).
4. FURBERG, S., PETERSEN, C. S.: Acta Chim. Scand. **16**, 1539 (1962).

László CSORDÁS }
György MENCZEL } Budapest VIII. Múzeum körút 6—8

INVESTIGATION OF THE ELECTRONIC STRUCTURE OF 1-BENZENE-AZO-N-PHENYL-2-NAPHTHYLAMINE CHELATE, II.*

APPROXIMATE POTENTIAL FUNCTION OF THE N—H...N HYDROGEN BOND

G. BICZÓ, J. LÁDIK and A. MESSMER

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

Received February 4, 1965

Introduction

In our former investigation [1] we gave an approximate treatment of the π -electronic structure of 1-benzene-azo-N-phenyl-2-naphthylamine (I). From the results obtained in the simple Hückel approximation we have concluded that the total π -electron energy of the system somewhat decreases if there is a π -electron interaction also through the hydrogen bond of I. The position of the proton within the hydrogen bond, however, had practically no influence on the total π -electron energy of the molecule [1].

Since it seemed to be interesting to investigate also the σ -electron structure of the N—H...N hydrogen bond in I, as a first step we have calculated approximately the potential function of this hydrogen bond. The N—N distance in the system under consideration is not known, therefore we have performed the calculation for different R_{N-N} intermolecular distances. Further we have investigated also the effect of the geometry of the hydrogen bond (linear or non-linear) and the shape of the potential function. We extended the calculations also to an O—H...N hydrogen bond, since this occurs in the related 1-benzene-azo-2-naphthol pseudoaromatic chelate system (II). (See Fig. 1.)

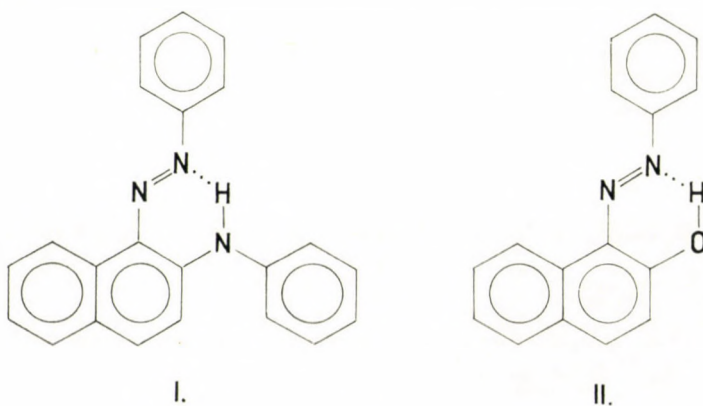


Fig. 1

* Part I: Acta Chim. Hung. **38**, 393 (1963).

Method

For the calculation of the potential functions we have used the semi-empirical method of LIPPINCOTT and SCHROEDER [2, 3]. According to this method the potential energy function of the proton of a linear X—H...Y hydrogen bond can be well approximated with the aid of the expression*

$$V(R, r) = D_0(1 - e^{-\alpha}) - D_0^* e^{-\beta} + A(e^{-bR} - \frac{R_0}{2R} e^{-bR_0}) \quad (1)$$

where

$$\alpha = \frac{n_{(X-H)} (r - r_0)^2}{2r}, \quad \beta = \frac{n^* (R - r - r_0^*)^2}{2(R - r)}, \quad n^* = gn_{(H-Y)},$$

$$D_0^* = \frac{D_{0(H-Y)}}{g}. \quad (2)$$

Here R is the actual X—Y distance and R_0 its value in equilibrium. r is the actual X—H, $r^* = R - r$ the actual H—Y distance (see Fig. 2) and r_0, r_0^* ,

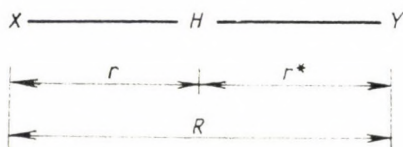


Fig. 2. Distances in a linear hydrogen bond

respectively, are their values in the equilibrium of the X—H, H—Y bonds, respectively, if the H atom *does not* take part in a hydrogen bond. D_0 and $D_{0(H-Y)}$ are the dissociation energies of the X—H and H—Y bonds, respectively. A suitable value for the universal dimensionless constant g is, according to the detailed calculation of LIPPINCOTT and SCHROEDER [2, 3], 1.45, and for the universal constant b 4.80 \AA^{-1} . The values of the $n_{(X-H)}$ and the $n_{(H-Y)}$ constants can be determined on the basis of the ionization potentials of the X and H, H and Y atoms, respectively [2, 3].

The value of the A constant can be determined in every case on the basis of the

$$\left. \frac{\partial V(R, r)}{\partial r} \right|_{\substack{r = r_e \\ R = R_0}} = 0, \quad (3)$$

$$\left. \frac{\partial V(R, r)}{\partial R} \right|_{\substack{r = r_e \\ R = R_0}} = 0 \quad (4)$$

* As it is easy to see from equation (1), $V(R, r) = 0$, if $r^* = R = \infty$ and $r = r_0$, i.e. the Y atom is at infinity and the proton is in the equilibrium distance of the X—H bond.

conditions, where r_e is the equilibrium value of r in the X—H...Y hydrogen bond. Substituting (1) into (3) we have solved the resulting equation for r_e by successive approximation. Using the obtained r_e values we have determined the appropriate A values for both cases with the aid of equation (4).

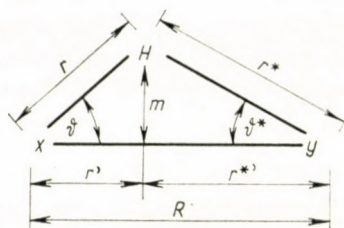


Fig. 3. Distances and variables in a non-linear hydrogen bond

For the determination of the potential function in the non-linear case SCHROEDER and LIPPINCOTT [4] consider the bond to be linear in the new r' and r^* variables (see Fig. 3). In this way they reduce the problem formally to the linear case.

Then we have instead of (1) the equation

$$V(R, r', \vartheta) = D_0(1 - e^{-\alpha'}) - D_0^* e^{-\beta'} + A \left(e^{-bR} - \frac{R_0}{2R} e^{-bR_0} \right). \quad (5)$$

Here $\alpha' = \frac{n(r' - r_0 \cos \vartheta)^2}{2r' \cos \vartheta}$, $\beta' = \frac{n^*(R - r' - r_0^* \cos \vartheta^*)^2}{2(R - r') \cos \vartheta^*}$ and

ϑ^* depends from R , r' and ϑ in the following way (see Fig. 3)

$$\operatorname{tg} \vartheta^* = \frac{r'}{R - r'} \operatorname{tg} \vartheta. \quad (6)$$

Instead of (3) and (4) we obtain now the conditions

$$\left. \frac{\partial V(R, r', \vartheta)}{\partial r'} \right|_{\substack{r' = r_e \\ R = R_0}} = 0, \quad (7)$$

$$\left. \frac{\partial V(R, r', \vartheta)}{\partial R} \right|_{\substack{r' = r_e \\ R = R_0}} = 0 \quad (8)$$

for equilibrium. From (5) and (7) the determination of the equilibrium value of r' (r'_e) can be performed in a way similar to the linear case, with the difference that in the calculation of the derivative in (7) we have to take into account

also the (6) implicit equation. In this way, after simple algebraic rearrangements, we have derived the equation

$$(r' - r'_0) \left| \begin{array}{l} r' = r'_e \\ R = R_0 \end{array} \right. = \frac{D_0^* n^* \cos \vartheta r'^2 (r^{*2} - r_0^{*2})}{D_0 n \cos \vartheta^* r^{*2} (r' + r'_0)} e^{\alpha' - \beta'} \left(1 - \frac{R \sin 2\vartheta^* \operatorname{tg} \vartheta}{2r^{*2}} \right) \left| \begin{array}{l} r' = r'_e \\ R = R_0 \end{array} \right. \quad (9)$$

which serves for the determination of r'_e by successive approximations. Here $r'_0 = r_0 \cos \vartheta$, $r^{*2} = R - r'$, $r_0^{*2} = r_0^* \cos \vartheta^*$ and further $\cos \vartheta^*$ and $\sin 2\vartheta^*$ should be determined with the aid of (6). Using equation (5), (6), (8) and substituting $r' = r'_e$ and $R = R_0$ we have obtained for the constant A the expression

$$A = \frac{D_0^* n^* e^{bR_0 - \beta'_e}}{2 \cos \vartheta_e^* \left(b - \frac{1}{2R_0} \right)} \left(1 - \left| \frac{r_0^{*2}}{r_e^{*2}} \right|^2 \right) \cdot \left(1 - \frac{r'_e \sin 2\vartheta_e^* \operatorname{tg} \vartheta}{2r_e^{*2}} \right). \quad (10)$$

Here the index "e" denotes that we have to take values of β' , ϑ^* and r^{*2} at the place $R = R_0$ and $r' = r'_e$. b and g are here the same constants as in the linear case and the definitions of n^* and D_0^* are also unchanged.

Since according to the results (see Table I) the linear hydrogen bond is more stable than the non-linear one, we have calculated the potential function of a non-linear hydrogen bond only in the N—H...N case for the values $R = R_0 = 2.5 \text{ \AA}$, 2.6 \AA , respectively.

For a linear hydrogen bond we have performed the calculation in both cases for $R = R_0$ and we have used for R_0 again in both cases of the N—H...N and O—H...N hydrogen bonds the values 2.5 \AA , 2.6 \AA , 2.8 \AA , respectively.

Table I

Characteristic values of the potential function of the N—H...N hydrogen bond

$R_0 \text{ \AA}$	2.50			2.60		
Linear bond	r_0	r_e	$\frac{R_0}{2}$	r_0	r_e	$\frac{R_0}{2}$
$r, \text{ \AA}$	1.01	1.209	1.25	1.01	1.158	1.30
$V(r)$, kcal/mole	-12.3	-20.4	-20.2	-6.03	-10.9	-9.2
Non linear bond	r_0	r_e	$\frac{R_0}{\sqrt{3}}$	r_0	r_e	$\frac{R_0}{\sqrt{3}}$
$r, \text{ \AA}$	1.01	1.053	1.44	1.01	1.041	1.50
$V(r)$, kcal/mole	-5.6	-6.3	21.7	-3.5	-3.8	33.2

Table II

The most important data of the potential functions of the N—H...N and O—H...N hydrogen bonds

Type	R_0 , Å		r_0	r_e	$\frac{R_0}{2}$	r_{\max}	r_e^*	$R_0 - r_0^*$	
N—H...N	2.50	r , Å	1.01	1.209	1.25	—	—	1.49	
		$V(r)$, kcal/mole	-12.3	-20.4	-20.2	—	—	-5.5	
	2.60	r , Å	1.01	1.158	1.30	—	—	1.59	
		$V(r)$, kcal/mole	-6.3	-10.9	-9.2	—	—	4.1	
	2.762*	r , Å	1.01	1.072	1.381	—	—	1.75	
		$V(r)$, kcal/mole	-3.6	-4.7	6.2	—	—	12.9	
	2.80	r , Å	1.01	1.061	1.40	1.51	1.65	1.79	
		$V(r)$, kcal/mole	-2.9	-3.8	10.1	11.7	10.9	15.0	
	O—H...N	2.50	r , Å	0.97	1.103	1.25	—	—	1.49
			$V(r)$, kcal/mole	-9.9	-14.8	-11.7	—	—	6.2
2.60		r , Å	0.97	1.055	1.30	—	—	1.59	
		$V(r)$, kcal/mole	-6.2	-8.6	-0.9	—	—	15.1	
2.783*		r , Å	0.97	1.004	1.392	—	—	1.77	
		$V(r)$, kcal/mole	-3.0	-3.3	19.8	—	—	27.2	
2.80		r , Å	0.97	1.001	1.40	1.54	1.64	1.79	
		$V(r)$, kcal/mole	-2.6	-3.1	21.7	24.3	24.1	28.1	

Further we have performed a calculation for $R_0 = 2.76$ Å in the N—H...N case and for $R_0 = 2.78$ Å in the O—H...N case. All the other necessary data we have taken from a further paper of SCHROEDER and LIPPINCOTT [4]:

$$D_{0(\text{N-H})} = 104 \text{ kcal/mole}, \quad D_{0(\text{H-O})} = 118 \text{ kcal/mole},$$

$$n_{(\text{N-H})} = 9.30 \text{ \AA}^{-1}, \quad n_{(\text{H-O})} = 9.07 \text{ \AA}^{-1}, \quad r_{0(\text{N-H})} = r_{0(\text{H-N})}^* = 1.01 \text{ \AA},$$

$$r_{0(\text{H-O})} = 0.97 \text{ \AA}.$$

For both hydrogen bonds we have calculated the $V(R_0, r)$ function at the points r_0 , r_e , $\frac{R_0}{2}$, $R_0 - r_0^*$ and, if there is also a second minimum, for the position of the maximum (r_{\max}) and of this second minimum (r_e^*).

Results

In Table I we give for a linear and non-linear N—H . . . N hydrogen bond the most important data of the potential function. In both cases the calculation has been performed for the values $R_0 = 2.50 \text{ \AA}$, 2.60 \AA respectively and in the case of the non-linear bond we have taken 30° for ϑ . In the Table we give the values of the potential function for the distances r_0 , r_e and $\frac{R_0}{2}$ (in the linear case), $\frac{R_0}{\sqrt{3}}$ (in the non-linear case), respectively.

In Table II we summarize the most important data of a N—H . . . N and O—H . . . N hydrogen bond for $R_0 = 2.50 \text{ \AA}$, 2.60 \AA and 2.80 \AA in both cases. Further we have repeated the calculation for those R_0 values by which the single-well potential function changes to a double-well potential function ($R_0 = 2.762 \text{ \AA}$ for N—H . . . N and $R_0 = 2.783 \text{ \AA}$ for O—H . . . N; the values marked with an asterisk in Table II). In the Table we give the $V(r)$ values for r_0 , r_e , $\frac{R_0}{2} R_0 - r_0^*$ and also for r_{\max} , and r_e^* in the case of double-well potential function.

Discussion

From the data given in Table I we can see that the N—H . . . N hydrogen bond is more stable (its potential function has smaller values at the minimum) in the linear case, than in the non-linear one. Of course this is now proved only within the framework of the semiempirical Lippincott—Schroeder method which takes into account only the atoms X and Y of the hydrogen bond, but it neglects the rest of the molecule. If we used a more sophisticated approximation which takes into account the distribution of the 4 σ -electrons within the hydrogen bond, the orientation of the sp^2 hybrid orbitals of the N atoms (they are directed in a direction which closes an angle of 30° with the N—N line) and also the distribution of the π -electrons in the rest of the molecule [5], the result might be different. Better to approximate the problem, it will be necessary to repeat the calculation with better potential functions of the system under consideration. For this it is, however, necessary to have more detailed knowledge of the geometry of the system under consideration.

Comparing now the results obtained for the linear N—H . . . N and O—H . . . N hydrogen bonds (given in Table II) we can see that in both cases by small N—N, O—N distances, respectively ($R_0 = 2.50 \text{ \AA}$, 2.60 \AA) we have only one deep and broad minimum. This minimum is deeper in the N—H . . . N case, than in the O—H . . . N case and it is in both cases deeper at $R_0 = 2.50 \text{ \AA}$, than at $R_0 = 2.60 \text{ \AA}$. At $R_0 = 2.80 \text{ \AA}$ both potential functions have two minima.

The first minimum (r_e) is farthest away from the N, O atom, respectively, at $R_0 = 2.50 \text{ \AA}$ and decreases monotonously with the increase of R_0 . At the same time the values r_e at a given value of R_0 are always larger in the case of $\text{N-H}\dots\text{N}$, than in the case of $\text{O-H}\dots\text{N}$. Finally the comparison of the results obtained for $R_0 = 2.80 \text{ \AA}$ shows that the position of the second minimum (r_e^*) and of the maximum (r_{max}) is approximately the same at both potential functions and from the appropriate $V(2.80 \text{ \AA}, r_e^*)$ we can recognize the high asymmetry of the obtained double-well potential functions.

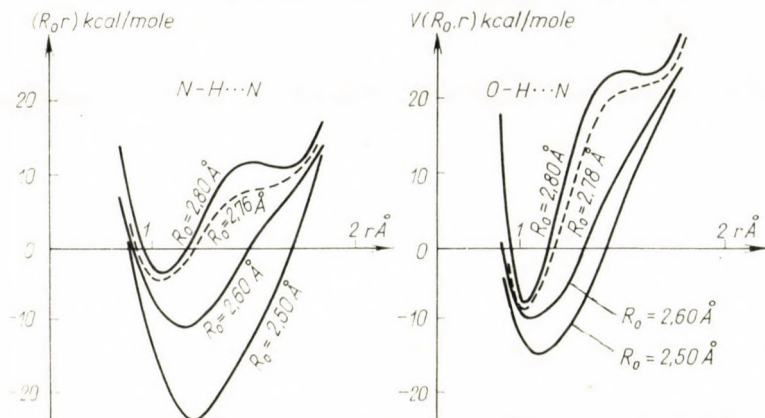


Fig. 4. Shape of the potential functions of the $\text{N-H}\dots\text{N}$ and $\text{O-H}\dots\text{N}$ hydrogen bonds (schematically) at different values of R_0 .

The $V_{\text{N-H}\dots\text{N}}$ function at $R_0 = 2.762 \text{ \AA}$ and the $V_{\text{O-H}\dots\text{N}}$ function at $R_0 = 2.783 \text{ \AA}$ has an inflexion point. So we can conclude that when $R_0 < R_0^*$ the potential functions have only one minimum, while when $R_0 > R_0^*$ we have a double-well potential. In Fig. 4, we show schematically the situation.

Since from stereochemical considerations it seems to be improbable that in 1-benzene-azo-N-phenyl-2-naphthylamine the N-N distance should be larger than $R_0^* = 2.76 \text{ \AA}$, we can expect, on the basis of the obtained results, that in this system the hydrogen bond has a single-well and not a double-well potential function. This is in agreement with the results obtained with the preparative, reaction kinetical and ultraviolet absorption methods according to which this compound is a homogeneous one (it has not two tautomeric forms) [6].

On the contrary, in the case of system II containing an $\text{O-H}\dots\text{N}$ hydrogen bond the results of the present calculation are in agreement with the experimental results indicating the existence of two tautomeric forms of this molecule [7] only in the case if we assume an O-N distance greater than 2.78 \AA . Perhaps the assumption of the non-linearity of the hydrogen

bond which, however, can be proved only within the framework of a more elaborated theoretical approximation, can provide an alternative possibility for the solution of the problem.

We express our gratitude to Miss A. JESZENÁK for having performed the numerical calculations.

SUMMARY

The potential function of the N—H...N hydrogen bond of 1-benzene-azo-N-phenyl-2-naphthylamine and of the O—H...N hydrogen bond of 1-benzene-azo-2-naphthol has been calculated with the aid of the semiempirical method of Lippincott and Schroeder. The calculations have been performed for different N—N and O—N distances, respectively.

According to the results obtained in the chelate system containing the N—H...N hydrogen bond the potential function has only one single minimum if the N—N distance is smaller than 2.76 Å. Since such a large N—N distance seems to be improbable, this result is in agreement with the previous experimental results which indicate that this system is a homogeneous one.

The results obtained for the second system indicate a double-well potential only above an O—N distance of 2.78 Å.

REFERENCES

1. LADIK, J., MESSMER, A., RÉDLY, J.: *Acta Chim. Hung.* **38**, 393 (1963).
2. LIPPINCOTT, E. R., SCHROEDER, R.: *J. Chem. Phys.* **23**, 1099 (1955).
3. LIPPINCOTT, E. R., SCHROEDER, R.: *Hydrogen Bonding*, ed. J. Hadzi (Pergamon Press, Oxford) 1959, 361.
4. SCHROEDER, R., LIPPINCOTT, E. R.: *J. Phys. Chem.* **61**, 921 (1957).
5. LADIK, J.: Preprint QB 8, Quantum Chemistry Group, University of Uppsala, 1963.
6. MESSMER, A., SZIMÁN, O.: *Magyar Kém. Foly.* **64**, 290 (1958).
7. BURAWOY, A., SALEM, A. G., THOMSON, A. R.: *J. Chem. Soc.* **1952**, 4973.

Untersuchung der Elektronenstruktur des 1-Benzolazo-N-phenyl-2-naphthylaminchelats, II

Annähernde Berechnung der Potentialfunktion der N—H...N Wasserstoffbindung

G. BICZÓ, J. LADIK und A. MESSMER

Zusammenfassung. Die Potentialfunktionen der N—H...N Wasserstoffbindungen des 1-Benzolazo-N-phenyl-2-naphthylamins und der O—H...N Wasserstoffbindung des 1-Benzolazo-2-naphthols wurden mittels der halbempirischen Lippincott-Schroederschen Methode berechnet. Die Berechnungen wurden für verschiedene N—N bzw. O—N Entfernungen durchgeführt.

Nach den erhaltenen Ergebnissen weist in einem System, das eine N—H...N Wasserstoffbindung enthält, die Potentialfunktion nur ein einziges Minimum auf, wenn die N—N Entfernung kleiner als 2.76 Å ist. Nachdem aber eine so große N—N Entfernung als unwahrscheinlich anzusehen ist, stimmt das Ergebnis mit den früheren Versuchsdaten überein, die darauf hinwies, dass dieses System ein homogenes ist, d.h. es liegen in diesem System zwei verschiedene tautomere Formen nicht vor. Nach den für das zweite System erhaltenen Daten kann man eine Potentialfunktion mit zwei Minima nur bei einer O—N Entfernung erwarten, die größer als 2,78 Å ist.

Изучение электронной структуры 1-бензол-азо-N-фенил-2-нафтиламин хелата, II.

Приближенный расчет потенциальных функций водородной связи N—H...N

Г. БИЦО, Й. ЛАДИК, и А. МЕССМЕР

Резюме. С помощью семиэмпирического метода Липпенготта—Шрёдера рассчитаны потенциальные функции водородных связей N—H...N 1-бензол-азо-N-фенил-2-нафтиламина и O—H...N 1-бензол-азо-2-нафтола. Расчеты были проведены в случае различных расстояний N—N и O—N.

Согласно полученным результатам в системе, содержащей водородную связь N—H...N потенциальная функция имеет только один минимум, если расстояние N—N меньше 2,76 Å. Така как такое большое расстояние выглядит маловероятным, то этот результат согласуется с теми, более ранними данными, которые показали, что эта система является гомогенной, т. е. не имеет две таутомерные формы. Согласно результатам, полученным для второй системы, потенциальную функцию, имеющую два минимума, можно ожидать только в случае расстояний O—N больших, чем 2,78 Å.

Dr. Géza BICZÓ

Dr. János LADIK

Dr. András MESSMER

Budapest II. Pusztaszeri út 57/69.

STEROIDALKALOID-GLYKOSIDE, X.*

ÜBER DEN STEROIDALKALOID-GLYKOSIDGEGHALT VON *SOLANUM DULCAMARA* L.

R. BOGNÁR und S. MAKLEIT

(Institut für Organische Chemie der L. Kossuth Universität, Debrecen, Ungarn)

Eingegangen am 12. Februar 1965.

In einer früheren Arbeit [1] haben wir darüber berichtet, daß das im botanischen Garten der L. Kossuth Universität in Debrecen im Jahre 1961 gezüchtete *Solanum dulcamara* L. ein aus drei Komponenten zusammengesetztes Glykosidgemisch enthielt. Das aus diesem Gemisch erhaltene Aglykon [Schmp.: 228–230 °C, $[\alpha]_D = -55,1^\circ$ (Chloroform) bzw. $-42,7^\circ$ (Methanol)] hat sich gleichfalls als ein Gemisch erwiesen: die in der wesentlich geringeren Menge vorhandene Komponente lieferte einen mit dem des Soladulcidins identischen papierchromatographischen R_f -Wert; bezüglich des Charakters der anderen Komponente hielten wir es auf Grund von Hydrierungsergebnissen für wahrscheinlich, daß sie ungesättigt ist und gebrauchten für sie die Bezeichnung »Soladulcamaridin?«, um damit zum Ausdruck zu bringen, daß wir ihre Identität mit dem Soladulcamaridin für fraglich halten. Als Zuckerkomponenten konnten wir Glucose, Galactose und Rhamnose identifizieren.

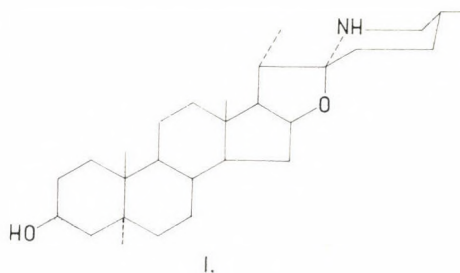
Die Untersuchung des im Jahre 1962 an der gleichen Stelle gezüchteten *S. dulcamara* L. ergab [2] hinsichtlich der Zahl der Glykosidkomponenten und des Charakters der Zucker die gleichen Ergebnisse. Das nach der Hydrolyse erhaltene Rohaglykon [Schmp.: 229–231 °C; $[\alpha]_D = -55,4^\circ$ (Chloroform) bzw. $-42,7^\circ$ (Methanol)] erwies sich als ein aus drei Komponenten bestehendes Gemisch, dessen Hauptkomponente eindeutig als das Δ^5 -Tomatidenol- 3β identifiziert werden konnte. (Dünnschichtchromatographischer R_f -Wert: 0,3; $\lambda_{\max} = 405-407 \text{ m}\mu$; Diacetylderivat, Schmp.: 160–162 °C; lieferte bei katalytischer Hydrierung Tomatidin: Schmp. und Misch-Schmp.: 204 °C.) Bezüglich des Charakters der beiden anderen Komponenten nahmen wir auf Grund der R_f -Werte und von Farbreaktionen an, daß sie Solasodin und $\Delta^{3,5}$ -Tomatidien waren.

Mit Rücksicht auf die große Zahl der einschlägigen und einander oft widersprechenden Publikationen sowie der möglichen technischen Bedeutung des Δ^5 -Tomatidenol- 3β scheint es uns, vor der Beschreibung unserer weiteren Untersuchungen, zweckmäßig zu sein, jene Ergebnisse kurz zusammenzu-

* IX. Mitteilung: S. MAKLEIT (im Jahrbuch der Universität von Kiew; unter Druck)

fassen, über die im Zusammenhange mit dem Steroidalkaloid-Glykosid Gehalt des *S. dulcamara* L. in letzter Zeit bzw. während unserer Untersuchungen berichtet wurde.

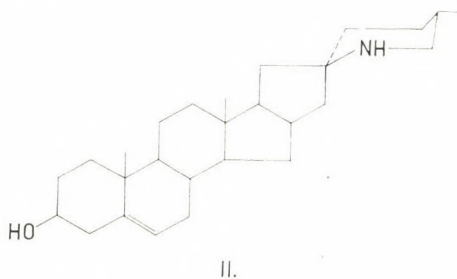
Eine vollständige Übersicht der Ergebnisse früherer Untersuchungen über die Steroidalkaloid-Glykoside des *S. dulcamara* L. stammt aus dem Jahre 1958 von SCHREIBER [3]. Wie er in seiner Arbeit mitteilt, enthielt die durch ihn untersuchte Pflanze drei Glykoside, die er α -, β - und γ -Soladulcin nannte. Ihr Aglykon war das Soladulcidin [Schmp.: 206,5 °C; $[\alpha]_D = -52,6^\circ$ (Chloroform)]. Er konnte die Struktur des Aglykons auch durch Abbau beweisen und fand für das Soladulcidin die Struktur 5 α -Solasodanol-3 β (I). Die Zuckerkomponenten waren D-Glucose, D-Galactose, D-Xylose und L-Rhamnose.



Weitere Untersuchungen mit der Pflanze führten jedoch zu dem Schluß, daß das morphologisch und anatomisch sonst einheitliche *S. dulcamara* L. in seinem Glykosidgehalt ziemliche Variationen zeigt.

Von großer Bedeutung in dieser Hinsicht war jene Feststellung von RASMUSSEN und BOLL [4], ALKEMEYER und SANDER [5] bzw. ALKEMEYER [6] wonach es auch solche Spezies des *S. dulcamara* L. gibt, die auch ein ungesättigtes Aglykon enthalten. RASMUSSEN und BOLL [4] nannten dieses ungesättigte Aglykon »Soladulcamaridin« [Schmp.: 220–222 °C; $[\alpha]_D = -78,4^\circ$ (Methanol)].

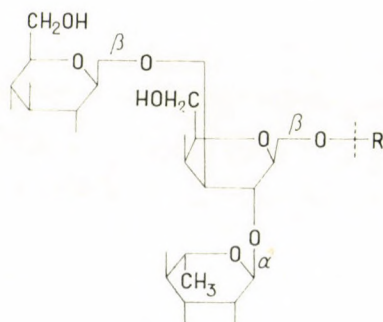
Strukturell ist dieses ungesättigte Aglykon nach einem Bericht [7] bzw. einer neuerdings erschienenen Mitteilung von SCHREIBER und RÖNSCH [8] identisch mit dem durch SCHREIBER [9] aus *S. tuberosum* L. früher isolierten Δ^5 -Tomatidenol-3 β (II).



Die physikalischen Konstanten des aus *S. dulcamara* L. zugänglichen (II) Aglykons [Schmp.: 233–235 °C bzw. 235–238 °C; $[\alpha]_D = -37,8^\circ$ (Chloroform) bzw. $-39,1^\circ$ (Chloroform)], zeigten eine bedeutende Abweichung von den Daten des aus *S. tuberosum* L. früher erhaltenen (II) Aglykons [Schmp.: 206 °C; $[\alpha]_D = -45^\circ$ (Chloroform)]. Diese Abweichungen haben die Aufklärung der Struktur des Aglykons (II) vorübergehend behindert, jedoch konnte sie mit eingehenden Untersuchungen [8] (wie der Vergleich seines N-Nitrosoderivates mit dem N-Nitrosoderivat der aus *S. tuberosum* L. gewonnenen, niedriger schmelzenden polymorphen Form, die Hydrierung zu Tomatidin bzw. Dihydratomatidin A und B, der Abbau zu Δ^5 -¹⁶-Pregnadien-3 β -ol-20-on-acetat und schließlich die totale bzw. die partielle Synthese aus Tomatidin über Dihydratomatidin A) schließlich eindeutig bewiesen werden.

Die Untersuchungen von BOLL [10, 11, 12, 13] erstreckten sich auch auf die Struktur der Glykoside des Δ^5 -Tomatidenol-3 β . Auf Grund ihrer Ergebnisse sind die im *S. dulcamara* L. vorkommenden Glykoside des Δ^5 -Tomatidenol-3 β das α -, β - und γ -Solamarin (III, IV und V) (R = Δ^5 -Tomatidenol-3 β).

Für die physikalischen Daten des entsprechend gereinigten Aglykons fand BOLL die folgenden Werte: Schmp.: 238–240 °C; $[\alpha]_D = -37,9^\circ$ (Methanol).

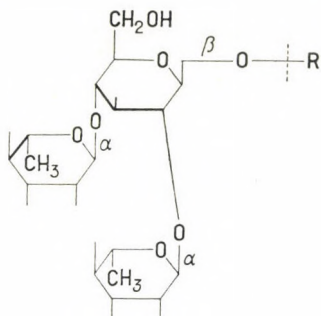


III.

R = H: Solatriose

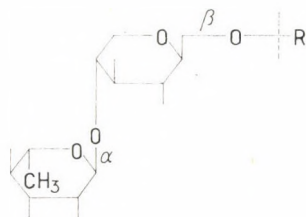
Die bisher beschriebenen sogenannten Haupt-Aglyka (Soladulcin, Δ^5 -Tomatidenol-3 β) und ihre bisher erwähnten Glykoside (α , β , γ -Soladulcin, sowie α , β , γ -Solamarin) deuten darauf hin, daß man zwischen zwei Haupttypen des *S. dulcamara* L. unterscheiden muß. Auf Grund der zahlreichen, im Zusammenhange mit den *S. dulcamara* L. Pflanzen verschiedener Herkunft durchgeführten Untersuchungen kann jedoch festgestellt werden, daß diese beiden Typen in vielen Fällen nicht vollkommen rein vorkommen. Es konnten in ihnen teils noch weitere Steroidalkaloid-Glykoside, namentlich Soladulcamarin [4, 10] [Schmp.: 193–197 °C; Aglykon: Δ^5 -Tomatidenol-3 β ; Zucker: D-Glucose, L-Arabinose und zwei Moleküle L-Rhamnose]; Soladulcin-Tetra-

osid [5, 6, 19] (Schmp.: 268—270 °C; $[\alpha]_D = -53,1^\circ \pm 1^\circ$ (Pyridin)); Aglykon: Soladulcidin; Zucker: zwei Moleküle D-Glucose und je ein Molekül D-Galactose und D-Xylose); Solasonin [10, 16]; Solamargin [16]; anderenteils weitere Aglyka: Solasodin [7, 10, 15, 16, 17, 18, 19] und Tomatidin [15]; sowie Saponine: Tigogenin [7, 15, 17, 18]; Diosgenin [7] und Yamogenin [7, 8, 10, 17] nachgewiesen bzw. aus ihnen isoliert werden.



IV.

R=H: Chacotriose



V.

R=H: Chacobiase

SANDER [20] untersuchte herkunftsmäßig verschiedene, hauptsächlich aber aus Mitteleuropa stammende Pflanzen und bekräftigte auf Grund der erhaltenen Ergebnisse die früheren Feststellungen [6, 7, 8, 15, 17, 18] über die beiden Typen des *S. dulcamara* L. bzw. über die vorkommenden gemischten Typen.

Nach den Untersuchungen von SANDER, ALKEMEYER und HÄNSEL [19] kommt das Aglykon mit ungesättigtem Charakter häufiger vor.

Auf Grund unserer früheren Erfahrungen [1, 2] und in Kenntnis der obigen Daten führten wir weitere Untersuchungen im Zusammenhange mit der Bestimmung und Herstellung der Glykoside und Aglyka des im botanischen Garten der L. Kossuth Universität (Debrecen) im Jahre 1963 gezüchteten, dreijährigen, perennierenden und einen wachsenden Glykosidgehalt (0,15—1%) aufweisenden *S. dulcamara* L. durch. Unsere Arbeitsmethode kann kurz im Folgenden zusammengefaßt werden:

Gewinnung der Glykoside: Aus 10 600 g *S. dulcamara* L.,* das am 30. 5. 1963 eingesammelt wurde (oberirdischer Teil der Pflanze, während der Blütezeit) erhielten wir nach Trocknung bei 75 °C (Trockengewicht: 2200 g) und Verarbeitung auf die früher bereits beschriebene Weise [1] 21,8 g (1% der trockenen Droge) gereinigtes Glykosid.

Untersuchung und Identifizierung der Glykoside:

1. Bildet mit Cholesterin nach SCHULZ und SANDER [21] untersucht kein Cholesterid, d. h. es enthält kein Soladulcidin-Tetraosid.

2. Spread-layer-chromatographisch [22] untersucht (neutr. Al_2O_3 Merck, wassergesättigtes n-Butanol [23]) erwies sich das Glykosid als ein Gemisch von zwei Glykosiden.

3. Mit dem durch BOLL** uns zur Verfügung gestellten α , β und γ -Solamarin bzw. dem durch SCHREIBER** überlassenen sog. »Glykosid A, B und E« parallel spread-layer-chromatographisch untersucht erwies sich eine der beiden Komponenten als identisch mit dem α -Solamarin bzw. mit dem »Glykosid B« ($R_f = 0,17$), die andere Komponente war identisch mit dem β -Solamarin bzw. mit dem »Glykosid A« ($R_f = 0,25$).

Gewinnung der einheitlichen Glykoside:

Die säulenchromatographische Trennung der Glykoside des *S. aviculare* Forst. (Solasonin, Solamargin) auf neutralem Al_2O_3 mit wassergesättigtem n-Butanol wurde von KUHN und LÖW [27] beschrieben. BOLL [10] führte die säulenchromatographische Trennung der Glykoside des *S. dulcamara* L. (α -, β - und γ -Solamarin) mit dieser Methode durch und machte gleichzeitig auch auf ihre Nachteile aufmerksam.

Auf Grund der spread-layer-chromatographischen Voruntersuchungen fanden wir, daß zur Gewinnung der Glykoside des durch uns untersuchten *S. dulcamara* L. (α - und β -Solamarin) die folgende Methode vorteilhafter ist: Neutrales Al_2O_3 Merck als Säule und die untere Phase des Lösungsmittelgemisches Chloroform + Äthanol + 1%iges Ammoniumhydroxid = 20 : 25 : 10. Eine eingehende Beschreibung der Methode geben wir im experimentellen Teil unserer Arbeit.

Hydrolyse des Glykosidgemisches: Zur Auswahl der am besten entsprechenden Hydrolysemethode führten wir vorher Untersuchungen unter Anwendung verschiedener Hydrolysebedingungen durch. Als optimal erwies sich die Anwendung von äthanolischer Salzsäure. So bildet sich nämlich ein für die

* Für die Züchtung, Einsammlung und freundliche Überlassung der Pflanzen danken wir Herrn Professor Dr. Á. HARASZTY und Herrn Ing. L. DOBOS auch an dieser Stelle.

** Für die freundliche Überlassung der Glykoside bzw. des Δ^5 -Tomatidenol-3 β sind wir Herrn P. M. BOLL (Kopenhagen) und Herrn K. SCHREIBER (Gatersleben) zu besonderem Dank verpflichtet.

weiteren Untersuchungen entsprechend reines Aglykon und auch die Menge des durch Abspaltung der Hydroxylgruppe gebildeten $\Delta^{3,5}$ -Tomatidiens bleibt gering. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Aglykonbase beträgt 224–226 °C.

Untersuchung der Aglyka: Die Aglykonbase ist ein aus vier Komponenten bestehendes Gemisch. ($R_f = 0,0, 0,57, 0,7, 0,83$; spread layer, neutrales Al_2O_3 Merck, Chloroform/Methanol = 19/1 [10].) Mit der am Start verbleibenden Komponente beschäftigten wir uns nicht, obzwar ihre Menge nicht zu vernachlässigen ist. SANDER [18] erwähnt im Zusammenhange mit dieser Komponente eine Adsorptionsaktivität ähnlichen Charakters und deutet die weitere Prüfung des Charakters dieser Komponente bzw. nach seinen Untersuchungen der Komponenten an. Gemäß den Ergebnissen unserer früheren Untersuchungen [26] beträgt der Reinheitsgrad unserer hydrolysierten, gereinigten Glykoside 70–80%. Es darf angenommen werden, daß die Aglykonkomponente mit starker Adsorptionsaktivität von der Glykosid-Verunreinigung herrührt.

Mit der Lösung von SbCl_3 in Chloroform geben die übrigen drei Komponenten auch bei Zimmertemperatur einen violetten Fleck, sie sind also alle ungesättigt.

Mit authentischem Solasodin verglichen *hat sich die Komponente mit dem R_f -Wert von 0,57 als Solasodin erwiesen.* Obwohl das Glykosidgemisch des *S. dulcamara* L. nach den Ergebnissen unserer Untersuchungen aus zwei Komponenten besteht, deutet das Erscheinen geringer Mengen von Solasodin nach der Hydrolyse doch darauf hin, daß diese Glykoside (α - und β -Solamarin) in geringen Mengen auch Solasodin-Glykoside (Solasonin, Solamargin) enthalten, wie dies von BOLL [10] auf Grund ähnlicher Überlegungen vorausgesetzt wurde. Demnach können also α -Solamarin und Solasonin sowie β -Solamarin und Solamargin, die sich lediglich in ihren Aglyka von einander unterscheiden, mit Hilfe der bei der Identifizierung der Glykoside erwähnten Methode nicht von einander getrennt werden.

Die Komponente mit dem R_f -Wert 0,83 ist $\Delta^{3,5}$ -Tomatidien, das durch Abspaltung der Hydroxylgruppe in Stellung 3 gebildete sekundäre Produkt.

Die Komponente mit dem R_f -Wert 0,7, die Hauptkomponente des Aglykongemisches ist hingegen Δ^5 -Tomatidenol-3 β , dessen Gewinnung in einheitlichem Zustand uns durch Säulenchromatographie auf neutralem Al_2O_3 Merck, mit dem Lösungsmittelgemisch Äthylacetat-Cyclohexan = 2 : 1 und fraktionierte Elution gelang. Nach Umkristallisieren aus Aceton zeigte die Verbindung die folgenden Werte: Schmp.: 236–237 °C; $[\alpha]_D = -31,5^\circ$ (Methanol, 0,19), sie war mit dem durch SCHREIBER uns zur Verfügung gestellten Δ^5 -Tomatidenol-3 β identisch. (Keine Depression des Misch-Schmp., mit spread-layer-chromatographischer Methode auf neutralem Al_2O_3 , im System Äthylacetat-Cyclohexan = 2 : 1, gleiche R_f -Werte.) Es gelang uns nicht, das Solasodin und $\Delta^{3,5}$ -Tomatidien mit der erwähnten säulenchromatographischen Methode voll-

kommen rein zu gewinnen. Ausführlichere Angaben über die säulenchromatographische Reinigung und Fraktionierung enthält der experimentelle Teil.

Unter Anwendung unserer oben erwähnten Untersuchungsmethoden führten wir im weiteren die Prüfung mehrerer wildgewachsener, ungarischer und zahlreicher kultivierter *S. dulcamara* L. Proben ausländischer Herkunft durch. Die Untersuchungsergebnisse dieser Pflanzen sind in den Tabellen I und II sowie in der auf Abb. 1 gezeigten Karte zusammengefaßt.



Abb. 1

Bemerkungen zur Karte:

a) Es konnte kein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen dem Glykosidgehalt und der geographischen Herkunft festgestellt werden. Dies ist erklärlich, da uns über die frühere Herkunft der aus den verschiedenen botanischen Gärten stammenden Proben keine Angaben zur Verfügung stehen.

b) Es konnte jedoch festgestellt werden, daß die Soladulcin bzw. Δ^5 -Tomatidenol- 3β enthaltenden *S. dulcamara* L.-Arten an den gleichen Stellen gleich gut gedeihen.

c) Δ^5 -Tomatidenol- 3β : frühere: □; eigene Daten: ■
Soladulcin: frühere: ○; eigene Daten: ●

Im Zusammenhange mit den Daten der Tabelle II soll folgendes bemerkt werden:

Tabelle I

Untersuchung von wildgewachsenen *S. dulcamara* L. (1964) Proben

Herkunft	Ernte	Glykosid %	Glykosid- komponen- ten	Aglykon
Tiszafüred	24.6.	0,12	2	Soladulcin
Haláp	14.7.	0,25	2	Soladulcin
Endrőd	16.7.	0,2	2	Soladulcin
Nyulas	21.7.	0,35	2	Soladulcin
Szolnok	3.7.	0,1	2	Soladulcin
Tiszadada	23.7.	0,1	2	Soladulcin
Tiszadob	23.7.	0,11	2	Soladulcin
Dembrád	28.7.	0,13	2	Soladulcin

a) Auf Grund der Menge und des Charakters ihres Wirkstoffgehaltes beabsichtigen wir im nächsten Jahre eine eingehendere Untersuchung der aus den kursiv bezeichneten Orten stammenden Pflanzen.

b) Die in Ungarn wildgewachsenen *S. dulcamara* L. Proben enthielten in jedem Falle Soladulcin.

c₁) Die kultivierten Pflanzen enthielten entweder Soladulcin oder Δ^5 -Tomatidenol-3 β .

c₂) Jene Pflanzen, die Glykoside mit ungesättigtem Aglykon enthalten, kommen häufiger vor.

c₃) In den meisten, Δ^5 -Tomatidenol-3 β enthaltenden Pflanzen konnte auch eine geringe Menge Solasodin nachgewiesen werden.

c₄) Neben dem Soladulcin beobachteten wir in einigen Fällen auch das Auftreten von Δ^5 -Tomatidenol-3 β .

Abbau des Δ^5 -Tomatidenol-3 β

Mit Pyridin und Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur acetyliert liefert das Δ^5 -Tomatidenol-3 β mit 97%iger Ausbeute ein bei 158°C und mit 89%iger Ausbeute ein bei 160–162°C schmelzendes Produkt. (Literatur-Schmp.: 160–162°C [10] bzw. 163–165°C [8].) Dieses Produkt enthält jedoch eine geringe, chromatographisch gut nachweisbare (spread-layer-Chromatographie, neutr. Al₂O₃ Merck, Äthylacetat-Cyclohexan = 1 : 2) Menge von Verunreinigungen. (Nach unseren Erfahrungen kann ein Diacetyl-Solasodin ähnlichen Reinheitsgrades unter Anwendung der bisher bekannten Acetylierungsmethoden mit einer Ausbeute von höchstens 70% hergestellt werden.) Durch Umkristallisieren aus wäßrigem Methanol oder Äthanol läßt sich (mit 70%iger Ausbeute) ein chromatographisch einheitliches Produkt herstellen, welches bessere physikalische Konstanten zeigt als die Literaturdaten: Schmp.: 171–172°C; $[\alpha]_D = -30^\circ$ (Chloroform, 1) (Literaturwert: $-27,4^\circ$

Tabelle II
Untersuchung von S. dulcamara L. (1964) Proben aus Kulturen

Herkunft	Ernte	Glykosid, %	Glykosid* komponenten	Aglykon
Bruxelles	9.9.	0,78	2	⁵ -Tomatidenol-3 β (Solasodin)**
Amsterdam	9.9.	0,65	2	Δ^5 -Tomatidenol-3 β (Solasodin)
Bremen	9.9.	0,3	2	Soladulcin
Budapest	9.9.	0,35	2	Soladulcin
Budapest (v. alba)	9.9.	0,23	2	Soladulcin
Bonn	9.9.	0,56	2	Δ^5 -Tomatidenol-3 β (Solasodin)
Besançon	9.9.	1,52	2	Δ^5 -Tomatidenol-3 β
Cambridge	9.9.	0,84	2	Δ^5 -Tomatidenol-3 β
Ferrara	9.9.	0,6	2	Δ^5 -Tomatidenol-3 β (Solasodin)
Greifswald	9.9.	0,36	2	Soladulcin
Genua	9.9.	0,37	2	Δ^5 -Tomatidenol-3 β (Solasodin)
Jena	9.9.	0,55	2	Δ^5 -Tomatidenol-3 β (Solasodin)
Leipzig	11.9.	0,23	2	Soladulcin (Δ^5 -Tomatidenol-3β**))
Lyon	11.9.	0,77	2	Δ^5 -Tomatidenol-3 β (Solasodin)
Nantes	11.9.	0,31	2	Δ^5 -Tomatidenol-3 β (Solasodin)
Würtzburg	11.9.	0,11	2	Soladulcin
Straßburg	11.9.	0,91	2	Δ^5 -Tomatidenol-3 β (Solasodin)
Stuttgart	14.9.	0,52	2	Δ^5 -Tomatidenol-3 β (Solasodin)
Szeged	14.9.	0,25	2	Soladulcin
Toulouse	14.9.	1,18	2	Δ^5 -Tomatidenol-3 β (Solasodin)
Leningrad I	14.9.	0,26	2	Soladulcin (Δ^5 -Tomatidenol-3 β)
Leningrad II	14.9.	0,37	2	Soladulcin
Vácrátót	14.9.	0,56	2	Soladulcin
Kopenhagen	14.9.	0,74	2	Δ^5 -Tomatidenol-3 β (Solasodin)
Warschau	14.9.	0,9	2	Δ^5 -Tomatidenol-3 β (Solasodin)
Montreal	14.9.	1,1	2	Δ^5 -Tomatidenol-3 β (Solasodin)
Tallin	14.9.	0,95	2	Δ^5 -Tomatidenol-3 β (Solasodin)

* Festgestellt mit der durch uns angewandten chromatographischen Methode, über deren Auflösungsvermögen unsere Bemerkungen bereits früher vorausgeschickt wurden.

** Die Menge der in Klammern genannten Aglykone ist verhältnismäßig gering. (Spread-layer-chromatographisch kontrolliert.)

[8]); $\Delta(M)_D = -19^\circ$ (Literaturwert: $-33,2^\circ$ [7]); (beim Tomatidin $+19,2^\circ$ [7]).

Mit Solasodin-Diacetat nach der bekannten Methode [8, 24, 25], parallel abgebaut liefert dieses Diacetylderivat in der gleichen Menge (60%) $\Delta^5, 16$ -Pregnadien-3β-ol-20-on-acetat. Schmp.: 173°C ; Misch-Schmp.: 173°C ; $[\alpha]_D = -38^\circ$ (Chloroform, 0,5) (Literaturwert: $= -37,2^\circ$ [8]).

Experimenteller Teil

Gewinnung der einheitlichen Glykoside

1,0 g des Glykosidgemisches wurde in 50 ml der unteren Phase eines Systems aus Chloroform-Äthanol-1%igem Ammoniumhydroxid = 20 : 25 : 10 gelöst und auf eine mit diesem Lösungsmittelgemisch angefeuchtete Säule aus neutralem Al_2O_3 Merck aufgebracht. (2×13.5 cm, Füllung: 35 g) Abtropfende Adsorptionsflüssigkeit: A. Die Elution wurde mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch durchgeführt und 30 Fraktionen zu 10 ml gesammelt: $E_1 - E_{30}$. Die einzelnen Fraktionen wurden eingedampft und mit dem gleichen Adsorbent und Lösungsmittelgemisch spread-layer-chromatographisch untersucht. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

Fraktionen	g	Komponenten- zahl	Stoff
A	0,06	1	
E_1	0,23	1	
Insgesamt	0,29		β -Solamarin, R_f 0,25
E_2	0,2	2	
E_3	0,12	2	
E_4	0,06	2	
E_5	0,08	2	
Insgesamt	0,46		α - und β -Solamarin
E_6	0,06	1	
E_7	0,05	1	
E_8	0,03	1	
E_9	0,02	1	
E_{10}	0,02	1	
E_{11}	0,02	1	
Insgesamt	0,20		β -Solamarin, R_f 0,17
Insgesamt	0,95		

Die Fraktionen $E_{12} - E_{30}$ enthielten wenig (5%) sehr verunreinigtes α -Solamarin.

Hydrolyse des Glykosidgemisches, Reinigung bzw. Fraktionierung des Aglykons

Hydrolyse:

20,0 g des Glykosidgemisches wurden 2 Stunden und 45 Minuten hindurch mit einem Gemisch aus 200 ml 96%igem Äthanol und 350 ml 1 n Salzsäure und weitere 15 Minuten hindurch mit 2,0 g Aktivkohle gekocht, sodann die Lösung nach dem Filtrieren für 12 Stunden in den Kühlschrank gestellt. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde filtriert und mit Aceton gewaschen (4,45 g), die von Äthanol durch Abdestillieren befreite Mutterlauge für die Nacht im Kühlschrank aufbewahrt, dann filtriert und der Niederschlag mit Aceton gewaschen (2,2 g). Die so erhaltenen salzsauren Salze der Aglyka wurden getrennt in 50 bzw. 15 ml 80%igem Methanol gelöst und die Lösungen mit konzentriertem Ammoniumhydroxid heiß auf $pH = 8-9$ eingestellt. Nach Kühlung im Kühlschrank wurden die Aglykonbasen filtriert: 2,83 g, Schmp.: 222-224 °C bzw. 1,2 g, Schmp.: 225-232 °C, insgesamt 4,03 g. Die rohen

Aglykongemische unterscheiden sich in keiner Hinsicht, sie enthalten beide vier Komponenten (neutr. Al_2O_3 Merck, Äthylacetat-Cyclohexan = 2 : 1, spread-layer, Joddampf), sie wurden gemeinsam gereinigt.

Reinigung, Trennung

a) Reinigung des 4 Komponenten enthaltenden Aglykongemisches bzw. Gewinnung von reinem Δ^5 -Tomatidenol-3 β :

0,98 g des Aglykongemisches Schmp.: 224–226°C wurden warm in 250 ml eines Äthylacetat-Cyclohexan Gemisches 2 : 1 gelöst und auf 100 g einer Säule aus neutr. Al_2O_3 Merck (Füllung: $2,6 \times 17,5$ cm, angefeuchtet mit dem erwähnten Lösungsmittelgemisch) aufgetragen. Die abtropfende Flüssigkeit wurde in Fraktionen von 1×100 und 3×50 ml gesammelt (A_1 – A_4), dann mit 300 ml des Lösungsmittelgemisches eluiert: 10×25 ml (E_1 – E_{10}) bzw. 1×50 ml (E_{11}). Die einzelnen Fraktionen wurden eingedampft. Spread-layer-chromatographisch wurden (mit dem gleichem Adsorbent und Lösungsmittelgemisch) die folgenden Ergebnisse erhalten:

Fraktionen	g	Komponenten- zahl	Stoff
A_1	0	—	—
A_2	0	—	—
A_3	0	—	—
A_4	0,07	2	
E_1	0,08	2	
E_2	0,1	2	
E_3	0,11	2	
Insgesamt	0,360		Δ^5 -Tomatidenol-3 β und wenig $\Delta^{3,5}$ -Tomatidien
E_4	0,13	1	
E_5	0,1	1	
E_6	0,1	1	
E_7	0,06	1	
E_8	0,04	1	
Insgesamt	0,430		Δ^5 -Tomatidenol-3 β
E_9	0,01	1	
E_{10}	0,01	1	
E_{11}	0	—	
Insgesamt	0,800 (80%)		

Nach Umkristallisieren der 430 mg des Stoffes mit dem R_f -Wert 0,53 aus 120 ml Aceton wurde ein Produkt mit dem Schmp.: 236–237°C; $[\alpha]_D = -31,5^\circ$ (Methanol, 0,19) erhalten.

b₁) 4,03 g des Basengemisches wurden in 100 ml Chloroform-Methanol: = 19 : 1 gelöst und auf eine Säule aus 100 g neutr. Al_2O_3 Merck aufgetragen (Füllung: $2,6 \times 17,5$ cm angefeuchtet mit 70 ml des Lösungsmittelgemisches). Die abtropfende Adsorptionsflüssigkeit (100 ml) enthielt 1,15 g Substanz (A). Bei der Elution mit 8×50 ml des obigen Lösungsmittelgemisches enthielten nur die ersten 2 Fraktionen gelösten Stoff, uzw. 1,48 g (E_1) bzw. 0,47 g (E_2) die übrigen waren leer. Keine der so erhaltenen Fraktionen (3,1 g) enthielt die am Start verbleibende, stark adsorptionsaktive Verunreinigung und sämtliche bestanden aus 3 Komponenten, namentlich Solasodin, Δ^5 -Tomatidenol-3 β und $\Delta^{3,5}$ -Tomatidien.

Durch Reinigung von 3,2 g Base auf ähnliche Weise konnten 2,14 g des 3 Komponenten enthaltenden Produktes gewonnen werden.

b₂) Trennung des obigen Aglykongemisches bzw. Gewinnung von reinem Δ^5 -Tomatidenol-3 β :

0,75 g des Aglykongemisches wurden in 350 ml Äthylacetat-Cyclohexan = 2 : 1 gelöst und nach dem Abkühlen auf 100 g neutr. Al_2O_3 Merck adsorbiert (A) bzw. von diesem in den folgenden Fraktionen eluiert (E): $A_1 = 200$ ml, $A_2 - A_{16} = 150$ ml, $E_1 - E_{10} = 10 \times 10$ ml, $E_{11} = 110$ ml und $E_{12} = 100$ ml Äthylacetat-Cyclohexan = 2 : 1; $E_{13} = 100$ ml Chloroform-Methanol = 19 : 1; $E_{14} = 150$ ml Methanol.

Fraktionen	g	Komponentenzahl	Stoff
$A_1 - A_{13}$	—	—	—
A_{14}	0,01	2	
A_{15}	0,01	2	
A_{16}	0,01	2	
E_1	0,02	2	
E_2	0,01	2	
E_3	0,03	2	
Insgesamt	0,09		Δ^5 -Tomatidenol-3 β und $\Delta^{3,5}$ -Tomatidien
E_4	0,03	2	
E_5	0,04	2	
E_6	0,04	2	
Insgesamt	0,11		Δ^5 -Tomatidenol-3 β und wenig $\Delta^{3,5}$ -Tomatidien
E_7	0,05	1	
E_8	0,04	1	
E_9	0,06	1	
E_{10}	0,05	1	
E_{11}	0,1	1	
Insgesamt	0,3		Δ^5 -Tomatidenol-3 β
E_{12}	0,02	2	Solasodin + Δ^5 -Tomatidenol-3 β
E_{13}	0,01	1	hauptsächlich Solasodin
E_{14}	—	—	—
Insgesamt	0,53 g (70%)		

Für das Verhältnis der Komponenten in dem Gemische enthaltenden Eluaten konnten auf Grund der Fleckengrößen die folgenden annähernden Werte festgestellt werden: $\Delta^{3,5}$ -Tomatidien = 6%; Δ^5 -Tomatidenol-3 β = 62% und Solasodin = 2%.

Acetylierung des Δ^5 -Tomatidenol-3 β

60 mg rein Δ^5 -Tomatidenol-3 β wurden mit 3 ml Pyridin und 3 ml Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur 24 Stunden hindurch acetyliert. Nach Gießen auf Eiswasser, Filtrieren, Waschen mit Wasser und Trocknen im Vakuum wurden 70 mg (97%) eines bei 158°C schmelzenden Produktes erhalten, welches aus zwei Komponenten besteht (spread-layer, Äthylacetat-Cyclohexan = 1 : 2, neutr. Al_2O_3 Merck). Aus wäßrigem Äthanol umkristallisiert betrug

die Ausbeute des Hauptproduktes 50 mg (70%), Schmp.: 168–169°C; chromatographisch einheitlich.

In einem anderen Versuch lieferten 310 mg Δ^5 -Tomatidenol-3 β nach Acetylierung und Verarbeitung auf obige Weise 330 mg (89%) eines bei 160–162°C schmelzenden Produktes, welches sich chromatographisch untersucht als etwas verunreinigt erwies, nach Umlösen aus wäßrigem Methanol betrug die primäre Ausscheidung 240 mg (70%) mit einem Schmp. von 171–172°C, das Produkt war chromatographisch einheitlich. $[\alpha]_D = -30^\circ$ (Chloroform, 1).

Für die Unterstützung unserer Arbeit sind wir der Abteilung für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, für die wertvolle Hilfe Herrn Stud. Chem. A. BARTÓK und Herrn Techniker G. KISS zu Dank verpflichtet.

ZUSAMMENFASSUNG

Das im Botanischen Garten der L. Kossuth Universität in Debrecen im Jahre 1963 gezüchtete, dreijährige, perennierende und einen wachsenden Glykosidgehalt (0,15–1%) zeigende *Solanum dulcamara* L. enthält (im trockenen Teil über dem Erdreich) 1% eines Glykosidgemisches, welches auf Grund von Vergleichen mit authentischen Stoffen in der Hauptsache aus α - und β -Solamarin besteht.

Das Aglykon ist ein 4 Komponenten enthaltendes Gemisch, die Hauptkomponente ist Δ^5 -Tomatidenol-3 β , dieses konnte durch Säulenchromatographie in einheitlicher, reiner Form dargestellt werden. Sein Diacetylderivat kann mit 89%iger Ausbeute gewonnen werden und liefert bei weiterer Reinigung mit 70%iger Ausbeute ein bei 171–172°C schmelzendes, reines Diacetylderivat. $[\alpha]_D = -30^\circ$ (Chloroform, 1).

Mit Diacetyl-solasodin parallel abgebaut liefert dieses Diacetylderivat in der gleichen Menge (60%) $\Delta^{5,16}$ -Pregnadien-3 β -ol-on-acetat.

Die weiteren Komponenten sind: Solasodin, $\Delta^{3,5}$ -Tomatidien und ein nicht näher untersuchter, stark adsorptionsaktiver Stoff. Auf Grund des Erscheinens des Solasodins darf angenommen werden, daß das Glykosidgemisch auch Solasonin und Solamargin enthält. Das $\Delta^{3,5}$ -Tomatidien ist ein durch Abspaltung der Hydroxylgruppe in Stellung 3 gebildetes, sekundäres Produkt.

Es wurden mehrere wildgewachsene, in Ungarn eingesammelte und zahlreiche kultivierte, hauptsächlich aus dem Ausland stammende *S. dulcamara* L.-Proben aus der Ernte 1964 untersucht, die Untersuchungsergebnisse sind in den Tabellen I und II zusammengefaßt. Das in Ungarn wildgewachsene *S. dulcamara* L. enthielt in jedem Falle Soladulcidin, während die in Kulturen gezüchteten Pflanzen entweder Soladulcidin oder Δ^5 -Tomatidenol-3 β enthielten. Die meisten Pflanzen mit einem Gehalt an Δ^5 -Tomatidenol-3 β enthielten auch wenig Solasodin. In einigen Fällen wurde jedoch Δ^6 -Tomatidenol-3 β auch neben dem Soladulcidin gefunden.

LITERATUR

1. BOGNÁR, R., MAKLEIT, S.: Magyar Kém. Foly. **68**, 432 (1962).
2. MAKLEIT, S., BOGNÁR, R.: Acta Chim. Hung. **38**, 53 (1963).
3. SCHREIBER, K.: Planta Medica **6**, 93 (1958).
4. RASMUSSEN, H. B., BOLL, P. M.: Acta Chem. Scand. **12**, 802 (1958).
5. ALKEMEYER, M., SANDER, H.: Naturwiss. **46**, 207 (1959).
6. ALKEMEYER, M.: Dissertation 1959.
7. SCHREIBER, K., RÖNSCH, H.: 2. Int. Arbeitstag. Biochem. und Physiol. der Alkaloide Halle 1960 (Abh. Deutsch. Akad. Wiss. Klasse für Chem. Geol. und Biol. 1963, Nr. 4. 395.)
8. SCHREIBER, K., RÖNSCH, H.: Tetrahedron Letters Nr. 5, 329 (1963).
9. SCHREIBER, K.: Angev. Chem. **69**, 483 (1957).
10. BOLL, P. M.: Acta Chem. Scand. **16**, 1819 (1962).
11. BOLL, P. M.: Nord. Kem. Pohj. Kem. Abo 20–25. 8. 62 Turku.
12. BOLL, P. M.: Acta Chem. Scand. **17**, 1852 (1963).
13. BOLL, P. M.: Acta Chem. Scand. **17**, 2126 (1963).
14. MARKER, R. E., WAGNER, R. B., ÜLSHAFFER, P. R., WITTBECHER, E. L., GOLDSMITH, D. P. J., ROUF, C. H.: J. Am. Chem. Soc. **65**, 1199 (1943).
15. BOLL, P. M., ANDERSEN, B.: Planta Medica **10**, 421 (1962).

16. TOMOWA, M.: *Planta Medica* **10**, 450 (1962).
17. DERSCH, G., SANDER, H.: *Pharm. Zeit.* **107**, 1540 (1962).
18. SANDER, H.: *Planta Medica* **11**, 23 (1963).
19. SANDER, H., ALKEMEYER, M., HÄNSEL, R.: *Archiv. Pharm.* **295**, 6 (1962).
20. SANDER, H.: *Planta Medica* **11**, 303 (1963).
21. SCHULZ, G., SANDER, H.: *Hoppe-Seylers Zeitsch. physiol. Chem.* **308**, 122 (1957).
22. STARKA, L., HAMPL, R.: *J. Chrom.* **12**, 347 (1963).
23. BITE, P., JÓKAY, L., PONGRÁCZ-STERK, L.: *Acta Chim. Hung.* **34**, 363 (1962).
24. KUHN, R., LÖW, I., TRISCHMANN, H.: *Ber.* **85**, 416 (1952).
25. SATO, Y., IKEKAWA, N., MOSETTIG, E.: *J. Org. Chem.* **25**, 783 (1960).
26. BOGNÁR, R., MAKLEIT, S.: *Die Pharmazie* **20**, 40 (1965).
27. KUHN, R., LÖW, I.: *Ber.* **88**, 289 (1955).

Steroidal Alkaloid Glycosides, X.

Steroidal Alkaloid Glycosides in *Solanum dulcamara* L.

R. BOGNÁR and S. MAKLEIT

Summary. The three-year-old perennial plant *Solanum dulcamara* L. grown in 1963 in the Botanic Garden of the L. Kossuth University, Debrecen, Hungary, showed increasing glycoside contents (from 0.15 to 1.0%), and contained 1% of a glycoside mixture (referred to dry parts over the ground); comparison with authentic samples revealed that this mixture consisted mainly of α - and β -solamarine.

The aglycone mixture consisted of a four-components mixture, with Δ^5 -tomatidene-3 β -ol as the principal constituent. This latter has been obtained in homogeneous and pure form by column chromatography. The diacetyl derivative has been prepared in 89% yield, affording on further purification the pure diacetyl derivative in 70% yield, m.p. 171–172°, $[\alpha]_D = -30^\circ$ ($c = 1$, in chloroform).

Degradation of this diacetyl derivative, in parallel experiments with diacetyl solasodine, gave $\Delta^{5,16}$ -pregnadiene-3 β -ol-20-one acetate in exactly identical yields (60%), m. p. 173°, $[\alpha]_D = -38^\circ$ ($c = 0.5$ in chloroform).

Further components present are: solasodine, $\Delta^{3,5}$ -tomatidene and a substance of strong adsorptivity not studied in detail. Because of the presence of solasodine, also that of solasonine and solamargine can be presumed in the glycoside mixture. $\Delta^{3,5}$ -tomatidene is a secondary product formed by elimination of the hydroxyl group in position 3.

Several other Hungarian wild *Solanum dulcamara* L. samples and many preponderantly foreign, cultivated samples of the plant grown in 1964 have also been investigated, and the results are summarized in Tables I and II. *Solanum dulcamara* L. plants growing wild always contain soladulcidine, while in the cultivated varieties either soladulcidine or Δ^5 -tomatidene-3 β -ol is present. In the plants containing Δ^5 -tomatidene-3 β -ol, usually some solasodine could also be detected, while besides soladulcidine, in some cases also the presence of Δ^5 -tomatidene-3 β -ol was observed.

Глюкозиды стероидных алкалоидов, X

О содержании в *Solanum dulcamara* L. глюкозидов стероидных алкалоидов,

Р. БОГНАР и Ш. МАКЛЕИТ

Резюме. Трехлетняя *S. dulcamara* L, посаженная в 1963 году в Ботаническом Саду Университета имени Лайоша Кошута и показывающая возрастающее содержание глюкозида (от 0,15 до 1,0%) содержит смесь глюкозидов в количестве 1% (относительно части высушенного растения над поверхностью земли). При сравнении с аутентическими веществами было показано, что она, в основной своей массе, состоит из α и β -соламарина.

Агликон представляет собой 4-компонентную смесь, основным компонентом которой является Δ^5 -томатиден-3 β -ол. Этот компонент был выделен в чистой форме на хроматографической колонке. Диацетилпроизводное может быть получено в количестве 89%, которое при дальнейшей очистке с 70% выходом дает чистое диацетилпроизводное с темп. пл. 171–172° С. $[\alpha]_D = -30^\circ$ (хлороформ, 1).

При параллельном разложении этого диацетилпроизводного и диацетил-соласодина с одинаковыми выходами (60%) образуется $\Delta^{5,16}$ -прегнадиен-3 β -ол-20-он-ацетат.

Остальными компонентами смеси являются соласадин, $\Delta^{3,5}$ -томатиден и другое, подробно не изученное вещество, обладающее высокой адсорбирующей активностью. Ввиду появления соласодина в смеси глюкозидов следует предполагать также и наличие соласонина и соламаргина. $\Delta^{3,5}$ -томатидиен следует рассматривать вторичным продуктом, образующимся в результате отщепления гидроксила, находящегося в положении 3.

Были исследованы природные, в большинстве отечественные, и большое число культивированных, в большинстве иностранных, образцов *S. dulcamara L.* 1964 года. Результаты исследований приводятся в таблицах 1 и 2. Дикорастущая *S. dulcamara L.* во всех случаях содержала соладульцидин, в то время как культивированные растения содержали либо соладульцидин, либо Δ^5 -томатиден-3 β -ол. В большинстве растений, содержащих Δ^5 -томатиден-3 β -ол можно было также обнаружить небольшие количества соласодина. В некоторых же случаях вместе с соладульцидином наблюдалось появление Δ^5 -томатиден-3 β -ола.

Prof. Dr. Rezső BOGNÁR }
Dr. Sándor MAKLEIT } Debrecen, Universität, Ungarn.

SYNTHESIS OF POLYPEPTIDES WITH REPEATING SEQUENCES

POLY-L-GLUTAMYL-L-HISTIDYL-L-LYSYL-L-TYROSINE*

T. VAJDA

(*Institute of Organic Chemistry, L. Eötvös University, Budapest*)

Received March 8, 1965.

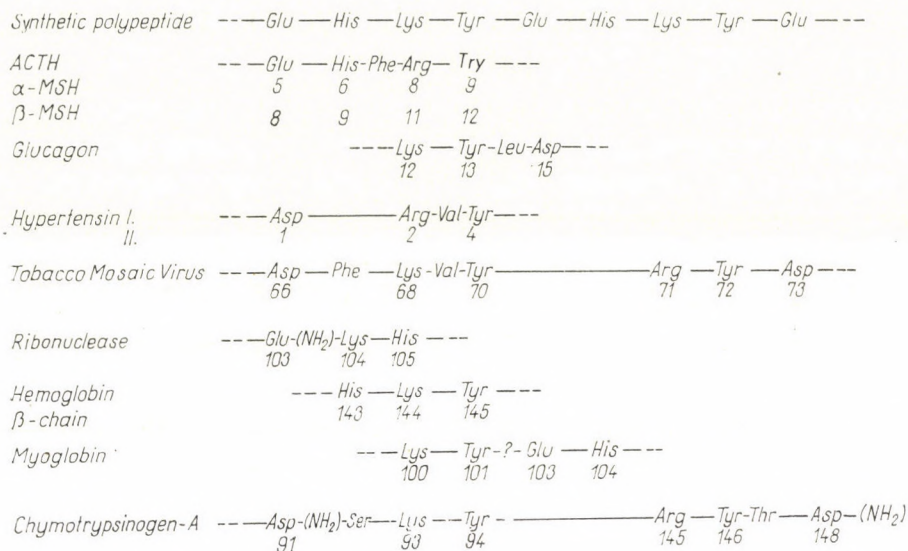
In order to study the physical, chemical and biological properties of proteins, several polypeptides of high molecular weight have been synthesized as model compounds. A number of polypeptides, composed of various acidic and basic amino acids, have been prepared by copolymerization of the corresponding amino acid N-carboxy-anhydrides. It is evident that a better understanding of the influence of side-chain functional groups on the structure and the chemical and biological properties of the polypeptide chains may only result from investigations of polymers in which the positions of the amino acid residues have been defined.

In view of the above facts, it seemed interesting to synthesize a polypeptide whose acidic and basic amino acid residues are in a predetermined sequence repeated throughout the peptide chain.

The objective of this investigation was the synthesis of a polypeptide with the repeating sequence: ...-Glu-His-Lys-Tyr-... [1]. Since the preliminary communication* of this work, similar syntheses have been reported by RYDON and by DE TAR [2].

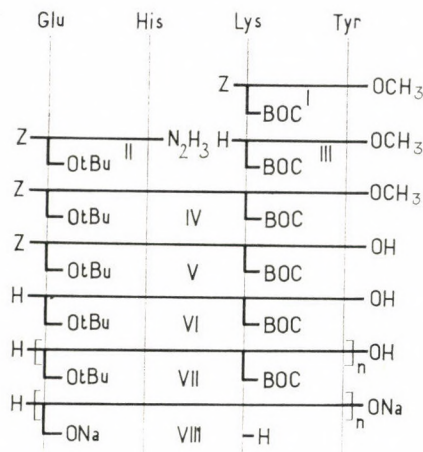
The ...-Glu-His-Lys-Tyr-... sequence is of particular interest since histidine, which is known to be involved in the activity of many enzymes, has been incorporated. Moreover, the possibility of polyfunctional effects, associated with enzyme-active sites, exists in this relatively simple polypeptide. The tyrosine residue has some interest because of its antigenicity. It could be shown — and this is of importance — that the above sequence was constructed embodying as many as possible of the known sequences of native peptides and proteins (*e. g.* ACTH 5—9; TMV 71—73; β -Haemoglobin 143—145; Myoglobin 100—104).

* Preliminary communication: Chem. and Ind. **1963**, 785.



Scheme 1

The poly-L-glutamyl-L-histidyl-L-lysyl-L-tyrosine was synthesized using the following scheme:



mild conditions; the carbobenzyloxy and methyl ester groups were removed consecutively, while the *t*-butyl groups were removed simultaneously. The protection of the ω -functions by *t*-butyl seemed to be the most promising.

For the formation of the L-glutamyl-L-histidine and of the L-lysyl-L-tyrosine bonds dicyclohexylcarbodiimide was used. The tetrapeptide (IV) was synthesized by azide coupling of the dipeptides. The protected tetrapeptide (IV) gave, after saponification, carbobenzyloxy-(γ -*t*-butyl)-L-glutamyl-L-histidyl-(N^e-carbo-*t*-butyloxy)-L-lysyl-L-tyrosine (V) tetrapeptide acid, isolated as a dihydrate and also as a dicyclohexylamine salt, both of which were analytically pure. However, catalytic hydrogenation of this carbobenzyloxy-tetrapeptide acid in 90 (vol./vol.)% acetic acid presented some difficulties. The first experiments afforded an apparently pure compound as shown by microanalysis and paper chromatography, reported in the preliminary communication. Further studies have shown that the tetrapeptide behaves as a complex mixture on paper electrophoresis. Attempts to purify the material by counter-current distribution (butanol—acetic acid—water = 4 : 1 : 5; 200 tubes) also resulted in a complex mixture. A successful method for purification, involving, however, a large loss of material, was preparative paper electrophoresis at p_H 5.6. The decomposition of the partially protected tetrapeptide under the above mild conditions, namely in acetic acid, was unexpected; additional work must be carried out before any further conclusions can be drawn.

The polycondensation of the tetrapeptide was accomplished with dicyclohexylcarbodiimide in dimethylformamide solution [3]. A variety of conditions for the polymerisation have been tried. The best of these was the treatment of the tetrapeptide with dicyclohexylcarbodiimide at room temperature for 6 days. The protecting groups of the polypeptide VII were removed by 90% trifluoroacetic acid. The resulting material was insoluble in water, therefore it was dissolved in 0.2 *N* sodium hydroxyde, dialyzed against water for several days and then freeze-dried. The polypeptide gave on paper electrophoresis ninhydrin- and Reindel—Hoppe-positive bands, confirming the presence of free amino groups.

The presence of sodium in the polypeptide was determined in previous experiments. The absence of appreciable racemization was also demonstrated, in one case of the preliminary investigations, by complete acid hydrolysis and comparison of the optical rotation of the hydrolyzate with that of a similarly treated mixture of the component amino acids. (Confirmation of this result awaits further investigation.)

The actual amino acid content of the polymer was determined in all cases by quantitative dinitrophenylation of the hydrolyzate, in some cases also by N-analysis and by the ultraviolet spectrum of tyrosine. The values obtained vary between 30 and 50%. The weight of the polypeptide was not altered by drying over P_2O_5 at 77° in vacuum for 8–24 hours. These facts

support the assumption that the polypeptide contains a large amount of strongly bound water.

The degree of polymerization of the polypeptide sodium salt was determined by using the quantitative DNP-technique. Only DNP-glutamic acid was found as N-terminal amino acid, and the quantitative value corrected on the basis of the glutamic acid content of the total hydrolyzate gave about 34 tetrapeptide units per molecule (average molecular weight about 20,000). This determination of the degree of polymerization is approximate only, and the molecular weight must be further examined by physical methods. The specific optical rotations of the peptides are given in the experimental part of this paper. It is remarkable that the sign of rotation of the tetrapeptide VI becomes reversed in the polymer VII (from -9.4° to $+2.9^\circ$); this probably indicates the presence of some ordered structure of the protected polypeptide (in 80% acetic acid). Moreover, the infrared spectrum of the free polypeptide VIII is characteristic of an α -helix structure, showing two amide bands at 1655 and 1560 cm^{-1} (KBr).

Experimental

Melting points were determined on a Boetius (Kofler)-apparatus, unless stated otherwise. Samples for microanalyses were dried at 77° over P_2O_5 in vacuum (1 Torr) for 8 hours. Nitrogen was determined by the Kjeldahl method. Unless specified otherwise, paper chromatography was carried out on Whatman No. 1 paper by the descending technique. The developing solvents used were the following systems:

- 1: n-butanol—acetic acid—water (4 : 1 : 5)
- 2: 2-butanol—3% NH_4OH (100 : 44)
- 3: 2-butanol—*isopropanol*—chloroacetic acid—water (70 : 10 : 3g : 40)
- 4: toluene—pyridine—ethylene chlorohydrin—0.8 N NH_4OH (5 : 1 : 3 : 3)
- 5: *isoamyl alcohol*—*isopropanol*—water (100 : 40 : 55)

Spots were detected with ninhydrin, Pauly and Reindel-Hoppe [4] reagents.

Electrophoresis was carried out on a Jouan-apparatus with various times and pH values (given in the text) at 20 V/cm, on Macherey-Nagel No. 214 paper. For preparative electrophoresis the vertical strip method was used at 20 V/cm, on Whatman No. 3 paper, detection carried out as above.

Ultraviolet spectra were obtained by a UNICAM SP 700 and the infrared spectra by a Zeiss UR 10 spectrophotometer.

Carbobenzyloxy-(N^ε-carbo-t-butyloxy)-L-lysine was prepared according to STURM [5] and identified by microanalysis and its optical activity.

Carbobenzyloxy-(N^ε-carbo-t-butyloxy)-L-lysyl-L-tyrosine methyl ester (I)

A solution of carbobenzyloxy-(N^ε-carbo-t-butyloxy)-L-lysine (31 g; 81 mmole) and L-tyrosine methyl ester (15.6 g; 80 mmole) in acetonitrile (600 ml) was cooled to -15° and dicyclohexylcarbodiimide (18.3 g; 89 mmole) was added. After standing for 1 hr at -15° and 22 hrs at $+4^\circ$, dicyclohexylurea was removed by filtration (14.5 g; 81%), the filtrate concentrated under reduced pressure at 40° to a solid, which was dissolved in ethyl acetate and washed successively at 0° with 1 N citric acid, water, 1 M sodium hydrogen carbonate solution and water, dried and evaporated to a solid again. This product was dissolved in ethyl acetate, filtered to remove any remaining dicyclohexylurea, and concentrated to a solid under reduced pressure. This treatment was repeated. Finally, the residue was triturated with a small amount of ether and then several times with petroleum ether. After drying, the product was a yellow oil (23.7 g; 52%) which was obtained as a solid gum (20.0 g) from

ethyl acetate—petroleum ether. R_f (in System 1) 0.7 (Pauly-positive, ninhydrin-negative); R_f (5) 0.6 (Pauly-positive, ninhydrin-negative) with traces of a Pauly-pink contaminant at 0.1.

$C_{29}H_{39}N_3O_8$ (557.65). Calcd. C 62.46; H 7.05; N 7.54; Found C 62.58; H 7.38; N 7.54%.

N^ε-Carbo-t-butyloxy-L-lysyl-L-tyrosine methyl ester (III)

To a solution of 25.6 g (46 mmole) of I in 1000 ml of methanol were added 0.4 ml of acetic acid and 4.0 g of 10% palladium-on-charcoal. The hydrogenolysis was carried out at room temperature and normal pressure for 15 hours (carbon dioxide evolution was followed). After removal of the catalyst by centrifuging followed by filtration, the solution was concentrated under reduced pressure to give 16.8 g (86%) of a yellow oil. This material was washed with ether to yield a yellow powder. $[\alpha]_D^{25} = -4.0^\circ \pm 1^\circ$ (c 1.0 methanol). R_f (1) 0.8 (Pauly- and ninhydrin-positive); R_f (2) 0.9 (Pauly- and ninhydrin-positive); R_f (3) 0.9 (Pauly- and ninhydrin-positive); a small ninhydrin-positive, Pauly-negative spot was detected at 0.7; R_f (5) 0.7 (as above) with a trace of a ninhydrin-positive contaminant at 0.4.

$C_{21}H_{33}N_3O_6$ (423.51). Calcd. C 59.55; H 7.85; N 9.92. Found: C 59.74; H 7.65; N 9.19%.

Carbobenzyloxy-(γ -t-butyl)-L-glutamyl-L-histidine hydrazide (II)

Carbobenzyloxy-(γ -t-butyl)-L-glutamyl-L-histidine hydrazide (II) was prepared from carbobenzyloxy-L-glutamic acid γ -t-butyl-ester [6] and L-histidine methyl ester through the carbobenzyloxy dipeptide ester, as described [7]. M. p. 112–120° (in capillary tube); $[\alpha]_D^{20} = -45.2^\circ \pm 3^\circ$ (c 2.0 in 1.2 N HCl). R_f (3) 0.9 (Pauly-positive, ninhydrin-negative) with trace of a Pauly-positive spot at 0.5.

Carbobenzyloxy-(γ -t-butyl)-L-glutamyl-L-histidyl-(N^ε-carbo-t-butyloxy)-L-lysyl-L-tyrosine methyl ester (IV)

A solution of carbobenzyloxy-(γ -t-butyl)-L-glutamyl-L-histidine hydrazide (2.9 g; 6 mmole) in 1.2 N HCl (20.5 ml) was cooled to 0° and 5 N NaNO₂ (2.4 ml) solution was added under stirring. After stirring for 5 minutes at 0°, 40 ml of 2 N Na₂CO₃ solution (0°) was added to the mixture, and the azide extracted twice with 70 ml of ethyl acetate. The organic layer was washed twice with cold 20 ml portions of water and then dried (0°). The filtrate was mixed with a cold (0°) solution of 2.6 g (6.1 mmole) of N^ε-carbo-t-butyloxy-L-lysyl-L-tyrosine methyl ester in 80 ml of ethyl acetate (a small amount remained undissolved). The resulting mixture was stirred at 0° for 4 hours, then let to stand at 4° for 3 days; the decrease of the ninhydrin colour was followed. The yellow solution was filtered to remove a small amount of insoluble material, then washed successively with water, two portions of sodium hydrogen carbonate solution and water (100 ml of each). After drying, the solution was concentrated in vacuum to an oil, washed with two 50 ml portions of hot ether, and dried over P₂O₅ in vacuum to yield a yellow powder, 2.4 g (46%). $[\alpha]_D^{25} = -17.8^\circ \pm 0.5^\circ$ (c 0.9 in methanol). The infrared spectrum was typical for t-butyl groups, showing two bands at 1397 and 1370 cm⁻¹ (KBr). R_f (1) 0.9 and R_f (5) 0.8 (Pauly-positive, ninhydrin-negative).

$C_{44}H_{61}N_7O_{12}$ (880.03). Calcd. C 60.05; H 6.99; N 11.14; O 21.82; (MeO- + t-BuO) = MeO 10.58). Found: C 59.85; H 7.58; N 11.23; O 21.62; MeO 10.86%.

Carbobenzyloxy-(γ -butyl)-L-glutamyl-L-histidyl-(N^ε-carbo-t-butyloxy)-L-lysyl-L-tyrosine (V)

To a solution of 2.0 g (2.3 mmole) of IV in 40 ml of 70% (vol./vol.) dioxan was added 2.9 ml of 1 N NaOH, and the mixture was allowed to stand at room temperature for 45 minutes. Then the filtrated solution was poured into 250 ml of cold water which contained 2.7 ml of 1 N HCl. The resulting white emulsion was extracted with three 100 ml portions of n-butanol, and the combined organic layer was washed with 50 ml portions of water until the chloride test with AgNO₃ became negative. The layers were separated by centrifuging. The filtrated butanol solution was evaporated in vacuum (40°), the residue triturated twice with ether (30 ml each), and then dried over P₂O₅ in vacuum; the product was a pale-yellow powder, 1.36 g (66%, calcd. for dihydrate), m. p. 107–110°. $[\alpha]_D^{25} = -10.5^\circ \pm 1^\circ$ (c 0.5, in methanol). The infrared spectrum was typical for t-butyl-groups, showing two bands at 1398 and 1370 cm⁻¹ (KBr). R_f (1) 0.9 and R_f (5) 0.6 (Pauly-positive, ninhydrin-negative). Potentiometric titration with 0.1 N NaOH in water ethanol (1 : 1) gave a value of 894 for the molecular weight (calculated for dihydrate: 902).

$C_{43}H_{59}N_7O_{12} \cdot 2 H_2O$ (902.03). Calcd. C 57.26; H 7.04; N 10.87. Found C 57.32; H 7.61; N 10.50%.

Dicyclohexylamine salt of V

A solution of 0.95 g (1.06 mmole) of the tetrapeptide acid (V) in 3 ml of tetrahydrofuran was cooled to 0° and 0.24 ml (1.2 mmole) of dicyclohexylamine was added; mixing the solution with 30 ml of ether gave a solid gum. The material, triturated many times under petroleum ether (30-ml portions) yielded a pale-yellow crystalline powder, 0.45 g (41%), m. p. 87–90°. The product gave on paper electrophoresis a single, large band from –0.4 to +0.4, detected with Reindel–Hoppe-reagent (pH 6.5, 3 hours).

$C_{55}H_{82}N_8O_{12}$ (1047.32). Calcd.: N 10.70; O 18.33. Found: N 10.48; O 18.61%.

(γ -t-Butyl)-L-glutamyl-L-histidyl-(N^ε-carbo-t-butyloxy)-L-lysyl-L-tyrosine (VI)

To a solution of 1.25 g (1.4 mmole) of V in 100 ml 90% (vol./vol.) acetic acid 0.3 g of 10% palladium-on-charcoal was added, and the substance was hydrogenated at room temperature and normal pressure for 13 hours, by passing hydrogen through the stirred mixture (carbon dioxide evolution was measured by absorption). After filtration, the solution was concentrated in vacuum (40°) under N₂ and the residue triturated with two 50-ml portions of ether.

Paper electrophoresis showed the material to consist of a complex mixture. It was further purified by preparative paper electrophoresis as follows: 0.84 g of the material obtained above was dissolved in methanol, acidified with one drop of acetic acid, and applied to 24 sheets of Whatman No. 3 chromatographic paper in 40 × 55 cm streaks, then electrophoresis was carried out at 20 V/cm by the descending technique (pH 5.6, 2.5 hrs). After the electropherograms were dried, 1 cm strips were cut from the edges and the positions of the bands were detected with ninhydrin and with Reindel–Hoppe-reagent. The product gave 5 ninhydrin- and Reindel–Hoppe-positive bands at 0–15 cm in the direction of the cathode, the strongest colour being shown by the zone between –4.2 and –5.2 cm. This band comprising of the product was cut from each chromatogram, then eluted each with a 5-ml portion of pyridine–acetic acid–water (2 : 1 : 2), and the combined solutions were concentrated in vacuo (30°) under N₂. The residue was freeze-dried to give 0.11 g of an impure material. The ultraviolet spectrum of this material was unsatisfactory, so this product was discarded. The washed strips were cut in smaller pieces and warmed with 200 ml of a mixture of pyridine–acetic acid–water at 40° for 5 hours. The filtrate was worked up as above to yield 0.18 g of a pale-yellow, amorphous powder, m. p. 245–246°. $[\alpha]_D^{15} = -9.4 \pm 1.8^\circ$ (c 0.8, in 80% vol./vol. acetic acid). The ultraviolet spectrum showed λ_{max} 275 m μ (ϵ 2720) in 80% (vol./vol.) acetic acid. The corrected value (ϵ 1860) gives 129% tyrosine content of the material, calculated on basis of a control of Z-Glu-Tyr-OH (ϵ 1440). Paper electrophoresis (pH 6.5, 2.5 hours) showed the purified product to contain a ninhydrin- and Reindel–Hoppe-positive band at 1.5–2 cm in the zone of the cathode, with a small trace of contaminant between –0.6 and –1 cm.

Poly-(γ -t-butyl)-L-glutamyl-L-histidyl-(N^ε-carbo-t-butyloxy)-L-lysyl-L-tyrosine (VII)

The tetrapeptide VI (0.11 g; 0.15 mmole) was dissolved in dimethylformamide (0.5 ml) at 60°. After cooling to 0°, 0.04 g (0.18 mmole) of dicyclohexylcarbodiimide was added to the solution, and then it was allowed to polymerize at room temperature for 6 days. 15 ml of 80% (vol./vol.) acetic acid was added to the obtained yellow, thick mass, and the precipitated urea was removed by centrifuging followed by filtration. The precipitate was washed with 5 ml of dimethylformamide and the combined filtrate concentrated in vacuum (1 Torr, 30°). The residue was taken up in dimethylformamide (10 ml), filtered to remove any remaining dicyclohexylurea, and evaporated again to give an oil, which was triturated with three 10-ml portions of ether and dried over P₂O₅ in high vacuum to yield 0.10 g (95%) of a brownish-yellow powder, $[\alpha]_D^{20} = +2.9 \pm 0.5^\circ$ (c 1, in 80% [vol./vol.] acetic acid); $+1.5^\circ$ (c 1.3, in dimethylformamide). $\lambda_{max} = 275 m\mu$ ($\epsilon = 2080$) in 80% (vol./vol.) acetic acid, which gives, after correction (ϵ 1470), 102% tyrosine content, calculated as above for VI. This material gave a well-defined ninhydrin-, Pauly- and Reindel–Hoppe-positive band on paper electrophoresis (pH 5.6; 4 hours) at 2.2–3 cm in the direction of the cathode. A small trace of a contamination was detected at 0 cm. At pH 6.5 a single streak appeared at 0.7–1.5 cm in the anode zone (detectable only with ninhydrin). This polypeptide derivative was analyzed qualitatively by the DNP-method [8]. Dinitrophenylation of VII followed by acid hydrolysis (5.7 N HCl, 105–110°, 20 hrs) and paper chromatography of the 2,4-dinitrophenylene derivatives indicated the presence of DNP-glutamic acid only. Redinitrophenylation of the hydrolyzate showed by paper chromatography the presence of the DNP-derivatives of glutamic acid, histidine, lysine and tyrosine.

Poly-L-glutamyl-L-histidyl-L-lysyl-L-tyrosine (VIII)

A solution of 0.04 g (0.05 mmole) of VII in 90% trifluoroacetic acid (1 ml) was allowed to stand at room temperature for 1 hr in the darkness, then concentrated in vacuum to an oily solid and dried over P_2O_5 and KOH in vacuum. This material was taken up in 10 ml of 0.2 N sodium hydroxide and the opaque solution dialyzed against 50 ml of water for 3 days; meanwhile the water was changed four times. The opalescent solution remaining in the inner container was lyophilized to yield a pale-yellow powder, 0.016 g (53%). $[\alpha]_D^{24} = -5.7^\circ \pm 1.9^\circ$ (c 0.1, in 80% vol./vol. acetic acid). The product gave on paper electrophoresis at pH 6.5 (4 hrs) a single band at 0.8–1.3 cm, and at pH 2.3 (2 hrs) a zone at 3.5–4 cm in the direction of the cathode in both cases, detected with ninhydrin- and Reindel–Hoppe-reagent. At pH 2.3 very weak bands appeared at 4.5–4.8 cm and 6.1–6.3 cm in the cathode zone.

A 0.8% solution of this polypeptide (very opaque solution) had a pH of 7.5.

Quantitative dinitrophenylation of the polypeptide VIII

The dinitrophenylation, hydrolysis, paper chromatography and determination of DNP-amino acids were carried out in the usual manner [8].

A sample of 1.5 mg (2.6 μ mole) of the above material was treated with an excess of dinitrofluorobenzene reagent (prepared by mixing a solution of 0.4 ml of 1% triethylamine in water with a solution of 0.1 ml of 5% dinitrofluorobenzene in ethanol). The mixture was shaken for 3 hrs at room temperature in subdued light, and evaporated in vacuum over P_2O_5 at 40°. The residue was washed repeatedly with peroxide-free ether, dried in vacuo over P_2O_5 , and hydrolyzed with 0.5 ml 5.7 N HCl for 20 hrs at 105–110° in a sealed tube. After dilution with 2 ml of water, the hydrolyzate was extracted with peroxide-free ether. The concentrated organic layer was chromatographed on paper, the appearing and eluted DNP-glutamic acid was determined quantitatively in the usual way [8]. For a control experiment, 0.5 mg (3.3 μ mole) of L-glutamic acid in 1 ml of 1% triethylamine was dinitrophenylated with a solution of 0.3 ml of 5% dinitrofluorobenzene, then worked up and determined as above.

A part of the aqueous layer of the above hydrolyzate was evaporated in vacuum over P_2O_5 at 77° and the residue (1.3 μ mole) was dinitrophenylated again. All manipulations were carried out as described above, but the hydrolysis with 5.7 N HCl was omitted. The dinitrophenyl-amino acids were examined both in the organic and aqueous layer; the DNP-derivatives of glutamic acid, histidine and lysine were determined quantitatively, while DNP-tyrosine was detected only qualitatively, because this compound gave a spot too pale for quantitative determination. As a control experiment, a mixture of 0.5 μ moles each of L-glutamic acid, L-histidine, L-lysine and L-tyrosine was dinitrophenylated and determined in the same manner.

The amino acid contents of the hydrolyzate (calculated using the result of the control experiment) were the following:

Glu 31; His 44; Lys 35%. (Glu/His/Lys 1 : 1.4 : 1.1) The degree of polymerization (based on the control experiment and corrected for the 31% glutamic acid content of the hydrolyzate) was found to be about 34 tetrapeptide units per molecule; this corresponds to an average molecular weight of about 20,000.

The author expresses his thanks to Miss P. MATEJKA for experimental assistance. He is also indebted to Mrs. J. KAJTÁR, Mrs. S. KUTASSI, Mrs. H. MEDZIHRADECKY-SCHWEIGER for the analyses, to Dr. F. RUFF for the infrared and ultraviolet spectra, and to Mrs. H. TÖRÖK for the paper electrophoresis.

SUMMARY

The synthesis of a polypeptide with the repeating sequence, ...-Glu-His-Lys-Tyr... is reported. The Z-Glu(OtBu)-His-Lys(BOC)-Tyr-OCH₃ protected tetrapeptide has been synthesized by the azide-coupling of the dipeptides, which yielded after saponification and catalytic hydrogenation the partially protected starting-peptide suitable for polycondensation. The latter process was carried out by means of dicyclohexylcarbodiimide in dimethylformamide, then the protecting groups of the polypeptide were removed by trifluoroacetic acid. The properties of the polypeptide were studied by various methods.

REFERENCES

1. The amino acids and protecting groups are denoted as given by SCHWYZER, R.: see, e.g. *Helv. Chim. Acta* **44**, 1136 (1961).
2. RYDON, H. N., SMITHERS, M. J., MOORE, A. T.: *Proc. Sixth European Peptide Symp.*, 1963, Athene; in the press;

- MOORE, A. T., RYDON, H. N.: Proc. Seventh European Peptide Symp., 1964, Budapest; Acta Chim. Hung. **44**, 103 (1965);
 DE TAR, D. F., HONSBURG, W., HONSBURG, U., WIELAND, A., GOUGE, M., BACH, H., TAHARA, A., BRINIGER, W. S., ROGERS, F. F.: J. Am. Chem. Soc. **85**, 2873 (1963).
 3. BRUCKNER, V., SZEKERKE, M., KOVÁCS, J.: Naturwissenschaften **43**, 107 (1956);
 BRUCKNER, V., KAJTÁR, M., KOVÁCS, J., NAGY, H., WEIN, J.: Tetrahedron **2**, 211 (1958).
 4. REINDEL, F., HOPPE, W.: Chem. Ber. **87**, 1103 (1954).
 5. STURM, K., GEIGER, R., SIEDEL, W.: Chem. Ber. **96**, 609 (1963).
 6. TASCHNER, E., CHIMIÁK, A., BIERNAT, J. F., WASIELEWSKI, C., SOKOŁOWSKA, T.: Liebigs Ann. Chem. **663**, 188 (1963).
 7. SCHWYZER, R., KAPPELER, H.: Helv. Chim. Acta **44**, 1991 (1961).
 8. LEVY, A. L.: Methods of Biochem. Anal. (edited by GLICK, D.): **2**, pp. 360—382 (1955). (Interscience Publishers Inc., New York)

Über die Synthese von Polypeptiden mit sich wiederholenden Sequenzen

Poly-L-glutamyl-L-histidyl-L-lysyl-L-tyrosin

T. VAJDA

Zusammenfassung. Es wurde die Synthese eines Polypeptids durchgeführt, das die sich wiederholende Sequenz ...-Glu-His-Lys-Tyr-... enthält. Die Synthese schlug folgenden Weg ein: Das mit Hilfe der Azidmethode aus den Dipeptidderivaten I und II aufgebaute Tetrapeptidderivat Z-Glu(OtBu)-His-Lys(BOC)-Tyr-OCH₃ (IV) lieferte nach der alkalischen Verseifung und darauf folgenden Hydrogenolyse das partial geschützte Tetrapeptidderivat VI, das in Dimethylformamid durch Einwirkung von Dicyclohexylcarbodiimid der Polykondensation unterworfen wurde. Die Schutzgruppen des so gewonnenen Produktes (VII) ließen sich mit Trifluoroessigsäure abspalten. Es wurden einige Eigenschaften des Polypeptids untersucht.

Синтез полипептидов, содержащих повторяющиеся секвенции

Поли-L-глутамил-L-хистидил-L-лизил-L-тирозин

T. ВАЙДА

Резюме. Описан синтез полипептида, содержащего повторяющиеся секвенции ...-Глу-Хис-Лиз-Тир-... Синтез защищенного тетрапептида Z-Глу(Ot Bu)-Хис-Лиз(BOC)-Тир-OCH₃ был проведен путем азидного соединения дипептидов. Продукт дал частично защищенный исходный пептид, пригодный для поликонденсации после омыления и каталитического гидрирования. Последний способ был проведен в диметилформамиде с помощью дидиклогексилкарбодимида. После этого защитные группы полипептида удалялись трифторуксусной кислотой. Изучались свойства полипептида с помощью различных методов.

Dr. Tamás VAJDA; Budapest VIII. Múzeum körút 4/b.

DEHYDRATION OF TERTIARY BUTANOL ON METAL CATALYSTS

K. SCHÄCHTER and P. TÉTÉNYI

(National Atomic Energy Commission, Institute of Isotopes, Budapest)

Received April 29, 1965

The catalytic dehydrogenation and dehydration of alcohols have been studied by numerous authors. From their results metals have become known as catalysts for dehydrogenation, while the effect of dehydration is generally attributed to metallic oxides. Only few communications and patents may be found which report about the dehydration of alcohols effected on metal catalysts [1, 2, 3, 4]. Kinetic measurements have been carried out in this field by KOTELKOV [5] only.

Both in dehydrogenation and dehydration reactions presumably metal atoms take part, because in these reactions the surface of the catalyst is supposed to form a bond with the oxygen atom of the alcohol. If the oxygen atom of the alcohol became attached to the oxygen atom of the metallic oxide during the dehydration process, a peroxide would arise, which is rather improbable. BALANDIN *et al.* [6, 7] came also to the conclusion that in the case of oxide catalysts the active centres consist exclusively or mainly of metal atoms. Nevertheless, in order to clarify this question, it was interesting to investigate the dehydration of an alcohol on metal catalysts in greater detail. Similarly to our earlier investigations [8, 9], tertiary butanol was chosen as the model compound. Our choice was prompted by the fact, that this alcohol cannot be dehydrogenated.

In the course of our investigations we were looking for an answer to the question, whether there is a correlation between the nature of the metallic catalyst and the corresponding activation energy values, similarly to that found by BALANDIN and one of the present authors [10] in the dehydrogenation of alcohols.

Experimental

The kinetic investigations were carried out in a flow-system reactor described in a previous paper [11]. A typical measurement took 15 minutes.

The tertiary butanol was boiled with calcium oxide for 6–8 hours, then distilled. Its physical constants were the following: boiling point 81.3–81.7°C at P = 730 Torr, $d_{28}^{28} = 0.7804$, $n_D^{28} = 1.38407$. Data of literature [12]: $d_0^{26} = 0.7802$, $n_D^{26} = 1.38459$.

The investigations were carried out with iron, nickel, cobalt, copper, rhodium, palladium and silver catalysts. The purity of the salts employed for the preparation of the catalysts was checked by qualitative tests. The procedure of preparing the catalysts was as follows.

Iron. Iron oxalate was precipitated at 60° from a 40% aqueous solution of iron(II) sulphate with a 4% solution of ammonium oxalate. The precipitate was decomposed at 400° in a current of hydrogen. The completion of the decomposition was ascertained by observing that the liberation of CO₂ had stopped.

Nickel. Nickel hydroxide was precipitated at 60° from a 10% aqueous solution of nickel nitrate with a 12.5% solution of ammonium hydroxide. The precipitate was decomposed in a current of air at 400°, then reduced in a current of hydrogen to metallic nickel at the same temperature.

Cobalt. The method of preparation of the cobalt catalyst was the same as that of nickel.

Copper. Copper(II) nitrate was dehydrated at 120–130°, then decomposed in a current of argon at 400°. After the liberation of nitrous vapors had ceased, the substance was reduced with hydrogen at 300°.

Palladium. A palladium powder ("Degussa") was treated at 400° in a current of hydrogen.

Silver. Silver oxide was precipitated from an 8% aqueous solution of silver nitrate with a saturated solution of barium hydroxide at 70°. The oxide was reduced at 250° and 300° until the evolution of steam was completed.

In order to check the selective course of the reaction, in the case of each catalyst the liquid product of the reaction obtained at the maximum temperature was examined by chromatography using Griffin & George chromatograph. The column of 2.7 m length and 8.5 mm diameter was filled with 16.6% (by weight) of polyethylene glycol (molecular weight 4000) on "Celite 545" of particle size 0.211–0.292 mm. Hydrogen was used as carrier gas at a flow rate of 2.2 l/h; the column temperature was 90°. On the basis of the chromatograms it could be inferred that the liquid products consisted only of tertiary butanol and water. Besides, the selective course of the reaction in the case of nickel catalyst was proved on the basis of the infrared spectra, too [9].

The chromatograms made with the aid of active carbon (particle size 0.2–0.3 mm, column length 1.85 m, column temperature 60°) on the gaseous products evolving at the maximum temperature of the kinetic measurements, proved for each catalyst that the gaseous products did not contain any methane. In order to evaluate the quantity of gaseous hydrocarbons containing more than one carbon atom, in the case of each catalyst a chromatogram was made of the gaseous products, on a column packed with 11.9% (by weight) of squalane on Thermalite (particle size 0.2–0.3 mm; column length 1.85 m; column temperature 30°). The gaseous products, as it is shown by the chromatograms, contained only isobutylene. In the case of nickel, however, a def-

inite quantity of normal butylene was observed as the product of further isomerization of isobutylene.

The degree of the dehydration of tertiary butanol was determined by measuring the refractive index of the liquid product. For this purpose a calibration curve was used, constructed previously on the basis of the refractive indices of tertiary butanol-water mixtures of known composition. The refractive index was determined by a Zeiss refractometer of the plunger type, equipped with thermostated double-prisms.

The kinetic equation deduced by BORK [13] was used for the determination of the rate constant of the reaction:

$$\frac{dx}{dl} = k \frac{v_1 - x}{v_1 + (z_2 + z_3 - 1)x} \quad (1)$$

where v_1 = feeding rate of the alcohol (normal ml/min);
 x = alcohol reacted during unit time (NTP ml/min);
 l = length of the catalyst bed;
 z_1 and z_3 = relative adsorption coefficients of the olefin and water (related to that of the alcohol);
 k = rate constant of the reaction.

It was proved by BORK and TOLSTOPYATOVA [14] that in the case of dehydration of alcohols $z_2 + z_3 = 1$. Under this condition the integrated form of Eq. (1) is the following:

$$k = v_1 \ln \frac{v_1}{v_1 - x} \quad (2)$$

Values of x at the same feeding rate and from these the values of k were determined at different temperatures. From these results the activation energy of the reaction was calculated with the aid of the Arrhenius equation

$$k = k_0 \exp \left(- \frac{\varepsilon}{RT} \right) \quad (3)$$

where ε = activation energy and
 k_0 = frequency factor.

The results of the measurements are shown in Tables I—VII. The k_{calc} values were recalculated from the k_0 - and ε -values, determined on the basis of the corresponding straight lines, in order to visualize the accuracy of the determination.

Table I*Dehydration of tertiary butanol on copper catalyst*

- a) $v_1 = 44.00$ ml/min, $\varepsilon = 17900$ cal/mole, $k_0 = 8.98 \cdot 10^7$ ml/min
 b) $v_1 = 44.00$ ml/min, $\varepsilon = 19200$ cal/mole, $k_0 = 7.89 \cdot 10^7$ ml/min

Series	t , °C	x , ml/min	k , ml/min	k_{catal} , ml/min
a	250	2.86	3.04	2.96
	260	3.48	3.75	4.04
	279	6.50	7.19	7.26
	292	9.23	10.45	10.55
b	290	2.95	3.14	2.74
	300	3.52	3.75	3.70
	304	3.52	3.75	4.08
	310	4.05	4.36	4.91
	330	8.18	9.19	8.46
	340	9.67	11.06	11.11

Table II*Dehydration of tertiary butanol on iron catalyst*

- a) $v_1 = 44.00$ ml/min, $\varepsilon = 16300$ cal/mole, $k_0 = 1.82 \cdot 10^8$ ml/min
 b) $v_1 = 44.00$ ml/min, $\varepsilon = 18000$ cal/mole, $k_0 = 1.058 \cdot 10^9$ ml/min

Series	t , °C	x , ml/min	k , ml/min	k_{catal} , ml/min
a	188	8.27	9.22	8.97
	191	3.65	3.95	3.81
	201	5.06	5.47	5.52
	223	11.76	13.80	11.76
	230	12.55	14.91	14.69
b	192	3.04	3.24	3.59
	212	8.27	9.23	8.03
	222	8.27	9.23	11.67
	239	17.09	21.70	21.36

Table III*Dehydration of tertiary butanol on nickel catalyst*

- a) $v_1 = 44.02$ ml/min, $\varepsilon = 21700$ cal/mole, $k_0 = 8.33 \cdot 10^9$ ml/min
 b) $v_1 = 44.05$ ml/min, $\varepsilon = 19900$ cal/mole, $k_0 = 8.52 \cdot 10^7$ ml/min

Series	t , °C	x , ml/min	k , ml/min	k_{catal} , ml/min
a	211	1.54	1.62	1.42
	220	1.54	1.62	2.14
	226	3.39	3.61	2.74
	233	3.92	4.26	3.64
	233	3.39	3.61	3.64
	241	5.02	5.42	5.38
	250	7.09	7.80	7.51
b	325	4.61	4.82	4.45
	332	5.19	5.48	5.44
	339	6.05	6.45	6.54
	354	8.80	9.79	9.79
	360	10.23	11.62	11.32

Table IV*Dehydration of tertiary butanol on cobalt catalyst*

- a) $v_1 = 44.01$ ml/min, $\varepsilon = 18800$ cal/mole, $k_0 = 1.43 \cdot 10^9$ ml/min
 b) $v_1 = 44.05$ ml/min, $\varepsilon = 17400$ cal/mole, $k_0 = 1.64 \cdot 10^7$ ml/min

Series	$t, ^\circ\text{C}$	$x, \text{ml/min}$	$k, \text{ml/min}$	$k_{\text{calc}}, \text{ml/min}$
a	190	2.86	1.53	1.89
	200	3.48	3.75	2.92
	210	5.02	5.37	4.42
	219	6.55	7.19	6.29
	230	8.27	9.22	9.52
	240	10.31	11.87	13.71
	249	13.61	16.31	19.03
b	310	4.54	4.87	4.80
	319	5.63	6.08	6.04
	330	7.49	8.31	7.96
	340	9.60	10.97	10.00
	350	10.71	12.39	12.64

Table V*Dehydration of tertiary butanol on rhodium catalyst**

- $v_1 = 27.76$ ml/min, $\varepsilon = 23300$ cal/mole, $k_0 = 4.18 \cdot 10^8$ ml/min

$t, ^\circ\text{C}$	$x, \text{ml/min}$	$k, \text{ml/min}$	$k_{\text{calc}}, \text{ml/min}$
340	1.97	2.01	2.00
350	2.66	2.78	2.74
360	2.97	3.13	3.12
370	5.22	5.78	4.90
380	5.53	6.15	6.46

* Rhodium chloride was prepared from an aqueous solution of rhodium nitrate. The chloride was reduced to metallic rhodium with an 40% solution of formaldehyde in the presence of potassium hydroxide at 20–25°. The product was treated at 300° in a current of hydrogen.

Table VI*Dehydration of tertiary butanol on palladium catalyst*

- a) $v_1 = 35.81$ ml/min, $\varepsilon = 24100$ cal/mole, $k_0 = 1.029 \cdot 10^{11}$ ml/min
 b) $v_1 = 35.81$ ml/min, $\varepsilon = 25000$ cal/mole, $k_0 = 2.046 \cdot 10^{11}$ ml/min

Series	$t, ^\circ\text{C}$	$x, \text{ml/min}$	$k, \text{ml/min}$	$k_{\text{calc}}, \text{ml/min}$
a	225	1.98	2.13	2.14
	230	2.47	2.64	2.76
	240	5.01	5.37	4.48
	250	5.67	6.18	7.17
	260	9.72	11.06	11.24
	270	12.55	14.91	17.20
b	225	2.47	2.64	2.67
	230	3.48	3.75	3.41
	241	5.67	6.18	5.72
	250	6.99	7.70	8.57
	260	11.19	12.97	13.25
	270	15.95	19.89	20.07

Table VII

Dehydration of tertiary butanol on silver catalyst
 $v_1 = 35.81$ ml/min, $\varepsilon = 25900$ cal/mole, $k_0 = 1.17 \cdot 10^{12}$ ml/min

t , °C	x , ml/min	k , ml/min	k_{calc} , ml/min
206	1.76	1.90	1.73
209	2.15	2.28	2.06
219	3.44	3.67	3.62
233	6.23	6.88	7.55
240	8.33	9.56	10.67
248	12.69	15.76	15.61

Determination of the activation energy with different quantities of the same catalyst proved that the ε values did not depend on the amount of the catalyst present. This fact, together with the observation that the temperature dependence of the k values correspond to Eq. (3), proves the validity of Eq. (2) used for the calculation of the reaction rate constants.

The Arrhenius plots for some catalysts are shown in Fig. 1.

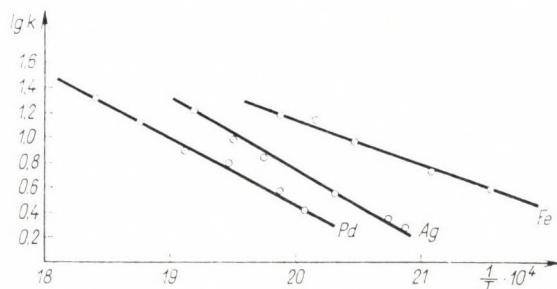


Fig. 1. The Arrhenius plots of the dehydration of tertiary butanol

Evaluation of experimental data

The above experimental results show that the investigated metals are suitable catalysts in the dehydration of tertiary butanol. This fact proves that application of metal oxide catalysts is not an indispensable requirement for dehydration, this reaction may proceed on metals as well. The question may be raised, whether it is not possible that in the case of metals an oxide film is formed on the surface of the catalyst by the water produced in the course of the reaction, and so the reaction is taking place actually on an oxide surface.

This question was investigated in the following manner. The conversion of the dehydration reaction of tertiary butanol was determined on nickel

catalyst at 327 and 300°. After regenerating the catalyst in hydrogen current, distilled water was fed in, and thus steam was passed over the catalyst at the same temperature. In order to remove traces of water, current of argon was passed during a few minutes through the system, then the determination of the degree of conversion of the dehydration reaction was repeated. The conversion was practically the same in both cases.

From this latter results the conclusion can be drawn that the dehydration proceeds on the metal surface.

As it appears from the experimental data, the activation energy values of the dehydration of tertiary butanol depend to a large extent on the nature of the metal catalyst. This observation gives rise to the problem of finding the characteristics of the investigated metals that could be related with the obtained activation energy values of the dehydration process.

A great part of the catalytically active elements consists of the transition metals. When these metals form compounds or crystals, a definite part of the bonds is established by means of the odd electrons of the d shells. The participation of the electrons of the d shells in the formation of the bonds may be characterized by the so-called percentage d-character. Let us examine any possible correlation existing between the d-character of the investigated metals and the experimentally found activation energy values. The corresponding data are shown in Table VIII [15, 16].* In those cases, when two series of experiments were carried out, the arithmetic means of the ε -values are tabulated. As it can be seen from Table VIII, no parallelism can be detected between the d-character and the measured activation energy values.

Table VIII

Metal	percentage d-character	ε kcal/mole
Fe	40	17.2
Co	40	18.1
Ni	40	20.8
Cu	36	18.6
Pd	46	24.6
Rh	50	23.3
Pt [9]	44	25.5

* For a comparison of the catalytic activity to other properties of the catalysts some authors (see, e.g. [15]) have applied the rate constants as the characterization of catalytic activity. It was impossible to apply this method in our case, because the experiments were carried out at different ranges of temperature with the different catalysts due to technical difficulties. The values of activation energy were not strongly influenced by these circumstances (see Tables I, III and IV) but the k_0 -values varied within one or two orders of magnitude. Thus, it would not be correct to accept the extrapolated k values as a basis of comparison.

Several authors connect catalytic properties of the transition metals with the work function. On the basis of Table IX it can be stated that in the

Table IX

Metal	Work function, kcal/mole	ϵ kcal/mole
Fe	108	17.2
Co	—	18.1
Ni	116	20.8
Cu	103	18.6
Pd	115	24.6
Ag	104	25.9
Rh	107	23.3
Pt [9]	124	25.5

case of the dehydration of tertiary butanol, no parallelism exists between the work function of the metals [16] and the activation energy values.

Parallelism is lacking, too, between the activation energy values and the heats of atomization of the metals [17] applied as catalysts, as it is shown by Table X.

Table X

Metal	Heat of atomiza- tion, kcal/g atom	ϵ kcal/mole
Fe	99	17.2
Co	102	18.1
Ni	101	20.8
Cu	81	18.5
Pd	110	24.6
Ag	65.2	25.8
Pt [9]	121.6	25.5
Rh	115	23.3

Let us consider the correlation between the lattice constants of the investigated metals and the activation energy values. This question is interesting also, because such a correlation was found by BALANDIN and one of the present authors [10] in the case of the dehydrogenation of isopropanol and by BEECK [18] in the case of the hydrogenation of ethylene. Considering that the catalysts were prepared by different methods, the question arises whether the values in literature of the lattice constants can be applied. This problem had been earlier investigated in our laboratory in detail [19]. In the case

of nickel it has been proved on six preparations that the method of producing the catalyst did not influence the lattice constant values. (The lattice constant values were between 3.526 Å and 3.532 Å.) Therefore, it can be stated that, though the methods of preparation of the catalysts were different, the lattice constant values reported in literature [20] may be adopted for a comparison. The related data are compiled in Table XI and shown in Fig. 2.

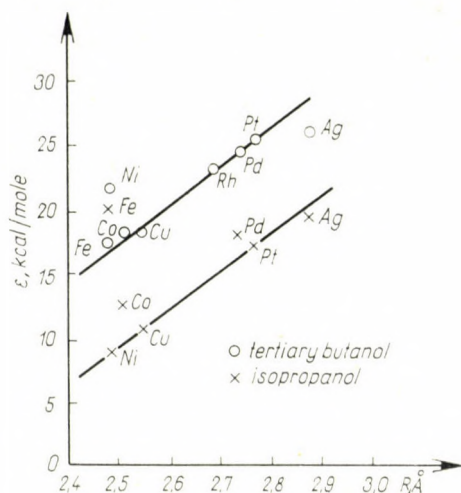


Fig. 2. Correlation between the lattice constants of metal catalysts and the activation energy values of the dehydration of tertiary butanol and dehydrogenation of isopropanol

Table XI

Metal	Lattice, constant, Å	ϵ kcal/mole
Fe	2.48	17.2
Co	2.51	18.1
Ni	2.49	20.8
Cu	2.55	18.6
Rh	2.69	23.3
Pd	2.74	24.5
Ag	2.88	25.9
Pt [9]	2.77	25.5

Taking into account the accuracy of the activation energy determinations, the existence of a linear correlation can be stated between the lattice constants and the activation energy values. With an increase of the lattice constant, the activation energy becomes higher similarly to the correlation proved by BALANDIN and one of the present authors [10].

The established correlation between the lattice constant of the metal and the activation energy may be explained by the fact that the lattice constant of a metal characterizes most fortunately both the geometry and the energy conditions of the active complex. Namely, it is known [21] that the energy state of the active complex is a function partly of the interaction between metal and adsorbate, partly of the lattice constant of the metal. The lattice constant, besides the unambiguous determination of the active complex in the case of a definite adsorbate, characterizes to a certain extent the metal adsorbate interaction as well. The stronger the interaction between the metal atoms, presumably the stronger will be the interaction between the metal and adsorbate and the smaller the lattice constant of the metal. An explicit relation has been found between the lattice constants and the d-characters [22] for the first period of the transition metals:

$$r_1 = 1.825 - 0.043z - (1.600 - 0.100z)\delta \quad (4)$$

where r_1 = single bond radius in the metal crystals;
 z = number of electrons in the outer shell of the neutral metal atom;
 δ = d-character.

It can be seen from Eq. (4), since the values of the factors of z are small, that δ determines to a considerable extent the value of r_1 .

Attention may be called to the circumstance that the slope of the straight line demonstrating the correlation between the lattice constant and the activation energy is practically quite the same for dehydration and for dehydrogenation. In order to demonstrate this, the data concerning the dehydrogenation of isopropanol are also shown in Fig. 2. As it can be seen, the two straight lines run parallel. From the fact that the lattice constant equally represents the activity of the catalyst for both dehydrogenation and dehydration, it may be concluded that both reactions proceed on the same parts of the surface.

This conclusion is also supported by an examination of the correlation between the frequency factors in the Arrhenius equation and the activation energies. Representing the $\lg k_0$ values as a function of ε , a straight line is obtained, according to the so-called compensation effect [23]:

$$k_0 = Ae^{\varepsilon h} \quad (5)$$

where A is constant. From the slope of this straight line the values of h can be calculated. These h -values are practically the same for the dehydration of tertiary butanol and for the dehydrogenation of isopropanol [10]:

$$h_{\text{dehydrogenation}} = 8.56 \cdot 10^{-4}$$

$$h_{\text{dehydration}} = 8.90 \cdot 10^{-4}$$

The relevant data are given in Table XII and shown by Fig. 3. Since h , as it is known, represent the so-called distribution parameter characterizing

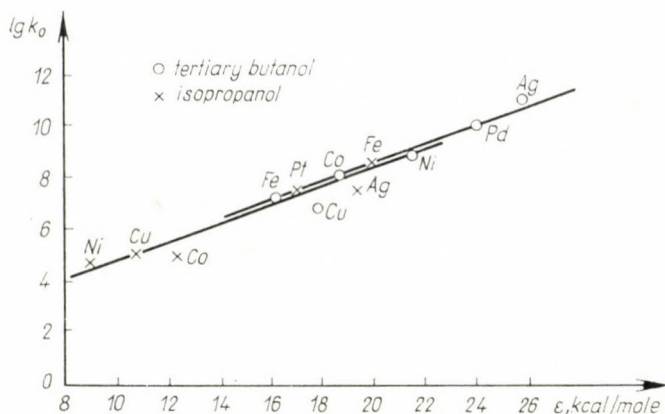


Fig. 3. Constants of the Arrhenius equation in the dehydration of tertiary butanol and in the dehydrogenation of isopropanol

Table XII

The $\lg k_0$ values were calculated for unit surface of the catalyst on the basis of data listed in Tables IIa, IVa, IIIa, Ia, VIa and VII

Metal	ϵ kcal/mole	$\lg k_0$
Fe	16.3	7.26
Co	18.8	8.16
Ni	21.7	8.92
Cu	17.9	6.95
Pd	24.1	10.01
Ag	25.9	11.07

the concentration of the active centres, the agreement of the two h values for the dehydration of tertiary butanol and dehydrogenation of isopropanol indicates the identity of the active surface in these processes.

SUMMARY

The dehydration reaction of tertiary butanol has been demonstrated to take place on various metal catalysts, such as iron, cobalt, nickel, copper, rhodium, palladium and silver. The activation energy values characterizing the dehydration and the frequency factors of the Arrhenius equation were determined. A linear correlation has been found between the activation energy of dehydration and the lattice constants of the investigated metals. The distribution parameter, characterizing the concentration of the active centres, was found to be in close numerical agreement with the value of the dehydrogenation of isopropanol reported by BALANDIN and TÉTÉNYI. The results point to the fact that the dehydrogenation and dehydration of alcohols take place on the same active sites of the surface.

REFERENCES

1. SENDERENS, J. B.: *Ann. Chim. Phys. Ser. 8*, **25**, 449 (1912).
2. French Pat. 864475 (28. April 1941).
3. Germ. Pat. 1 060 376 (2. July 1959).

4. NIWA, M.: Nippon Kagaku Zasshi **79**, 445 (1958).
5. KOTELKOV, N. Z.: Zh. Prikl. Khim. **29**, 1585 (1956).
6. BALANDIN, A. A., TOLSTOPYATOVA, A. A., NAUMOV, V. A.: Dokl. Akad. Nauk SSSR **148**, 825 (1963).
7. BALANDIN, A. A.: Usp. Khim. **33**, 549 (1964).
8. TÉTÉNYI, P., BABERNICS, L., SCHÄCHTER, K.: Magyar. Kém. Folyóirat **66**, 378 (1960).
9. TÉTÉNYI, P., SCHÄCHTER, K., BABERNICS, L.: Magyar Kém. Folyóirat **69**, 181 (1963).
10. BALANDIN, A. A., TÉTÉNYI, P.: Magyar Tud. Akad. Kém. Tud. Osz. Közleményei **11**, 299 (1958).
11. TÉTÉNYI, P., BABERNICS, L., PETRŐ, Á.: Acta Chim. Hung. **28**, 375 (1961).
12. BRÜHL, J. W.: Liebigs Ann. Chem. **203**, 17 (1880).
13. BORK, A. H., TOLSTOPYATOVA, A. A., Zh. Fiz. Khim. **12**, 227 (1938).
14. BORK, A. H., TOLSTOPYATOVA, A. A.: Zh. Fiz. Khim. **12**, 236 (1938).
15. BEECK, O.: Discussions Faraday Soc. **8**, 118 (1950).
16. PANCHENKOV, G. M., LEBEDEV, V. P.: Khimicheskaja kinetika i kataliz (Izd-vo Moskovskogo Universiteta, Moskva) 1961.
17. COTTRELL, T. L.: The Strength of Chemical Bonds (Butterworth Scientific Publications, London) 1954.
18. BEECK, O.: Rev. Mod. Phys. **17**, 61 (1945).
19. TÉTÉNYI, P., SCHÄCHTER, K.: Dokl. Akad. Nauk SSSR **146**, 621 (1962).
20. БОКИ, Г. В.: Введение в кристаллохимию (Izd-vo Moskovskogo Universiteta, Moskva) 1954.
21. GLASSTONE, S., LAIDLER, K. J., EYRING, H.: The theory of rate processes. (New York) 1941.
22. PAULING, L.: Proc. Roy. Soc. A **196**, 343 (1939).
23. CREMER, E.: Advances in Catalysis **7**, 75 (1955).

Dehydratisierung von tertiärem Butanol auf Metallkatalysatoren

K. SCHÄCHTER und P. TÉTÉNYI

Zusammenfassung. Es wurde bewiesen, daß die Dehydratisierungsreaktion des tertiären Butanols auf verschiedenen Metallkatalysatoren, wie z. B. Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Rhodium, Palladium und Silber stattfindet. Die für die Dehydratisierungsreaktion kennzeichnenden Werte der Aktivierungsenergie und die Frequenzfaktoren der Arrheniusschen Gleichung wurden bestimmt. Zwischen den Werten der Aktivierungsenergie der Dehydratisierungsreaktion und den Gitterkonstanten der untersuchten Metalle ergab sich ein linearer Zusammenhang. Der für die Konzentration der aktiven Zentren kennzeichnende Verteilungsparameter stimmte zahlenmäßig eng mit jenem Wert überein, der von BALANDIN und TÉTÉNYI bei der Dehydrierung des Isopropanols ermittelt wurde. Die erhaltenen Resultate wiesen darauf hin, daß die Dehydrierung und Dehydratisierung von Alkoholen auf denselben aktiven Zentren der Katalysatoroberfläche stattfinden.

Дегидратация трет-бутанола на металлических катализаторах

К. ШЕХТЕР и П. ТЕТЕНИ

Резюме. Доказали, что реакция дегидратации третичного бутанола проходит на различных металлических катализаторах, например, железе, кобальте, меди, никеле, родии, палладии и серебре. Определили характерные для дегидратации величины энергии активации и предэкспоненциальные множители уравнения Аррениуса. Нашли линейную зависимость между величинами энергии активации дегидратации и постоянными решетки исследованных металлов. Параметр распределения, характеризующий концентрацию активных центров по своему числовому значению хорошо согласуется с величиной, которую Баландин и Тетени установили в случае дегидрирования изопропанола. Полученные результаты указывают на то, что дегидрирование и дегидратация спиртов проходит на одних и тех же активных местах поверхности катализатора.

Miss Klára SCHÄCHTER }
Dr. Pál TÉTÉNYI } Budapest XII., Konkoly-Thege út.

REAKTIONEN MIT BROMIERTEN DICARBONSÄUREN, V.

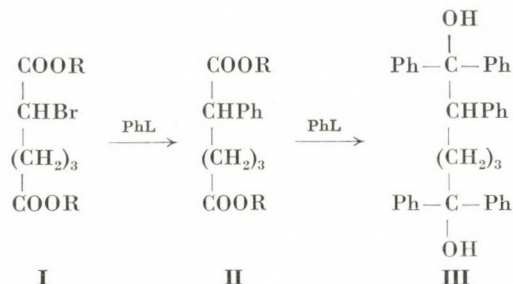
ZUM VERHALTEN VON α -MONO- UND $\alpha\alpha'$ -DIBROMIERTEN ALIPHATISCHEN DICARBONSÄUREESTERN GEGENÜBER METALLORGANISCHEN VERBINDUNGEN UND LiAlH_4

B. TEICHMANN

(*Institut für Krebsforschung der Forschungsgemeinschaft der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*)

In früheren Versuchen [1] wurde grundsätzlich das von anderen Autoren [2–5] an Einzelbeispielen beschriebene Reaktionsverhalten von Malonsäurediäthylester, vorliegend in der Natrium-Verbindung, gegenüber α -monobromierten aliphatischen Dicarbonsäureestern bestätigt und die Reaktion auf substituierte Malonsäureester und $\alpha\alpha'$ -dibromierte Dicarbonsäureester ausgedehnt. In weiteren Untersuchungen über die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid [6] auf die gleichen halogenierten Ester wurde festgestellt, daß bei den α -monobromierten Verbindungen (vgl. I) über die nicht isolierbare Stufe der enthalogenierten phenylsubstituierten Ester (vgl. II) die erwartete Umsetzung zu tertiären Diolen (vgl. III) erfolgte, während bei den $\alpha\alpha'$ -dibromierten Estern (vgl. IV) Ringschlußreaktionen (vgl. V) als erste Stufe zu verzeichnen waren und analog aus den cyclischen Estern tertiäre Alkohole (vgl. VI) entstanden. Da zwischen dem Verhalten von Phenyllithium und Phenylmagnesiumbromid gewisse Unterschiede zu verzeichnen sind (vgl. 7–9), wurde nun untersucht, ob Phenyllithium gegenüber den bromierten Estern das gleiche Reaktionsvermögen zeigt, wie Phenylmagnesiumbromid, oder ob es möglich ist auf diesem Wege, evtl. durch Variation der Reaktionsbedingungen, bromierte tertiäre Diole zu erhalten.

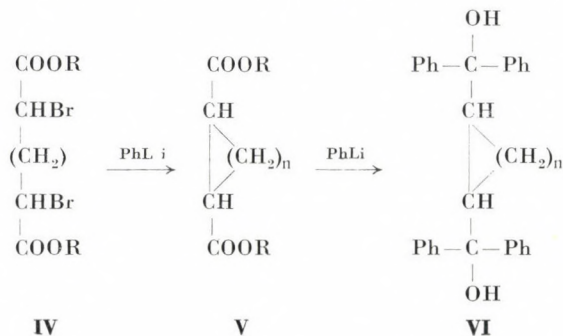
Aus der Reihe der α -monobromierten Dicarbonsäureester wurden der Dimethyl-, Diäthyl-, Di-n-propyl- und Di-n-butylester der α -Bromadipinsäure (Darstellung: [10–13]) für die Untersuchungen eingesetzt. Dabei wurden prinzipiell die gleichen Reaktionsprodukte wie mit Phenylmagnesiumbromid erhalten, nämlich enthalogenierte tertiäre Diole (III). Nur hier war es möglich, die bei der Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid nicht faßbare Zwischenstufe der phenylsubstituierten enthalogenierten Ester (z. B. α -Phenyladipinsäureester) (vgl. [14]) (II) in größeren Mengen neben Diolen zu isolieren, wenn zu den halogenierten Estern äquimolekulare Mengen Phenyllithium gegeben wurden. Im Überschuß angewendetes Phenyllithium führte dann in weiterer Reaktion im Sinne einer Grignard-Synthese [15] zu tertiären Alkoholen (III) (vgl. [16]).



R = CH₃; C₂H₅; C₃H₇; C₄H₉

Die Variation der Reaktionsbedingungen (Temperatur -15°C , 20°C ; Lösungsmittel Diäthyläther, Di-isoamyläther, Toluol; Verdünnungsgrad usw.) hatte, abgesehen von der Beeinflussung der Höhe der Ausbeute, ebensowenig Einfluß auf die Reaktionsrichtung wie die verschiedenen Alkoholkomponenten der α -Bromadipinsäureester (die räumliche Anordnung der Estergruppen wurde als reaktionsmitbestimmend bei Umlagerungen der $\alpha\alpha'$ -Dibromdicarbonsäureester gefunden [17]).

Da es sich wegen der, bei den angewandten Reaktionstemperaturen, relativ geringen Löslichkeiten der festen $\alpha\alpha'$ -Dibromdicarbonsäureester in den für die Reaktionen mit metallorganischen Verbindungen gebräuchlichen Lösungsmitteln als günstig erwiesen hatte, flüssige Ester einzusetzen, wurden aus der Reihe der dibromierten Ester die racemischen Dimethyl-, Diäthyl-, Di-*n*-propyl- und Di-*n*-butylester der $\alpha\alpha'$ -Dibromadipinsäure (Darstellung: [10; 18–21]) und zum weiteren Vergleich hinsichtlich sterischer Faktoren racemischer und meso- $\alpha\alpha'$ -Dibromglutarsäure-diäthylester (Darstellung: [25–28]) mit Phenyllithium umgesetzt. Auch hier war grundsätzlich das gleiche Reaktionsverhalten wie gegenüber Phenylmagnesiumbromid anzutreffen. Sterische Faktoren (meso- oder racemische Form der Ester) spielten keine Rolle, immer wurden — wieder unter weitgehender Variation der Reaktionsbedingungen — Ringschlußprodukte erhalten: cyclische Alkohole (VI) über die Stufe der enthalogenierten cyclischen Ester (V) (vgl. [6]).



n = 1; 2; 3

R = CH₃; C₂H₅; C₃H₇; C₄H₉

Es konnten jedoch selbst unter großer Verdünnung der Reaktionsmischung keine linearen $\alpha\alpha'$ -phenylsubstituierten Dicarbonsäureester oder linearen $\alpha\alpha'$ -phenylsubstituierten tertiären Dirole gewonnen werden.

In Modellversuchen an α -Bromglutarsäureestern, $\alpha\alpha'$ -Dibromglutarsäure-, $\alpha\alpha'$ -Dibromadipinsäure- und $\alpha\alpha'$ -Dibrompimelinsäureestern sollte auch das Reaktionsverhalten von Zinkdiäthyl gegenüber α -mono- und $\alpha\alpha'$ -dibromierten aliphatischen Dicarbonsäureestern untersucht werden. Es war anzunehmen, daß dieses Reagens unter Abspaltung des Halogens aus den Estern alkylierend bzw. im Falle der dibromierten Verbindungen auch cyclisierend, wirken würde. Diese Annahme wurde experimentell bestätigt (vgl.[29]). α -Bromglutarsäureester wurde so zu α -Äthylglutarsäureester (vgl.[30]), $\alpha\alpha$ -Dibromglutarsäureester zu Cyclopropan-1.2-dicarbonsäureester, $\alpha\alpha'$ -Dibromadipinsäureester zu Cyclobutan-1.2-dicarbonsäureester (vgl.[10]) und $\alpha\alpha'$ -Dibrompimelinsäureester zu Cyclopentan-1.2-dicarbonsäureester (vgl. [31]) umgesetzt. Diese cyclischen Ester wurden als cis-trans-Gemische isoliert. Es gelang auch hier nicht durch Variation der Versuchsbedingungen, insbesondere Umsetzung in großer Verdünnung, aus den dibromierten Estern lineare $\alpha\alpha'$ -dialkylierte Produkte zu gewinnen, die Ringschlußreaktionen behielten den Vorrang. Die Bildung tertiärer Dirole wurde auch bei Anwendung von Zinkdiäthyl in größerem Überschuß nicht beobachtet.

Bei den Hydrierungs- bzw. Reduktionsreaktionen mit Lithiumaluminiumhydrid gibt es eine Reihe von Beispielen, wo halogenierte Carbonylverbindungen und halogenierte Ester unter Verbleib des Halogens im Molekül z. B. zu Alkoholen umgewandelt werden, beispielsweise Chloral zu Trichloräthanol [32]. Nachdem in jeder der vorangegangenen Reaktionen mit metallorganischen Verbindungen eine Abspaltung des Halogens aus α -mono- und $\alpha\alpha'$ -dibromierten Dicarbonsäureestern erfolgte, sollte untersucht werden, ob es möglich ist, aus diesen Estern durch Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid bromierte Dirole zu gewinnen (vgl. [29]). Nachdem aus α -Bromglutarsäure- und α -Bromadipinsäureester (Darstellung: [10; 11; 13; 33; 34]) durch Einwirkung von LiAlH_4 in verschiedenen Molverhältnissen die enthalogenierten Ester bzw. enthalogenierten Dirole, niemals aber bromierte Dirole, erhalten wurden, lag die Annahme nahe, daß es bei der Umsetzung von Lithiumaluminiumhydrid mit $\alpha\alpha'$ -Dibromdicarbonsäureestern ebenfalls zu Enthalogenierungsreaktionen kommen würde. Tatsächlich ergab die Reaktion der Halogenester mit LiAlH_4 enthalogenierte cyclische Ester als cis-trans-Gemische (vgl. [10; 31; 34]) neben linearen enthalogenierten Diolen: Cyclopropan-1,2-dicarbonsäureester neben Pentandiol-1,5 aus $\alpha\alpha'$ -Dibromglutarsäureester, Cyclobutan-1,2-dicarbonsäureester neben Hexandiol-1,6 aus $\alpha\alpha'$ -Dibromadipinsäureester und Cyclopentan-1,2-dicarbonsäureester neben Heptandiol-1,7 aus $\alpha\alpha'$ -Dibrompimelinsäureester. Offenbar ist die Fähigkeit von Lithiumaluminiumhydrid,

die $\alpha\alpha'$ -dibromierten Ester zur Ringbildung zu veranlassen, nicht ganz so stark ausgeprägt wie bei Zinkdiäthyl, Phenyllithium und Phenylmagnesiumbromid, denn bei Umsetzungen mit diesen Reagenzien wurde das Auftreten linearer Produkte nicht beobachtet.

Beschreibung der Versuche

1. Umsetzungen mit Phenyllithium

a) Eine Mischung von 42,2 g (0,15 Mol) α -Bromadipinsäure-diäthylester und 150 ml Diäthyläther wurde innerhalb von 3 Stunden bei -15°C in Stickstoffatmosphäre unter Rühren mit 0,15 Mol Phenyllithium [35] (113 ml ätherische Lösung) versetzt, über Nacht stehengelassen (Zimmertemperatur), anschließend mit Eiswasser und gekühlter 1 n Salzsäure versetzt und die Schichten getrennt. Aus der ätherischen Lösung wurden neben 6,2 g α -Phenyladipinsäure-diäthylester (Sdp._{0,7} 142°C , d_4^{20} 1,1312, n_D^{20} 1,4918) 3 g 1.1.5.6.6-Pentaphenylhexandiol-1.6 (Fp. 213°C) erhalten.

b) Bei der Umsetzung von 0,15 Mol α -Bromadipinsäure-diäthylester mit 0,6 Mol Phenyllithium unter den gleichen Bedingungen konnte kein α -Phenyladipinsäure-diäthylester isoliert werden, sondern 24% d. Th. 1.1.5.6.6-Pentaphenylhexandiol-1.6.

c) Analog 1 b) wurden je 0,02 Mol $\alpha\alpha'$ -Dibromglutarsäure-diäthylester und $\alpha\alpha'$ -Dibrompimelinsäure-diäthylester mit je 0,16 Mol Phenyllithium umgesetzt und 21% d. Th. 1.2-Bis-(diphenylcarbinolyl)-cyclopropan (Fp. 199°C) bzw. 23% d. Th. 1.2-Bis-(diphenylcarbonolyl)-cyclopentan (Fp. $170-171^{\circ}\text{C}$) isoliert (vgl. [6]).

2. Umsetzungen mit Zinkdiäthyl

a) Innerhalb von 4 Stunden wurden 0,3 Mol Zinkdiäthyl [36], gemischt mit 150 ml Diäthyläther, bei -15°C unter Rühren in Kohlendioxid-Atmosphäre mit 0,3 Mol α -Bromglutarsäure-diäthylester, gemischt mit 300 ml Äther, umgesetzt. Es wurde noch 2 Stunden lang unter CO_2 bei Zimmertemperatur nachgerührt, anschließend die Mischung mit Eiswasser und 0,1 n Salzsäure versetzt. Die weitere Aufarbeitung ergab 64% d. Th. α -Äthylglutarsäure-diäthylester (Sdp.₁₂ $123-125^{\circ}\text{C}$, d_4^{20} 0,9958, n_D^{20} 1,4297), seine Hydrolyse mit Eisessig und Salzsäure (vgl. [1]) α -Äthylglutarsäure, Fp. $60-61^{\circ}\text{C}$.

b) Entsprechend 2b) wurden je 0,3 Mol racem. $\alpha\alpha'$ -Dibromglutarsäure-dimethylester, racem. $\alpha\alpha'$ -Dibromadipinsäure-dimethylester und $\alpha\alpha'$ -Dibrompimelinsäure-dimethylester in 200 ml Toluol mit je 0,3 Mol Zinkdiäthyl in 150 ml Diäthyläther zur Reaktion gebracht und erhalten: 45% d. Th. cis-trans-Cyclopropan-1.2-dicarbonsäure-dimethylester (Sdp.₁₁ $124-127^{\circ}\text{C}$, n_D^{20} 1,4426), 69% d. Th. cis-trans-Cyclopentan-1.2-dicarbonsäure-dimethylester (Sdp.₁₂ $111-113^{\circ}\text{C}$, n_D^{20} 1,4498). Die saure Hydrolyse dieser cyclischen Ester ergab die entsprechenden cis-trans-Dicarbonsäure, die durch Erhitzen mit Salzsäure im Bombenrohr in die trans-Verbindungen umgelagert werden können (vgl. [29]).

3. Umsetzungen mit Lithiumaluminiumhydrid

a) 0,25 Mol α -Bromglutarsäure-diäthylester bzw. α -Bromadipinsäure-diäthylester wurden in 300 ml Diäthyläther bei -5°C zu der äquimolekularen Menge Lithiumaluminiumhydrid in 500 ml Äther innerhalb von 3 Stunden gegeben. Die Reaktionsmischung wurde noch 2 Stunden lang bei Zimmertemperatur nachgerührt, auf -10°C abgekühlt, Wasser zugefügt und ausgefallenes Aluminiumhydroxid mit kalter 10-proz. Schwefelsäure gelöst. Das Ausäthern der wässrigen Schicht ergab mit der ätherischen Phase zusammen 27,6% d. Th. Glutarsäurediäthylester bzw. 15,8% d. Th. Adipinsäurediäthylester. Die wässrigen Schichten wurden im Vakuum eingengt, mit Bariumchlorid versetzt, bis keine Fällung mehr erfolgte, der erhaltene Brei abgesaugt, mehrmals mit heißem Äthanol extrahiert und schließlich aus den Alkoholextrakten und den Filtraten 32% d. Th. Pentandiol-1.5 (Sdp.₁₂ $130-131^{\circ}\text{C}$) bzw. 41% d. Th. Hexandiol-1.6 (Sdp.₁₂ $137-139^{\circ}\text{C}$) erhalten.

b) Die analoge Reaktion äquimolekularer Mengen Lithiumaluminiumhydrids und $\alpha\alpha'$ -Dibromidcarbonsäureesters ergab folgende Resultate: aus $\alpha\alpha'$ -Dibromglutarsäure-dimethylester wurden 18% d. Th. Cyclopropan-1.2-dicarbonsäure-dimethylester(cis-trans) und 36% d. Th. Pentandiol-1.5, aus $\alpha\alpha'$ -Dibromadipinsäure-dimethylester 21% d. Th. Cyclo-

butan-1.2-dicarbonsäure-dimethylester(cis-trans) und 39% d. Th. Hexandiol-1.6 und aus $\alpha\alpha'$ -Dibrompimelinsäure-dimethylester 24,2% d. Th. Cyclopentan-1.2-dicarbonsäure-dimethylester(cis-trans) und 41% d. Th. Heptandiol-1.7 gewonnen.

ZUSAMMENFASSUNG

α -Mono- und $\alpha\alpha'$ -dibromierte aliphatische Dicarbonsäureester wurden mit Phenyllithium und Zinkdiäthyl zur Reaktion gebracht und stets halogenfreie Verbindungen—arylierte tertiäre Diole (z. B. 1.1.5.6.6-Pentaphenylhexandiol-1.6) bzw. alkylierte lineare Produkte (z. B. α -Äthylglutarsäure-diäthylester) aus den monobromierten Estern und cyclische tertiäre Diole (z. B. 1.2-Bis-(diphenylcarbonolyl-) cyclopropan) bzw. cyclische Ester (z. B. Cyclopropan-1.2-dicarbonsäure-dimethylester) aus den dibromierten Estern—erhalten. Die Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid führte ebenfalls zu enthalogenierten Produkten: bei monobromierten Estern zu linearen Estern (Typ Glutarsäureester) bzw. Diolen (Typ Pentandiol-1.5), bei dibromierten Estern zu cyclischen Estern (Typ Cyclopropan-1.2-dicarbonsäureester) neben linearen Diolen (Typ Pentandiol-1.5).

LITERATUR

1. TEICHMANN, B.: Acta Chim. Hung. **42**, 269 (1964).
2. BISCHOFF, C. A.: Ber. **16**, 1064 (1883).
3. HAWORTH, W. N., KING, A. T.: J. chem. Soc. (London) **1914**, 1350.
4. FARMER, E. H., FAROOQ, M. O.: J. chem. Soc. (London) **1938**, 1925.
5. TREIBS, W., MAYER, R.: Chem. Ber. **85**, 612 (1952).
6. TEICHMANN, B.: Acta Chim. Hung. **42**, 275 (1964).
7. HEIN, F., PETZSCHNER, E., WAGNER, K., SEGITZ, F. A.: Z. anorg. allgem. Chem. **141**, 161 (1924).
8. GILMAN, H., LANGHAM, W., MOORE, F. W.: J. Amer. chem. Soc. **62**, 2327 (1940).
9. WITTIG, G., WITT, H.: Ber. **74**, 1474 (1941).
10. INGOLD, C. K.: J. chem. Soc. (London) **1921**, 954.
11. SCHWENK, E., PAPA, D.: J. Amer. chem. Soc. **70**, 3626 (1948).
12. BAKER, B. R., QUERRY, M. V., BERNSTEIN, S., SAFIR, S. R., SUBAROW, Y.: J. org. Chemistry **12**, 167 (1947).
13. TEICHMANN, B.: Acta Chim. Hung. **41**, 331 (1964).
14. BAKER, W., JONES, P. G.: J. chem. Soc. (London) **1951**, 787.
15. WITTIG, G., KOSSACK, H.: Liebigs Ann. Chem. **529**, 167 (1937).
16. TEICHMANN, B.: Z. Chem. **4**, 461 (1964).
17. TEICHMANN, B.: Z. Chem. **5**, 157 (1965).
18. LE SUEUR, H. R.: J. chem. Soc. (London) **1908**, 718.
19. BERNTON, A., ING, H., PERKIN, W.: J. chem. Soc. (London) **1924**, 1479.
20. STEPHAN, H., WEIZMANN, C.: J. chem. Soc. (London) **1913**, 269.
21. TEICHMANN, B.: Acta Chim. Hung. **41**, 435 (1964).
22. GOSS, F. R., INGOLD, C. K.: J. chem. Soc. (London) **1926**, 1473.
23. AUWERS, K., BERNHARDI, R.: Ber. **24**, 2217 (1891).
24. FARMER, E. H., SCOTT, W. D.: J. chem. Soc. (London) **1929**, 179.
25. v. BRAUN, J., MÜNCH, W.: Ber. **59**, 1941 (1926).
26. WILLSTÄTER, R.: Ber. **28**, 659 (1885).
27. FUSON, R. C., COLE, W.: J. Amer. chem. Soc. **60**, 1328 (1938).
28. FUSON, R. C., FLEMING, C. L., WARFIELD, P. F., WOLF, D. E.: J. org. Chemistry **10**, 126 (1945).
29. TEICHMANN, B.: Z. Chem. **4**, 387 (1964).
30. v. BRAUN, J., MANNES, L., REUTER, M.: Ber. **66 B'** 1499 (1933).
31. ÖSTLING, G. J.: J. chem. Soc. (London) **1912**, 475.
32. Org. Reactions, Vol. VI, 486 (1951) (John Wiley & Sons Inc., New York).
33. PERKIN, W. H., TATTERSALL, G.: J. chem. Soc. (London) **1905**, 366.
34. INGOLD, C. K.: J. chem. Soc. (London) **1921**, 316.
35. Org. Reactions, Vol. VI, 353 (1951) (John Wiley & Sons Inc., New York).
36. Org. Syntheses, Vol. II, 184 (1943) (John Wiley & Sons Inc., New York).

Reactions with Brominated Dicarboxylic Acids, V**Behaviour of α -Mono- and $\alpha\alpha'$ -Dibrominated Aliphatic Dicarboxylic Esters with Metallorganic Compounds and Lithium Aluminium Hydride**

B. TEICHMANN

Summary. α -Mono- and $\alpha\alpha'$ -dibrominated aliphatic dicarboxylic esters were reacted with lithium phenylate and zinc diethylate. In all the cases, halogen-free compounds: α -arylated tertiary diols (e.g. 1,1,5,6,6-pentaphenyl hexanediol-1,6) and alkylated linear products (e.g. α -ethylglutaric diethylate), respectively, were obtained from monobrominated esters, while cyclic tertiary diols (e.g. 1,2-bis-(diphenylcarbinolyl)-cyclopropane), and cyclic esters (e.g. cyclopropane-1,2-dicarboxylic dimethylate), respectively, were formed from dibrominated esters. On the effect of lithium aluminium hydride, similarly halogen-free products were obtained: linear esters (of the type of glutarate) and diols (of the type of pentanediol-1,5), respectively, from monobrominated esters, while cyclic esters (of the type of cyclopropane-1,2-dicarboxylates), besides linear diols (of the type of pentanediol-1,5) from dibrominated esters.

Реакции с дибромированными дикарбоновыми кислотами, V

Поведение α -моно- и α, α' -дибромированных эфиров алифатических дикарбоновых кислот по отношению к металлоорганическим соединениям и гидриду литий-алюминия

Б. ТЕЙХМАНН

Резюме. Проводились реакции α -моно- и α, α' -дибромированных эфиров алифатических дикарбоновых кислот с фенол-литием и диэтил-цинком. В каждом случае были получены соединения не содержащие галоген: из монобромированных эфиров были получены арилированные третичные диолы (напр., 1,1,5,6,6-пентафенилгександиол-1,1,6) или алкилированные линейные продукты (напр., диэтиловый эфир α -этилглутаровой кислоты); из дибромированных эфиров были получены циклические третичные диолы (напр., 1,2-бис-(дифенилкарбинолил)-циклопропан) а также циклические сложные эфиры (напр., диметилловый эфир циклопропан-1,2-дикарбоновой кислоты). Под воздействием гидрида литий-алюминия также образовались продукты не содержащие галоген: из монобромированных эфиров были получены линейные эфиры (типа эфиров глутаровой кислоты) и диолы (типа пентандиола-1,5); из дибромированных эфиров — циклические эфиры (типа эфиров циклопропан-1,2-дикарбоновой кислоты) наряду с линейными диолами (типа пентандиол-1,5)

Dr. Bodo TEICHMANN; Berlin-Buch, Lindenberger Weg 80, DDR.

HYDRIERUNG VON ALDEHYDEN MIT KOBALTCARBONYLEN ALS KATALYSATOREN

»VERGIFTUNG« DES KATALYSATORS DURCH VERSCHIEDENE
SCHWEFELVERBINDUNGEN

J. LAKY, P. SZABÓ und L. MARKÓ

(Ungarisches Erdöl und Erdgas Forschungsinstitut »MÁFKI«, Veszprém)

Eingegangen am 7. Juni 1965

Der schädliche Einfluß von Schwefelverbindungen auf die Aktivität heterogener metallischer Hydrierkatalysatoren ist allgemein bekannt. Über die Wirkung von Schwefelverbindungen auf die durch Kobaltcarbonyle katalysierte homogene Hydrierung von Aldehyden zu Alkoholen [1–3] sind dagegen in der Literatur widersprechende Angaben zu finden.

So fand GEMASSMER [4], daß die Bildung von Alkoholen bei der Hydroformylierung von Olefinen durch Hinzugabe von Schwefelverbindungen zum Reaktionsgemisch verhindert werden kann (als Beispiel wurde Schwefelkohlenstoff angegeben). Demgegenüber demonstrierten WENDER und Mitarb., daß die Hydrierung von Butyraldehyd mit Kobaltkatalysatoren bei hohem Kohlenoxidpartialdruck durch Thiophen nicht gehemmt wird [2]. Sie sahen in dieser Tatsache einen wichtigen Beweis für die homogenkatalytische Natur dieser Hydrierung. Im Einklang mit dieser Beobachtung gelang ihnen auch die Hydrierung von 2-Thiophenaldehyd zu 2-Thenylalkohol mit Kobaltcarbonylen als Katalysatoren in 41%iger Ausbeute [1]. Neuerdings zeigten aber ALDRIDGE und JONASSEN [5], daß Thiophen die Hydrierungsgeschwindigkeit von 2-Äthylhexanal in Gegenwart von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ doch in geringem Maße vermindert.

MACHO konnte zeigen [6], daß die ebenfalls durch Kobaltcarbonyle katalysierte Hydroformylierung durch verschiedene Schwefelverbindungen in verschiedenem Maße beeinträchtigt wird. Es war naheliegend anzunehmen, daß im Falle der homogenen Aldehydhydrierung ähnliche Unterschiede für die Widersprüche der Literaturangaben verantwortlich sind. Im Hinblick auf die technologische Bedeutung von selektiven und schwefelunempfindlichen Hydrierkatalysatoren [7] sollte diese Frage ausführlicher untersucht werden.

Zuerst wurde die Wirkung von 14 verschiedenen organischen Schwefelverbindungen bei der Aldehydhydrierung bestimmt. Diese Versuche wurden unter den Bedingungen der »direkten Alkoholsynthese« [8], mit Cyclohexen als Modellolefin durchgeführt. Unter solchen Bedingungen wurde nämlich das Cyclohexen rasch in Hexahydrobenzaldehyd umgesetzt, so daß dieses als Modellsubstanz für die Aldehydreduktion diente.

Da die Hydroformylierung eine wesentlich schneller verlaufende Reaktion ist, als die homogenkatalytische Aldehydhydrierung, war unter den angewandten Reaktionsbedingungen die Inhibierung der Hydroformylierung durch die zugesetzten Schwefelverbindungen [6] gering (diese Tatsache bildet die eigentliche Grundlage für das erwähnte Verfahren von GEMASSMER [4]). Die relative Geschwindigkeit der Aldehydhydrierung kann aus den bei den isochronen Versuchen erreichten Reduktionsprozenten

$$\frac{\text{Alkohol}}{\text{Alkohol} + \text{Aldehyd}} \cdot 100$$

ermittelt werden. Eine eventuelle geringe Verminderung der Olefinkonversion durch die Schwefelverbindungen übt auf den Wert des obigen Ausdruckes — da die Aldehydreduktion bezüglich der Aldehydkonzentration von erster Ordnung ist [3] — keinen Einfluß aus. Die unter solchen Bedingungen stets entstehenden Ameisensäureester [9] wurden ebenfalls als Alkohol berechnet. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tab. I zusammengefaßt.

Tabelle I

Inhibierende Wirkung verschiedener organischer Schwefelverbindungen

Temperatur: 200° C

Druck: 300 Atm (2 CO + H₂)

Reaktionszeit: 2 Stunden

Olefin: 10% Cyclohexen, gelöst in Hexan

Katalysator: Kobaltstearat

Katalysatorkonzentration: 0,2% Kobalt, berechnet auf das Reaktionsgemisch, Blindversuche:

Aldehydreduktion 93,7%, 96,3%; Kobalt, gelöst im Produkt 0,178%, 0,16%

Schwefelverbindung	Schwefel : Kobalt Atomverhältnis					
	1 : 1		3 : 1		10 : 1	
	Aldehyd- reduktion %	Kobalt, gelöst im Produkt, %	Aldehyd- reduktion, %	Kobalt, gelöst im Produkt, %	Aldehyd- reduktion, %	Kobalt, gelöst im Produkt, %
Dimethylsulfid	—	—	—	—	94,1	0,156
Diäthylsulfid	87,4	0,161	91,0	0,15	96,0	0,169
Dipropylsulfid	—	—	—	—	92,8	0,065
Tetrahydrothiophen	—	—	—	—	91,8	0,041
Allyl-äthyl-thioäther	97,5	0,158	95,0	0,087	20,2	0,032
Allyl-amyl-thioäther	—	—	40,5	0,065	19,9	0,013
Allyl-phenyl-thioäther	—	—	16,8	0,049	25,9	0,005
Äthylmercaptan	81,0	0,043	20,9	0,007	—	—
Thiophenol	60,0	0,026	18,7	0,026	—	—
Diäthyldisulfid	61,4	0,036	23,3	0,008	—	—
Thiophen	94,2	0,134	95,0	0,169	92,0	0,152
Äthylthioacetat	93,9	0,229	91,5	0,106	44,0	0,019
Butyraldehyd-diäthylmercaptan	55,8	0,11	33,6	0,021	22,9	0,005
Schwefelkohlenstoff	10,5	0,008	10,3	0,004	—	—

Die »Wirksamkeit« der untersuchten Schwefelverbindungen erwies sich als stark unterschiedlich. Auf Grund der Ergebnisse läßt sich folgende qualitative Reihenfolge (entsprechend zunehmender Inhibierung der Aldehydhydrierung) aufstellen:

Gesättigte Thioäther \sim Thiophen $<$ Tetrahydrothiophen \ll Äthylthioacetat $<$ $<$ Allylthioäther \sim Butyraldehyd-diäthylmercaptan $<$ Äthylmercaptan \sim Diäthyldisulfid \sim Thiophenol \ll Schwefelkohlenstoff

Die ersten beiden Glieder der Reihe können vom praktischen Standpunkt aus — unter den angewandten Reaktionsbedingungen — als annähernd indifferent betrachtet werden. Alle übrigen untersuchten Schwefelverbindungen waren dagegen schädlich. Besonders stark war die Wirkung des Schwefelkohlenstoffs. Die beobachteten Unterschiede zwischen den Schwefelverbindungen erklären zwanglos die Widersprüche der älteren Literaturangaben.

Die Wirkung der schädlichen Schwefelverbindungen ist auf die Verminderung der Katalysatorkonzentration zurückzuführen. Den Zusammenhang zwischen gelöstem Kobalt im Reaktionsprodukt und der Aldehydreaktion zeigt Abb. 1, die Daten entstammen der Tab. I. Daß die Aldehydreaktion schon bei 0,07% gelöstem Kobalt 95% erreichte, ist auf zwei Faktoren zurückzuführen: einerseits waren unsere Versuchsbedingungen etwas »überdimensioniert« (ohne jegliche Schwefelverbindung hätte die 95%ige Reduktion mit kleinerer Katalysatormenge oder kürzerer Reaktionszeit auch erreicht werden können), andererseits wurde die Kobaltkonzentration durch die Schwefelverbindungen wahrscheinlich nicht augenblicklich auf den endgültigen — und ermittelten — Wert herabgesetzt, sondern war zu Beginn des Versuches noch wesentlich höher.

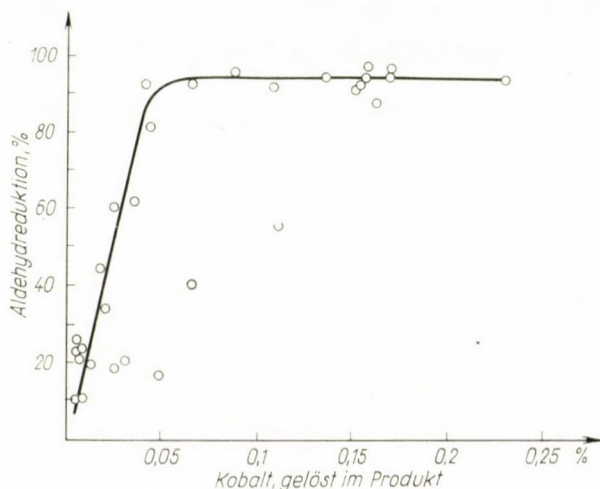


Abb. 1. Zusammenhang zwischen Aldehydreaktion und Gehalt an gelöstem Kobalt. Reaktionsbedingungen s. Tab. I.

Gleichzeitig mit der Verminderung der Kobaltkonzentration erschien in den Produkten ein schwarzer, pulverartiger, Kobalt und Schwefel enthaltender Niederschlag. Seine quantitative Bestimmung konnte wegen der geringen, meist an den Wänden des Autoklavs haftenden Mengen, nicht einwandfrei durchgeführt werden. Unsere, unter gleichen Bedingungen, nur bei großen Kobaltkonzentrationen durchgeführten früheren Versuche [10] haben aber schon bewiesen, daß es sich dabei um Substanzen von ungefähr folgender Elementarzusammensetzung handelt: Kobalt 30–60%, Schwefel 5–30%, sowie einige Prozente Kohlenstoff und Wasserstoff. Diese Niederschläge sind also eigentlich als »Kobaltsulfid« mit Kobaltüberschuß zu betrachten.

Die Bildung von Kobaltsulfid wurde schon bei der Hydrierung von Thiophen mit Kobaltcarbonylen als Katalysatoren beobachtet [11]. MACHO deutete die Inhibierung der Hydroformylierung durch elementaren Schwefel ebenfalls mit der Bildung von Kobaltsulfid [6] (die aber analytisch nicht direkt erfaßt wurde). Auch die Beobachtung, wonach Thiophen bei der Hydrierung von 2-Äthylhexanal mit Kobaltcarbonylkatalysator die Ablagerung eines Kobaltspiegels an der Wand des Autoklavs hervorruft [5], könnte durch die Bildung eines schwefelhaltigen Belages erklärt werden, da analytische Daten auch in diesem Fall fehlen.

Nun ist aber Kobaltsulfid nach Versuchen von NATTA [12] als Katalysator für die Hydroformylierung ungeeignet. Diese Tatsache beruht darauf, daß α -Kobaltsulfid unter den Reaktionsbedingungen der Hydroformylierung nur in ganz geringem Maße ($< 1\%$) in Kobaltcarbonyle übergeführt werden kann [13]. Versuche beweisen, daß α -Kobaltsulfid auch für die Aldehydhydrierung mit Synthesegas unbrauchbar ist (s. Tab. II). Seine Bildung unter unseren Versuchsbedingungen macht also die inhibierende Wirkung bestimmter Schwefelverbindungen verständlich.

Die Bildung von Kobaltsulfid bei der Hydrierung von Thiophen [10, 11] ist wahrscheinlich nicht auf die unmittelbare Entschwefelung des Thiophens, sondern eher auf die des durch Hydrierung entstandenen Tetrahydrothiophens zurückzuführen. Wie nämlich aus Tab. I entnommen werden kann, wurde die Kobaltkonzentration unter unseren Bedingungen durch Thiophen praktisch nicht, durch Tetrahydrothiophen dagegen ausgesprochen verringert. Bei der Hydrierung von Thiophen wird also der Katalysator eigentlich durch das Reaktionsprodukt deaktiviert, worin die Beobachtung, nach welcher diese Hydrierung nur unvollständig durchgeführt werden kann [10, 11], ihre Erklärung findet.

Aus der kritischen Wertung der Literaturangaben und aus den angeführten Versuchen kann also eindeutig der Schluß gezogen werden, daß die durch Kobaltcarbonyle katalysierte homogene Hydrierung der Aldehyde durch die meisten organischen Schwefelverbindungen infolge der Bildung von Kobaltsulfid inhibiert wird. Damit wird aber die theoretisch und praktisch gleichfalls

Tabelle II

Katalytische Aktivität verschiedener schwefelhaltiger Kobaltverbindungen

Reaktionsbedingungen s. Tab. I

Katalysatorkonzentration: 0,2% Kobalt, berechnet auf das Reaktionsgemisch

Kobaltverbindung		Aldehyd- reduktion, %	Kobalt, gelöst im Produkt, %	Literatur
Formel	S : Co Verhältnis			
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	0	90,2	0,155	—
$\text{Co}_3(\text{CO})_6(\text{S})(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$	0,67	87,6	0,094	[16]
$\text{Co}_4(\text{CO})_7(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$	0,75	79,9	0,046	[16]
$\alpha\text{-CoS}$	1,0	17,6	0,003	Hergestellt nach [17]
$\text{Co}_4(\text{CO})_5(\text{SC}_2\text{H}_5)_7$	1,75	10,1	—	[16]
$\text{Co}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$	3,0	8,7	0,023	Hergestellt nach der Vor- schrift für $\text{Co}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_3$ [18]

wichtige Behauptung [1, 2], wonach sich nämlich die Kobaltcarbonyle in dieser Hinsicht prinzipiell von den heterogenen, metallischen Hydrierkatalysatoren unterscheiden, widerlegt.

Die »Vergiftung« der Kobaltcarbonylkatalysatoren ist aber — im Gegensatz zu jenen der metallischen Katalysatoren — eine annähernd stöchiometrische Reaktion. Sie kann also durch die Anwendung größerer Katalysatormengen kompensiert werden. Dies wurde durch Versuche bewiesen, in denen die durch Diäthylsulfid verursachte Verminderung des Gehaltes an gelöstem Kobalt der Reaktionsprodukte durch die Anwendung größerer Katalysatormengen aufgehoben wurde (s. Abb. 2).

Gleichzeitig mit der Verminderung des gelösten Kobalts in den Produkten mußte natürlich auch dessen Schwefelgehalt infolge der Kobaltsulfidbildung abnehmen. Das Ausmaß dieser Entschwefelung hing ebenfalls von der Menge des angewandten Katalysators ab. Die gebogene Form der Kurven auf Abb. 2 beweist, daß die zugesetzte Schwefelverbindung (in diesem Falle also Diäthylsulfid) außer der Entschwefelung auch noch andere Umwandlungen erlitten hatte, was mit unseren früheren Beobachtungen übereinstimmt [10]. Dabei wurden gegen Kobaltcarbonyle weniger aktive Schwefelverbindungen gebildet, wodurch das Ansteigen der Menge des gelösten Kobalts noch vor der vollständigen Entschwefelung ermöglicht wurde.

Die Umwandlung der katalytisch aktiven Kobaltcarbonyle in Kobaltsulfid verläuft über verschiedene schwefelhaltige Kobaltcarbonylderivate. Es ist öfters gelungen, die Anwesenheit solcher Komplexe während der Hydrierung im Reaktionsgemisch infrarotspektroskopisch nachzuweisen. Einige die-

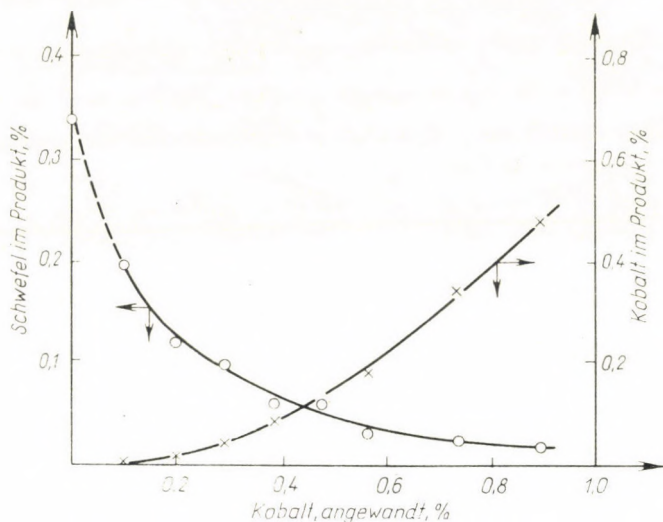


Abb. 2. Kobalt- und Schwefelgehalt des Produktes als Funktion der Menge des angewandten Katalysators

Die Reaktionsbedingungen sind die gleichen, wie die der Versuche in Tab. I.
Schwefelverbindung: Diäthylsulfid

ser Komplexe konnten aus Dikobaltoctacarbonyl und den entsprechenden Schwefelverbindungen (Mercaptane, Disulfide oder Schwefelkohlenstoff) schon früher in reiner Form hergestellt und charakterisiert werden [14, 15, 16].

Diese Komplexe sind unter den von uns angewandten relativ scharfen Reaktionsbedingungen nur als Intermediäre zu betrachten, sie zerfallen allmählich in Kobaltsulfid, Dikobaltoctacarbonyl, Kohlenoxid und organische Schwefelverbindungen. Im Endprodukt konnten sie daher allgemein auch infrarotspektroskopisch nicht mehr nachgewiesen werden.

Schwefelhaltige Kobaltverbindungen — so auch die obigen Komplexe — besitzen nur in dem Umfange katalytische Aktivität, in welchem sie schwefelfreie Kobaltcarbonyle liefern können. Dieses hängt verständlicherweise vom Schwefel—Kobalt Verhältnis der Verbindungen ab: je größer dieses Verhältnis ist, umso weniger wird katalytisch aktives Dikobaltoctacarbonyl gebildet. Dieses Prinzip wird durch die in Tab. II zusammengefaßten Versuche unterstützt. Es ist ersichtlich, daß die katalytische Aktivität schwefelhaltiger Kobaltverbindungen eindeutig mit dem Ansteigen des S:Co Verhältnisses abnimmt. Der schädliche Einfluß von Schwefelverbindungen könnte also eigentlich z. B. auch durch die Bildung von Kobalt(III)-mercaptiden erklärt werden. Die Annahme von Kobaltsulfid als Endprodukt der Vergiftung des Katalysators wird aber dadurch gerechtfertigt, daß unter den angewandten Reaktionsbedingungen dieses die stabile Kobalt—Schwefel Verbindung ist.

Vorversuche deuten darauf, daß bei tieferen Temperaturen (140—160° C), also unter den Bedingungen der Hydroformylierung, die erwähnten Komplexe

stabiler sind, was die Untersuchung ihrer Rolle bei der »Vergiftung« von Kobaltcarbonylkatalysatoren erleichtert. Versuche in dieser Richtung sind im Gange.

Beschreibung der Versuche

Die Allylthioäther wurden aus Allylbromid und den Natriumsalzen der entsprechenden Mercaptane hergestellt. Das Äthylthioacetat wurde aus Äthylmercaptan und Acetylchlorid, das Butyraldehyd-diäthylmercaptan aus Butyraldehyd und Äthylmercaptan in Gegenwart von Salzsäure synthetisiert. Alle Präparate wurden durch fraktionierte Destillation gereinigt. Die Reinheit der Präparate wurde durch Schwefelbestimmung kontrolliert.

Allyl-äthyl-thioäther: Sp. 115° C. Ber. S 31,3. Gef. S 31,8%.

Allyl-amyl-thioäther: Sp. 125–130° C/20 Torr. Ber. S 22,4. Gef. S 22,7%.

Allyl-phenyl-thioäther: Sp. 116° C/20 Torr. Ber. S 21,4%, Gef. 21,8%.

Äthylthioacetat: Sp. 116–117° C. Ber. S 30,8%, Gef. 30,8%.

Butyraldehyd-diäthylmercaptan: Sp. 110–105° C/10 Torr. Ber. S 35,9%, Gef. 34,9%.

Die übrigen Schwefelverbindungen waren Handelsware.

Synthese und Hydrierung von Hexahydrobenzaldehyd in Gegenwart von Diäthylsulfid

225 g Hexan, 25 g (0,305 g Mol) frisch destilliertes Cyclohexen (Sp. 82–84° C), 5,62 g Kobaltstearat (Kobaltgehalt 8,9% = 0,50 g = 8,5 mg Atom) und 0,50 g Diäthylsulfid (Schwefelgehalt 53,7% = 0,27 g = 8,5 mg Atom) wurden in einem 1 Liter Schaukelautoklaven aus 18–8 Cr–Ni Stahl auf 200° C erhitzt und bei dieser Temperatur mit einem Synthesegas mit der Zusammensetzung von 65% CO + 30% H₂ + 5% inerte Gase (N₂, CH₄) auf 300 Atm. aufgepreßt. Nach 5 Minuten Induktionszeit zeigte der Druckabfall das Einsetzen der Hydroformylierung an. Der Gesamtdruck wurde durch wiederholtes Nachpressen eines 35% CO und 60% H₂ enthaltenden Synthesegas zwischen 270 und 300 Atm. gehalten. Nach 2 Stunden wurde der Autoklav abgekühlt, sodann entspannt. Der Gehalt an gelöstem Kobalt (0,036%) wurde aus einer Probe des flüssigen Reaktionsproduktes bestimmt [19], dann das Produkt (254 g) durch Erhitzen in einem anderen Autoklaven auf 200° C entkobellet und so analysiert. Carbonylzahl [20] 32,5 mg KOH/g, entspricht 0,148 g Mol Aldehyd; OH-Zahl [21] 40,8 mg KOH/g, entspricht 0,185 g Mol Alkohol; Verseifungszahl 10,6 mg KOH/g, entspricht 0,048 g Mol Alkohol; J₂-Br₂-Zahl nach Kaufmann 2,4 g J₂/100 g, entspricht 0,024 g Mol Olefin. Aus den Analyseergebnissen errechnet sich die Aldehydreduktion zu 61,4%, die Olefin-konversion zu 92,1%.

Versuche bei verschiedenen Kobaltkonzentrationen

Diese Versuche wurden mit einem 0,34% Schwefel enthaltenden Hexan-Hexen-Diäthylsulfid Modellgemisch in der oben beschriebenen Art durchgeführt. Der Schwefelgehalt der Produkte wurde mit Hilfe der »Lampemethode« bestimmt [22].

ZUSAMMENFASSUNG

Organische Schwefelverbindungen inhibieren die homogenkatalytische Hydrierung von Aldehyden in Gegenwart von Kobaltcarbonylen als Katalysatoren. Die Wirksamkeit verschiedener Schwefelverbindungen ist stark unterschiedlich, am geringsten ist die der gesättigten Thioäther und des Thiophens, am stärksten die des Schwefelkohlenstoffs. Mercaptane und verschiedene Mercaptanderivate nehmen Mittelstellung ein. Die Inhibierungswirkung beruht auf der Bildung von Kobaltsulfid, das zur Verringerung der Katalysatorkonzentration führt. Durch Erhöhung der Kobaltkonzentration kann die Inhibierung kompensiert werden. Bei der Kobaltsulfidbildung treten mehrere, schon früher beschriebene schwefelhaltige Kobaltcarbonylderivate als Zwischenverbindungen auf.

LITERATUR

1. WENDER, I., LEVINE, R., ORCHIN, M.: J. Am. Chem. Soc. **72**, 4375 (1950).
2. WENDER, I., ORCHIN, M., STORCH, H. H.: J. Am. Chem. Soc. **72**, 4842 (1950).
3. MARKÓ, L.: Proc. Chem. Soc. **67**, (1962).

4. Chemische Verwertungsgesellschaft Oberhausen, Dtsch. Bundes-Pat. 881 645.
5. J. Am. Chem. Soc. **85**, 886 (1963).
6. Chem. Zvesti **15**, 181 (1961).
7. WEISSER, O., LANDA, S., PECKA, K.: Chem. Techn. (Berlin) **16**, 463 (1964).
8. MARKÓ, L.: MÁFKI Közlemények (Mitteilungen des Ungarischen Erdöl- und Erdgas-Forschungsinstitutes »MÁFKI«) **2**, 288 (1961); C. A. **56**, 4603¹ (1962), und die dort zitierte Literatur.
9. MARKÓ, L., SZABÓ, P.: Chem. Techn. (Berlin) **13**, 482 (1961).
10. KHATTAB, S. A., MARKÓ, L.: Acta Chim. Hung. **40**, 471 (1964).
11. GREENFIELD, H., METLIN, S., ORCHIN, M., WENDER, I.: J. Org. Chem. **23**, 1054 (1958).
12. NATTA, G.: Chim. Ind. (Milano) **33**, 272 (1951).
13. LAKY, J., MARKÓ, L.: MÁFKI Közlemények (Mitteilungen des Ungarischen Erdöl- und Erdgas-Forschungsinstitutes »MÁFKI«) **7**, (1966); im Erscheinen.
14. MARKÓ, L., BOR, G., KLUMPP, E., MARKÓ, B., ALMÁSY, G.: Chem. Ber. **96**, 955 (1963).
15. MARKÓ, L., BOR, G., KLUMPP, E.: Angew. Chem. **75**, 248 (1963).
16. KLUMPP, E., MARKÓ, L., BOR, G.: Chem. Ber. **97**, 926 (1964).
17. BRAUER, G.: Handbuch der präparativen anorganischen Chemie (Stuttgart) 1960, p. 1327.
18. MCCORMICK, B. J., GORIN, G.: Inorg. Chem. **2**, 928 (1963).
19. MARKÓ, B.: Magy. Kém. Lapja Anal. Közl. **7**, 139 (1961).
20. S. SIGGIA: Quantitative Organic Analysis via Functional Groups (New York, London) 1949, p. 17.
22. ASTM D 90-55; Magyar Ásványolaj és Földgázkísérleti Intézet Kiadványai (Veröffentlichungen des Ungarischen Erdöl- und Erdgas-Forschungsinstitutes) No. 275, 47 (1963).

Hydrogenation of Aldehydes with Cobalt Carbonyls as Catalysts

"Poisoning" of the Catalyst by Different Sulphur Compounds

J. LAKY, P. SZABÓ and L. MARKÓ

Summary. Organic sulphur compounds inhibit the homogeneous catalytic hydrogenation of aldehydes in the presence of cobalt carbonyls as catalysts. This effect depends on the nature of the sulphur compound employed: saturated thioethers and thiophene show the smallest, carbon disulphide the strongest inhibiting influence. Mercaptans and mercaptan derivatives are intermediate in this respect. The inhibiting effect is caused by the formation of cobalt sulphide, which leads to a decrease of the catalyst concentration. The inhibition can be compensated by raising the cobalt concentration. Several already described sulphur-containing cobalt carbonyl derivatives appear as intermediates in the formation of cobalt sulphide.

Гидрирование альдегидов карбонилами кобальта, как катализаторами

«Отравление» катализатора, наступающее под воздействием различных соединений серы.

Й. ЛАКИ, П. САБО и Л. МАРКО

Резюме. Органические соединения серы ингибируют гомогенно-каталитическое гидрирование альдегидов, идущее в присутствии карбонил-кобальтовых катализаторов. В отношении ингибирующей способности различные соединения серы в сильной степени отличаются друг от друга. Наименее действующими являются насыщенные тиоэфиры и тиофен, а наиболее сильно действующими — сернистый углерод. Промежуточное положение по ингибирующей способности занимают меркаптаны и их различные производные. Ингибирующее действие обусловлено образованием сульфида кобальта, наличие которого снижает концентрацию катализатора. Ингибирование может компенсироваться увеличением концентрации кобальта. При образовании сульфида кобальта, в качестве промежуточных продуктов, образуется большое число производных карбониллов кобальта, содержащих серу. Эти соединения были описаны ранее.

János LAKY

Pál SZABÓ

Dr. László MARKÓ

} Veszprém, Wartha Vince u. 2-6, Ungarn.

HALOGENADDITIONEN MIT N-BROMSUCCINIMID, II.

BEREITUNG VON VICINALEN BROMCHLORDERIVATEN EINIGER PROPENYL-PHENOLÄTHER

A. BRUCKNER (WILHELMS) und A. MÜLLER

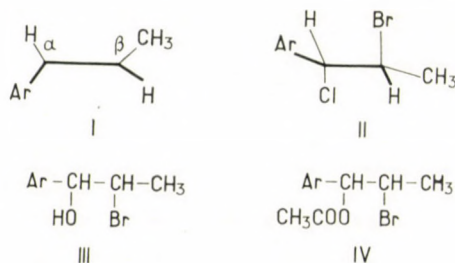
1965. VI. 17.

Vor kurzem konnten wir zeigen [1], daß 1-Aryl-1-propene, mit N-Bromsuccinimid in Bromwasserstoffsäure behandelt, das Brom vorwiegend einheitlich anlagern, während dies bei der Anlagerung von molekularem Brom nicht der Fall zu sein scheint. Dies veranlaßte uns auch die analoge Anlagerung von Bromchlor mittels N-Bromsuccinimid in Salzsäure näher zu untersuchen.

BUCKLES und LONG [2] haben in Versuchen mit ähnlicher Zielsetzung als Bromquelle N-Bromacetamid verwendet und in Salzsäure Äthylen, Styrol, *trans*-Zimtsäure, ferner *cis*- bzw. *trans*-Stilbene umgesetzt. Sie haben hierbei von *trans*-Stilben nur das *erythro*-konfigurierte Anlagerungsprodukt erhalten [3], während *cis*-Stilben ein Gemisch ergab, aus welchem das *threo*-konfigurierte *trans*-Anlagerungsprodukt in 47, das *erythro*-konfigurierte *cis*-Anlagerungsprodukt in 14 Proz. Ausbeute herausgewonnen werden konnte.

Wir haben nun 1-Aryl-1-propene (I) und zwar Propenylbenzol (Ia), Anethol (Ib), Isoeugenol (Ic), Isoeugenolacetat (Id), Isoeugenolmethyläther (Ie), Isoeugenoläthyläther (If), 3,4-Dibenzylxypropenylbenzol (Ih), Isosafrol (Ii) und Asaron (Ij) in ätherischer Lösung bei -5° bis -10° mit N-Bromsuccinimid und verdünnter Salzsäure umgesetzt, wobei die entsprechenden Anlagerungsprodukte in 70–85 Proz. Ausbeute erhalten wurden.

Da alle die verwendeten Arylpropene der *trans*-Reihe angehören und in dem Anlagerungsprozeß das ladungsärmere Brom von dem nichtarylierten Brückenkopf der Doppelbindung eingefangen wird, sind als Additionsprodukte *erythro*-konfigurierte 1-Aryl-1-chlor-2-brom-propane (II) zu erwarten:



a) Ar = Phenyl, b) Ar = 4-Methoxyphenyl, c) Ar = 4-Hydroxy-3-methoxy-phenyl, d) Ar = 4-Acetoxy-3-methoxy-phenyl, e) Ar = 3,4-Dimethoxyphenyl, f) Ar = 4-Äthoxy-3-methoxyphenyl, g) Ar = 4-Benzoyloxy-3-methoxy-phenyl, f) Ar = 3,4-Dibenzoyloxyphenyl, i) Ar = 3,4-Methylenedioxy-phenyl, j) Ar = 3,4,6-Trimethoxyphenyl.

Die erhaltenen Produkte lassen sich — unserer Erwartung entsprechend — von wässrigem Aceton schon bei Raumtemperatur allmählich zu α -Aryl- β -brompropanolen (**III**) hydrolysieren, die in Pyridin mit Essigsäureanhydrid zu **IV** überführt werden können. Die gleichen Acetate wurden auch unmittelbar erhalten aus den Bromchlordanlagerungsprodukten (**II**) mit Natriumacetat in Eisessig, wie auch unmittelbar aus 1-Aryl-1-propenen (**I**), wenn diese in Eisessiglösung mit N-Bromsuccinimid umgesetzt wurden.

Die drei Wege können aber nur dann zu dem gleichen Bromacetat der eingesetzten Arylpropene führen, wenn die Konfiguration des C₁-Kohlenstoffes beim Abtausch des Chlors gegen die Hydroxyl- bzw. Acetoxygruppe keine Veränderung erfährt.

Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, daß während Styrol beim Umsatz des Bromanlagerungsproduktes mit verdünnter Lauge sehr glatt α -Chlorstyrol liefert [4], ergeben 1-Aryl-1-chlor-2-brompropane unter gleichen Bedingungen Gemische infolge Konkurrenz der Austausch- und Abspaltungsreaktionen.

Tabelle

Name	Bromchlorderivat II Schmp. bzw. Kp.	Ausbeute %	Bromhydrin III	Acetoxybromderivat IV
Propenylbenzol	Öl	65	50 Torr [5] 126—129°	11 Torr [6] 145—146°
Anethol	dunkelrotes Öl	70—80	Öl [7]	14 Torr [7] 180—185°
Isoeugenol	80—82°	75	zersetz. [8]	Öl
Isoeugenolacetat	108—109°	85	—	Schmp: 79—80°
Isoeugenolmethyläther	92—94°	76	Schmp: 54° [8]	Schmp: 64—65°
Isoeugenoläthyläther	98—100°	81	—	Schmp: 71°
Isoeugenolbenzyläther	83—85°	71	—	Schmp: 84—85°
3,4-Dibenzoyloxypropenylbenzol	96°	87	Schmp: 115— 119°	Schmp: 71—75°
Isosafrol	Öl	100	zersetzl. Öl [6]	Öl [6]
Asaron	zersetzl. Krist.	nicht gut isolierbar	—	—

Das von uns aus Dibromisoeugenol-methyläther oder aus Bromchlorisoeugenolmethyläther mittels Alkali erhaltene Bromhydrin schmilzt bei 54°. Dieser Schmelzpunkt blieb auch nach wiederholtem Umlösen der Substanz unverändert. Die Literatur gibt [8] für diese Verbindung einen Schmp. 78° an.

Beschreibung der Versuche

α -Phenyl- α -chlor- β -brom-propan (IIa)

Ein Gemisch von 7 ml rauchender Salzsäure und 7 ml Wasser wurde mit in 10 ml Äther gelöstem 2,9 g (0,025 Mol) Propenylbenzol und 4,6 g (0,025 Mol) N-Bromsuccinimid abwechselnd portionsweise bei -5° bis -10° unter Rühren, binnen 20 Minuten versetzt. Nach Abtrennen der Ätherschicht wurde die wäßrige Phase noch zweimal mit je 15 ml Äther ausgezogen, dann die vereinigten ätherischen Lösungen mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das nach Abjagen des Lösungsmittels zurückbleibende, braungelbe Öl konnte weder destilliert, noch kristallisiert werden. Ausbeute an Rohprodukt 65% d. Th.

$C_9H_{10}ClBr$ (233,6). Ber. Br 33,4; Cl 15,2. Gef. Br 34,0; 34,0; Cl 15,4; 15,9%.

Hydrolyse des Produktes IIa zu α -Phenyl- α -hydroxy- β -brom-propan (IIIa)

Man fügte zu 10 g des Produktes IIa 100 ml Aceton und 35 ml Wasser. Nach 34 Stunden wurde das Reaktionsgemisch bis auf die Hälfte seines Volums eingengt und der Rückstand mit 300 ml Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug ergab einen nicht kristallisierenden öligen Rückstand vom Sp. 126—129°/50 Torr. Aus dem α - β -Dibromderivat des Propenylbenzols gewann man das gleiche Produkt [5].

Acetylierung des Produktes IIIa zu α -Phenyl- α -acetoxy- β -brom-propan (IVa)

4,7 g des Produktes IIIa wurden mit 1,6 g Natriumacetat in 30 ml Eisessig versetzt und nach fünf Stunden in 400 ml Wasser gegossen. Das ausgeschiedene Öl wurde mit Benzol ausgezogen, dann vom Lösungsmittel befreit und schließlich als dickflüssiges Öl von Kp_{11} : 145—146° isoliert. (Lit. [6]).

α -(4-Methoxyphenyl)- α -chlor- β -brom-propan (IIb)

Ein Gemisch von 7 ml rauchender Salzsäure und 7 ml Wasser wurde mit in 30 ml Äther gelöstem 3,7 g (0,025 Mol) Anethol überschichtet und bei -10° unter Rühren binnen 10 Minuten mit 4,6 g N-Bromsuccinimid portionsweise versetzt und unverzüglich weiterverarbeitet. Die abgetrennte und mit Eiswasser schnell gewaschene Ätherlösung ergab nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat und Eindampfen des Lösungsmittels ein rotbraunes Öl. Es ließ sich ohne wesentliche Zersetzung nicht reinigen. Ausb. 70—80% d. Th.

$C_{10}H_{12}OClBr$ (279,5). Ber. Br 30,4; Cl 13,5. Gef. Br 30,0; 31,0; Cl 12,9; 12,5%.

Hydrolyse des Produktes IIb zu α -(4-Methoxyphenyl)- α -hydroxy- β -brom-propan (IIIb)

Aus dem Rohprodukt IIb wurde nach der oben angegebenen Methode das Bromhydrin hergestellt. Es ist ein braungelbes, nicht kristallisierbares und auch nicht destillierbares Öl, vgl. [6].

Acetylierung des Produktes IIIb zu α -(4-Methoxyphenyl)- α -acetoxy- β -brom-propan (IVb)

Die Acetylierung des Bromhydrins IIIb zu IVb ließ sich auf dieselbe Art durchführen, wie die Umsetzung von IIIa zu IVa. Das Produkt stellt ein farbloses, bei Unterdruck destillierbares (Sdp_{14} : 180—185°; Sdp_2 : 160—165°) Öl dar. Es ist identisch mit dem Produkt, das aus Anetholbromhydrin anderer Herstellungsart durch Acetylierung gewonnen werden kann [7].

$C_{12}H_{15}O_3Br$ (287,2). Ber. CH_3CO 15,0. Gef. CH_3CO 14,6; 14,5%.

α -(3-Methoxy-4-hydroxy-phenyl)- α -chlor- β -brom-propan (IIc)

Das Produkt **IIc** wurde aus Isoeugenol mit N-Bromsuccinimid und Salzsäure üblicherweise hergestellt. Nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches blieb eine kristalline Masse zurück, die sich aus Ligroin umkristallisieren ließ. Ausb. 75% d. Th. Schmp. 80–82°.

$C_{10}H_{12}O_2ClBr$ (295,5). Ber. Br 28,6; Cl 12,6. Gef. Br 28,0; 28,2; Cl 11,8; 11,9%.

Hydrolyse des Produktes IIc zu α -(3-Methoxy-4-oxy-phenyl)- α -oxy- β -brom-propan

Das Produkt **IIc** wurde mit wäßrigem Aceton auf übliche Art in das Bromhydrin **IIIc** überführt. Man gewann ein zersetzliches Öl, das sich nicht reinigen ließ. Diese Eigenschaft des Bromhydrins **IIIc** war nach der Literaturangabe [8] zu erwarten.

 α -(3-Methoxy-4-oxy-phenyl)- α -acetoxy- β -brom-propan (IVc)

Das Produkt **IVc** wurde unmittelbar aus Isoeugenol durch Einwirkung von N-Bromsuccinimid und Eisessig gewonnen, wie dies bei der Herstellung des analogen Isohomogenolderivats **IVe** nach der Methode C) beschrieben ist. Die Substanz stellt ein dickflüssiges, gelbes Öl dar.

$C_{12}H_{15}O_4Br$ (303,1). Ber. Br 26,4; CH_3CO 14,2. Gef. Br 26,4; 26,5; CH_3CO 13,5; 14,0%.

 α -(3-Methoxy-4-Acetoxy-phenyl)- α -chlor- β -brom-propan (IIId)

Isoeugenolacetat wurde nach der oben beschriebenen Methode in sein Chlorbrom-Additionsprodukt überführt. Die Substanz schied sich während der Reaktion kristallin ab. Die Kristalle wurden schnell abgesaugt und ohne zu trocknen aus n-Butanol-Eisessigsäure (1 : 1) wiederholt umkristallisiert. Ausb. 85% d. Th. Schmp. 108–109°.

$C_{12}H_{14}O_3ClBr$ (321,6). Ber. Br 24,9; Cl 11,0. Gef. Br 25,2; 25,0; Cl 10,7; 11,8%.

 α -(3-Methoxy-4-acetoxy-phenyl)- α -acetoxy- β -brom-propan (IVd)

Das Produkt **IVd** wurde unmittelbar aus Isoeugenolacetat durch Einwirkung von N-Bromsuccinimid und Eisessig hergestellt, wie das analoge Isohomogenolderivat **IVe** nach der Methode C). Ausbeute 78% d. Th. Schmp. der aus Äthanol umkristallisierten Substanz 79–80°.

$C_{14}H_{17}O_5Br$ (345,2). Ber. Br 23,2; CH_3CO 24,9. Gef. Br 22,5; 22,7; CH_3CO 24,5; 24,6%.

 α -(3,4-Dimethoxyphenyl)- α -chlor- β -brom-propan (IIe)

Isoeugenolmethyläther (Isohomogenol) wurde nach der oben beschriebenen Methode binnen 20 Minuten halogeniert. Nach der Zugabe der Reagenzien ließ man dem Gemisch 10 ml Äther und 50 ml Petroläther unter Rühren langsam zufließen. Das anfangs ausgeschiedene dickflüssige Öl fiel nach einer Weile kristallin aus. Das Rohprodukt wurde abfiltriert und mit 50 ml Petroläther gewaschen. Ausbeute 76% d. Th. Das Produkt ließ sich aus Isobutanol-Eisessig (1 : 1) umkristallisieren. Schmp. nach mehrmaligem Umkristallisieren 92–94°.

$C_{11}H_{14}O_2ClBr$ (293,5). Ber. C 45,0; H 4,8; Br 27,3; Cl 12,0. Gef. C 45,5; 45,6; H 4,5; 4,5; Br 27,0; 26,9; Cl 12,0; 12,3%.

 α -(3,4-Dimethoxyphenyl)- α -hydroxy- β -brom-propan (IIIe)

Das Bromhydrin **IIIe** wurde einerseits aus dem Produkt **IIe**, andererseits aus Isohomogenoldibromid mit wässrigem Aceton auf übliche Weise hergestellt. Man gewann von den beiden Ausgangssubstanzen dasselbe Bromhydrin. Ausbeute fast quantitativ. Das Produkt ließ sich aus Ligroin umkristallisieren. Schmp. 54°. Das Gemisch der zwei Bromhydrine zeigte keine Schmp. Erniedrigung [8].

$C_{11}H_{15}O_3Br$ (275,03). Ber. C 48,0; H 5,45; Br 29,09. Gef. C 48,0; 48,0; H 5,93; 5,34; Br 28,75; 28,70%.

 α -(3,4-Dimethoxyphenyl)- α -acetoxy- β -brom-propan (IVe)**A) Aus dem Bromchlorderivat (IIe) durch Austausch des Chloratoms**

Das Produkt **IIe** wurde mit Natriumacetat in Eisessig nach der oben angegebenen Methode in das Acetoxybromderivat überführt. Ausbeute fast quantitativ. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Äthanol Schmp. 64–65°.

$C_{13}H_{17}O_4Br$ (317,0). Ber. C 49,2; H 5,4; CH_3CO 9,8; Br 25,2. Gef. C 48,6; 48,8; H 5,3; 5,4; CH_3CO 10,0; 10,1; Br 24,9; 24,9%.

B) Aus dem Bromhydrin des Isohomogenols

Man ließ zur Lösung von 8,2 g rohem Isohomogenol-bromhydrin (IIIe) in 50 ml Pyridin bei Raumtemperatur langsam 40 ml Essigsäureanhydrid zutropfen. Nach 50 Stunden wurde das Reaktionsgemisch bis auf die Hälfte seines Volumens bei Unterdruck eingeeengt, und der Rückstand auf Eiswasser gegossen. Die anfangs als Öl ausgeschiedene Substanz erstarrte nach einer Weile kristallin. Das Rohprodukt wog 9 g; Schmp. 60°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Äthanol Schmp. 64–65°; mit der — nach A) hergestellten Substanz — war keine Schmp.-Erniedrigung zu beobachten.

C) Durch direkte Addition aus Isohomogenol

Man versetzte 50 ml Eisessig portionsweise bei Raumtemperatur mit 4,5 g (0,025 Mol) 3,4-Dimethoxy-propenylbenzol (Isohomogenol) und 4,5 g (0,025 Mol) N-Bromsuccinimid, Nachher wurde das Reaktionsgemisch bei Unterdruck bis auf die Hälfte seines Volumens eingedampft und auf 200 ml Eiswasser gegossen. Das ausgeschiedene Öl erstarrte im Eisschrank nach einigen Stunden kristallin. Das Rohprodukt ließ sich aus verdünntem Äthanol umkristallisieren. Ausbeute 76% d. Th.; Schmp. 63–64°. Gemische mit der nach A) und B) hergestellten Substanz zeigten keine Schmp.-Erniedrigung.

α -(3-Methoxy-4-äthoxy-phenyl)- α -chlor- β -brom-propan (III)

Isoeugenoläthyläther wurde nach der oben angegebenen Methode halogeniert und das Reaktionsgemisch üblicherweise aufgearbeitet. Ausbeute 81% d. Th. Das Rohprodukt ließ sich aus n-Butanol-Eisessig (1 : 1) umkristallisieren. Schmp. 98–100°.

$C_{12}H_{16}O_2ClBr$ (306,5). Ber. Br 26,6; Cl 11,5. Gef. Br 27,0; 26,9; Cl 10,9; 11,1%.

α -(3-Methoxy-4-äthoxy-phenyl)- α -acetoxy- β -brom-propan (IVf)

Die genannte Substanz wurde nach der zur Herstellung des analogen Isohomogenolderivates angewandten Methode C) gewonnen. Ausbeute 92%. Nach Umkristallisieren aus Äthanol, Schmp. 71°.

$C_{14}H_{19}O_4Br$ (331,2). Ber. CH_3CO 13,0; Br 24,1. Gef. CH_3CO 13,5; 13,6; Br 24,0; 23,7%.

α -(3-Methoxy-4-benzyloxy-phenyl)- α -chlor- β -brom-propan (IIg)

Die Substanz wurde aus Isoeugenolbenzyläther auf übliche Art hergestellt. Ausbeute 71% d. Th. Schmp. des aus n-Butanol-Eisessig (1 : 1) umgelösten Produktes 83–85°.

$C_{17}H_{18}O_2ClBr$ (369,7). Ber. C 55,2; H 5,0; Br 21,6; Cl 9,8. Gef. C 55,3; 55,3; H 4,9; 5,2; Br 21,5; 21,4; Cl 9,6; 9,6%.

α -(3-Methoxy-4-benzyloxy-phenyl)- α -acetoxy- β -brom-propan (IVg)

Das Produkt wurde nach der zur Herstellung des analogen Isohomogenolderivates (IVe) herangezogenen Methode A) bereitet. Ausbeute fast quantitativ. Schmp. der aus verdünntem Äthanol umkristallisierten Substanz 69–70°.

$C_{19}H_{21}O_4Br$ (393,2). Ber. C 58,1; H 5,4; Br 20,3. Gef. C 58,2; H 5,5; Br 20,5%.

α -(3,4-Dibenzyloxy-phenyl)- α -chlor- β -brom-propan (IIIh)

Mit 6,4 ml Wasser verdünnte 6,4 ml azeotrope Salzsäure wurden mit dem Gemisch von 4,2 g (0,013 Mol) 3,4-Dibenzyloxy-propenylbenzol und 2,7 g (0,015 Mol) N-Bromsuccinimid versetzt, mit einem Glasstab einige Minuten lang gründlich gemischt, und unverzüglich aufgearbeitet. Man löste dann das Additionsprodukt in 150 ml Äther. Die mit Magnesiumsulfat getrocknete ätherische Lösung wurde auf das Viertel ihres Volumens eingeeengt und das Chlor-Bromderivat durch Zugabe von 100–150 ml Petroläther gefällt. Die glänzenden, weißen Nadeln wurden gleich filtriert und bei Raumtemperatur getrocknet. Ausbeute 87% d. Th. Schmp. der aus n-Butanol-Eisessig (1 : 1) einmal umkristallisierten Substanz 96°.

$C_{23}H_{22}O_2ClBr$ (445,8 g). Ber. C 62,0; H 5,0; Br 17,9; Cl 8,0. Gef. C 61,8; 61,5; H 5,2; 5,4; Br 18,5; 18,4; Cl 7,8; 7,8%.

α -(3,4-Dibenzoyloxy-phenyl)- α -oxy- β -brom-propan (IIIh)

Das Bromhydrin **IIIh** wurde durch Hydrolyse mit wäßrigem Aceton aus **IIIh** hergestellt. Nach dem Eindampfen der Ätherlösung des Umsetzungsproduktes blieb ein dickflüssiges Öl zurück, das sich aus Benzol-Ligroin (1 : 1) kristallisieren ließ. Ausbeute 93% d. Th. Schmp. 116–119°.

 α -(3,4-Dibenzoyloxy-phenyl)- α -acetoxy- β -brompropan (IVh)

Das genannte Produkt wurde, wie beim Isohomogenol, nach den Methoden *A*), *B*) und *C*) bereitet.

A) Ausbeute 63%, Schmp. 72–75°.

B) Ausbeute 63%, Schmp. 72–75°.

C) Ausbeute 80%, Schmp. 73–75°.

Die Gemische der durch verschiedene Methoden gewonnenen Produkte zeigten keine Schmp.-Erniedrigung.

$C_{23}H_{25}O_4Br$ (445,4). Ber. C 63,9; H 5,4; Br 17,0; O 13,7. Gef. C 63,8; 63,7; H 5,6; 5,6; Br 17,4; 17,1; O 13,8; 13,8%.

 α -(3,4-Methylenedioxy-phenyl)- α -chlor- β -brom-propan (IIIi)

Isosafrol gab durch Bromchlor-Addition mit N-Bromsuccinimid und Salzsäure ein dickflüssiges Öl, das nicht kristallisiert werden konnte, und sich durch Destillation auch nicht reinigen ließ [6].

Hydrolyse des Produktes IIIi zu α -(3,4-Methylenedioxy-phenyl)- α -oxy- β -brom-propan (IIIi)

Das Bromhydrin **IIIi** wurde aus dem Isosafrol-derivat **IIIi** durch Hydrolyse mit wäßrigem Aceton hergestellt. Es ist ein braungelbes Öl, das sich — mit den Literaturangaben übereinstimmend — nicht reinigen ließ [6].

 α -(3,4-Methylenedioxy-phenyl)- α -acetoxy- β -brom-propan (IVi)

Die Substanz wurde wie das analoge Isohomogenolderivat **IVe** nach drei verschiedenen Methoden hergestellt. Jeweils fiel das Acetoxy-bromderivat **IVi** als rotbraunes Öl an, das sich — mit der Literaturangabe [6] übereinstimmend — nicht reinigen ließ.

 α -(3,4,6-Trimethoxy-phenyl)- α -chlor- β -brom-propan (IIj)

Nach unserer Methode gelang es aus Asaron (**Ij**) das Bromchlor-Additionsprodukt in Form gelbgrünlicher Kristalle herzustellen, jedoch war das Produkt äußerst unbeständig; es zersetzte sich in ätherischer Lösung in einigen Stunden, an der Luft fast sofort unter Hydrogenhalogenidentwicklung. Deshalb konnte die Substanz nicht weiter verarbeitet und auch nicht analysiert werden.

Für die Ausführung der Mikroanalysen sei auch an dieser Stelle Frau H. MEDZIH-RADSKY-SCHWEIGER, Frau J. KAJTÁR und Frau S. KUTASSY, für die Hilfe bei der experimentellen Arbeit Fr. Á. KOVÁCS und M. DEBRECZENI gedankt.

ZUSAMMENFASSUNG

Bromchlor wurde an Propenylphenoläther mit N-Bromsuccinimid in Chlorwasserstoffsäure angelagert. Die erzielbare Ausbeute war im allgemeinen gut. Anschließende Hydrolyse ergab die entsprechenden 1-Hydroxy-2-brom-Verbindungen, anscheinend ohne Konfigurationswechsel am α -Kohlenstoffatom der Seitenkette.

LITERATUR

1. BRUCKNER (WILHELMS), A., MÜLLER, A., MIKÓ, L.: Acta Chim. Hung. **42**, 47 (1964).
2. BUCKLES, R. E.: J. Am. Chem. Soc. **71**, 1157 (1949).
3. WINSTEIN, S., LUCAS, H. J.: J. Am. Chem. Soc. **61**, 1576 (1939).
4. BUCKLES, R. E., LONG, J. W.: J. Am. Chem. Soc. **73**, 998 (1951).

5. MAMELI, X.: Gazz. chim. Ital. **39**, II—160 (1909).
6. HOERING, P.: Ber. **38**, 3472 (1905).
7. HOERING, P.: D. R. P. 174496; C. **1906**, II. 1223.
8. AUWERS, K., MÜLLER, O.: Ber. **35**, 122 (1902).

Halogen Additions with N-Bromosuccinimide, II

Preparation of Vicinal Bromo-chloro Derivatives of Some Propenylphenolether

A. BRUCKNER (WILHELMS) and A. MÜLLER

Summary. β -Bromo- α -chloro propylphenol ethers have been prepared very conveniently in satisfactory yields by adding N-bromosuccinimide to the corresponding propenyl phenol ethers mixed with concentrated aqueous hydrochloric acid. Solvolytic reagents attack invariably the chloro substituent of the addition product. The configuration of the α -C atom in the side chain appears to be retained in the reaction.

Реакции галогенного присоединения с бромсукцинимидом, II

A. БРУКНЕР (ВИЛЬГЕЛЬМС) и А. МЮЛЛЕР

Резюме. Довольно удобным способом и с удовлетворительным выходом были получены эфиры β -бром- α -хлор-пропилфенола. Синтез проводился путем обработки соответствующих пропилфеноловых эфиров, разбавленных концентрированной соляной кислотой, N-бромсукцинимидом. Сольволизирующие реагенты всегда атакуют хлор-замещенное продукта присоединения. Конфигурация α -углеродного атома, лежащего в боковой цепи, не изменяется в ходе реакции.

Frau Dr. Adrienne BRUCKNER (WILHELMS)	}	Budapest VIII.
Prof. Dr. Alexander MÜLLER		Múzeum körút 4/b.

WECHSELWIRKUNG ZWISCHEN KÖRNIGER FÜLLUNG UND GAS

GY. SASVÁRI

(Forschungsinstitut für Technische Chemie der Ungarischen Akademie
der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 4. Dezember 1964

In der Industrie werden zwei Arten von Wechselwirkungen zwischen körniger Füllung und Gas benützt, u. zw. der Wärmeaustausch und der Stoffaustausch. Diese beiden Benennungen drücken aber das Wesen der tatsächlich ablaufenden komplexen Prozesse nicht aus. Beim Wärmeaustausch gliedert sich der Prozeß auf das Abkühlen des einen Mediums, auf den Wärmeübergang und auf das Anwärmen des anderen Mediums; beim Stoffaustausch meistens auf die Verdünnung des einen Mediums, auf den Stoffübergang und schließlich auf die Anreicherung des zweiten Mediums.

I. Wechselwirkung bei einmaligem Transport

1.1 Erwärmung der körnigen Füllung

Unter »Erwärmung« wird hier stets Erwärmung oder Abkühlung verstanden.

Bei den hier folgenden Berechnungen wurden folgende vereinfachende Bedingungen angewandt:

a) Die Füllung besteht aus untereinander gleich großen homogenen Kugeln. Ist die Kornverteilung bekannt, so verursacht die Verwendung des gewogenen Durchschnittsdurchmessers so lange keinen bedeutenden Fehler, bis das Verhältnis des kleinsten und größten Durchmessers kleiner bleibt als 1 : 4.

b) In dem die Füllung durchströmenden Gas ist die Turbulenz so lebhaft, daß der in ihm eventuell auftretende Temperaturgradient in der Richtung des Apparateradius vernachlässigt werden kann. In strömendem Gas, dessen Elemente infolge des stark gegliederten Freiraumes eine große Turbulenz aufweisen müssen, besteht tatsächlich kein solcher Temperaturgradient.

c) Der Apparat, in welchem sich der Prozeß abspielt, ist vollkommen wärmeisoliert. Dieser Zustand kann in der Praxis durch dicke Wärmeisolierröhren beliebig angenähert werden.

d) Die Einzelkörner der Füllung sind so klein, daß in ihnen der Temperaturgradient vernachlässigt werden kann. Dies ist dann der Fall, wenn der

im Korn zu einem gegebenen Zeitpunkt bestehende Temperaturunterschied — im Vergleich zum Temperaturunterschied zwischen Korn und Gas einerseits und zwischen der Anfangs- und Endtemperatur des Kornes andererseits — stets vernachlässigbar gering ist. Diese Bedingung ist in der Praxis fast immer erfüllt.

e) Die Wärmeleitung in Richtung der Strömung ist im strömenden Medium im Vergleich mit dem konvektiven Wärmestrom vernachlässigbar gering. Diese Bedingung ist im allgemeinen erfüllt.

Befindet sich eine Kugel in warmem Gas, so entsteht in ihr ein radialer Wärmegradient und ihre Erwärmung wird bekannterweise durch die in Kugelkoordinaten ausgedrückte Fouriersche Differentialgleichung beschrieben.

$$c\gamma \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad [\text{kcal/m}^3\text{s}] \quad (1)$$

Hier ist r m veränderlicher Kugelradius

c kcal/kp °C spez. Wärme

γ kp/m³ Wichte

T °C Temperatur, nach Ort und Zeit veränderlich

t s Zeit

λ kcal/ms °C Wärmeleitzahl

Genügt die Kenntnis der mittleren Temperatur \bar{T} dem veränderlichen Kugelradius r entlang, so kann Gleichung (1) nach r zwischen 0 und R partiell integriert werden.

$$-\frac{R^3}{3} c\gamma \frac{d\bar{T}}{dt} = \lambda \left(\frac{\partial T_f}{\partial r} \right)_{r=R} \quad [\text{kcal/m}^2\text{s}] \quad (2)$$

wobei T_f die Temperatur bei Radius R , d. h. die Oberflächentemperatur ist. Im Sinne der vereinfachenden Bedingung d ist aber die Temperatur dem Radius entlang konstant, folglich ist $T_f = \bar{T} = T$, und Gleichung (2) kann wie folgt geschrieben werden:

$$\frac{R}{3} c\gamma \frac{dT}{dt} = \lambda \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=R} \quad [\text{kcal/m}^2\text{s}] \quad (3)$$

Multiplizieren wir beide Seiten der Gleichung (3) mit der Oberfläche der Kugel von Radius R :

$$\frac{4}{3} R^3 \pi \gamma c \frac{dT}{dt} = 4R^2 \pi \lambda \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=R} \equiv q \quad [\text{kcal/s}] \quad (4)$$

Die linke Seite der Gleichung (4) ist der Zuwachs des Wärmeinhalts der Kugel, verursacht durch den Wärmetransport q kcal/s, d. h. durch die rechte Seite der Gleichung.

Wenn das erwärmende Gas die Füllung durchströmt, so entsteht auf der Oberfläche der Einzelkörner eine Grenzschicht, durch welche die Wärmeenergie an die Kornoberfläche gelangt. Es sei δ m die radiale Dicke der Grenzschicht, T^* °C die sich radial ändernde Gastemperatur in der Grenzschicht, und schließlich r^* m der veränderliche Radius der Grenzschicht, und benützen wir Gleichung (4) zur Bestimmung der q Wärmemenge, welche in der Zeiteinheit die Grenzschicht durchdringt. Hierzu trennen wir die Veränderlichen der Gleichung (4) und betrachten für eine sehr kurze Zeitdauer q als konstant:

$$\frac{dr^*}{r^{*2}} = \frac{4 \pi \lambda'}{q} dT^* \quad (5)$$

Wir integrieren beide Seiten der Gleichung (5), u. zw. die linke Seite der Dicke der Grenzschicht entsprechend zwischen $(R + \delta)$ und R , und die rechte Seite zwischen der Gastemperatur T' und der Korntemperatur T .

$$\int_{R+\delta}^R \frac{dr^*}{r^{*2}} = \frac{4 \pi \lambda'}{q} (T' - T) \quad (6)$$

An der Oberfläche der in strömendem Gas befindlichen Kugel ist aber die Wärmeübergangszahl per definitionem:

$$\alpha = \frac{1}{R^2} \frac{\lambda}{\int_{R+\delta}^R \frac{dr^*}{r^2}} \quad (7)$$

Es soll aus Gleichung (6) die Wärmemenge q wieder ausgedrückt und im Sinne von Gleichung (7) substituiert werden:

$$q \equiv \frac{4}{3} R^3 \pi \gamma c \frac{dT}{dt} = 4R^2 \pi \alpha (T' - T) \quad [\text{kcal/s}] \quad (8)$$

Gleichung (8) ist die auf eine Kugel angewandte Newtonsche Abkühlungsregel, welche den Wärmezustand des Kornes in einem umgebenden Gas von konstanter Temperatur T' beschreibt. Wenn aber die Wärmekapazität des Einzelkornes und des zu ihm gehörenden Gaselements einander nahe stehen, so muß sich die Temperatur T' in der Zeit ebenfalls ändern. Die Erscheinung kann also nur durch ein aus zwei Differentialgleichungen bestehenden Gleichungssystem

beschrieben werden. Daher schreiben wir die Differentialgleichung (8) auch für ein zu einem Einzelkorn gehörendes Gaselement auf. Hierzu soll das Volumen des letzteren bestimmt werden. Es sei das Gesamtvolumen der Füllung $V \text{ m}^3$, ihr Gewicht $S \text{ kp}$ und die Kornwichte $\gamma \text{ kp/m}^3$. Das Volumen V' des zum Einzelkorn gehörenden Gaselementes ist:

$$V' = \frac{4}{3} R^3 \pi \left(\frac{V\gamma}{S} - 1 \right) = \frac{4}{3} R^3 \pi \eta \quad [\text{m}^3] \quad (9)$$

Gleichung (8) nimmt unter Benützung von Gleichung (9) für das Gaselement folgende Form an:

$$\frac{R}{3} \eta c' \gamma' \frac{dT'}{dt} = -\alpha (T' - \bar{T}) \quad [\text{kcal/m}^2\text{s}] \quad (10)$$

Im Sinne der Ähnlichkeitstheorie der Grenzschicht ist die Wärmeübergangszahl eine Funktion der *Re*-Zahl (mit dem Korndurchmesser gebildet), der *Pr*-Zahl, der im ruhenden Gaszustand gemessenen λ' Wärmeleitzahl und schließlich des Korndurchmessers $2R$.

Bei im Luftstrom frei schwebenden Kornhaufen, (z. B. Rauch) sind die Einzelkörner vom Gesichtspunkt des Wärmeübergangs selbständige Körper, es soll daher die auf frei schwebende Kugeln gültige Wärmeübergangszahl berücksichtigt werden. Diese ist, wenn $0 < Re < 400$ [1]

$$\alpha = (2 + 0.54 Re^{0.5}) \frac{\lambda'}{2R} \quad (11)$$

Bei konsistenten Füllungen, wenn $Re > 400$, ist der Ausdruck für die Wärmeübergangszahl [2]:

$$\alpha = 0.72 Re^{0.7} \frac{\lambda'}{2R} \quad (12)$$

Die *Pr*-Zahl, welche praktisch konstant ist, ist in beiden Gleichungen im numerischen Faktor enthalten.

Die Wärmeübergangszahl kann aus Gleichungen (11) und (12) als das Produkt eines dimensionslosen Faktors und des Quotienten $\lambda'/2R$ dargestellt werden.

$$\alpha = \varrho \frac{\lambda'}{2R} \quad (13)$$

Unter Benützung von Gleichung (13) geht die Gleichung (8) nach Verkürzung in folgende Form über:

$$\frac{2}{3} R^2 \gamma c \frac{dT}{dt} = \varrho \lambda' (T' - T) \quad [\text{kcal/ms}] \quad (14)$$

Gleichung (10) lautet nach derselben Transformation:

$$\frac{2}{3} R^2 \eta \gamma' c' \frac{dT'}{dt} = -\varrho \lambda' (T' - T) \quad [\text{kcal/ms}] \quad (15)$$

Aus den Gleichungen (14) und (15) kann das Differentialgleichungssystem für die Erwärmung der Füllung aufgestellt werden [3]:

$$\begin{aligned} \frac{2R^2}{3} \gamma c \frac{dT}{dt} &= \varrho \lambda' (T' - \bar{T}) & a \\ \frac{2R^2}{3} \eta \gamma' c' \frac{dT'}{dt} &= -\varrho \lambda' (T' - \bar{T}) & b \end{aligned} \quad (16)$$

Die Lösung des Gleichungssystems (16) mit den Anfangsbedingungen $T(0) = T_0$ und $T'(0) = T'_0$ lautet in dimensionsloser Form für das Korn:

$$\frac{T'_0 - T}{T'_0 - T_0} = \frac{p + e^{\omega' t}}{p + 1} \quad (17a)$$

für das Gaselement:

$$\frac{T' - T_0}{T'_0 - T_0} = \frac{1 + p e^{\omega' t}}{1 + p} \quad (17b)$$

wobei

$$p = \frac{\gamma c}{\gamma' c' \eta}$$

$$\omega' = -\frac{3\varrho\lambda'}{2R^2\gamma c} (p + 1) \quad [\text{s}^{-1}] \quad (18)$$

Die Gleichungen (17a) und (17b) beschreiben eine ruhende Füllung, in deren Lücken das Gas ruht. Die Wärmeübergangszahl α kann aber nur in einem strömenden Gas auftreten, daher bedeutet die Zeit t in den Gleichungen (17a) und (17b) die Verweilungsdauer.

Das Gleichungssystem (16) wird auf solche Weise umgeformt, daß es das Temperaturfeld einer ruhenden Füllung und eines strömenden Gases, oder auch einer sich bewegenden Füllung und ebenfalls strömenden Gases beschreibt.

Bei dem Apparat auf Abb. 1 tritt das Gas am unteren Ende des Rohres ein und strömt in die $+x$ Richtung. Im Längenelement Δx verweilt das mit konstanter Geschwindigkeit strömende Gaselement für die Dauer $\Delta t'$. Die Ver-

weilungsdauer des Gaselementes wird durch folgende Differenzgleichung ausgedrückt:

$$\Delta t' = \frac{\Delta x}{v'} \quad (19)$$

Bewegt sich im Apparat auch die Füllung mit der konstanten Geschwindigkeit v , so beträgt die Verweilungsdauer des Füllelementes im Längenelement Δx , ähnlich wie bei Gleichung (19),

$$\Delta t = \frac{\Delta x}{v} \quad (20)$$

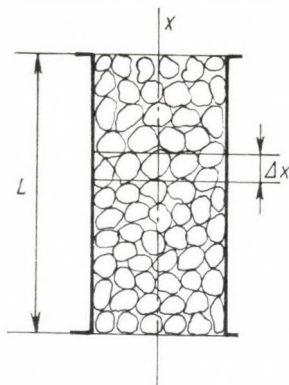


Abb. 1

Die Bewegungsgeschwindigkeit v der Füllung ist stets konstant, die Gasgeschwindigkeit v' ändert sich hingegen im Sinne des Gay-Lussacschen Gesetzes proportional mit der absoluten Temperatur. Gleichzeitig hängt die Gaswichte umgekehrt proportional von der absoluten Gastemperatur ab, und so wird das Produkt der beiden temperaturunabhängig. Es ist daher zweckmäßig, in die aus Gleichung (16) abgeleiteten weiteren Formeln das auf 0°C bezogene Produkt $v'_0 \cdot \gamma'_0$ einzusetzen. Die Wärmeübergangszahl α bzw. deren Faktor $\bar{\rho}$, welcher mit Gleichung (13) definiert wurde, hängt aber tatsächlich von der veränderlichen Gasgeschwindigkeit ab. Da diese letztere im Zähler der Re -Zahl steht und in Gleichung (11) und (12) gleichfalls als Potenz mit gebrochenem Exponenten vorkommt, wird der Mittelwert $\bar{\rho}$ angewendet. Dessen Wert beträgt laut Gleichung (11):

$$\bar{\rho} = \frac{1}{v_1 - v_2} \int_{v_2}^{v_1} (2 + k_1 v^{0.5}) dv = 2 + \frac{2}{3} k_1 \left(\frac{v_0}{T_0} \right)^{0.5} \frac{T_1^{1.5} - T_2^{1.5}}{T_1 - T_2} \quad (11a)$$

wobei

$$k_1 = 0.6 \left(\frac{2R}{\nu} \right)^{0.5} Pr^{0.33}$$

bzw. laut Gleichung (12)

$$\bar{q} = \frac{k_2}{v_1 - v_2} \int_{v_1}^{v_2} v^{0.7} dv = k_2 \left(\frac{v_v}{T_0} \right)^{0.7} \frac{T_1^{1.7} - T_2^{1.7}}{T_1 - T_2} \quad (12a)$$

wobei

$$k_2 = 0.72 \left(\frac{2R}{\gamma} \right)^{0.7}$$

Als erstes untersuchen wir den Fall, in dem das Gas die *ruhende Füllung* durchströmt. Die Temperatur des ruhenden Kornes hängt hier nicht nur von der veränderlichen Apparatenlänge x , sondern auch von der Zeit t ab, welche seit dem Beginn der Erwärmung verstrichen ist. Dasselbe bezieht sich auf das strömende Gaselement, und daher wird der Prozeß durch ein System bestehend aus zwei partiellen Differentialgleichungen beschrieben:

$$\begin{aligned} \frac{2R^2}{3} \gamma c \frac{\partial T}{\partial t} &= \bar{q} \lambda' (T' - T) & a \\ \frac{2R^2}{3} \eta v'_0 \gamma'_0 c' \frac{\partial T'}{\partial x} &= -\bar{q} (T' - T) & b \end{aligned} \quad (21)$$

Die Lösung des partiellen Differentialgleichungssystems (21) mit der Anfangsbedingung $T(x, 0) = T_0$ und der Randbedingung $T'(0, t) = T'_0$ lautet: für das Korn

$$T = T'_0 + (T_0 - T'_0) \left\{ e^{-bx} \left[1 + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{b^i x^i}{i!(i-1)!} \Gamma(i, at) - e^{-at} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(ab)^i}{(i!)^2} x^i t^i \right] - 1 \right\} \quad (22a)$$

für das Gas

$$T' = T'_0 + (T_0 - T'_0) \left\{ e^{-bx} \left[1 + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{b^i x^i}{i!(i-1)!} \Gamma(i, at) \right] - 1 \right\} \quad (22b)$$

Die Zeichen bedeuten hier:

$$\begin{aligned} a &= \frac{\bar{q} \lambda'}{2mR} \quad [s^{-1}] & m &= \frac{R}{3} \gamma c \quad [\text{kcal/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}] \\ & & & \Gamma(i, at) = \int_0^{at} e^{-y} y^{i-1} dy & (23) \\ b &= \frac{\bar{q} \lambda'}{2v'_0 m' R} [m^{-1}] & m' &= \frac{R}{3} \gamma'_0 c' \eta \quad [\text{kcal/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}] \end{aligned}$$

Bei der Aufstellung des Gleichungssystems (21) haben wir die zeitliche Änderung der Gastemperatur im Apparatelement — da es evident sehr klein sein muß — vernachlässigt. Wenn wir von dieser Vereinfachung keinen Gebrauch machen, so erhält das Differentialgleichungssystem (21) folgende Form:

$$\begin{aligned} \frac{2R^2}{3} \gamma c \frac{\partial T}{\partial t} &= \bar{\rho} \lambda' (T' - T) \\ \frac{2k^2}{3} \eta \gamma'_0 c' \left(v'_0 \frac{\partial T'}{\partial x} + \frac{\partial T'}{\partial t} \right) &= -\bar{\rho} \lambda (T' - T) \end{aligned} \quad (21a)$$

Die Lösung des partiellen Differentialgleichungssystems (21a) mit den Anfangsbedingungen $T(x, 0) = T_0$, und $T'(x, 0) = T'_0$, sowie mit der Randbedingung $T'(0, t) = T'_0$ ist für das Korn:

$$\frac{T - T_0}{T'_0 - T_0} = a e^{-bx} \int_0^{t - \frac{x}{v'}} e^{-a\xi} I_0(2\sqrt{abx\xi}) d\xi$$

bzw. für das Gas:

$$\frac{T' - T_0}{T'_0 - T_0} = e^{-bx} \left[e^{-a \left(t - \frac{x}{v'} \right)} I_0 \left(2 \sqrt{abx \left(t - \frac{x}{\sigma'} \right)} \right) + a \int_0^{t - \frac{x}{v'}} e^{-a\xi} I_0(2\sqrt{abx\xi}) d\xi \right]$$

Hierbei ist

$$a = \frac{3\bar{\rho}\lambda'}{2R^2\gamma c} \quad b = \frac{3\bar{\rho}\lambda'}{2R^2\eta v'_0 \gamma'_0 c'}$$

I_0 ist die abgeänderte Besselsche Funktion 0-ter Ordnung mit imaginärem Argument.

Alle vier Lösungen enthalten unendliche Reihen und sind daher für numerische Rechnungen schwer brauchbar.

Beim zweiten untersuchten Fall *bewegen sich Gas und Füllung in derselben Richtung* (siehe Abb. 1), und zwar in der $+x$ Richtung. Das Differentialgleichungssystem ist mit System (16) dem Wesen nach gleich, bei seiner Aufstellung werden wir — da es sich hier bereits um die Untersuchung eines stationären Verlaufes handelt — nach Durchführung des Grenzüberganges sowohl Gleichung (19) als auch (20) anwenden. Hier ist die Temperatur nur die Funktion der Apparatenlänge x und von der vom Beginn der Erwärmung verstrichenen Zeit unabhängig. Dementsprechend besteht das Gleichungssystem aus zwei gewöhnlichen Differentialgleichungen, u. zw.:

für das Korn:

$$\frac{2 R^2}{3} v \gamma c \frac{dT}{dx} = \bar{\rho} \lambda' (T' - T)$$

und für das Gas:

$$\frac{2 R^2}{3} v'_0 \gamma'_0 c' \eta \frac{dT'}{dx} = -\bar{\rho} \lambda' (T' - T) \quad (24)$$

Die Lösung des Differentialgleichungssystems (24) mit den Randbedingungen $T(0) = T_0$ und $T'(0) = T'_0$ für das Korn:

$$\frac{T'_0 - T}{T'_0 - T_0} = \frac{p + e^{\omega'x}}{p + 1} \quad (25a)$$

und für das Gaselement:

$$\frac{T' - T_0}{T'_0 - T_0} = \frac{1 + p e^{\omega'x}}{1 + p} \quad (25b)$$

wobei

$$p = \frac{v \gamma c}{v' \gamma' c' \eta} \quad \omega' = -\frac{3 \rho \lambda'}{2 v R^2 \gamma c} (p + 1) \quad [\text{m}^{-1}] \quad (26)$$

Schließlich untersuchen wir ein System, in welchem sich *die Füllung in der Richtung $-x$ und das Gas in der Richtung $+x$, also in entgegengesetztem Sinn* bewegt. Hier werden — da ebenfalls ein stationärer Verlauf untersucht wird — wieder beide Gleichungen (19) und (20) eingebaut und vom Differentialgleichungssystem (16) ausgegangen:

$$\begin{aligned} \frac{R^2}{3} v' \gamma' c' \eta \frac{dT'}{dx} &= \rho \lambda' (T' - T) \\ \frac{R^2}{3} v \gamma c \frac{dT}{dx} &= \rho \lambda' (T' - T) \end{aligned} \quad (27)$$

Die Lösung des Gleichungssystems (27) mit den Randbedingungen $T(L) = T_0$ und $T'(0) = T'_0$ ist

für das Korn:

$$\frac{T'_0 - T}{T'_0 - T_0} = \frac{e^{\omega(L-x)} - p e^{\omega L}}{1 - p e^{\omega L}} \quad (28a)$$

und für das Gaselement:

$$\frac{T' - T}{T'_0 - T_0} = \frac{1 - p e^{\omega(L-x)}}{1 - p e^{\omega L}} \quad (28b)$$

wobei

$$p = \frac{v \gamma c}{v' \gamma' c' \eta} \quad \omega = \frac{3 \rho \lambda'}{2 v R^2 \gamma c} (p - 1) \quad [\text{m}^{-1}] \quad (29)$$

1.1.1 Anwendungen

Aus den Gleichungen (25b) und (28b) kann die Apparatenlänge bestimmt werden, bei welcher die körnige Füllung die gewünschte Endtemperatur T_v gerade erreicht. Hierzu setzen wir in die beiden angeführten Formeln an Stelle der Längskoordinate x die Gesamtapparatenlänge L (diese wird jetzt als unbekannt angenommen) und drücken dieselbe durch Inversion der Formel aus.

Die Apparatenlänge beträgt laut Formel (25b):

$$L = \frac{1}{\omega'} \ln[\Delta(p - 1) - p] \quad (25c)$$

In Formel (25c) wurde die dimensionslose Temperatur mit der Abkürzung

$$\frac{T'_0 - T}{T'_0 - T_0} = \Delta$$

bezeichnet.

Die Apparatenlänge beträgt laut Formel (28b):

$$L = \frac{1}{\omega} \ln \frac{\Delta}{1 - p(1 - \Delta)} \quad (28c)$$

Die Ausdrücke (25c) und (28c) sind nur in einem engen Bereich anwendbar, da die reine Erwärmung körniger Füllungen in der Praxis kaum vorkommt. Sobald sich während der Erwärmung des Satzes auch ein exothermer oder endothermer Prozeß abspielt, sind die Formeln (25) und (28) nicht mehr brauchbar. Im Anhang wird für die Anwendung der Formel (28) ein Zahlenbeispiel mitgeteilt.

1.2 Stofftransport zwischen körniger Füllung und Gas

Hier werden folgende vereinfachende Bedingungen berücksichtigt:

- a) Die Füllung besteht aus untereinander gleichgroßen Kugeln.
- b) Der radiale Konzentrationsgradient des die Füllung durchströmenden Gases kann vernachlässigt werden.
- c) Der Apparat ist vollkommen dicht.
- d) Die Diffusion in Strömungsrichtung kann im Verhältnis zum konvektiven Stofftransport im strömenden Gas vernachlässigt werden.

Die vereinfachenden Bedingungen *a*) und *b*) sind hier unter denselben Verhältnissen gültig wie beim Wärmetransport. Die Bedingung *c*) ist im allgemeinen, die Bedingung *d*) in industriellen Apparaten meistens erfüllt.

Wenn sich der Stofftransport durch die die Körner umhüllende Grenzschicht ausschließlich infolge Diffusion abspielt, dann kann dieser durch Ficks zweites Gesetz in Kugelkoordinaten abgefaßt wie folgt beschrieben werden:

$$\frac{\partial C'}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C'}{\partial r} \right) \quad (30)$$

Gleichung (30) besitzt dieselbe Struktur wie die in Kugelkoordinaten abgefaßte Fouriersche Grundgleichung (1), wenn man in dieser die Temperatur T' mit der veränderlichen Gaskonzentration C' [m^3/m^3] und die Wärmeleitfähigkeit λ durch die Diffusionskonstante D [m^2/s] ersetzt. Da es sich um Stofftransport handelt, bleibt die Wärmekapazität $c\gamma$ kcal/ m^3 °C als Faktor aus. Der vollkommene Isomorphismus der Gleichungen (30) und (1) ermöglicht die wiederholte Anwendung des Gedankenganges, welchen wir bei Gleichungen (4)–(15) folgten. Beim Stofftransport entspricht der Gleichung (3)

$$w \equiv \frac{4}{3} R^3 \pi \frac{dC'}{dt} = 4 R^2 \pi D \left(\frac{\partial C'}{\partial r} \right)_{r=R} \quad [\text{m}^3/\text{s}] \quad (31)$$

und der auf eine Kugeloberfläche bezogene Newtonschen Abkühlungsregel (8)

$$w \equiv \frac{4}{3} R^3 \pi \frac{dC'}{dt} = 4 R^2 \pi \beta (C' - C_i) \equiv 2 R \pi \bar{q} D (C' - C_i) \quad (32)$$

wobei C_f [m^3/m^3] die Oberflächenkonzentration des diffundierenden Komponenten ist. β [m/s] ist die auf Kugelgröße bezogene Stoffübergangszahl, manchmal auch Gasaustauschzahl genannt. Die Ausdrücke (11) und (12), welche die Wärmeübergangszahl λ bestimmten, definieren gleichfalls den Faktor β , falls in ihnen die Pr -Nummer durch die Sc -Nummer und die Wärmeleitfähigkeit λ durch die Diffusionskonstante D ersetzt wird. Falls der Quotient der Pr - und Sc -Nummer, die Lewis-Zahl = 1 ist, so bleibt auch der numerische Faktor unverändert. Ähnlich wie bei Formel (13) kann die Stoffübergangszahl β stets als Produkt einer dimensionslosen Zahl und des Quotienten $D/2R$ ausgedrückt werden.

$$\beta = \bar{q} \frac{D}{2R} \quad (13a)$$

Die Formel (13a) wurde bei der Aufstellung der Gleichung (32) bereits berücksichtigt.

Gleichung (32) kann physikalisch schwer versinnlicht werden und wurde nur wegen ihrer vollständigen Analogie mit Gleichung (8) hier angeführt. Sie beschreibt eine Gaskugel, deren mittlere Konzentration C ist und an deren Oberfläche — die man sich als gasdurchlässige Blase vorstellen kann — sich in strömendem Gas mit Konzentration C' eine Grenzschicht bildet.

Zur reellen Beschreibung des Systems »Korn—Gaselement« ändert man die Gleichung (32) im Sinne des bei Gleichungen (8)—(15) befolgten Gedankenganges und berücksichtigt, daß sich beim Stofftransport der Gesamtradius des Kornes oft ändert. In diesem Fall entspricht Gleichung (15) (wir schreiben r statt R , um die Veränderlichkeit anzudeuten) hier:

$$w \equiv \frac{2r^2}{3} \eta \frac{dC'}{dt} = -\bar{\varrho} D (C' - C_i) \quad (33)$$

Besteht in der Grenzschicht außer der Diffusion auch ein Querstrom, so sind die Gleichungen (31) und (32) nicht mehr gültig. Den Effekt eines Querstromes können wir am besten anhand von Beispielen erläutern.

Betrachten wir als erstes einen Wassertropfen, welcher im Luftstrom schwebt und auf dessen Oberfläche aus der feuchten Luft Wasser kondensiert. Die Erscheinung, die sich in der Grenzschicht auf der Tropfenoberfläche abspielt, wird durch das Stefansche Gesetz beschrieben. Wasserdampf und Luft diffundieren in der Grenzschicht in entgegengesetzter Richtung; gleichzeitig durchquert ein Wasserdampfstrom aus dem umgebenden Gasraum die Grenzschicht und ersetzt an der Tropfenoberfläche den sich ständig kondensierenden Dampfanteil. Es entsteht also eine zentripetale Querströmung durch die Grenzschicht.

Betrachten wir die zentripetale Richtung als positiv, so kann diese Doppelperscheinung auf Grund von Gleichung (31) durch folgende Differentialgleichung erfaßt werden [4]

$$w = -4r^{*2} \pi \left(D \frac{\partial C^*}{\partial r^*} - C^* v \right) \quad (34)$$

wobei v [m/s] die Geschwindigkeit des Querstromes,

C^* [m³/m³] die radial veränderliche Dampfkonzentration ist.

Das Produkt C^*v ist aber laut Stefan bekannterweise:

$$C^* v = -D \frac{C^*}{1 - C^*} \frac{\partial C^*}{\partial r^*} \quad (35)$$

Setzen wir Gleichung (35) in (34) ein:

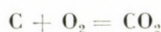
$$w = -4r^{*2} \pi \left(D \frac{\partial C^*}{\partial r^*} + D \frac{C^*}{1 - C^*} \frac{\partial C^*}{\partial r^*} \right) \quad (36)$$

und bringen wir die rechte Seite auf gleichen Nenner:

$$w = -4r^{*2}\pi D \frac{1}{1-C^*} \frac{\partial C^*}{\partial r^*} \quad (37)$$

Gleichung (37) ist das Stefansche Gesetz auf die Kugeloberfläche bezogen. Das Vorzeichen ist negativ, da das Stefansche Gesetz in ursprünglicher Form Verdampfung beschreibt, und die Kondensation den entgegengesetzten Prozeß darstellt.

Als zweites betrachten wir das Verbrennen einer Kohlenstoffkugel, welche in Luftstrom schwebt. Die Reaktionsgleichung lautet



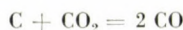
Das Volumen des Sauerstoffs, welcher aus der Luft verbraucht wird, ist gleich des CO_2 -Volumens, welches auf der Kornoberfläche entsteht. Die Geschwindigkeiten $+v$ und $-v$ der Querströme von O_2 bzw. CO_2 gleichen sich gerade aus. Der Transport verläuft ausschließlich durch Diffusion, so daß die Erscheinung durch Gleichung (31) beschrieben werden kann. Wir schreiben Gleichung (31) mit Hilfe von Gleichung (35) in folgender Form auf:

$$w = -4r^{*2}\pi \left(D \frac{\partial C^*}{\partial r^*} + D \frac{C^*}{1-C^*} \frac{\partial C^*}{\partial r^*} - D \frac{C^*}{1-C^*} \frac{\partial C^*}{\partial r^*} \right) \quad (38)$$

Auf den gleichen Nenner gebracht:

$$w = -4r^{*2}\pi D \frac{1-C^*}{1-C^*} \frac{\partial C^*}{\partial r^*} \quad (39)$$

Als drittes Beispiel wählen wir eine Kohlenstoffkugel, welche in einem Rauchgasstrom schwebt und den CO_2 -Gehalt desselben reduziert. Die Reaktionsgleichung lautet:



Der Geschwindigkeit $+v$ des CO_2 -Querstromes entspricht eine Geschwindigkeit $-2v$ beim CO -Querstrom, und das resultiert in einem zentrifugalen Gesamtquerstrom von der Geschwindigkeit $-v$. Diese Erscheinung beschreibt Gleichung (36) entsprechend die hier folgende Differentialgleichung:

$$w = -4r^{*2}\pi \left(D \frac{\partial C^*}{\partial r^*} + D \frac{C^*}{1-C^*} \frac{\partial C^*}{\partial r^*} - 2D \frac{C^*}{1-C^*} \frac{\partial C^*}{\partial r^*} \right) \quad (40)$$

Auf den gleichen Nenner gebracht:

$$w = -4 r^{*2} \pi D \frac{1 - 2 C^*}{1 - C^*} \frac{\partial C^*}{\partial r^*} \quad (41)$$

Bezeichnen wir den Stoffstrom des gasförmigen Endprodukts, der in entgegengesetzter Richtung wie der w Stoffstrom des Ausgangs-Gaskomponenten durch die Grenzschicht strömt mit w' bzw. den Quotienten der beiden w'/w mit μ . Bei Gasreaktionen, welche sich bei mäßigem Druck abspielen, und bei welchen folglich die reagierenden Gase als ideal gelten können, kann der auf die Zeiteinheit entfallende Volumenbruch w'/w durch den Molbruch n'/n der Reaktionsgleichung ersetzt werden, wobei n die Zahl der verbrauchten, und n' die Zahl der entstehenden Mole ist. Mit Hilfe obiger Bezeichnungen lassen sich die Gleichungen (37), (39) und (41) in folgender Form verallgemeinern:

$$w = -4 r^{*2} \pi D \frac{1 - \mu C^*}{1 - C^*} \frac{\partial C^*}{\partial r^*} \quad (42)$$

Gleichung (42) bestimmt aber nur das Stoffvolumen, welches in der Zeiteinheit eine beliebige Kugeloberfläche innerhalb der Grenzschicht durchströmt. Den Transport, welcher sich durch die vollständige Dicke der Grenzschicht abspielt, erhält man durch Integration der Gleichung (42). Hierzu benützen wir den bei Gleichungen (4)–(15) bereits angewandten Gedankengang und erhalten folgende Gleichung:

$$w = -2 R \pi \rho D \left[\mu (C' - C_i) + (1 - \mu) \ln \frac{1 - C'}{1 - C'} \right] \quad (43)$$

Hierbei ist C' [m^3/m^3] die Konzentration des reagierenden Gaskomponenten im Gasraum

C'_f [m^3/m^3] die Konzentration des reagierenden Gaskomponenten auf der Kornoberfläche.

Gleichung (43) ist die allgemeine Gleichung des Stofftransportes durch die Grenzschicht.

Mit dem bei der Ableitung der Gleichungen (34)–(43) angewandten Gedankengang gelang die Verallgemeinerung der rechten Seite von Gleichung (33). Die Gasmenge w kann aber auch mit der linken Seite der Gleichung (33) ausgedrückt werden, und wir untersuchen nun, auf welche Weise diese von dem die Grenzschicht durchströmenden Querstrom beeinflusst wird.

Es sei V' m^3 das Volumen des zu einem Korn gehörenden Gaselementes zu einem beliebigen Zeitpunkt des Prozesses, V'_0 m^3 dasselbe beim Anfangszeit-

punkt. Mit Hilfe dieser Volumina und des Faktors μ läßt sich die Gaskonzentration C' in folgender Weise ausdrücken:

$$C' = \frac{VC'}{V_0 - (1 - \mu)(V_0 C'_0 - VC')} \quad (44)$$

wobei C'_0 die Anfangsgaskonzentration bedeutet.

Aus Gleichung (44) folgt:

$$V = V_0 - (1 - \mu)(V_0 C'_0 - VC')$$

oder in Differentialform

$$\frac{dV}{V} = (1 - \mu)dC' + (1 - \mu)\frac{dV}{V}C' \quad (45)$$

Die Lösung der Differentialgleichung (45) mit den Randwerten $V(0) = V_0$ und $C'(0) = C'_0$ ist die folgende:

$$V = V_0 \frac{1 - (1 - \mu)C'_0}{1 - (1 - \mu)C'}$$

Im Apparat konstanten Querschnitts ist die Volumänderung laut (46) mit der Änderung der linearen Geschwindigkeit v gleichwertig.

$$v = v_0 \frac{1 - (1 - \mu)C'_0}{1 - (1 - \mu)C'} \quad (46)$$

Mit Hilfe der Gleichungen (9), (19) und (46) wird w ausgedrückt:

$$w = \frac{4}{3} R^3 \pi \eta v'_0 \frac{1 - (1 - \mu)C'_0}{[1 - (1 - \mu)C']} \frac{dC'}{dx} \quad (47)$$

Bei strömendem Gas und konstantem Apparatenquerschnitt erscheint die Änderung des zu einem Korn gehörenden elementaren Gasvolumens in der Form einer Geschwindigkeitsänderung des Gasstromes. Deshalb ist die Anfangsgeschwindigkeit v'_0 in Gleichung (47) eingesetzt.

Aus der Gleichsetzung von Gleichung (47) und (43) folgt:

$$\frac{2}{3} R^2 \eta v'_0 \frac{1 - (1 - \mu)C'_0}{[1 - (1 - \mu)C']} \frac{dC'}{dx} = - \varrho D \left[\mu(C' - C_t) + (1 - \mu) \ln \frac{1 - C'_t}{1 - C} \right] \quad (48)$$

Die Gleichung (48) ist die verallgemeinerte Stoffbilanz des Systems »Korn—strömendes Gas« bezogen auf die Zeiteinheit und auf ein Gaselement. Bevor wir die Stoffbilanz auch für ein Korn aufstellen, müssen wir den Mechanismus eines solchen Prozesses gründlicher untersuchen, bei welchem ein Komponent des Gaselementes mit dem Stoff des Kornes auf der Oberfläche reagiert. Man kann zwei verschiedene Fälle unterscheiden. Im ersten, einfacheren Fall nimmt der Stoff des Kornes am Prozeß nicht teil. (Z. B. katalytische Gasreaktion, die sich an der Oberfläche der körnigen Füllung zwischen den Komponenten des strömenden Gases abspielt.) Hier genügt die Gleichung (48) allein zur Beschreibung des Prozesses und die Aufstellung eines Gleichungssystems ist nicht notwendig. Im zweiten Fall, in dem das Korn an der Reaktion teilnimmt, vergrößert oder verkleinert es sich. (Verbrennung des Kornes, Verdunstung des Tropfens, Kondensation an der Oberfläche des Kornes oder des Tropfens, Chemisorption oder -desorption usw.) In diesem zweiten Fall wird der Prozeß stets von einer Aggregatzustandsänderung begleitet.

Ist γ' das spezifische Gewicht $\rightarrow \leftarrow$ der reagierenden Komponente des Gasmischs bei der Temperatur und dem Druck des Prozesses, und γ das spezifische Gewicht des Kornes (oder Tropfens) und vergrößert oder verkleinert sich das Volumen des dichten Kornes (oder Tropfens), so ergibt sich für ein Korn mit Anfangsradius R und Bewegungsgeschwindigkeit v , auf Grund der Gleichungen (20) und (48) die Stoffbilanz:

$$r \frac{dr}{dx} = \pm \frac{3 \gamma' \bar{\rho} DM}{2 v \gamma \mu M'} \left[\mu(C' - C_f) + (1 - \mu) \ln \frac{1 - C_f}{1 - C'} \right] \quad (49)$$

Der Faktor $M/\mu M'$, der Quotient der Äquivalentgewichte beider reagierenden Stoffe soll nur dann eingesetzt werden, wenn sich eine chemische Reaktion abspielt. Bei Verdunstung oder Kondensation wird er weggelassen.

Aus den Stoffbilanzen (48) und (49) kann schließlich das Differentialgleichungssystem aufgestellt werden, welches den zeitlichen Ablauf des Stofftransportes in allgemeiner Form beschreibt. Zur besseren Übersicht ordnen wir die Gleichungen (48) und (49) und schreiben sie in Form eines Gleichungssystems wieder auf:

$$\begin{aligned} \frac{dC'}{dx} &= \pm ar [1 - (1 - \mu) C'] \left[\mu(C' - C_f) + (1 - \mu) \ln \frac{1 - C_f}{1 - C'} \right] & \text{a)} \\ \frac{dr}{dx} &= \pm \frac{b}{r} \left[\mu(C' - C_f) - (1 - \mu) \ln \frac{1 - C_f}{1 - C'} \right] & \text{b)} \end{aligned} \quad (50)$$

Hierbei ist

$$a = \frac{3 \bar{\rho} D}{2 v'_0 \eta [1 - (1 - \mu) C'_0] R^3} \quad [\text{m}^{-2}]; \quad b = \frac{3 \bar{\rho} D \gamma' M}{2 v \gamma \mu M'} \quad [\text{m}] \quad (51)$$

Wächst oder fällt das Volumenelement des zu einem Korn gehörenden Lückenraumes parallel mit dem Korn, so wird Gleichungssystem (50) durch folgendes ersetzt:

$$\begin{aligned} \frac{dC'}{dx} &= \pm \frac{a}{r^2} [1 - (1 - \mu)C'] \left[\mu(C' - C_f) + (1 - \mu) \ln \frac{1 - C_f}{1 - C'} \right] \quad \text{a)} \\ \frac{dr}{dx} &= \pm \frac{b}{r} \left[\mu(C' - C_f) + (1 - \mu) \ln \frac{1 - C_f}{1 - C'} \right] \quad \text{b)} \end{aligned} \quad (52)$$

Hier ist

$$a = \frac{3 \bar{\varrho} D}{2 v'_0 \eta [1 - (1 - \mu) C'_0]} \quad [\text{m}]; \quad b = \frac{3 \bar{\varrho} D \gamma' M}{2 v \gamma M' \mu} \quad [\text{m}] \quad (53)$$

Gleichungssystem (50) wird dort angewandt, wo sich die ihre Volumina ändernden Körner gegenseitig nicht berühren, z. B. bei Staubkörnern, die im Gasstrom schweben. Gleichungssystem (52) bezieht sich auf solche Füllungen, bei welchen sich die Körner gegenseitig stützen und z. B. bei ihrer Schwindung Füllung und Lückenraum in gleichem Maße schwinden.

Der Faktor ϱ hängt laut Gleichungen (11) und (12) über die *Re*-Zahl vom Kornradius ab. Ändert sich der Radius, so muß sich auch der Faktor ϱ ändern. In den Ausdrücken (11) und (12) kommen die Potenzen der *Re*-Zahl mit gebrochenem Exponenten vor, und deren genaue Verfolgung würde die Gleichungssysteme (50) und (52) noch weiter komplizieren. Daher wurde ein Mittelwert $\bar{\varrho}$ angewandt, welcher das nach dem veränderlichen Radius r integrierte Mittel des Faktors ϱ darstellt. Der Wert desselben beträgt, wenn der Anfangsradius R und der Endradius $r = \varphi R$ ist, laut Gleichung (11):

$$\bar{\varrho} = \frac{1}{1 - \varphi} [(2 + k\sqrt{R}) - \varphi(2 + k\sqrt{\varphi R})] \quad (54)$$

Laut Gleichung (12) aber:

$$\bar{\varrho} = \frac{k^* R^{0.7}}{1.7(1 - \varphi)} (1 - \varphi^{1.7}) \quad (55)$$

Hierbei ist

$$k = \left(\frac{v'}{\nu} \right)^{0.5}; \quad k^* = \left(\frac{v'}{\nu} \right)^{6.7} \quad (56)$$

wobei ν [m^2/s] die kinematische Viskosität des Gases bedeutet.

Die Gleichungen der Gleichungssysteme (50) und (52) sind transzendent und können auch dann nicht linearisiert werden, wenn man sich mit dem ersten

Glied des logarithmischen Ausdrucks begnügt. Ihre Lösungen enthalten unendliche Reihen, bei welchen für die Koeffizienten der einzelnen Glieder nur Rekursionsformeln angegeben werden können. Die Lösung ist daher für technische Berechnungen ungeeignet.

Aus den Gleichungssystemen (50) und (52) ist auf den ersten Blick festzustellen, daß sie sich bei $\mu = 1$ wesentlich einfacher gestalten [5]. Ist $\mu = 1$, so erscheint das Differentialgleichungssystem (50) in folgender Form:

$$\begin{aligned}\frac{dC'}{dx} &= \pm ar(C' - C_f) \\ \frac{dr}{dx} &= \pm \frac{b}{r}(C' - C_f)\end{aligned}\quad (57)$$

und Gleichungssystem (52):

$$\begin{aligned}\frac{dC'}{dx} &= \pm \frac{a}{r^2}(C' - C_f) \\ \frac{dr}{dx} &= \pm \frac{b}{r}(C' - C_f)\end{aligned}\quad (58)$$

Bei Gleichungssystem (57) ist

$$\bar{a} = \frac{3 \varrho D}{2 v' \eta} \quad [\text{m}]$$

und bei Gleichungssystem (58):

$$a = \frac{3 \varrho D}{2 v' \eta R^3} \quad [\text{m}^{-2}]$$

Den Wert von b bei beiden siehe (51).

Wenn auch die Lösungen der Gleichungssysteme (57) und (58) nicht immer eine geschlossene Form annehmen, so können sie doch stets durch bekannte und tabellierte Funktionen in für technische Berechnungen gangbarer Form ausgedrückt werden, und wenn $\mu = 1$, dann ergeben sie exakte Resultate. Wenn $\mu \neq 1$, dann werden sie umso ungenauer je größer der die Linearität störende Faktor ist. Bezeichnen wir diesen Faktor mit Z und bestimmen wir ihn auf die Weise, daß wir die erste Gleichung des Gleichungssystems (50) mit der ersten Gleichung des Gleichungssystems (57) dividieren:

$$Z = \frac{[1 + (\mu - 1) C']}{1 + (\mu - 1) C'_0} \left(\mu + \frac{1 - \mu}{C' - C'} \ln \frac{1 - C'_f}{1 - C'} \right) = z_1 z_2 \quad (59)$$

Das Ergebnis wäre dasselbe, wenn wir die erste Gleichung des Gleichungssystems (52) mit der ersten Gleichung des Gleichungssystems (58) dividiert hätten. Deshalb wählten wir die erste und nicht die zweite Gleichung, weil in der ersten der Wert des Störfaktors größer ist, und wir suchen den maximalen mittleren Fehler.

Zur Vereinfachung der Fehlerberechnung gehen wir mit bewußtem Fehler so vor, daß wir die Faktoren z_1 und z_2 des Ausdrucks (59) gesondert untersuchen. Der durch den Faktor z_1 verursachte maximale Fehler ergibt sich aus dem integrierten Mittel zwischen den Konzentrationsgrenzen 0 und C'_0 :

$$z_1 = \frac{1}{C'_0} \int_0^{C'_0} \frac{[1 + (\mu - 1)C']}{1 + (\mu - 1)C'_0} dC' = \frac{1}{2} \frac{2 + (\mu - 1)C'_0}{1 + (\mu - 1)C'_0} \quad (60)$$

In den meisten realen Fällen ist $0 < \mu < 2$. Der maximale Fehler, wenn $\mu = 0$:

$$\bar{z}_1 = \frac{1}{2} \frac{2 - C'_0}{1 - C'_0} \quad (61)$$

und wenn $\mu = 2$:

$$\bar{z}_1 = \frac{1}{2} \frac{2 + C'_0}{1 + C'_0} \quad (62)$$

Ist z. B. $C'_0 = 0,2$, so beträgt laut Gleichung (61) $z_1 = 1,123$ und laut Gleichung (62) $z_1 = 0,910$.

Den durch den Faktor z_2 verursachten mittleren maximalen Fehler erhält man durch die Berechnung des integrierten Mittels zwischen den Konzentrationsgrenzen C'_f und C'_0 . Da der Maximalfehler gesucht wird, muß entweder C'_f oder C'_0 mit dem Wert 0 eingesetzt werden. Ist $C'_f = 0$, dann ist das integrierte Mittel des Fehlerfaktors z_2 :

$$\bar{z}_2 = \frac{1}{C'_0} \int_0^{C'_0} \left[\mu + \frac{1 - \mu}{C'} \ln(1 - C') \right] dC' = \mu + (1 - \mu) \frac{4}{4 - C'_0} \quad (63)$$

In der Berechnung ersetzen wir den logarithmischen Ausdruck mit dem ersten Glied seiner unendlichen Reihe. Wählen wir den Wert von μ auf 0 oder auf 2, dann ist der Mittelwert des Fehlerfaktors z_2 :

$$\bar{z}_2 = \frac{4}{4 - C'_0} \quad \text{bzw.} \quad z_2 = 2 - \frac{4}{4 - C'_0} \quad (64)$$

Beispielsweise soll C'_0 wieder 0,2 und $\mu = 0$ sein, dann ergibt sich für $z_2 = 1,05$. bzw. $z_2 = 0,95$

Auf Grund der Ausdrücke (61) und (64) kann festgestellt werden, daß wenn $0 < \mu < 2$ und die Volumenänderung des Gaselementes infolge der Querströme auf den Gesamtprozeß bezogen kleiner als 20% ist, dann ist der begangene Fehler bei Benützung der Gleichungssysteme (57) und (58) geringer als 16%. Den Fehler $Z\%$ gibt grob annähernd die folgende Formel an:

$$Z\% < 80 C'_0 \text{ wenn } C'_0 < 0,2 \quad (65)$$

Der begangene Fehler ist bei technischen Berechnungen zulässig und so können die Gleichungssysteme (57) und (58) auf zahlreichen Gebieten der Technik angewendet werden, z. B. bei der Berechnung von Kohlendgasgeneratoren und Trockeneinrichtungen, bei Trocknern aber nur in dem Fall, wenn die Temperatur des Trockenmediums wesentlich unter dem Siedepunkt der vertriebenen Flüssigkeitskomponente liegt.

Bezüglich des Bewegungszustandes der körnigen Füllung und des Gases zu einander und zum Apparat gemessen, untersuchen wir nur die auch industriell wichtigen Fälle des Gleichstromes und Gegenstromes. Die Gleichungssysteme (50), (51), (57) und (58) folgen den verschiedenen Bewegungszuständen mit Änderung der Vorzeichen. Es ist daher überflüssig, die Gleichungssysteme für jeden Bewegungszustand gesondert aufzustellen. Es ist einfacher, wenn man die Änderungen der Vorzeichen infolge der verschiedenen Bewegungszustände tabellarisch darstellt. Die senkrechten Rubriken der Tab. I enthalten zwei Vorzeichen, deren erstes das Vorzeichen der rechten Seite der Stoffbilanz-Differentialgleichung des Gaselementes, und deren zweites jenes des Kornes ist.

Tabelle I

Korn	Gas	Ruhend, halbströmend oder Gleichstrom		Gegenstrom	
Wachsend	Verdünnung	-	+	+	+
Vermindernd	Anreicherung	+	-	-	-
Vermindernd	Verdünnung	-	-	+	-

Bei obiger Anwendung der Vorzeichen sind die linken Seiten der Gleichungen (50), (51), (57) und (58) stets positiv.

Auf Grund der Tabelle I kann man aus den vier Gleichungssystemen je drei, d. h. insgesamt 12 Lösungen finden. Einige von diesen entsprechen jedoch physikalisch keinem reellen Prozeß, daher werden die Lösungen bei den einzelnen Anwendungsgebieten angeführt.

1.2.1 Anwendungen

Brennen der Kohlschicht

In industriellen Feuerungen wird die Kohle entweder in Form von groben Körnern in einem Glutbett, oder in Form von Kohlenstaub in einer Kohlenstaubflamme verbrannt. Im Glutbett vermindert sich das Volumen der Kohlenkörner ungefähr proportional mit dem ausgebrannten Teil, und parallel damit vermindert sich auch der Lückenraum der brennenden Schicht. In der Kohlenstaubflamme verändert sich hingegen der Lückenraum während des Brandes nicht, da im Ausgangsmedium der Flamme, im Kohlenstaubnebel, die Körner sich gegenseitig nicht stützen und ihr Eigenvolumen nur einen vernachlässigbaren Anteil des Volumens der Speiseluft bildet.

Zur Beschreibung der Verbrennung im Glutbett auf dem Rost verwendet man Gleichung (58), zur Beschreibung der Verbrennung in der Flamme Gleichungssystem (57).

Zur Lösung der Gleichungssysteme ist die Kenntnis der O_2 -Konzentration C'_f an der Kornoberfläche notwendig. Solange diese unbekannt ist, enthält das aus zwei Gleichungen bestehende System vier Unbekannte und ist daher unbestimmt. Es muß demnach ein Zusammenhang zwischen der O_2 -Konzentration des Gaselements C' und der O_2 -Oberflächenkonzentration C'_f gefunden werden.

Nehmen wir an, daß die O_2 -Konzentration an der Oberfläche des brennenden Kornes 0 beträgt. In dem Fall ist die Geschwindigkeit w_0 der Sauerstoffabnahme im Sinne der Gleichung (32):

$$w_0 = -2r\pi\rho DC' \quad (66)$$

Der physikalische Sinn der Gleichung (66) ist, daß ein jedes O_2 -Molekel, welches die Oberfläche erreicht, sich mit je einem C-Atom verbindet. Im Sinne des Arrheniusschen Gesetzes ist dies aber nur bei unendlich hoher Temperatur der Fall. Bei endlicher Temperatur beträgt der Volumenanteil V' jener Molekel, welche über die zur Reaktion nötige kinetische Energie verfügen, im Verhältnis zum Gasvolumen V'_0 :

$$V' = V'_0 e^{-\frac{A}{RT}} \quad (67)$$

Hier ist R' die universelle Gaskonstante kcal/kmol °K
 A die scheinbare Aktivierungsenergie kcal/kmol
 T die absolute Temperatur °K

Der Zusammenhang (67) ist aber auch für jenes O_2 -Volumen w_0 gültig, welches in der Zeiteinheit die Kornoberfläche erreicht:

$$w = w_0 e^{-\frac{A}{RT}} \quad (68)$$

Im Sinne der Gleichungen (66) und (68) gestaltet sich Gleichung (32) mit Rücksicht auf das die Grenzschicht tatsächlich durchdiffundierende O_2 -Volumen wie folgt:

$$w = -2r\pi\rho D e^{-\frac{A}{RT}} C' = -2r\pi\rho D \Omega C' \quad (69)$$

Vergleicht man die Gleichungen (69) und (32), so besteht zwischen der Konzentration C' des Gaselementes und der Oberflächenkonzentration C'_f an der Kornoberfläche folgender Zusammenhang

$$C'_f = (1 - \Omega) C' \quad (70)$$

Das Verbrennen des Kohlenstaubkorns in der Kohlenstaubflamme ist im wesentlichen ein Querstromprozeß. In der Strömungsrichtung bewegt sich das Korn mit der strömenden Speiseluft — wenn wir den Slip vernachlässigen — sinkt aber in dieser infolge seines Gewichts sehr langsam nieder. Die durch die Gravitation verursachte Sinkgeschwindigkeit ruft an der Oberfläche des Kornes die Grenzschicht hervor, durch welche die Diffusion des Sauerstoffs vor sich geht. Bei der Bestimmung der Brenndauer bzw. der Flammenlänge kann die Sinkgeschwindigkeit vernachlässigt werden, da diese zur Strömungsgeschwindigkeit der Speiseluft gemessen sehr gering ist, und infolgedessen kann die Kohlenstaubflamme als ein solches Gleichstromsystem aufgefaßt werden, in welchem die Geschwindigkeit der beiden Medien übereinstimmt. Während des Prozesses vermindern sich die Größe des Kornes und der Sauerstoffgehalt der Speiseluft parallel, so daß die Vorzeichen der rechten Seite der Gleichung (57) aus der ersten Kolonne der dritten Reihe der Tab. I entnommen werden können.

Wir berücksichtigen noch, daß in industriellen Feuerungen nicht Kohlenstoff sondern Asche enthaltende Kohle verbrennt. Nach der vollständigen Verbrennung verschwindet das Korn nicht, sondern es fällt ein zum ursprünglichen Kohlenkorn gemessen wesentlich kleineres Aschenkorn durch den Rost, oder aber schwebt es weiter im Rauchgas. Zur Vereinfachung unseres Modells nehmen wir an, daß der Aschengehalt den Kern des brennenden Kornes darstellt, welchen der brennbare Anteil in Form eines Kugelmantels umhüllt. Ist der prozentuelle Aschengehalt der Kohle $h\%$ und die Wichte der Asche γ_h , so ist der Radius r_e des nach dem vollkommenen Ausbrand übriggebliebenen Aschenkornes:

$$r_e = \left(\frac{\gamma h}{\gamma_h 100} \right)^{\frac{1}{3}} R = \varphi R \quad (71)$$

Die Lösung des Differentialgleichungssystems (58) mit den Randbedingungen $C'(0) = C'_0$ und $r(0) = R$, wenn $aR^3/3b > C'_0$

für das Gaselement

$$C' = C'_0 - \frac{a}{b} (R^3 - r^3) \quad (72a)$$

für das Korn

$$x = \int_r^R \frac{r}{\frac{a}{3} r^3 - B} dr = \frac{1}{B} \left(\frac{3B}{a} \right)^{\frac{2}{3}} \left[\frac{1}{3} \ln \frac{u-1}{(u^2+u+1)^{\frac{1}{2}}} + \frac{1}{\sqrt{3}} \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{2u-1}{\sqrt{3}} \right]_{u_0}^u \quad (72b)$$

Hierbei ist

$$\begin{aligned} B &= -b C'_0 + \frac{aR^3}{3} & a &= \frac{3 \bar{q} D \Omega}{2 v' \eta R^3} \quad [\text{m}^{-2}] \\ u &= \left(\frac{a r^3}{3 B} \right)^{\frac{1}{3}} & & \\ u_0 &= \left(\frac{a R^3}{3 B} \right)^{\frac{1}{3}} & b &= \frac{3 \bar{q} D \gamma' M \Omega}{2 v \gamma \mu M'} \quad [\text{m}] \end{aligned} \quad (73)$$

Ist $aR^3/3b < C'_0$, dann ist für das Gaselement die Formel (72a) unverändert gültig, für das Korn soll aber die hierfolgende Gleichung angewendet werden:

$$x = \int_r^R \frac{r}{\frac{a}{3} r^3 + B} dr = \frac{1}{B} \left(\frac{3B}{a} \right)^{\frac{2}{3}} \left[\frac{1}{3} \ln \frac{(u^2 - u + 1)^{\frac{1}{2}}}{u + 1} + \frac{1}{\sqrt{3}} \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{u-1}{\sqrt{3}} \right]_r^R \quad (74)$$

Hierbei ist

$$B = bC'_0 - \frac{a}{3} R^3 \quad (75)$$

Der Sinn von u , u_0 , a und b stimmt mit der Erklärung von (73) überein.

Beim vollständigen Ausbrennen des Kornes soll als untere Grenze $r = \varphi R$ substituiert werden.

Die Lösung (72) gilt nur für einen Brand mit Luftüberschuß. Beim Brand mit theoretischer Luftmenge wird der Ausdruck $(ar^3/3 - B)$ zu 0, beim unvollkommenen Brand sogar negativ, dessen Resultat eine negative Flammenlänge wäre. Dies bedeutet, daß im Gebiet der unvollkommenen Verbrennung die Formel (72) bereits keinen physikalischen Inhalt mehr besitzt.

Wir wenden jetzt das Gleichungssystem (58) auf das Brennen des Glutbettes am Rost an. Die frische Kohle gelangt von oben auf die Glut und ver-

läßt in Form von Aschenkörnern unten durch die Rostlücken die Feuerung. Die Speiseluft tritt unten ebenfalls durch die Rostlücken in den Lückenraum des Glutbettes und verläßt dasselbe oben in Form von Rauchgasen. Das hier beschriebene System ist offenbar ein Gegenstromsystem, und daher berücksichtigen wir die Vorzeichen der zweiten Kolonne der dritten Reihe von Tab. I. Bei der Auswahl der Randbedingungen weichen wir von den bei Gegenstrom üblichen Randbedingungen $C'(0) = C'_0$ und $r(L) = R$ ab und geben unter Berücksichtigung der Gleichung (71) den veränderlichen Radius r ebenfalls am Ort $x = 0$ an. Beim Gebrauch der Randbedingung $r(L) = R$ könnte man die Konstante B nur nach Lösung des Differentialgleichungssystems bestimmen. Die Lösung des Gleichungssystems (58) mit den Randbedingungen $C'(0) = C'_0$ und $r(0) = \varphi R$ für das Gaselement

$$C' = C'_0 + \frac{a}{b} \ln \frac{\varphi R}{r} \quad (76)$$

für das Korn

$$X = \int_r^R \frac{dr}{a \ln r - B} = \frac{1}{a} \left[e^{\frac{B}{a}} \operatorname{li} \left(r e^{-\frac{B}{a}} \right) \right]_r^R$$

Hierbei ist

$$B = bC'_0 + a \ln \varphi R \quad a \text{ und } b \text{ s. (73)} \quad (77)$$

Für die Anwendung der Gleichung (72) ist im Anhang ein Zahlenbeispiel ausgearbeitet worden.

Isotherme Eindampfung zerstäubter Tropfen

In der Grenzschicht des verdunstenden Tropfens ist $u = 0$. Die Gleichungssysteme (57) und (58) sind hier nur mehr annähernd genau. Wir nehmen an, daß das Eindampfen bei einer niedrigen Lufttemperatur vor sich geht. Beträgt die Temperatur an der Tropfenoberfläche nicht mehr als 50 °C, dann überschreitet die Dampfkonzentration an der Oberfläche 10% nicht, und der begangene Durchschnittsfehler ist im Sinne der Formel (65) kleiner als 8%. Während des Prozesses nimmt der Tropfen ab und die Dampfkonzentration des Dampfelementes zu. Die zerstäubten Tropfen sind im allgemeinen so klein, daß ihre Eindampfung nur im Gleichstrom erfolgen kann. Die Tropfen stützen sich gegenseitig nicht, und so ist das zu einem Tropfen gehörende Lückenraumelement — wenn man das entstehende Dampfvolumen vernachlässigt — konstant.

Wir verwenden daher Gleichungssystem (57) und wählen die Vorzeichen laut der 1. Kolonne der 2. Reihe von Tab. I. Das Eindampfen verläuft iso-

therm, die Oberflächentemperatur des Tropfens ist konstant, die Oberflächenkonzentration C'_f ist ebenfalls konstant und kann bekannterweise aus dem $i-x$ Diagramm für feuchte Luft abgelesen werden.

Die Lösung des Gleichungssystems (57) mit den Randbedingungen $C'(0) = C'_0$ und $r(0) = R$ stimmt mit Gleichung (74) überein, der Wert der Konstante B ist jedoch

$$B = C'_0 - C'_f + \frac{a}{3b} R^3 \quad (78)$$

Kontaktgasreaktion an der Oberfläche eines körnigen Katalysatorträgers

Weder der Stoff des Kornes, noch der auf der Oberfläche verteilte Katalysator nimmt an der Reaktion der zwei Komponenten des umgebenden Gas-elementes teil, der Kornradius R ist konstant und es genügt zur Beschreibung des zeitlichen Verlaufs eine einzige Gleichung, falls die Oberflächenkonzentration der einen Gaskomponente bekannt ist.

Offenbar kann die Gasmenge w , welche in der Zeiteinheit die Grenzschicht durchdringt, auch hier mit der Gleichung (69) bzw. kann die Oberflächenkonzentration auch hier mit der Gleichung (70) erfaßt werden. Anstatt der Kenntnis der Oberflächenkonzentration C'_f genügt die Kenntnis der scheinbaren Aktivierungsenergie A der Gasreaktion.

Zur Beschreibung des zeitlichen Verlaufs gehen wir von der zweckmäßig umgestalteten Form der Gleichung (33) aus:

$$\frac{2}{3} R^2 \eta v'_0 \frac{dC'}{dx} = -\rho D \Omega C' \quad (79)$$

Die Lösung der Gleichung (79) mit der Randbedingung $C'(0) = C'_0$ ist

$$C' = C'_0 e^{-ax} \quad (80)$$

bzw.

$$X = -\frac{1}{a} \ln \frac{C'}{C'_0}$$

Hierbei ist

$$a = \frac{3\rho D\Omega}{2 R^2 \eta v'_0} \quad (81)$$

Bei den meisten kontakten Gasreaktionen stimmt die Zahl der verbrauchten (n) und der entstandenen (n') Mole nicht überein. Die Lösung (80) ist also demgemäß eine grobe Annäherung. Zur genaueren Beschreibung des

Prozesses gehen wir von der entsprechend umgebildeten Form der Gleichung (48) aus:

$$\frac{dC'}{dx} = -kR [1 - (1 - \mu) C']' \left[\mu \Omega C' + (1 - \mu) \ln \frac{1 - (1 - \Omega) C'}{1 - C'} \right] \quad (82)$$

Die Näherungslösung der Differentialgleichung (82) mit der Randbedingung $C'(0) = C'_0$ lautet:

$$\left[\frac{1}{2c} \ln \frac{C'^2}{aC'^2 - bC' + c} + \frac{b + \Omega - 2}{2\sqrt{ac - b^2}} au/y \frac{ac' - b}{\sqrt{ac - b^2}} \right]_{C'_0}^{C'} = -kRx \quad (83)$$

Hierbei ist

$$\begin{aligned} a &= \Omega \mu (1 - \mu) (2 - \Omega) \\ b &= \Omega [\mu(2 - \Omega) + 1 - \mu^2] \quad k = \frac{3 \varrho D \Omega}{2 R^2 \eta v'_0 [1 - (1 - \mu) C'_0]} \quad [\text{m}^{-1}] \quad (84) \\ c &= (1 + \mu) \Omega \end{aligned}$$

Bei der Lösung wurde der logarithmische Ausdruck in Gleichung (82) durch das erste Glied seiner unendlichen Reihe ersetzt, und jene Glieder, welche die Konzentration eines der reagierenden Komponenten auf der dritten und vierten Potenz enthalten, vernachlässigt.

Bei vielen industriell wichtigen Kontaktgasreaktionen ist die anscheinende Aktivierungsenergie ungenau bekannt oder unbekannt. Die Formel (80) ermöglicht eine annähernde Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie, falls der mittlere Durchmesser der Körner und die Geschwindigkeit der Konzentrationsverminderung bekannt ist.

$$A = RT \left(\ln \frac{2 R^2 \eta v'_0}{3 \varrho DL} + \ln \ln \frac{C'}{C'_0} \right) \quad (85)$$

Ein Benützungskriterium für Gleichung (85) ist die genaue Kenntnis des Stoffübergangskoeffizienten β bzw. des aus diesem abgeleiteten Faktors ϱ . Eine weitere Forderung ist, daß die Anfangskonzentration C'_0 der reagierenden Gaskomponente weniger als 20% betrage.

Die drei angeführten Anwendungen erschöpfen den Gültigkeitsbereich der Gleichungen (50), (52), (57) und (58) nicht. Mit Hilfe dieser Gleichungen kann z. B. auch eine für die Bemessung von Generatoren wesentliche Angabe, die Dicke der Glutschicht bei variabler Leistung, ermittelt werden. Sie ermöglichen weiterhin die Berechnung von Zerstäubungstrocknern, Kühltürmen usw. Die Anwendungsmöglichkeiten der angeführten Formeln dürften mit obigen Beispielen bei weitem nicht erschöpft sein. Wir glauben vielmehr, daß die auf den einzelnen Anwendungsgebieten tätigen Fachleute noch zahlreiche aus unserer Aufreihung fehlende Verwendungsmöglichkeiten finden könnten.

2. Wechselwirkung bei Doppeltransport

Ein Doppeltransport kommt zustande, wenn die durch die Oberfläche übergebene Wärmeenergie im Innern des Kornes eine endotherme Reaktion auslöst, z. B. Wasser verdunstet, oder die negative Wärmetönung der Reaktion deckt. Beim Stofftransport entspricht obigem ein solcher Prozeß, bei welchem die die Oberfläche erreichende und sich der Menge nach verringernde Gas-komponente in die Poren des Kornes weiter eindringt und im Innern derselben sich mit einem der Kornkomponenten verbindet. Hier spielt sich der erste Transport durch die Grenzschicht, der zweite Transport durch die bereits inaktiv gewordene äußere Schale des Kornes ab. Die Reaktion selbst verläuft in einer dünnen, kugelschalenförmigen Schlingschicht, welche mit einer der Abnahme des reagierenden Stoffes proportionalen Geschwindigkeit dem Kugel-mittelpunkt zu schwindet. Die inaktive Schicht wird dementsprechend mit fortschreitender Zeit immer dicker, bis ihre Dicke den Gesamtkugelradius R nicht erreicht, d. h. bis sich die Oberfläche der Wärme oder Stoff verschlingenden Schicht nicht bis auf 0 verringert hat.

Die Erscheinung des Doppeltransportes kann nur dann rechnerisch behandelt werden, wenn der Wärme oder Stoff verbrauchende Prozeß bei gegebener Temperatur bzw. Konzentration quantitativ verläuft. Wenn aber der Prozeß eine von der Temperatur oder Konzentration abhängige Gleichgewichtsreaktion ist, so kann er nur mit Hilfe eines wesentlich komplizierteren Modells beschrieben werden, wenn er mit mathematischen Mitteln überhaupt zu behandeln ist.

2.1 Wärmeaustausch bei Doppeltransport

Außer den vereinfachenden Bedingungen des Kapitels 1.1 stellen wir die weitere Bedingung, wonach der sich im Korn abspielende endotherme Vorgang auf das ganze Korn bezogen viel mehr Wärme verbrauchen soll, als die fühlbare Wärmeinhaltsänderung des Kornes zwischen den Temperaturgrenzen des Prozesses ergeben würde.

Ist die Anfangskonzentration der reagierenden Kornkomponente C_0 , ihre Wichte γ_r und ihre Reaktionswärme q_r kcal/kp (diese Wärmemenge kann auch Verdampfungswärme sein), dann kann diese Bedingung mit nachstehender Ungleichheit erfaßt werden:

$$C_0 \gamma_r q_r \gg c(T'_0 - T_0) \quad (86)$$

Hierbei ist T'_0 [°C] die Anfangstemperatur des das Korn umgebenden Gas-elementes,

T_0 [°C] die Anfangstemperatur des Kornes,

c [kcal/kp °C] die spez. Wärme der inerten Kornkomponente.

Die Bedingung (86) ist deshalb notwendig, weil der radiale Wärmegradient in der inaktiven äußeren Schale nur dann als konstant, und der Wärmetransport durch die äußere Schale nur dann als stationär betrachtet werden kann, wenn das Fortschreiten der Schlingschicht dem Mittelpunkt zu verhältnismäßig langsam verläuft.

Ist Bedingung (86) nicht erfüllt, dann ist die Wärmeleitung in der inerten Schale nicht stationär, es ändert sich der Temperaturgradient dem Radiusanteil $R - r$ entlang als Funktion von r und t , und zur Beschreibung des Prozesses wäre ein partielles Differentialgleichungssystem notwendig.

Es sei die sich in der Zeit ändernde Oberflächentemperatur des Kornes T_f , der Gesamtradius R , der Radius der Schlingschicht, welcher sich mit der Zeit verringert, r , die Wärmeleitzahl der äußeren inerten Kornschale λ und schließlich die Temperatur der inerten Schale, die sich radial und in der Zeit gleicherweise ändert, T^* . Die Wärmemenge, welche in der Zeiteinheit die innere Kugeloberfläche vom Radius r^* erreicht, beträgt laut Gleichung (4):

$$q = 4 r^{*2} \pi \lambda \frac{\partial T^*}{\partial r^*} \quad [\text{kcal/s}] \quad (87)$$

Hier ist r^* der variable Radius einer beliebigen Kugelfläche innerhalb der inerten Kugelschale ($r < r^* < R$).

Gleichung (87) drückt aber nur jene Wärmemenge aus, welche die Oberfläche der Kugel mit dem Radius r^* durchströmt. Die Wärmemenge, die die gesamte inerte Kugelschale passiert, erhalten wir, indem wir Gleichung (87) einerseits zwischen r und R , andererseits zwischen T_e und T_f integrieren. T_e bedeutet hier die Temperatur der wärmeverschlingenden Schicht. (Z. B. der Siedepunkt des Wassers bei einem über 100 °C getrockneten porösen Korn.)

Die Veränderlichen werden getrennt:

$$\int_R^r \frac{dr^*}{r^{*2}} = - \frac{4 \pi \lambda}{q} \int_T^{T_e} dT^* \quad (88)$$

und nach Integrieren die Wärmemenge q wieder ausgedrückt:

$$p = 4 R \pi \lambda \frac{r}{R - r} (T_f - T_e) \quad [\text{kcal/s}] \quad (89)$$

Dieselbe Wärmemenge q bestimmen wir auch mit Hilfe der Reaktionswärme q_r [kcal/kp] der im Innern des Kornes ablaufenden Reaktion:

$$-q = 4 C_0 q_r \gamma_r r^2 \pi \frac{dr}{dt} \quad [\text{kcal/s}] \quad (90)$$

Wir setzen den Ausdruck (20) in Gleichung (90) ein:

$$\pm q = 4C_0 v q_r \gamma_r r^2 \pi \frac{dr}{dx} \quad [\text{kcal/s}] \quad (91)$$

und setzen die rechten Seiten der Gleichungen (89) und (91) gleich:

$$\pm C_0 v q_r \gamma_r r \frac{dr}{dx} = R\lambda \frac{1}{R-r} (T_f - T_e) \quad (92)$$

Die Temperatur T_e der wärmeverschlingenden Schicht ist im allgemeinen bekannt und konstant, falls sich der Prozeß bei konstantem Druck abspielt. Unbekannt ist hingegen die Oberflächentemperatur T_f . Zur Bestimmung derselben gehen wir von Gleichung (15) aus, und zwar in solcher Weise, daß wir an Stelle der dort auf der rechten Seite figurierenden Temperatur T , welche dem Radius entlang als konstant aufgefaßt wurde, die Oberflächentemperatur T_f schreiben. Das Vorgehen ist berechtigt, da unsere Annahme bei der Ableitung von Gleichung (15) gerade die Gleichheit der inneren und der Oberflächentemperatur des Kornes war. Mit Rücksicht auf Gleichung (19) gelangen wir zu folgendem Ausdruck:

$$-q = \frac{2}{3} R^3 \eta v'_0 \gamma'_0 c' \frac{dT'}{dx} = -R \varrho \lambda' (T' - T_f) \quad [\text{kcal/s}] \quad (93)$$

Die Gleichung (93) beschreibt aber dieselbe Wärmemenge q , wie die Gleichungen (89) und (91). Allein aus der physikalischen Betrachtung folgt, daß die rechten Seiten der Gleichungen (89) und (93) nur gleich sein können, da auf Grund des Prinzips der Erhaltung der Energie aus dem Gaselement nur soviel Wärme auf die Oberfläche gelangen kann, wieviel von dort aus in das Kugelinnere weiterströmen kann. Die Temperatur T_f wird sich eben so einstellen, daß die zwei Wärmemengen übereinstimmen.

Auf Grund dieser Überlegung erhalten wir zur Beschreibung des Doppeltransports das hier folgende aus drei Gleichungen bestehende Gleichungssystem:

$$\begin{aligned} \frac{2}{3} R^3 \eta \gamma'_0 v'_0 c' \frac{dT'}{dx} &= \pm \varrho \lambda' (T' - T_f) & \text{a)} \\ \varrho \lambda' (T' - T_f) &= 2r \lambda \frac{1}{R-r} (T_f - T_e) & \text{b)} \\ v q_r \gamma_r C_0 r \frac{dr}{dx} &= \pm R\lambda \frac{1}{R-r} (T_f - T_e) & \text{c)} \end{aligned} \quad (94)$$

Als erster Schritt bei der Lösung vom Gleichungssystem (94) wird aus Gleichung (94b) die Oberflächentemperatur T_f bestimmt.

$$T_f = \frac{(R-r)\lambda'T' + 2r\lambda T_e}{(R-r)\lambda' + 2r\lambda} \quad (95)$$

Durch Einsetzen des aus Gleichung (95) stammenden Ausdrucks T_f in die Gleichungen (94a) und (94c) erhält man das folgende nur zwei Gleichungen enthaltende Gleichungssystem:

$$\begin{aligned} \frac{dT'}{dx} &= \pm \frac{3\lambda\lambda'\varrho}{R^2\eta\gamma'_0v'_0c'} \frac{r}{(R-r)\varrho\lambda' + 2r\lambda} (T' - T_e) & \text{a)} \\ r \frac{dr}{dx} &= \pm \frac{R\varrho\lambda\lambda'}{vC_0qr\gamma r} \frac{1}{(R-r)\varrho\lambda' + 2r\lambda} (T' - T_e) & \text{b)} \end{aligned} \quad (96)$$

Beim Prozeß bleibt der Kornradius R konstant und nur der Radius r des inneren Kerns ändert sich. Den inneren Kern erfüllt die reagierende Komponente in der konstanten Konzentration C_0 . Auf das ganze Korn bezogen ändert sich also die Konzentration des reagierenden Stoffes. Ist C die veränderliche Konzentration, dann besteht zwischen Gesamtradius R , veränderlichem Radius r , Anfangskonzentration C_0 und veränderlicher Konzentration C folgender Zusammenhang:

$$\frac{r^3}{R^3} = \frac{C}{C_0} \quad (97)$$

Wir betrachten logischerweise die Konzentration C als Veränderliche anstatt des veränderlichen Radius r und formen mit Hilfe der Gleichung (97) das Gleichungssystem (96) um:

$$\begin{aligned} \frac{dT'}{dx} &= \pm \frac{3\lambda\lambda'\bar{\varrho}}{R^2\eta\gamma'_0v'_0c} \frac{C^{1/3}}{\varrho\lambda'(C_0^{1/3} - C^{1/3}) + 2\lambda C^{1/3}} (T' - T_e) & \text{a)} \\ \frac{dC}{dx} &= \pm \frac{3\lambda\lambda'\varrho}{R^2vqr\gamma r} \frac{C^{1/3}}{\varrho\lambda'(C_0^{1/3} - C^{1/3}) + 2\lambda C^{1/3}} (T' - T_e) & \text{b)} \end{aligned} \quad (98)$$

Die Lösung des Gleichungssystems (98) mit den dem Gleichstrom entsprechenden Randbedingungen $T'(0) = T'_0$ und $C(0) = C_0$ (bei endothermen Prozessen sind die Vorzeichen auf der rechten Seite beider Gleichungen negativ) lautet:

für das Korn

$$\bar{\varrho} \lambda C_0^{\frac{1}{3}} \int_C^{C_0} \frac{dC}{a C^{\frac{4}{3}} + B C^{\frac{1}{3}}} + (2\lambda - \bar{\varrho} \lambda') \int_C^{C_0} \frac{C^{\frac{1}{3}}}{a C^{\frac{4}{3}} + B C^{\frac{1}{3}}} dC = x \quad \text{a)} \quad (99)$$

für das Gaselement

$$T' = T'_0 - \frac{a}{b} (C_0 - C) \quad \text{b)}$$

Wir integrieren die Gleichung (99a)

$$\begin{aligned} \frac{\bar{\varrho} \lambda C_0^{\frac{1}{3}}}{B} \left(\frac{B}{a} \right)^{\frac{3}{2}} \left[\ln \frac{u+1}{(u^2-u+1)^{\frac{1}{2}}} + \sqrt{3} \operatorname{arctg} \frac{2u-1}{\sqrt{3}} \right]_u^{u_0} + \\ + \frac{2\lambda - \bar{\varrho} \lambda'}{a} \ln \frac{u_0^3 + 1}{u^3 + 1} = x \end{aligned} \quad (100)$$

Hierbei ist

$$B = b(T'_0 - T_e) - aC_0$$

$$u = \left(\frac{aC}{B} \right)^{\frac{1}{3}} \quad a = \frac{3 \lambda \lambda' \bar{\varrho}}{R^2 \eta \gamma'_0 v'_0 c'} \quad [\text{kcal/m}^2 \text{s} \text{ } ^\circ \text{C}] \quad (101)$$

$$u_0 = \left(\frac{aC_0}{B} \right)^{\frac{1}{3}} \quad b = \frac{3 \lambda \lambda' \bar{\varrho}}{R^2 v q_r \gamma_r} \quad [\text{kcal/m}^2 \text{s} \text{ } ^\circ \text{C}]$$

Bei der Auswahl der Randbedingungen des Gegenstromsystems weichen wir mit der Methode, die wir bei Gleichung (76) befolgten, von den üblichen Randbedingungen $T'(0) = T'_0$ und $C(L) = C_0$ ab. Man könnte die Konstante B nämlich nur nach der Lösung des Differentialgleichungssystems bestimmen. Statt dessen nützen wir den Umstand aus, nach welchem das technologische Ziel meist die untere Grenze der Konzentration C vorschreibt. Bei der Trocknung z. B. ist die erwünschte Endfeuchtigkeit immer bekannt. Ist diese Endkonzentration C_e , dann sind die entsprechenden Randbedingungen $T'(0) = T'_0$ und $C(0) = C_e$. Die Lösung für Gegenstrom lautet für das Korn

$$\bar{\varrho} \lambda C_0^{\frac{1}{3}} \int_C^{C_0} \frac{dC}{a C^{\frac{4}{3}} - B C^{\frac{1}{3}}} + (2\lambda - \bar{\varrho} \lambda') \int_C^{C_0} \frac{C^{\frac{1}{3}}}{a C^{\frac{4}{3}} - B C^{\frac{1}{3}}} dC = -x \quad (102)$$

für das Gaselement

$$T' = T'_0 - \frac{a}{b} (C - C_0)$$

Wir integrieren Gleichung (102a):

$$\frac{\bar{\varrho} \lambda C_0^{\frac{1}{3}}}{B} \left(\frac{B}{a} \right)^{\frac{1}{3}} \left[\ln \frac{u-1}{(u^2+u+1)^{\frac{1}{2}}} + \sqrt{3} \operatorname{arctg} \frac{2u+1}{\sqrt{3}} \right]_u^{u_0} + \frac{2\lambda - \bar{\varrho}\lambda'}{a} \ln \frac{u_0^3-1}{u^3-1} = x \quad (103)$$

Hierbei ist

$$B = b(T'_0 - T_e) + a C_v \quad (104)$$

$$u, u_0, a \text{ und } b \text{ s. (101)}$$

Zweck der technologischen Berechnungen ist zumeist die Bestimmung der Apparatenlänge, bei welcher die erwünschte Konzentrationsverringering erfolgt. Dazu sind die Gleichungen (100) und (103) gut geeignet. Wenn die Aufgabe eine umgekehrte ist, d. h. sucht man die Konzentrationsverminderung, welche zu einer gegebenen Apparatenlänge gehört, so kann die Berechnung nur durch Versuche unternommen werden.

2.1.1 Anwendungen

Trocknen poröser Schüttungen bei Temperaturen über 100 °C

Bei der Trocknung poröser Schüttungen können die Gleichungen (100) und (103) angewandt werden, falls die Trockengeschwindigkeit nur von der Wärmeleitung und nicht von der Diffusion abhängt. Dies ist nur dann der Fall, wenn die Trockentemperatur über dem Siedepunkt liegt. Für T_e setzt man den Siedepunkt der befeuchtenden Flüssigkeit ein, bei Wasser 100 °C. Wir vernachlässigen die Tatsache, daß die Kornkapillaren die Expansion des entstehenden Dampfes stark abdrosseln und daher in der Schlingschicht ein größerer Druck als der Außendruck herrscht. Dieser Druckunterschied ist bei kleinen Körnern unwesentlich.

Eine weitere Ungenauigkeit kann sich daraus ergeben, daß der aus dem Korn entweichende Wasserdampf das Volumen des Gaselements vergrößert, und dadurch sich die lineare Geschwindigkeit des wärmeübergebenden Mediums während des Prozesses erhöht. Zur genauen Berechnung sollte man den Gedankengang der Gleichungen (44) und (48) folgen. Wenn aber der Trockner — wie das zumeist der Falls ist — mit großem Luftüberschuß arbeitet, so ist der verursachte Fehler gering.

Decarbonisierung

Bei Decarbonisationsprozessen, wie z. B. das Kalkbrennen, sind die Gleichungen (100) und (103) nur annähernd gültig, da die Decarbonisation eine Gleichgewichtsreaktion darstellt, und das frei werdende Kohlendioxid

die lineare Geschwindigkeit des Rauchgases ebenso vergrößert wie der Wasserdampf bei der Trocknung über 100 °C. Bei der Berechnung von Kalkschachtofen gibt Gleichung (103) mit $T_e = 850-950$ °C und $\alpha = 20-30$ kcal/m² h °C eine gute Annäherung.

2.2 Stoffübergang bei Doppeltransport

Außer den vereinfachenden Bedingungen des Kapitels 1.2 setzen wir noch folgendes voraus:

a) Die Porenverteilung des Kornes ist homogen. In der Praxis wird dies meist erfüllt.

b) Der reagierende Stoffgehalt des Kornes in Mol-Äquivalent ausgedrückt ist wesentlich größer, als diejenige Menge der reagierenden Gaskomponente (ebenfalls in Mol-Äquivalenten ausgedrückt), welche im Porenraum des Kornes bei der Anfangskonzentration des umgebenden Gases anwesend sein kann. Diese Bedingung kann quantitativ mit folgender Ungleichheit erfaßt werden:

$$C_0 \gamma_r \geq \mu C'_0 \psi \gamma' \quad (105)$$

Hier ist

C_0	[m ³ /m ³]	Anfangskonzentration der reagierenden Kornkomponente
γ_r	[kp/m ²]	Wichte der reagierenden Kornkomponente
μ		Quotient der reagierenden Mole bzw. Volumina
C'_0	[m ³ /m ³]	Anfangskonzentration des reagierenden Gases
ψ	[m ³ /m ³]	Porenanteil des Kornes
γ'	[kp/%]	Wichte der reagierenden Komponente des Gases

Nimmt die Schlingschicht dem Mittelpunkt zu rasch ab und ist infolgedessen der Gradient zwischen Oberfläche und Schlingschicht entlang des Radiusanteils $R - r$ nicht konstant, dann ist der Prozeß unstationär was die Anwendung einfacher mathematischer Mittel ausschließt.

Bedingung b) ist bei mehreren industriell bedeutenden Prozessen (z. B. Ausbrennen eingemischter Heizstoffe, isotherme Trocknung unter dem Siedepunkt der Flüssigkeit usw.) praktisch erfüllt.

c) Wenn die Poren des Kornes sehr fein sind, dann stellen sie einen Widerstand in den Weg des Querstromes und es entsteht ein Druckgradient. Die Berücksichtigung des Druckgradienten würde darin bestehen, daß man die in Gleichung (34) figurierende Geschwindigkeit v aus der entsprechenden Form der Poiseuille-schen Gleichung, bzw. den dort vorkommenden Druckabfall mit der radialen Konzentrationsgradienten ausdrückt. Dies hätte zur Folge, daß das den Prozeß beschreibende Gleichungssystem unlösbar wäre. Wir setzen also voraus, daß der Druck den Poren entlang praktisch konstant sei. Diese Bedingung ist bei kleinen Körnern erfüllt.

Wir stellen keine Bedingung bezüglich der Größe der Porendurchmesser. Wenn der mittlere Porendurchmesser groß ist, dann wird in den hier folgenden Formeln die normale Diffusionskonstante verwendet. Wenn er so klein ist, daß er der Größenordnung nach mit der mittleren freien Weglänge der Molekel des reagierenden Gaskomponenten übereinstimmt, dann setzt man die Diffusionskonstante D_K der Knudsen'schen Diffusion ein [6].

$$D_K = \frac{5}{9} \delta \sqrt{\frac{R' T g}{2 \pi M}} \quad [\text{m}^2/\text{s}] \quad (106)$$

Hier ist

- δ [m] der mittlere Porendurchmesser
- R' [mkp/kmol °K] die universelle Gaskonstante
- T [°K] die absolute Temperatur
- g [m/m²] die Erdbeschleunigung
- M [kp/kmol] das mittlere Molgewicht
($M_1 \cdot M_2$) : ($M_1 + M_2$)

Der Gebrauch der Formel (106) ist deshalb schwerfällig, weil der mittlere Porendurchmesser meist unbekannt und schwer meßbar ist.

Zur Beschreibung des Prozesses gehen wir von Gleichung (31) aus. Ist der Porenanteil des Kornes ψ , dann ist der Oberflächenporenanteil (der Quotient der auf die radiale Strömung senkrechten, freien bzw. Gesamtoberfläche):

$$\varepsilon = 1 - (1 - \psi)^{\frac{3}{2}} \quad (107)$$

Auf Grund von Ausdruck (107) bestimmen wir mit Gleichung (31) das Volumen w der in der Zeiteinheit durch die Kugeloberfläche mit Radius r^* diffundierenden Gaskomponente:

$$w = -4 r^{*2} \pi \varepsilon D \frac{\partial C^*}{\partial r^*} \quad (108)$$

Hier ist C^* [m³/m³] die veränderliche Gaskonzentration in der äußeren inerten Kugelschale, wobei $r < r^* < R$.

In Anwesenheit eines Querstromes geht Gleichung (108) infolge der bei den Gleichungen (34)–(42) angewandten Verallgemeinerung in folgende Form über:

$$w = -4 r^{*2} \pi \varepsilon D \frac{1 - \mu C^*}{1 - C^*} \frac{\partial D^*}{\partial r^*} \quad (109)$$

Die Bezeichnungen in Gleichung (109) sind dieselben, wie in Gleichung (42). Gleichung (107) gibt aber nur jenes Volumen der Gaskomponente an,

welches irgendeine innere Kugeloberfläche mit Radius r^* der inerten Kugelschale in der Zeiteinheit durchdringt. Das Gesamtvolumen, welches in der Zeiteinheit durch die Gesamtdicke $R - r$ der inerten Schale passiert, erhält man aus Gleichung (109) durch Trennung der Variablen und Integrierung. Wir integrieren zwischen r und R , sowie zwischen C'_e und C'_f , wobei C'_e die in der Schlingschicht herrschende konstante Gaskonzentration ist.

$$\frac{1}{r} - \frac{1}{R} = \frac{4\pi\varepsilon D}{w} \left[\mu(C'_f - C'_e) + (1 - \mu) \ln \frac{1 - C'_e}{1 - C'_f} \right] \quad (110)$$

Aus Gleichung (110) wird w wieder ausgedrückt:

$$w = 4\pi R\varepsilon D \frac{r}{R - r} \left[\mu(C'_f - C'_e) + (1 - \mu) \ln \frac{1 - C'_e}{1 - C'_f} \right] \quad (111)$$

Laut dem bei Gleichungen (49) und (90) befolgten Gedankengang drücken wir w auch mit der Schwindungsgeschwindigkeit der Schlingschicht aus. Mit Hilfe von Gleichung (20):

$$w = -4r^2\pi C_0 v \frac{\mu\gamma_r M'}{M\gamma'} \frac{dr}{ax} \quad (112)$$

Hier ist C_0 [m^3/m^3] die Anfangskonzentration der reagierenden Kornkomponente

γ_r [kp/m^3] Wichte der reagierenden Kornkomponente

γ' [kp/m^3] Wichte der reagierenden Gaskomponente.

Die rechten Seiten der Gleichungen (111) und (112) werden gleichgesetzt:

$$-r \frac{dr}{dx} \frac{\varepsilon R D \gamma' M}{\mu C_0 \gamma_r v M'} \frac{1}{R - r} \left[\mu(C'_f - C'_e) + (1 - \mu) \ln \frac{1 - C'_e}{1 - C'_f} \right] \quad (113)$$

In der Gleichung (113) betrachten wir die Konzentration C'_e der Schlingschicht als bekannt und konstant, die veränderliche Konzentration an der Oberfläche, C'_f , ist hingegen unbekannt. Zur Bestimmung der letzteren bedienen wir uns der Gleichung (48), deren rechte Seite gemäß Gleichung (43) jenes Komponentenvolumen w bestimmt, welches in der Zeiteinheit die Grenzschicht durchdringt. Aus dem Prinzip der Erhaltung der Materie folgt, daß aus dem Gasraum nur eine solche Menge der reagierenden Gaskomponente in der Zeiteinheit die Kornoberfläche erreichen kann, welche in den Poren weiterdringt. Die Oberflächenkonzentration C'_f wird sich gerade so einstellen, daß das in der Zeiteinheit dorthin gelangte und von dort weiterdringende Volumen dasselbe sei. Auf Grund dieser Überlegung — die wir übrigens bei den Gleichungen (92) —

(96) bereits angewandt haben — wird der in Anwesenheit von Querströmen stattfindende Stoffübergang bei Doppeltransport durch das hier folgende, aus drei Gleichungen bestehende Gleichungssystem beschrieben:

$$\begin{aligned} \frac{dC'}{dx} &= \pm a [1 - (1 - \mu) C'] \left[\mu(C' - C_f) + (1 - \mu) \ln \frac{1 - C_f'}{1 - C'} \right] & \text{a)} \\ 2 \varepsilon \frac{r}{R - r} \left[\mu(C_f' - C_e') + (1 - \mu) \ln \frac{1 - C_e'}{1 - C_f'} \right] &= \\ &= \bar{\varrho} \left[\mu(C' - C_f) + (1 - \mu) \ln \frac{1 - C_f'}{1 - C'} \right] & \text{b)} \\ r \frac{dr}{dx} &= \pm b \frac{1}{R - r} \left[\mu(C_f' - C_e') + (1 - \mu) \ln \frac{1 - C_e'}{1 - C_f'} \right] & \text{c)} \end{aligned} \quad (114)$$

Hierbei ist

$$a = \frac{3 \varrho D}{2 v_0' \eta R^2 [1 - (1 - \mu) C_0']} \quad [\text{m}^{-1}]; \quad b = \frac{\varepsilon R D \gamma' M}{C_0 \gamma v M' \mu} \quad [\text{m}^2] \quad (115)$$

Gleichung (114b) ist für C_f' transzendent. Für die Oberflächenkonzentration erhalten wir auch dann einen überaus komplizierten Ausdruck, wenn wir uns mit der Annäherung des logarithmischen Gliedes der Gleichung (114b) begnügen. Deshalb befassen wir uns mit Gleichung (114) nur im Fall $\mu = 1$. Ist $\mu = 1$, dann geht das Gleichungssystem (114) in folgende einfachere Form über [7]:

$$\begin{aligned} \frac{dC'}{dx} &= \pm a(C' - C_f) & \text{a)} \\ 2 \varepsilon \frac{r}{R - r} (C_f' - C_e') &= \varrho(C' - C_f) & \text{b)} \\ r \frac{dr}{dx} &= \pm \frac{b}{R - r} (C' - C_e') & \text{c)} \end{aligned} \quad (116)$$

Hierbei ist

$$a = \frac{3 \varrho D}{2 R^2 v_0' \eta} \quad [\text{m}^{-1}] \quad b = \frac{\varepsilon R D \gamma' M}{C_0 \gamma v M' \mu} \quad [\text{m}^2] \quad (117)$$

Aus Gleichung (116b) wird die Oberflächenkonzentration C_f' ausgedrückt:

$$C_f' = \frac{\bar{\varrho}(R - r) C' + 2 \varepsilon r C_e'}{\bar{\varrho}(R - r) + 2 \varepsilon r} \quad (118)$$

Wir setzen die mit Gleichung (118) bestimmte Oberflächenkonzentration in die Gleichungen (116a) und (116c) ein:

$$\begin{aligned} \frac{dC'}{dx} &= \pm a \frac{2 \varepsilon r}{\bar{\varrho}(R-r) + 2 \varepsilon r} (C' - C'_e) & \text{a)} \\ r \frac{dr}{dx} &= \pm b \frac{\bar{\varrho}}{\bar{\varrho}(R-r) + 2 \varepsilon r} (C' - C'_e) & \text{b)} \end{aligned} \quad (119)$$

Wenden wir schließlich statt des veränderlichen Radius im Sinn des Zusammenhanges (97) die veränderliche Kornkonzentration C an:

$$\begin{aligned} \frac{dC'}{dx} &= \pm a \frac{C^{\frac{3}{2}}}{\bar{\varrho}(C_0^{\frac{3}{2}} - C^{\frac{3}{2}}) + 2 \varepsilon C^{\frac{3}{2}}} (C' - C'_e) & \text{a)} \\ \frac{dC}{dx} &= \pm b \frac{C^{\frac{3}{2}}}{\bar{\varrho}(C_0^{\frac{3}{2}} - C^{\frac{3}{2}}) + 2 \varepsilon C^{\frac{3}{2}}} (C' - C'_e) & \text{b)} \end{aligned} \quad (120)$$

Hierbei ist

$$a = \frac{3 \varepsilon \bar{\varrho} D}{v_0' R^2 \eta} \quad [\text{m}^{-1}] \quad b = \frac{3 \varepsilon \bar{\varrho} D \gamma' M}{v R^2 \gamma M' \mu} \quad [\text{m}^{-1}] \quad (121)$$

Das Gleichungssystem (120) verfolgt die Bewegungszustände der Füllung und des Gases zu einander und zum Apparat gemessen ebenso durch Vorzeichenwechsel, wie z. B. das Gleichungssystem (57). Daher führen wir hier die möglichen 6 Lösungen nicht an, da ein Teil derselben in der Wirklichkeit nicht vorkommt. Die von technischem Gesichtspunkt wichtigen Lösungen werden wir bei den Anwendungen mitteilen.

Tab. I beschreibt auch für Gleichungssystem (120) die Vorzeichen der rechten Seite, hier aber vermindert sich oder wächst das Korn nicht, sondern, ähnlich dem Gaselement, verdünnt es sich, oder reichert sich an. Dem Wachsen entspricht Anreicherung, der Verminderung Verdünnung.

Die Ausdrücke (59)–(65) entscheiden auch hier, in welchem Maße das Gleichungssystem (120) das exakte Gleichungssystem (114) annähert.

2.2.1 A n w e n d u n g e n

Das Ausbrennen eingemischten Heizstoffes

Beim Brennen von Portlandzement verwendet man im Schachtofen bekannterweise einen inneren Heizstoff. Der zum Rohstoff beigemischte Kohlen- oder Koksstaub wird mittels des durch die Poren der Granalien eindringenden Sauerstoffes verbrannt.

Die bei Gleichungen (66)–(71) angewandte Überlegung ist auch hier gültig. Die Verbrennung erfolgt in der Schlingschicht in Anwesenheit von Kohlenüberschuß, ein großer Teil der Verbrennungsprodukte besteht aus CO und nur ein kleiner Teil aus CO₂, daher ist $\mu \neq 1$. Demnach gibt Gleichungssystem (120) nur ein annäherndes Resultat.

Der Schachtofen ist ein Gegenstromapparat, dementsprechend soll Gleichungssystem (120) mit dem Vorzeichen der 1. Kolonne der 3. Reihe von Tab. I aufgeschrieben werden. Die entsprechenden Randbedingungen sind, da die untere Grenze des eingemischten Kohlengehaltes im Sinne des technologischen Zieles bekannt ist, $C'(0) = C'_0$ und $C(0) = C_v$.

Die Lösung des Gleichungssystems (120) lautet für das Korn

$$\bar{\varrho} C_0^{\frac{3}{2}} \int_C^{C_0} \frac{dC}{BC^{\frac{3}{2}} - aC^{\frac{4}{3}}} - (\bar{\varrho} - 2\varepsilon) \int_C^{C_0} \frac{C^{\frac{3}{2}}}{BC^{\frac{3}{2}} - aC^{\frac{4}{3}}} dC = x \quad (122)$$

für das Gaselement

$$C' = C'_0 - \frac{a}{b} (C - C_v)$$

Wir integrieren Gleichung (122):

$$\frac{\bar{\varrho} C_0^{\frac{3}{2}}}{B} \left(\frac{B}{a} \right)^{\frac{3}{2}} \left[\ln \frac{u-1}{(u^2+u+1)^{\frac{1}{2}}} + \sqrt{3} \operatorname{arctg} \frac{2u+1}{\sqrt{3}} \right]_u^{u_0} - \frac{\bar{\varrho} - 2\varepsilon}{a} \ln \frac{u_0^3 - 1}{u - 1} = x \quad (123)$$

Hierbei ist

$$\begin{aligned} B &= b C'_0 + a C_v & a &= \frac{3\varepsilon \bar{\varrho} D \Omega}{v_0 R^2 \eta} \quad [\text{m}^{-1}] \\ u &= \left(\frac{aC}{B} \right)^{\frac{2}{3}} & b &= \frac{\varepsilon \bar{\varrho} D \Omega \gamma'_0 M}{v R^2 \gamma_r M' \mu} \quad [\text{m}^{-1}] \\ u_0 &= \left(\frac{aC_0}{B} \right)^{\frac{2}{3}} & \Omega &\text{ s. (69)} \end{aligned} \quad (124)$$

Für die Verwendung der Gleichungen (122) und (123) ist im Anhang ein Zahlenbeispiel angeführt.

Isotherme Trocknung bei Temperatur unterhalb 100 °C

Bei der Trocknung von Schüttungen kann Gleichungssystem (120) mit annähernder Genauigkeit ebenfalls angewendet werden. Das berechnete Resultat ist aber nur dann befriedigend, wenn die Trockentemperatur niedriger als

50 °C ist. Bei Gleichstromtrocknung lautet die Lösung des Gleichungssystems (120) mit den Randbedingungen $C'(0) = C'_0$ und $C(0) = C_0$ für das trocknende Korn:

$$\bar{\varrho} C_0^{\frac{1}{3}} \int_c^{c_0} \frac{dC}{a C^{\frac{1}{3}} + B C^{\frac{2}{3}}} - (\bar{\varrho} - 2\varepsilon) \int_c^{c_0} \frac{C^{\frac{1}{3}}}{a C^{\frac{1}{3}} + B C^{\frac{2}{3}}} dC = x \quad \text{a)}$$

für das Gaselement:

(125)

$$C' = C'_0 - \frac{a}{b} (C'_0 - C) \quad \text{b)}$$

Wir integrieren die Gleichung (125a):

$$\frac{\bar{\varrho} C_0^{\frac{1}{3}}}{B} \left(\frac{B}{a} \right)^{\frac{1}{3}} \left[\ln \frac{u+1}{(u^2-u+1)^{\frac{1}{2}}} + \sqrt{3} \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{2u-1}{\sqrt{3}} \right]_u^{u_0} - \frac{\bar{\varrho} - 2\varepsilon}{a} \ln \frac{u_0^{\frac{1}{3}} + 1}{u^{\frac{1}{3}} + 1} = x \quad (126)$$

Hier ist C'_e [m^3/m^3] jene Sättigungskonzentration des Dampfes, welche der in der Schlingschicht des Kornes herrschenden Temperatur entspricht. Da in der Schlingschicht die Temperatur nicht gemessen werden kann, setzt man hier die Sättigungskonzentration ein, welche der Temperatur des Schüttgutes entspricht.

In Gleichungen (125) und (126) bedeutet

$$B = b(C'_0 - C'_e) a C_0 \quad (127)$$

Die Bedeutung der übrigen Konstanten siehe (124).

Bei Gegenstromtrocknung können die Gleichungen (122) und (123) mit den Konstanten laut (127) ohne jedwede Änderung benützt werden.

3. Anhang: Reproduktion bekannter Betriebsangaben mit Hilfe der abgeleiteten Formeln

3.1 Wirkungsgrad eines mit körnigem Wärmevermittler arbeitenden Rauchgasrekuperators

Angewandte Formeln: (28a) und (29).

Der auf Abb. 2 sichtbare, mit körnigem Wärmevermittler arbeitende Rauchgasrekuperator besteht aus zwei rohrförmigen Gefäßen vom Durchmesser $D = 0,7$ m und je 1,5 m Höhe. Das obere Gefäß verjüngt sich nach unten konisch und ist durch einen Zellenbeschicker mit dem unteren Gefäß verbunden. Das obere Gefäß dient zur Kühlung der Heizgase, das Untere zur Erwärmung der Luft. Das warme Rauchgas tritt durch Öffnung A ein und durch Öffnung B in abgekühltem Zustand aus. Die kalte Luft tritt durch Öffnung C ein und tritt durch

Öffnung D in erwärmtem Zustand aus. Die Höhe der Kornfüllung L ist in beiden Gefäßen 1 m. Die Anfangstemperatur T'_0 des Rauchgases beträgt 500°C , und diejenige der kalten Luft — $T'_0 - 20^\circ\text{C}$. Das stündlich durchströmende Rauchgas- bzw. Luftvolumen beträgt 2000 bzw. $4000\text{ Nm}^3/\text{h}$.

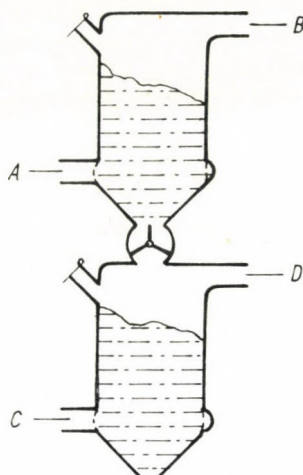


Abb. 2

Zur Berechnung werden folgende Konstanten berücksichtigt:

Ψ Lückenraumanteil der Füllung	$0,35\text{ m}^3/\text{m}^3$
ε freier Oberflächenanteil in Strömungsrichtung s. (107)	$0,25\text{ m}^2/\text{m}^2$
Gesamtapparatenquerschnitt	$0,4\text{ m}^2$
Freier Apparatenquerschnitt	$0,1\text{ m}^2$
R Kornradius	10^{-2} m
v' Strömungsgeschwindigkeit des Gases	
bei $2000\text{ Nm}^3/\text{h}$ Leistung	$2 \cdot 10^4\text{ m/h}$
bei $4000\text{ Nm}^3/\text{h}$ Leistung	$4 \cdot 10^4\text{ m/h}$
ν kinematische Zähigkeit bei der mittleren Temperatur	$3,5 \cdot 10^{-5}\text{ m}^2/\text{s}$
ρ bei $2000\text{ Nm}^3/\text{h}$ Leistung	$1,9 \cdot 10^2$
bei $4000\text{ Nm}^3/\text{h}$ Leistung	$3,28 \cdot 10^2$

Zur Berechnung wird Gleichungssystem (25b) ein wenig umgeformt. Wir nehmen an, daß durch die entsprechende Wärmeisolation der körnige Wärmevermittler seine Temperatur während seines Weges vom oberen ins untere Gefäß nicht ändert, d. h. $T_e = t_0$. Weiterhin wird angenommen, daß der Elevator, welcher den Wärmevermittler vom unteren Gefäß in abgekühltem Zustand ins obere Gefäß führt, ebenfalls gut wärmeisoliert ist, so daß beim Transport die Temperatur konstant bleibt, d. h. $t_e = T_0$.

Wir schreiben Gleichungssystem (25b) erst für das obere Gefäß auf:

$$\frac{T'_0 - T_e}{T'_0 - T_0} = \frac{1 - p}{1 - pe^{\omega L}} e^{\omega L} = \varphi \quad \text{a)}$$

$$\frac{T'_e - T_0}{T'_0 - T_0} = \frac{1 - p}{1 - pe^{\omega L}} = \varphi' \quad \text{b)}$$
(128)

für das untere Gefäß:

$$\frac{t'_0 - T_0}{t'_0 - T_e} = \frac{1 - p}{1 - pe^{\omega L}} e^{\omega L} = \varphi \quad \text{a)} \quad (129)$$

$$\frac{t'_e - T_e}{t'_0 - T_v} = \frac{1 - p}{1 - pe^{\omega L}} = \varphi' \quad \text{b)}$$

Bei den Gleichungen (128) und (129) haben wir die Zusammenhänge

$$t_e = T_0 \quad \text{und} \quad T_e = t_0 \quad (130)$$

bereits berücksichtigt.

Aus Gleichungen (128a) und (129a) werden die Temperaturen T_0 und T_e des Wärmevermittlers ausgedrückt:

$$T_0 = \frac{t'_0 + \varphi T'_0}{\varphi + 1} \quad T_v = \frac{T'_0 + \varphi t'_0}{\varphi + 1} \quad (131)$$

Wir substituieren im Sinne von Gleichungen (131) in die Gleichungen (128b) und (129b) und bestimmen aus letzteren die Rauchgasendtemperatur T'_v und die Luftendtemperatur t'_v :

$$T'_v = \varphi' T'_0 + \frac{1 - \varphi'}{1 + \varphi} (t'_0 + \varphi T'_0) \quad t'_v = \varphi' t'_0 + \frac{1 - \varphi'}{1 - \varphi} (\varphi t'_0 + T'_0) \quad (132)$$

Die Werte der Stoff- und Apparatekonstanten sind folgende:

c	spezifische Wärme der kleinen Stahlkugeln, aus welchen der Wärmevermittler besteht	0,11 kcal/kp °C
γ	Wichte des Wärmevermittlers	$8 \cdot 10^3$ kp/m ³
c'	durchschnittliche spezifische Wärme der Gase bei 0 °C	0,26 kcal/kp °C
γ'	durchschnittliche Wichte der Gase	1,32 kp/m ³
λ'	durchschnittliche Wärmeleitzahl der Gase in Ruhezustand	$2,8 \cdot 10^{-2}$ kcal/mh °C
v	Sinkgeschwindigkeit der Füllung	
	bei 2000 Nm ³ /h Leistung	3,0 m/h
	bei 4000 Nm ³ /h Leistung	6,0 m/h
p	laut Erklärung unter (29)	
	bei 2000 Nm ³ /h Leistung	1,0
	bei 4000 Nm ³ /h Leistung	1,0
φ	laut (128)	
	bei 2000 Nm ³ /h Leistung	- 0,0344 m ⁻¹
	bei 4000 Nm ³ /h Leistung	- 0,04 m ⁻¹

Mit obiger Substitution ergeben die Gleichungen (132) folgende Werte:

Leistung		2000 Nm ³ /h	4000 Nm ³ /h	
Anfangstemperatur der Rauchgase	T'_0	500	500	°C
Anfangstemperatur der Luft	t'_0	20	20	°C
Endtemperatur der Rauchgase	T'_e	52	57	°C
Endtemperatur der Luft	t'_e	467	460	°C
Wirkungsgrad des Rekuperators	η	93,0	91,5	%

Das Beispiel ist ein schöner Beweis dafür, wie elastisch der mit körnigem Wärmevermittler funktionierende Rekuperator in einem sehr breiten Leistungsbereich arbeitet. Durch Verdoppelung der Leistung hat sich der Wirkungsgrad kaum verschlechtert. Die Erklärung dieser Erscheinung ist, daß sich die Wärmeleitfähigkeit um denselben Faktor erhöht, um welchen sich die Verweilungsdauer vermindert.

3.2 Berechnung der Länge einer Kohlenstaubflamme

Benützte Formeln: (72) und (73).

Wir berechnen die Länge einer Kohlenstaubflamme in einem Drehrohröfen. Im Ofen wird Zement gebrannt. Die Stoff- und Apparatenkonstanten sind folgende:

Lichter Ofendurchmesser	2,1 m
Tagesleistung in Zementklinker gemessen	200 t/Tag
spez. Wärmebedarf auf Zementklinker bezogen	1800 kcal/kg
Heizwert der benützten Kohle	$4 \cdot 10^6$ kcal/t
spezifischer Kohlenverbrauch	1,04 kp/s
verbrennender Kohlenstoff in der Zeiteinheit	0,52 kp/s
dazu nötige O ₂ -Menge	1,39 kp/s
Luftüberschußzahl	1,5
Bruttoluftbedarf für die Zeiteinheit	12,8 kp/s
Endtemperatur des Brandes	1400°C
Durchschnittstemperatur des Ofens	1200°K
Volumengeschwindigkeit der Luft bei 1200 °K	39,5 m ³ /s
Ofenquerschnitt	3,43 m ²
lineare Luftgeschwindigkeit bei 1200 °K	11,5 m/s
Siebfeinheit des Kohlenstaubes	0,063
mittlerer Korndurchmesser	$3,15 \cdot 10^{-5}$ m
Wassergehalt der Kohle	0%
Aschengehalt der Kohle	50%
Wichte der Kohle	$1,6 \cdot 10^3$ kp/m ³
φ laut Gleichung (71)	$7,95 \cdot 10^{-1}$
kinematische Zähigkeit bei 1200 °K	$2,78 \cdot 10^{-4}$ m ² /s
ρ laut Gleichung (11)	2,9
C'_0 Sauerstoffkonzentration der Luft zu Beginn	0,21 m ³ /m ³
γ' mittlere Gaswichte der Luft bzw. des Rauchgases bei 1200 °K	0,325 kp/m ³
η im Sinne von Formel (9)	$6,08 \cdot 10^4$

Zur Bestimmung des Faktors Ω gehen wir von den Messungsergebnissen von ORESKO [8] aus. Er fand, daß die scheinbare Aktivierungsenergie beim Verbrennen des Kohlenstoffes in der Luft $1,6 \cdot 10^4$ kcal/kmol beträgt. Der Wert des im Arrhenius-Gesetz vorkommenden Exponenten ist demgemäß rund -4 .

$$\Omega \text{ Im Sinne von Formel (69)} = e^{-4} \quad 1,82 \cdot 10^{-2}$$

Durch Einsetzen obiger Zahlenwerte in die Zeichenerklärung unter (73) ergeben sich folgende Faktoren:

$$a = 2,47 \cdot 10^2 \text{ m}^{-2} \quad B = 1,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}$$

$$b = 3,46 \cdot 10^{-11} \text{ m} \quad u_0 = 3,7$$

$$u_\varphi = 2,94$$

Mit obigen Zahlenwerten beträgt die Flammenlänge laut Formel (72):

$$L = 32,4 \text{ m}$$

Die visuelle Länge der Kohlenstaubflamme in derartigen Öfen beträgt ungefähr 20 m. Zwar ist die Übereinstimmung wesentlich besser als eine Größenordnung, man darf aber daraus nicht auf die Genauigkeit der benützten Formel folgern, da

- a) die Flammenlänge kein exakter physikalischer Begriff ist,
- b) der flüchtige Teil der Kohle vernachlässigt wurde,
- c) wir den mittleren Korndurchmesser des Kohlenstaubes nur grob schätzten,
- d) wir die Entfernung vernachlässigten, welche die Körner bis zur Erreichung des Flammpunktes mit dem Luftstrom zurücklegen,
- e) wir ein vollkommenes Ausbrennen berücksichtigten, welches in Wirklichkeit nicht eintritt; die Kohlenasche enthält 2–6% Kohlenstoff.

Die Formel (72) spiegelt trotz der technologischen Unsicherheiten und Vernachlässigungen die Wirklichkeit richtig und ergibt einen reellen Wert.

3.3 Berechnung der Dicke der glühenden Schicht in einem Zementschachtofen

Benützte Formeln: (126) und (127).

Die Stoff- und Apparatenkonstanten sind folgende:

Ofenhöhe	10 m
Lichter Ofendurchmesser	2,5 m
Tagesleistung in Zementklinker	100 t/Tag
spezifischer Wärmebedarf auf Klinker	$1,1 \cdot 10^6$ kcal/t
in der Zeiteinheit verbrennende Kohlenstoffmenge	0,147 kp/s

Anfangs-Kohlenstoffkonzentration der Granalien	$7,36 \cdot 10^{-2}$ kp/kp
Wichte des Kohlenstoffes	$1,54 \cdot 10^3$ kp/m ³
Wichte der rohen Granalien	$1,75 \cdot 10^3$ kp/m ³
Leerraumanteil der Füllung	$0,35$ m ³ /m ³
Sinkgeschwindigkeit der Füllung	$2,57 \cdot 10^{-4}$ m/s

Die Speiseluft wird am unteren Ende des Ofens bei etwa 10^3 kp/m² Überdruck eingeblasen. Auf Grund der bisher angeführten Ausgangsdaten und der in der Fachliteratur vorhandenen Formel für den Widerstand einer körnigen Füllung [9, 10] ergibt sich für die lineare Geschwindigkeit im leeren Ofenquerschnitt 5,22 m/s. Wenn wir die mittlere Temperatur der glühenden Schicht berücksichtigen, erhalten wir für die

$$v' \text{ Strömungsgeschwindigkeit des Gases} \quad 20,85 \text{ m/s}$$

$$\varrho \text{ laut Formel (12)} \quad 25,6$$

Der Porenanteil der Pellets beträgt in rohem Zustand $\Psi = 0,35$, welcher sich aber während der Sinterung auf etwa 0,05 vermindert. Da die Schlingenschicht von außen nach innen dringt, nehmen wir an, daß die Kohle aus der äußeren Kugelschale mit dem durch den gesamten Porenraum durchdringenden Sauerstoff verbrennt. Betrachten wir die Sinterung mit der Verbrennungszeit proportional, dann beträgt der durchschnittliche Porenanteil $\Psi = (0,35 + 0,05) : \sqrt[3]{2} = 0,32$, und daraus der freie Oberflächenanteil laut Gleichung (107) im Korn selbst $\varepsilon = 0,23$.

Den Faktor Ω nehmen wir hier ebenfalls im Sinne des Punktes 3.2 im Einklang mit ORESKOS Messungen [8] an. Unser Verfahren ist berechtigt, da die Zusammensetzung der Verbrennungsprodukte der Kohle (CO : CO₂ Verhältnis) im Augenblick der Entstehung nur von der absoluten Temperatur der Oberfläche abhängt und auf Luftüberschuß oder Luftmangel nicht reagiert [11, 12].

Wir wiederholen tabellarisch die zur Berechnung wichtigsten Angaben

$$\varepsilon = 2,3 \cdot 10^{-1} \quad \eta = 5,37 \cdot 10^{-1} \quad C'_0 = 2,1 \cdot 10^{-1}$$

$$M = 12 \text{ kp/kmol} \quad M' = 32 \text{ kp/kmol} \quad \gamma_r = 1,54 \cdot 10^3 \text{ kp/m}^3$$

$$D = 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s} \quad \gamma' = 2,33 \cdot 10^{-1} \text{ kp/m}^3$$

Da 1 kmol O₂ mit 2 kmol C reagiert, ist $\mu = 2$.

Die Zahlenwerte der Abkürzungen von (124) betragen:

$$a = 5,71 \cdot 10^{-1}$$

$$b = 2,01$$

$$B = 4,3 \cdot 10^{-1}$$

$$u_0 = 4,87 \cdot 10^{-1}$$

Die Dicke der glühenden Schicht ergibt sich laut Formel (126) auf

$$L = 0,95 \text{ m}$$

In einem modernen Zementschachtofen beträgt die Dicke der glühenden Schicht 1–1,2 m. Aus der ausgezeichneten Übereinstimmung darf man aber wiederholt nicht auf die Genauigkeit der benützten Formel folgern, da

a) die Dicke der glühenden Schicht kein exakter physikalischer Begriff ist,

b) die Bestimmung der Schichtdicke mit einer groben Methode erfolgt. In die Füllung des Schachtofens wird von oben eine Eisenstange eingestochen, einige Minuten lang dort belassen und nach Entnahme festgestellt, wie lang der glühende Teil der Stange ist.

c) der durchschnittliche Radius der Pellets, welche auf einem feuchten Granuliertisch hergestellt werden, sehr schwer einzuschätzen ist.

Formel (126) spiegelt aber ebenfalls die Wahrheit richtig, und das erhaltene Resultat ist reell.

Auswertung der Resultate

Die abgeleiteten Formeln liefern infolge der zahlreichen vereinfachenden Bedingungen und Annäherungen keine genauen Resultate, — daher ist ihre unmittelbare Benützung nur bei großer Vorsicht berechtigt — sie sind aber trotzdem aus mehreren Gesichtspunkten nützlich:

a) sie ermöglichen die richtige Erfassung der Richtung und des Maßes der Wirkung aller Koeffizienten (z. B. Strömungsgeschwindigkeit des Gases, Porenanteil usw.), welche den Ablauf des zusammengesetzten Prozesses beeinflussen.

b) Sie liefern bei der Projektierung neuer Apparate annähernde Maße und vor allem exakte Maßverhältnisse.

c) Sie sind dazu geeignet, die am schwersten meßbaren physikalischen Quantitäten, z. B. Aktivierungsenergie, oder Wärme- bzw. Stoffübergangszahl aus ihnen zu berechnen. Die Messung dieser kann mit Hilfe der Formeln auf die Messung solcher einfach meßbaren physikalischen Größen zurückgeführt werden, wie z. B. der Temperatur- oder der Konzentrationsabfall. Hierzu müssen aber die übrigen, in den Konstanten der Formeln vorkommenden physikalischen Größen bekannt, oder leicht meßbar sein.

d) Die abgeleiteten Formeln sind Differentialgleichungen oder Systeme derselben. Aus ihnen können mit Hilfe jedweder bekannter Methode der Ähnlichkeitstheorie die spezifischen »lokalen« Ähnlichkeitskonstanten des betref-

fenden technologischen Prozesses berechnet werden. Im Besitz mancher Messungen kann man aus den Potenzprodukten derselben Erfahrungsformeln aufstellen.

ZEICHENERKLÄRUNG

a	Zusammengesetzte Konstante
b	Zusammengesetzte Konstante
c [kcal/kp °C]	Spez. Wärme des festen Stoffes
c' [kcal/kp °C]	Spez. Wärme des Gases
g [m/s ²]	Erdbeschleunigung
h [%]	Aschengehalt der Kohle
i	Laufende Nummer der Summierung
k	Zusammengesetzte Konstante
k^*	Zusammengesetzte Konstante
m und m'	Zusammengesetzte Konstanten
n	Zahl der verbrauchten Mole
n'	Zahl der entstandenen Mole
p	Zusammengesetzte Konstante
p_0 [kp/m ²]	Im Gasraum herrschender Druck
q [kcal/s]	Die Kugeloberfläche oder Kugelschale durchschreitende Wärmemenge in der Zeiteinheit
q_r [kcal/kp]	Reaktionswärme
r [m]	Veränderlicher Radius des Kornes oder des gesättigten Kernes als Funktion der Zeit oder der Entfernung
r^* [m]	Veränderlicher Radius der Grenzschicht oder der inerten Kugelschale
r_v [m]	Endradius des brennenden Kohlenkornes
t [s]	Zeit
u	Zusammengesetzte Veränderliche
u_0	Zusammengesetzte Konstante
v [m/s]	Bewegungsgeschwindigkeit der Füllung
v' [m/s]	Strömungsgeschwindigkeit des Gases in den Lücken der Füllung
v'_0 [m/s]	Strömungsgeschwindigkeit des Gases in den Lücken der Füllung bezogen auf °C
w [m ³ /s]	Volumen der reagierenden Gaskomponente, die die Kugeloberfläche oder Kugelschale in der Zeiteinheit durchdringt
w_0 [m ³ /s]	Volumen der reagierenden Gaskomponente, die bei der Oberflächenkonzentration 0 die Kugeloberfläche in der Zeiteinheit erreicht
x [m]	Längekoordinate
z_1 und z_2	Fehlerfaktoren
B	Zusammengesetzte Konstante
C [m ³ /m ³]	Veränderliche Konzentration des Kornes als Funktion der Zeit oder Entfernung
C_0 [m ³ /m ³]	Anfangskonzentration des Kornes
C' [m ³ /m ³]	Veränderliche Konzentration des Gaselementes als Funktion der Zeit oder Entfernung
C'_0 [m ³ /m ³]	Anfangskonzentration des Gaselements
C'_f [m ³ /m ³]	Veränderliche Oberflächenkonzentration als Funktion der Zeit oder Entfernung
C'_g [m ³ /m ³]	Konstante Gaskonzentration der Schlingschicht
C^* [m ³ /m ³]	Veränderliche Gaskonzentration als Funktion der Zeit und Entfernung einerseits und des Radius andererseits in inerten Kugelschale oder in der Grenzschicht
D [m ² /s]	Diffusionskonstante
D_K [m ² /s]	Diffusionskonstante im Knudsenschen Gebiet
L [m]	Apparatlänge
M [kp/kmol]	Molekulargewicht der reagierenden Kornkomponente
M' [kp/kmol]	Molekulargewicht der reagierenden Gaskomponente
R [m]	Anfangsradius des Kornes
R' [kcal/kmol °K]	Universelle Gaskonstante
S [kp]	Gewicht der Füllung

T [°C]	Veränderliche mittlere Temperatur als Funktion der Zeit oder Entfernung des Kornes
T_0 [°C]	Anfangstemperatur des Kornes
T' [°C]	Veränderliche Temperatur des Gaselementes als Funktion der Zeit oder Entfernung
T'_0 [°C]	Anfangstemperatur des Gaselementes
T_f [°C]	Oberflächentemperatur des Kornes
T_e [°C]	Konstante Temperatur der Schlingschicht
T^* [°C]	Veränderliche Temperatur in der inerten Kugelschale oder in der Grenzschicht als Funktion der Zeit oder der Entfernung einerseits und des Radius andererseits
V [m ³]	Volumen des Apparates
V' [m ³]	Veränderliches Volumen des Gaselementes als Funktion der Zeit oder Entfernung
V'_0 [m ³]	Anfangsvolumen des Gaselementes
W' [m ³]	Veränderliches Volumen der reagierenden Komponente im Gaselement als Funktion der Zeit oder Entfernung
W'_0 [m ³]	Anfangsvolumen der reagierenden Komponente im Gaselement
Z	Fehlerfaktor
α [kcal/m ² s °C]	Wärmeübergangszahl
β [m ³ /m ² s]	Stoffübergangszahl
γ [kp/m ³]	Wichte (Volumgewicht) des Kornes
γ_r [kp/m ³]	Wichte der reagierenden Komponente des Kornes
δ [m]	Dicke der Grenzschicht
ε [m ² /m ²]	Freier Oberflächenanteil
η [m ³ /m ³]	Faktor des mit Kornvolumen ausgedrückten Volumens vom Gaselement
λ [kcal/ms °C]	Wärmeleitfähigkeit des Kornes
λ' [kcal/ms °C]	Wärmeleitfähigkeit des Gases
μ	Quotient der entstehenden und der verbrauchten Mole bzw. Quotient der Volumina
ν [m ² /s]	Kinematische Zähigkeit
ϱ	Faktor der Wärme- bzw. Stoffübergangszahl, eine Funktion der Re -, Pr - bzw. Sc -Zahlen
φ	Abkürzung für die dimensionslose Temperatur in den Formeln (128)–(132)
ψ [m ³ /m ³]	Lückenanteil der Füllung bzw. Porenanteil des Kornes
ω' [s ⁻¹]	Zusammengesetzte Konstante im Exponenten der Gleichungen für ein ruhendes System
ω'' [m ⁻¹]	Zusammengesetzte Konstante im Exponenten der Gleichungen des Gleichstromprozesses
ω [m ⁻¹]	Zusammengesetzte Konstante im Exponenten der Gleichungen für Gegenstromprozesse
Δ	Dimensionslose Temperatur
Ω	Exponentialkoeffizient des Arrheniusschen Gesetzes

ZUSAMMENFASSUNG

Die Erscheinungen des Wärme- und Stofftransportes, welche bei der Wechselwirkung zwischen körniger Füllung und Gas auftreten, werden nach zwei Gesichtspunkten — u. zw. nach der Zahl der sukzessiv erfolgenden Transportschritte (einmaliger bzw. Doppeltransport) und nach dem Bewegungszustand der beiden Medien zu einander (ruhende Medien, diskontinuierlicher Prozeß; Gleichstrom- und Gegenstromprozeß) — aufgeteilt und geordnet. Auf Grund der Verallgemeinerung des Stefanschen Gesetzes werden auch solche Fälle erfaßt, bei welchen durch die Grenzschicht ein konvektiver Querstrom fließt. Da diese allgemein gültigen Gleichungssysteme zu komplizierte Resultate liefern, wird der Fehler, welcher durch die Anwendung des Fickschen Gesetzes an Stelle des Stefanschen entsteht, berechnet.

Es werden zahlreiche Anwendungsbeispiele angegeben, z. B. die Berechnung der Verbrennungsdauer in der Kohlschicht bzw. in der Kohlenstaubflamme, isotherme Trocknung porösen Schüttgutes unter und über 100° C, Eindampfen von zerstäubten Tropfen, Verbrennungsgeschwindigkeit des eingemischten staubförmigen Brennstoffes usw.

Im Anhang wird die Brauchbarkeit der abgeleiteten Formeln auf Grund von Zahlenbeispielen (Rekonstruktionen bekannter Betriebsdaten) bewiesen.

LITERATUR

1. GRÖBER, H., ERK, S., GRIGULL, U.: Grundgesetze der Wärmeübertragung. (Berlin, Springer) 1961. p. 359.
2. ECKERT, E.: Wärme- und Stoffaustausch. (Berlin, Springer) 1959. p. 149.
3. SASVÁRI, Gy., SEITZ, K.: Acta Techn. Hung. **33**, 360 (1961).
4. [2] pp. 257–260.
5. SASVÁRI, Gy., SEITZ, K.: Magyar Kém. Foly. **61**, 184 (1963).
6. KRISCHER, O.: Wissenschaftliche Grundlagen der Trocknungstechnik. (Berlin, Springer), 1956. pp. 147–149.
7. SASVÁRI, Gy.: Magyar Kém. Foly. **63**, 336 (1963).
8. ORESKO, M.: Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1950, 445.
9. [2] p. 149.
10. REBOUX, P.: Phénomènes de Fluidisation. Paris, Ass. Fr. de Fluidisation, 1954. p. 47.
11. GRODZOVSKI, M. K., CSUHANOV, Z. M.: Fuel, 1936. pp. 321–328.
12. MEYER, L.: Trans. Faraday Soc. 1938, p. 1056.

Interactions between Granular Charge and Gas

GY. SASVÁRI

Summary. The phenomena of heat and mass transfer between a granular charge and gas are being analyzed according to the following two viewpoints: first, the number of the successive steps of transport (simple and double transport) and second, the kinetic state of the two media (both media resting, discontinuous process, parallel and counter-current process). By generalization of Stefan's law even such processes can be treated as a boundary layer crossed by a transversal convective flow. Hence the generalized systems of equations do not yield solutions of convenient form, the measure of error caused by the use of Fick's equation instead of Stefan's has been calculated.

Several examples are given, e.g. the calculation of the combustion rate of coal in a layer or in a coal dust flame, the isothermic drying of porous granular material above and below 100°C, the evaporation of atomized drops, the combustion rate of mixed-in fuels, etc.

The Appendix contains numerical examples (reconstructions of known work-data) to prove the applicability of the derived formulas.

Взаимодействие между зернистым слоем и газом

ДЬ. ШАШВАРИ

Резюме. Выведенные формулы, из-за многочисленных упрощающих допущений и приближений, не могут дать точную величину — вследствие чего непосредственное их применение требует большой осторожности — однако, эти формулы имеют все же важное значение со следующих точек зрения:

а) по ним можно судить о направлении и мере действия факторов, влияющих, на сложный процесс (например, скорость газа, доля свободного объема и т. д.).

б) При конструкции новых аппаратов они дают приближенные размеры, в первую очередь — соотношения размеров.

в) Они пригодны для определения наиболее трудно измеряемых физических величин, например, энергии активации или коэффициента тепло- и массопередачи. Измерение этих величин с помощью формул можно свести к измерению просто определяемых величин, таких, например, как снижение температуры или концентрации в заданный период времени, или на заданном расстоянии. Для этого, очевидно необходимо также и то, чтобы были известны, или легко измеримы физические величины, фигурирующие в константах формул.

г) Выведенные формулы являются дифференциальными уравнениями или их системами и из них можно вывести, с помощью любого метода теории подобия, свойственные «местные» константы подобия специального технологического процесса. Из их степенных произведений, на основании нескольких измерений, можно вывести эмпирические формулы.

György SASVÁRI; Budapest XI. Csiky út 2.

Printed in Hungary

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója

Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor

A kézirat nyomdába érkezett: 1955. IX. 7. — Terjedelem: 11,50 (A/5) ív, 25 ábra

65.61270 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 with 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 один том. 4 тома публикуются в год.

Предназначенные для публикации рукописи следует направлять по адресу:

Acta Chimica
Budapest 502, Postafiók 24.

По этому же адресу направлять всякую корреспонденцию для редакции.

Подписная цена «Acta Chimica» — 110 форинтов за том. Заказы принимает предприятие по внешней торговле книг и газет «Kultúra» (Budapest I., Fő utca 32. Текущий счет № 43-790-057-181) или его заграничные представительства и уполномоченные.

INDEX

PHYSIKALISCHE CHEMIE – PHYSICAL CHEMISTRY – ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
SCHNEIDER, J. and CSÁNYI, L. J.: Oxidation Potential of Peroxyacetic Acid	181
CSORDÁS, L. und MENCZEL, GY.: Raumgruppe und Gitterparameter einiger Phenylhydrazonderivate von Monosacchariden. (Kurzmitteilung)	191
ORGANISCHE CHEMIE – ORGANIC CHEMISTRY – ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
BICZÓ, G., LADIK, J. and MESSMER, A.: Investigation of the Electronic Structure of 1-Benzene-azo-N-phenyl-2-naphthylamine Chelate, II. Approximate Potential Function of the N—H...N Hydrogen Bond	195
BOGNÁR, R. und MAKLEIT, S.: Steroidalkaloid-Glykoside, X. Über den Steroidalkaloid-Glykosidgehalt von <i>Solanum dulcamara</i> L.	205
VAJDA, T.: Synthesis of Polypeptides with Repeating Sequences. Poly-L-Glutamyl-L-Histidyl-L-Lysyl-L-Tyrosine	221
CHÄCHTER, K. and TÉTÉNYI, P.: Dehydration of Tertiary Butanol on Metal Catalysts	229
TEICHMANN, B.: Reaktionen mit bromierten Dicarbonsäuren, V. Zum Verhalten von α -mono- und $\alpha\alpha'$ -dibromierten aliphatischen Dicarbonsäureestern gegenüber metallorganischen Verbindungen und LiAlH_4	241
LAKY, J., SZABÓ, P. und MARKÓ, L.: Hydrierung von Aldehyden mit Kobaltcarbonylen als Katalysatoren. »Vergiftung« des Katalysators durch verschiedene Schwefelverbindungen	247
BRUCKNER (WILHELMS), A. und MÜLLER, A.: Halogenadditionen mit N-Bromsuccinimid, II. Bereitung von vicinalen Bromchlorderivaten einiger Propenylphenoläther	255
CHEMISCHE TECHNOLOGIE – CHEMICAL ENGINEERING – ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ	
SASVÁRI, GY.: Wechselwirkung zwischen körniger Fällung und Gas	263

16. XII. 1965

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM
HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

L. ERDEY, K. POLINSZKY, G. SCHAY

AC

R. BOGNÁR, GY. BRUCKNER, L. CHOLNOKY, Z. CSŰRÖS,
T. ERDEY-GRÚZ, Z. FÖLDI, M. FREUND, Á. GERECSE, GY. HARDY,
Á. KISS, M. KORACH, B. LENGYEL, F. MÁRTA, J. PROSZT,
Z. SZABÓ, P. SZÓR, L. VARGHA, K. VAS

REDIGIT

S. MÜLLER

TOMUS 46.

FASCICULUS 4.



AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

1965

ACTA CHIM. HUNG.

ACTA CHIMICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK
IDEGEN NYELVŰ KÖZLEMÉNYE

SZERKESZTI

MÜLLER SÁNDOR

TECHNIKAI SZERKESZTŐK:

FINÁLY ISTVÁN és DEÁK GYULA

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 szerkesztőség címére (Budapest 112, postafiók 39) küldendők.

Ugyanerre a címre küldendő minden szerkesztőségi levelezés. A szerkesztőség kéziratokat nem ad vissza.

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 képviselőinél 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 Umfangs. 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.

THERMOGRAVIMETRISCHE UNTERSUCHUNG DER MANGAN(II)NITRAT-PYROLYSE

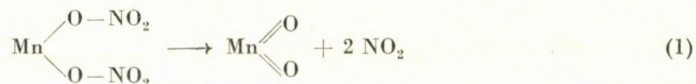
A. J. HEGEDŰS

(Forschungsinstitut für die Nachrichtentechnische Industrie, HIKI, Abteilung für Grundstoffprüfung, Tungsram, Budapest-Újpest)

Eingegangen am 20. Juni 1965

Laut Lehrbücher, Handbücher und Enzyklopädien [1–3] läßt sich das $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ aus verdünntem HNO_3 nach Eindunsten bei Zimmertemperatur als das $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, oberhalb 25°C aus stark HNO_3 -haltigen Lösungen dagegen als das $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ auskristallisieren. Dessenungeachtet ist das p. a. Mangan(II)nitrat von Riedel—de Haën annähernd ein Tetrahydrat, und GLEMSER, GATTOW und MEISIEK [4–8] schreiben in ihren grundlegenden und zusammenfassenden Arbeiten auch nur über $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Bei längerer Lagerung in dickeren Schichten spielt sich im Falle dieser Tetrahydratkristalle eine Segregation ab, insofern die oberen Schichten zugunsten der unteren an Kristallwasser verarmen.

Mit steigender Temperatur zersetzen sich die Mangan(II)nitrathydrate nach Verflüssigung und gleichzeitiger Verdampfung von H_2O bzw. Entwicklung von NO_2 zu $\beta\text{-MnO}_2$ [6], das sich aus der Schmelze in allmählich zunehmender Menge abscheidet.



Die Kinetik des Vorganges kann mit Hilfe der Chevenardschen Thermowaage [9, 10] durch die GTK (gravimetrische Thermokurve) in Abb. 1 quantitativ veranschaulicht werden. Hierbei dürfte die Inflexionsstelle bei etwa $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, besser gesagt bei etwa $140\text{--}150^\circ\text{C}$ vielleicht mit dem kristallwasserfreien Salz in Zusammenhang stehen, sie erscheint jedoch von der Tiegförmigkeit, Aufheizgeschwindigkeit usw. abhängig an verschiedenen Stellen der Ordinate und könnte daher auch mit einer Zersetzungsverzögerung infolge von Krustenbildung und Bersten dieser Kruste verbunden sein. Nach der vorgelegten GTK spielt sich der thermische Abbau in Normalatmosphäre etwa zwischen $50\text{--}230^\circ\text{C}$ und die Dissoziation des gebildeten $\beta\text{-MnO}_2$ zu $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ zwischen $450\text{--}580^\circ\text{C}$ ab.

Versuche, die die Überprüfung der Reproduzierbarkeit des thermogravimetrischen Meßverfahrens bezweckten, führten zu den Werten in Tabelle I.

Dabei muß die Dioxidstufe mit wachsender Einwaage, d. h. mit wachsender Schichtdicke der an der Tiegelinnenwand haftenden Dioxidkruste, wegen Wasserinklusion und/oder β' - $\text{MnO}_2 \rightarrow \beta$ - MnO_2 -Umwandlung [6], nicht unbedingt waagrecht sein. In solchen Fällen haben wir mit der Halbwertstufen-

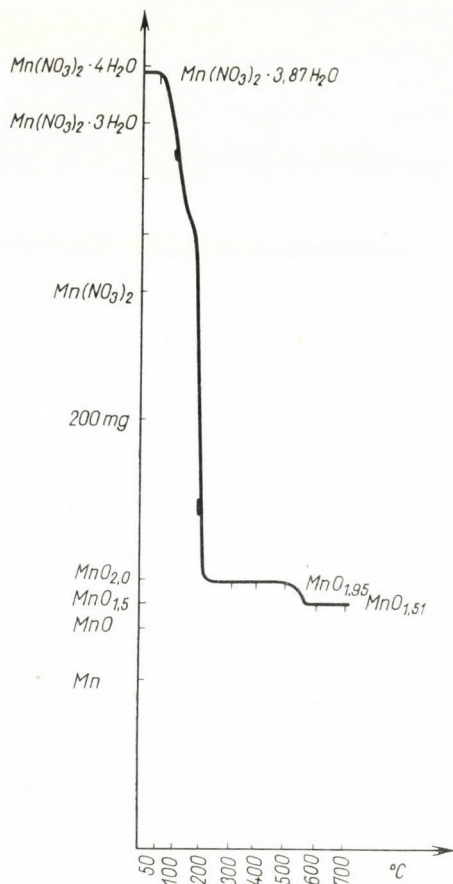


Abb. 1. GTK des Mangan(II)nitrates (Riedel—de Haën, p. a.) in Luft
 $p_{\text{O}_2} = 160$ Torr, Temperaturanstieg = 150°C/h , Einwaage = 358,8 mg, Auswaage = 114,4 mg,
 $\text{MnO}_{1,95}$ -Stufe Δ 124,7 mg

länge der nach höheren Temperaturen gleichmäßig abfallenden geraden Dioxidstufe gerechnet. Auf Grund der Tabellenwerte ergeben sich für den Temperaturintervall der Mangan(IV)oxid-Dissoziation durchschnittlich 488 – 595°C und für die Formel des Dioxids $\text{MnO}_{1,96}$. Parallele chemische Analysen (Auflösen mit ascorbinsäurehaltigem verdünntem HNO_3 und komplexometrische Titration) führten bezüglich des Mangangehaltes des Glührückstandes im Durchschnitt zu der Formel $\text{Mn}_2\text{O}_{3,03}$, so daß man die obige Formel des Dioxids gegebenenfalls auf $\text{MnO}_{1,97}$ korrigieren müßte.

Tabelle I

Endtemperatur der $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -Zersetzung, in °C	Temperaturbereich der MnO_x -Dissoziation in °C	Mn_2O_3 -Stufe in mm	MnO_x -Stufe in mm	Daraus die Formel von MnO_x	
230	225	450—580	65,8	71,7	$\text{MnO}_{1,94}$
220		450—570	66,4	72,5	$\text{MnO}_{1,96}$
230		455—580	77,0	84,1	$\text{MnO}_{1,96}$
260	280	540—610	80,8	88,8	$\text{MnO}_{1,99}$
265		520—615	82,2	89,5	$\text{MnO}_{1,94}$
280		510—590	60,2	66,2	$\text{MnO}_{1,99}$
285		510—595	62,3	68,0	$\text{MnO}_{1,95}$
290		520—610	112,2	122,7	$\text{MnO}_{1,96}$
275		500—605	114,2	124,3	$\text{MnO}_{1,94}$
265		520—600	115,8	126,5	$\text{MnO}_{1,96}$
290	460—600	112,7	122,9	$\text{MnO}_{1,95}$	
275	440—595	79,3	87,0	$\text{MnO}_{1,98}$	
290	465—585	80,8	87,1	$\text{MnO}_{1,94}$	

Bemerkungen: Temperaturanstieg = 150°C/h, Normalatmosphäre, $p_{\text{O}_2} = 160$ Torr, 115 mm Δ 200 mg, Tiegelform $\searrow \xrightarrow{22} \searrow$ 12 mm Innendurchmesser und 12 mm Höhe. Bei den ersten drei Messungen handelt es sich um Kristalle, bei den übrigen um wässrige Lösungen. Das Vertreiben von größeren Wassermengen beansprucht bei gleicher Aufheizgeschwindigkeit mehr Zeit (280—225 = 55°C Δ 22 min).

Nimmt man den thermischen Abbau des kristallinen Mangan(II)nitrates unter isothermen Bedingungen, z. B. bei 250, 355, 455, 560 und 700°C vor, so erhält man von 560°C aufwärts, bei einer Registriertrommelumdrehung von 10,2 mm/h, keine Dioxidstufen mehr. Die Geschwindigkeitsänderung zwischen dem Nitratabbau und der Dioxidzersetzung macht sich oberhalb dieser Temperatur am Thermogramm nur dadurch bemerkbar, daß der entsprechende Teil der wegen schneller Gewichtsabnahme senkrecht abfallenden GTK infolge längerer Belichtung ein wenig breiter wird. Die Auswertung von Thermogrammen solcher Art führte zu den Ergebnissen in Tabelle II. Bis 700°C bildete sich ein umso lockereres und feindisperseres Abbauprodukt, je höher die Zersetzungstemperatur war, je explosionsartiger die Zersetzung verlief. Über 700°C hatten die kinetischen Messungen wegen zu starkem Brodelns der Schmelze keinen Sinn mehr. Das Forcieren von Pyrolysen bei so hohen Temperaturen war deshalb notwendig, weil KATONA eine rasche (2—3 sec) Zersetzung bei hohen Ofentemperaturen (850—900°C) zur Herstellung von MnO_2 -Schichten mit definierten Halbleitereigenschaften vorschreibt [11] und die Reproduktion seines Verfahrens zwecks Herstellung von Kondensatoren nicht einwandfrei gelingen wollte.

Tabelle II

Zersetzungstemperatur in °C	Abbauprodukt	Bei weiterem Erhitzen mit 150°C/h Dissoziation zu MnO _{1,5} zwischen °C
250	MnO _{1,99} *	480—560
355	MnO _{1,89}	440—570
455	MnO _{1,86}	460—560
		Geschwindigkeitsänderung der Zersetzung bei
560	MnO _{1,5}	MnO _{1,95}
700	MnO _{1,5}	MnO _{1,98}

* Der hohe Sauerstoffindex dürfte mit einem H₂O- und/oder OH-Gehalt erklärt werden.

Aus den Zahlen der Tabelle II geht hervor, daß der Sauerstoffindex des die Stufenbildung verursachenden Oxids umso kleiner wird, je höher die Zersetzungstemperatur ist; während die sprunghafte Geschwindigkeitsabnahme nach dem Nitratabbau immer bei derselben Zusammensetzung von MnO_{1,95}—MnO_{1,97} zu beobachten ist. Dies bedeutet aber, daß mit steigenden konstanten Zersetzungstemperaturen nach und nach größere Mengen der entstandenen kleineren und defekteren MnO₂-Teilchen mitzersetzt werden, daß die thermische Dissoziation des Dioxids auch bei höheren Temperaturen folgerichtig langsamer verläuft als die Nitratzersetzung. Bei normalem Sauerstoffpartialdruck beginnt die Dissoziation des Dioxids bei so niedrigen Temperaturen, daß vom Sintern, vom Ausheilen der Gitterfehlstellen, d. h. vom Überschreiten der Tammann-Temperatur nur bei viel höheren Sauerstoffpartialdrücken die Rede sein könnte. Das durch Mangan(II)nitrat-Pyrolyse hergestellte MnO₂ wird demgemäß mit steigender Abbautemperatur deshalb aktiver, weil der Nitratabbau sehr viel rascher verläuft als das Ausheilen der Dioxidkristalle durch Diffusion der Kristallbausteine.

Was nun die Geschwindigkeit der thermischen Dissoziation des Mangan(IV)oxids im Sinne der Reaktion



anbelangt, es konnte thermogravimetrisch bewiesen werden, daß sie von der Ein- und Auswaage unabhängig (unter nicht anormalen geometrischen Verhältnissen und Versuchsbedingungen: Innendurchmesser des vertikalen Quarzreaktionsrohres 36 mm; Tiegelform und Tiegelabmessungen wie in der Bemerkung der Tabelle I; Strömungsgeschwindigkeit der Gase N₂, Luft, O₂, 50 l/h; Gesamtdruck 1 Atm), vom Sauerstoffpartialdruck jedoch umgekehrt abhängig ist.

Es handelt sich also um eine Reaktion erster Ordnung:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{k}{c_{O_2}} = \frac{k}{p_{O_2}} \quad (I)$$

Der zeitliche Verlauf der Dissoziation bei verschiedenen Temperaturen kann aus den GTK in Abb. 2, ihre quantitative Auswertung hingegen,

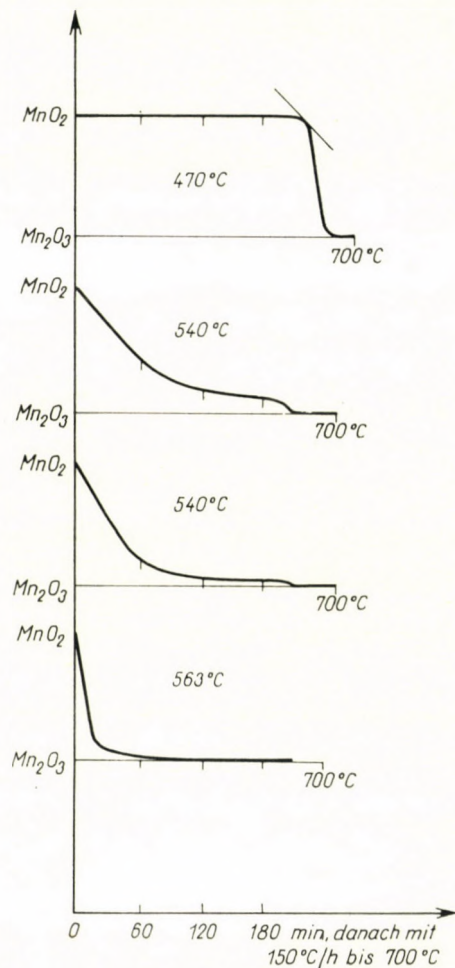


Abb. 2. Isothermen der thermischen MnO_2 -Dissoziation. Aufgenommen mit der Thermowaage. Erklärung im Text

gemeinsam mit jenen anderer ähnlichen Aufnahmen, aus Tabelle III entnommen werden. In Abb. 2 und in Tabelle III sind die Temperaturwerte der zueinander gehörenden Kurven und Zahlenreihen durch ein-, bzw. zweimaliges Unterstreichen gekennzeichnet. Alle Kurven haben einen geraden

Tabelle III

Thermogravimetrische Meßwerte zur Aufnahme der Arrhenius-schen Geraden
der $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO}_{1,5}$ -Dissoziation
Normalatmosphäre, $p_{\text{O}_2} = 160$ Torr = 0,211 Atm

Temperatur		Gewichtsabnahme		log k
°C	1/T	mg O ₂ /min	Mol MnO ₂ /min	
470	0,001346	bis 180 min nicht meßbar		—
540	0,001230	33,1/83,8	0,00004933	—4,307
540	0,001230	42,3/105,8	0,00004998	—4,301
560	0,001205	46,3/20,1	0,0002884	—3,540
563	0,001196	43,3/16,0	0,0003553	—3,469
580	0,001172	38,2/6,4	0,0007523	—3,124
583	0,001168	46,9/6,9	0,0008537	—3,069
540	0,001230	62,3/78,7	0,00009902	—4,004
560	0,001205	64,1/17,3	0,0004635	—3,334
580	0,001172	79,5/8,6	0,001156	—2,937

Bemerkung: Die Messungen wurden mit 1 ml einer aus Riedel—de Haën p.a. MnCO_3 und konz. HNO_3 zubereiteten, etwa 40 g $\text{Mn}_2\text{O}_3/100$ ml enthaltenden $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung durchgeführt. Bei den ersten 7 Messungen erfolgte die Nitratzersetzung abwechselnd durch eine Temperaturerhöhung bis 300, bzw. 450°C, mit 150°C/h; bei den letzten 3 unter isothermen Bedingungen bei 300°C, etwa 15 min lang.

Anfangsteil, die als Basis zur Berechnung der Werte in Tabelle III dienten. Dieser gerade Teil der oberen 540°C-Kurve berührt als parallel ausgezogene Tangente den mit genügend langsamer Aufheizgeschwindigkeit aufgenommenen Endteil der 470°C-Kurve ziemlich genau bei 540°C. Jede Kurve weist auf eine kürzere oder längere Abklingperiode der Reaktion hin, die z. B. bei der besprochenen oberen 540°C-Kurve in der Nähe von 60 min beginnt. Sie entstehen vermutlich deshalb, weil die größeren, weniger defekten MnO_2 -Kristalle der pulverförmigen Probe langsamer zerfallen als die kleineren, die die Hauptfraktion bilden. Diese Annahme scheint die untere 540°C-Kurve zu bekräftigen, die den Abbau einer nicht langsam (mit einem Temperaturanstieg von 150°C pro Stunde), sondern rasch (gleich auf 300°C erhitzt) hergestellten MnO_2 -Probe wiedergibt. Man erkennt, daß sich hier der gerade Anfangsteil der Kurve auf eine etwa 72%, im ersten Fall jedoch nur auf eine etwa 56% betragende ziemlich homogene Fraktion der Probe bezieht. Demgegenüber hatte der Umstand, wonach die nach der Nitratzersetzung an die Tiegelinnenwand gebrannte MnO_2 -Kruste abgeschabt und zur weiteren Zersetzung in einem mit 1 : 1 HNO_3 + festes $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ gereinigten Quarztiegel gestreut, oder daß die Nitratpyrolyse mit 150°C/h nicht bis 300°C, sondern bis 450°C geleitet wurde, keinen nennenswerten Einfluß auf die Reaktions-

geschwindigkeit. All das steht mit der vorangehend erwähnten Erfahrung, wonach die Eigenschaften des durch Nitratpyrolyse erhaltenen MnO_2 in erster Reihe »in statu nascendi« und nicht nachträglich beeinflusst werden können, in gutem Einklang.

In Abb. 3 sind die beiden aus den Thermogrammen errechneten Arrhenius-Geraden der thermischen Dissoziation eines weniger (Kurve a) und stärker (Kurve b) defekten Mangan(IV)oxids zu Mangan(III)oxid aufgezeichnet.

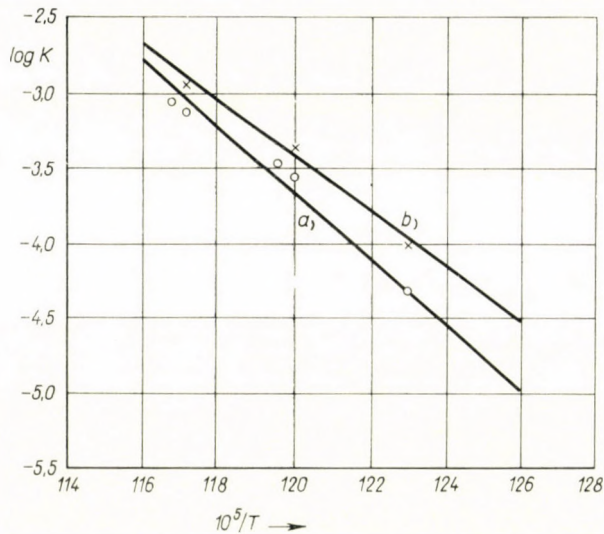


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der thermischen MnO_2 -Zersetzungsgeschwindigkeit a) im Falle eines stabileren und b) im Falle eines aktiveren Dioxids

Die untere Gerade zeigt die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit des stabileren Dioxids (Tabelle III, die ersten 7 Messungen, mit Ausnahme der nicht auswertbaren ersten Messung), die obere Gerade jedoch die des aktiveren Oxids. Daraus ergeben sich für das stabilere Oxid 101 kcal/Mol und für das aktivere 86 kcal/Mol als Aktivierungsenergien, in guter Übereinstimmung mit der Arbeit von TRAORÉ-BRENET [12], die 105 kcal/Mol gefunden haben. Dies bedeutet, daß der Neigungswinkel der Arrhenius-schen Geraden, die Aktivierungsenergie der $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO}_{1,5}$ -Dissoziation umso größer wird, je kleiner die Fehlstellenkonzentration des MnO_2 , je stabiler, ausgeheilte die MnO_2 -Kristalle sind, und daß die Ordinatenwerte, die k_0 -Konstante der bekannten Formel der Reaktionsgeschwindigkeit

$$k = k_0 \cdot e^{-A/RT} \quad (\text{II})$$

eine umso größere Zahl wird — oder wenn man statt dieser Konstante im Falle eines vollständig defektstellenfreien idealen MnO_2 -Einkristalls 1 setzt und

sie »Aktivität« nennt, dann umso kleiner, von 1 umso stärker abweichen wird —, je größer die Fehlstellenkonzentration des untersuchten MnO_2 ist.

Auch in thermochemischer Hinsicht können uns die Thermogramme durch die thermogravimetrisch leicht bestimmbare Anfangstemperaturen der Reaktion eine sehr nützliche Auskunft bezüglich der Gleichgewichtskonstante geben. Wenn wir z. B. nach HIRSCHWALD, KNACKE und REINITZER [13] mit Hilfe der sogenannten β -Funktion, d. h. mittels eines modernen Rechenver-

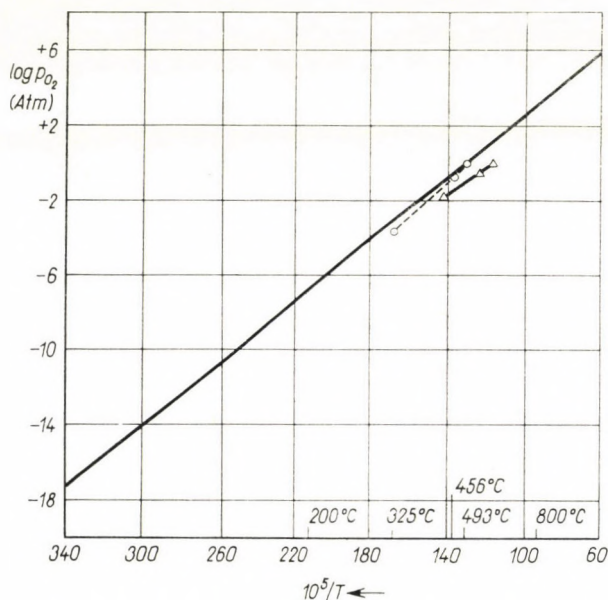


Abb. 4. Dissoziationsgleichgewicht des Mangan(IV)oxids. Ausgezogene Linie berechnet mit Hilfe der β -Funktion von HIRSCHWALD, KNACKE und REINITZER [13]. $\circ\circ\circ$ thermogravimetrisch bestimmt mit Hilfe der Reaktionsanfangstemperatur, $\Delta\Delta\Delta$ berechnet mit Hilfe der Gleichung $\log p_{\text{O}_2} = 11,007 - 6897/T$ Torr von Kapustinskij und Bayushkina [14]

fahrens die Gleichgewichtsverhältnisse des $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO}_{1,5}$ -Systems berechnen, so erhalten wir das auf Abb. 4 wiedergegebene Zustandsdiagramm. Die hierzu notwendigen a—e Konstanten der β -Funktion

$$\beta = a + b \cdot 10^3/T + c \cdot \log T + d \cdot 10^{-3} T + e \cdot 10^6/T^2 \quad (\text{III})$$

sind von HIRSCHWALD, KNACKE und REINITZER tabelliert worden und sollen hier nur das Mn—O-System betreffend in Tab. IV wiederholt werden. Wenn wir nun die Molverhältnisse der Reaktion 2 zugrundenehmen

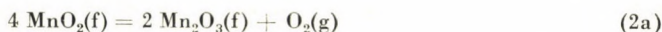


Tabelle IV

Konstanten der β -Funktion (III) zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten gemäß $\log K = \sum v_i \beta_i$ nach HIRSCHWALD, KNACKE und REINITZER [13]

Stoff	a	b	c	d	e	Gültigkeitsbereich °K
α -Mn(f)	- 6,141	+ 0,373	+ 2,597	+ 0,412	-	298—1000
MnO(f)	-13,374	+20,918	+ 5,592	+0,212	-0,010	298—1800
Mn ₂ O ₃ (f)	-31,377	+52,076	+12,448	+0,916	-0,035	298—1350
α -Mn ₂ O ₃ (f)	-43,928	+74,967	+17,436	+1,183	-0,024	298—1445
MnO ₂ (f)	-22,163	+28,562	+ 8,356	+0,267	-0,042	298— 780
O ₂ (g)	+ 0,119	+ 0,505	+ 3,604	+0,109	-0,004	298—3000

so ist die Gleichgewichtskonstante

$$K = p_{O_2} \cdot k_{Mn_2O_3}^2 / k_{MnO}^4 \quad (IV)$$

bzw.

$$\log K = - \Delta G / 4,574 \cdot T \quad (V)$$

worin die freie Reaktionsenthalpie die Summe der freien Enthalpie der Reaktionsteilnehmer ist

$$\Delta G = 2 G_{Mn_2O_3} + G_{O_2} - 4 G_{MnO_2} \quad (VI)$$

oder allgemein

$$\Delta G = \sum v_i \cdot G_i \quad (VII)$$

Hier bedeutet v_i die Molzahl des Reaktionsteilnehmers i , wobei für die gebildeten rechts stehenden Stoffe v positiv, für die verschwindenden links stehenden Stoffe v negativ einzusetzen ist. Für unsere Reaktion gilt also

$$\log K = \sum v_i \beta_i = 2 \beta_{Mn_2O_3} + \beta_{O_2} - 4 \beta_{MnO_2} \quad (VIII)$$

und auf Grund der Werte in Tab. IV:

$$2 \beta_{Mn_2O_3} = 2 \cdot (-31,377) + 2 \cdot 52,076 \cdot 10^3/T + 2 \cdot 12,448 \cdot \log T + 2 \cdot 0,916 \cdot 10^{-3} T + 2 \cdot (-0,035) \cdot 10^6/T$$

$$\beta_{O_2} = 0,119 + 0,505 \cdot 10^3/T + 3,604 \cdot \log T + 0,109 \cdot 10^{-3} T - 0,004 \cdot 10^6/T^2$$

$$-4 \beta_{MnO_2} = -4 \cdot (-22,163) - 4 \cdot 28,562 \cdot 10^3/T - 4 \cdot 8,356 \cdot \log T - 4 \cdot 0,267 \cdot 10^{-3} T - 4(-0,042) \cdot 10^6/T^2$$

$$\underline{\sum v_i \beta_i} = 26,017 - 9,591 \cdot 10^3/T - 4,924 \cdot \log T + 0,873 \cdot 10^{-3} T + 0,094 \cdot 10^6/T^2$$

Daraus errechnet man für 200° C, d. h. $1/T = 0,002115$

$$\log K = \log p_{O_2} = 26,85 - 33,44 = - 6,59 \text{ atm}$$

und für 800° C, d. h. $1/T = 0,000932$

$$\log p_{\text{O}_2} = 27,03 - 23,86 = 3,17 \text{ Atm}$$

Thermogravimetrisch konnten für den Beginn der MnO_2 -Dissoziation folgende Temperaturen ermittelt werden:

in 50 l/h strömendem O_2 ,	$p_{\text{O}_2} = 1$	Atm,	493 °C,
in 50 l/h strömender Luft,	$p_{\text{O}_2} = 0,21$	Atm,	456 °C und
in 50 l/h strömendem N_2 ,	$p_{\text{O}_2}^0 = 0,00025$ [15]	Atm,	325 °C

welche in guter Übereinstimmung mit den anderwärts erhaltenen, in Abb. 4 eingezeichneten Gleichgewichtszuständen stehen.

Aus den bisherigen Darlegung leuchtet es ohne weiteres ein, daß bei den von KATONA [11] angegebenen hohen Pyrolysetemperaturen, wegen zu großer Zersetzungsgeschwindigkeiten unrealisierbar strenge technologische Vorschriften einzuhalten wären, um nur eine teilweise Reproduzierbarkeit zu erreichen. Damit taucht aber ungewollt die Frage auf, was für ein MnO_2 überhaupt von KATONA untersucht wurde und man denkt beim Lesen seiner Arbeit unwillkürlich an die einst aus ähnlichem Anlaß verklungenen Worte von NERNST [16]: »Die ganze Theorie ist rein formal, und eine rein formale Theorie kann uns einen tieferen Eindruck nicht gewähren. Das ist nie in der Geschichte der Wissenschaft gewesen und wird in diesem speziellen Falle wohl auch nicht anders liegen.«

Die Thermowaage indiziert keinen Unterschied, wenn man die Thermolyse eines p. a. Mangan(II)nitrates in einem üblichen durchsichtigen Quarztiegel, oder in einem ebensolchen aber mit 99,999—99,99% reinem Al-Blech innenüberzogenen und zum Teil mit dünnen Al-Blechstückchen gefülltem Quarztiegel; mit einer frischen, einer bei 80 °C 72 Stunden lang, oder bei Zimmertemperatur 1 Jahr gestandenen Mangannitratlösung durchführt. Beim Arbeiten mit Aluminium muß man selbstverständlich dafür sorgen, daß die Temperatur möglichst nicht über den Schmelzpunkt des Aluminiums (660 °C) steigt, weil sonst aluminotherme Reaktionen ablaufen können. Es scheint also, daß es sich nicht so sehr um die »teilweise Auflösung der Al_2O_3 -Schicht durch die nitrosen Dämpfe« handelt, wie KATONA annimmt [11], sondern viel mehr um die Ausbildung einer dickeren passivierenden Deckschicht auf dem Aluminium, bei höheren Pyrolysetemperaturen, als bei niedrigeren.

Alle thermische Zersetzungsversuche führten im ersten Schritt, die Gattow—Glemsersche Terminologie gebrauchend [6], zu Braunsteinen der β -Gruppe, u. zw. bei niedrigeren Zersetzungstemperaturen überwiegend zu β' -, bei höheren zu β -Modifikationen. Im zweiten Schritt entstand bei der thermischen Dissoziation dieser Braunsteinarten ausschließlich die α -Modifikation des Mn_2O_3 [8]. Zersetzt man in der Chevenardschen Thermowaage

z. B. 300–400 mg Riedel-de Haën p. a. $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -Kristalle in einem Quarztiegel und in Luftatmosphäre mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 150°C/h , so entsteht röntgenreines β' - MnO_2 , wenn man bis 250° , und röntgenreines β - MnO_2 , wenn man bis 350 oder 450°C erhitzt. Wiederholt man aber denselben Versuch mit konzentrierten wässrigen Lösungen desselben Präparates ($\approx 200 \text{ mg Mn}$ in 1 ml), dann bilden sich, wegen Veränderung der Versuchsbedingungen durch die Gegenwart größerer Wassermengen allzuoft mit Mn_2O_3 verunreinigte Braunsteinpräparate.

Grundsätzlich läßt sich demgemäß, bei sonst ganz gleichen Versuchsbedingungen (inklusive Wasser- und Spurenelementgehalt der Ausgangspräparate), mit Änderung der Zersetzungsgeschwindigkeit oder mit Änderung der Partialdrücke der gasförmigen Zersetzungsprodukte (H_2O , NO_2 , HNO_3) über der Schmelze, die kristallographische Reinheit der herzustellenden MnO_2 -Modifikation ziemlich stark beeinflussen. Dies sind chemische Eigenheiten der Herstellungsmethode und nicht apparative Eigenheiten der zur Herstellung benutzten Einrichtung, z. B. der Thermowaage. Darum kann man nicht recht verstehen, warum GLEMSER, GATTOW und MEISIEK ([4] Seite 7) folgendes niederschreiben: »Die mittels der Thermowaage durchgeführten Untersuchungen erfüllten nicht die in sie gesetzten Erwartungen: Es ist nicht möglich, auf thermogravimetrischem Wege die einzelnen Braunsteinmodifikationen zu unterscheiden oder eine getrennte Untersuchung der H_2O - und O_2 -Abgabe mit steigender Temperatur wegen Überlagerung verschiedener Effekte vorzunehmen. Sowohl Änderungen der Versuchsbedingungen (Substanzmenge, Aufheizgeschwindigkeit usw.) als auch die Benutzung eines anderen Modells der Thermowaage (nach Linseis, Selb, Bayern) zeigten im Zusammenhang mit den Untersuchungen an der Chevenard-schen Thermowaage, daß die Methode der Thermogravimetrie zu ungenau ist, um quantitative Schlüsse über den Abbaumechanismus ziehen zu können. Nähere Einzelheiten siehe an späterer Stelle in den folgenden Mitteilungen.«

Eine allotrope oder polymorphe Umwandlung kann mit der gravimetrisch arbeitenden Thermowaage prinzipiell nicht direkt — in ganz seltenen Ausnahmefällen höchstens indirekt — erfaßt werden. Es ist also unrichtig eine Auskunftangabe solcher Art von der Thermogravimetrie zu erwarten. Die getrennte Untersuchung der H_2O - und O_2 -Abgabe bei den Braunsteinen ist möglicherweise nur bei einfachster Versuchsführung nicht einwandfrei möglich, obzwar auch schon unter solchen Bedingungen — wie bereits vorangehend angedeutet wurde — Anzeigen für eine getrennte Wasser- und Sauerstoffabgabe vorliegen können, z. B. durch das Zustandekommen nicht waagerechter MnO_2 -Stufen. In solchen Fällen führen aber bewußte Änderungen der Versuchsbedingungen, wie die Verschiebung des $p_{\text{O}_2} : p_{\text{H}_2\text{O}}$ -Verhältnisses in der Gasphase, isotherme Zersetzungen, laufende oder stufenweise quantitative Analyse der aus dem Reaktionsrohr der Thermowaage austretenden Gasphase

usw., fast ohne Ausnahme zu exakten Ergebnissen. Die unbewußte Änderung der Versuchsbedingungen führt nicht nur bei der Thermogravimetrie sondern bei allen Meßmethoden zu Ungenauigkeiten. Ihre bewußte Änderung, ihre Variation und ihr strenges Konstanthalten gestaltet aber auch die Thermogravimetrie zu einer genauen Methode, die geeignet ist quantitative Schlüsse ziehen zu können. Beim Heranziehen einer anderen Thermowaage handelt es sich auch meist um die Änderung der Versuchsbedingungen. Nähere Einzelheiten, die diese verurteilende Kritik unterstützen, konnte man an späteren Stellen der folgenden Mitteilungen nicht finden.

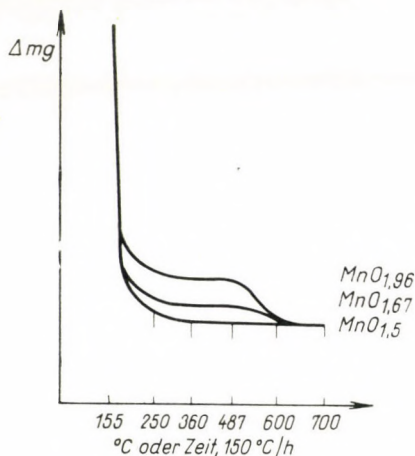


Abb. 5. Beeinflussung der Ausbildung der MnO_2 -Stufe an der GTK der $Mn(NO_3)_2$ -Pyrolyse durch die Gegenwart von Fremdstoffen

Obere Kurve: reine Nitratlösung. Beide untere Kurven: Unterdrückung der MnO_2 -Stufe durch Zufügen von Oxalsäure, Ascorbinsäure, NH_4OH usw. Erneute Entwicklung der oberen Kurve durch Zugabe von NH_4NO_3 oder $HNO_3 + H_2O_2$

BRAUER [2] bzw. GATTOW und GLEMSER [6] schreiben ein nachträgliches Kochen mit verdünnter Salpetersäure vor, um das durch thermische Zersetzung des Mangan(II)nitrates gewonnene MnO_2 von fremden intermediären Manganoxidphasen zu reinigen. Dies soll natürlich auch dann vollzogen werden, wenn man die Thermowaage zu dieser präparativen Arbeit benützt. Es gibt aber $Mn(NO_3)_2$ -Lösungen [17], deren Thermogramme aus bisher noch nicht ganz klargelegten Gründen solche Dioxidstufen aufweisen, denen nur sehr kleine Sauerstoffindexe ($MnO_{1,6}$ – $MnO_{1,8}$) zugeordnet werden können; die mit derselben Lösung konsequent reproduzierbar sind und oft sehr schön waagrecht ausfallen (Abb. 5, mittlere Stufe). In diesen »Dioxidpräparaten« konnten neben α - Mn_2O_3 wenig, ja bei Zusammensetzungen von $MnO_{1,6}$ – $MnO_{1,65}$ überhaupt keine β -Braunsteine röntgenanalytisch nachgewiesen werden. Durch vorhergehende längere Aufbewahrung solcher konzentrierter Nitratlösungen in NH_3 -haltiger Atmosphäre, oder durch Zufügen von HNO_3

bzw. H_2O_2 unmittelbar vor der Thermolyse, konnte die Lage der anormalen Dioxidstufe, d. h. der Wert des Sauerstoffindex nicht beeinträchtigt werden. Wenn man aber vor der Zersetzung konzentriertes $HNO_3 + H_2O_2$ gemeinsam, oder festes NH_4NO_3 in genügender Menge hinzufügte, so stieg der Sauerstoffindex der Dioxidstufe auf den richtigen Wert von 1,92–1,98 an (Abb. 5, obere Stufe). Die Gegenwart von Oxal- oder Ascorbinsäure läßt dagegen die MnO_2 -Stufe gänzlich verschwinden (Abb. 5, untere Stufe, reine Mn_2O_3 -Stufe), nicht nur bei anormalen, sondern auch bei den gewöhnlichen Lösungen, die sonst eine regelrechte MnO_2 -Stufe ergeben. Durch Zugabe von konz. NH_4OH , bis zur ausgiebigen Niederschlagbildung, kann der Sauerstoffindex des aus einer gewöhnlichen konz. $Mn(NO_3)_2$ -Lösung thermolytisch gebildeten Dioxids ebenfalls beträchtlich herabgedrückt werden.

Diese Versuchsergebnisse führten zu der Schlußfolgerung, daß es sich in solchen Fällen um $Mn(NO_3)_2 \cdot x H_2O$ -Präparate handeln muß, die in Gegenwart von Oxalsäure oder anderen reduzierenden organischen Stoffen hergestellt wurden [3]. Tatsächlich konnten wir zwischen den sich normal und anormal verhaltenden $Mn(NO_3)_2$ -Lösungen, nach gewissenhafter Prüfung auf Al, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Cl^- , Co , CO_2^- , Cu, Fe, K, Mg, Na, NH_4^+ , Ni, Si, Sn, SO_4^{--} , Ti und V Verunreinigungen, bzw. auf den org. C-, Mn- und NO_3^- -Gehalt, nur im Falle des organischen Kohlenstoffes einen Unterschied von MnC_{null} und $MnC_{0,025}$ (null, bzw. 445 μg C in 0,5 ml Nitratlösung) zugunsten der sich anormal verhaltenden Lösung finden.

Ich danke auch an dieser Stelle herzlichst meinen Mitarbeitern Herrn W. STEFÁNIAY und Frau K. HORVÁY für die röntgen- bzw. spektralanalytische Untersuchungen, sowie Herrn Direktor F. KÖMÜVES, für die Genehmigung der Publikation.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die $\Delta g - \Delta t$ -Kurve bei allmählich steigender Temperatur der thermischen Mangan(II)nitrat-Zersetzung und der darauffolgenden Mangan(IV)oxid-Dissoziation aufgenommen. Der erste Vorgang spielt sich etwa zwischen 70–200, der zweite zwischen 480–560 °C ab. Auf Grund thermogravimetrischer Aufnahmen unter isothermen Bedingungen konnten die Arrhenius-schen Geraden, und daraus für die $MnO_2 \rightarrow MnO_{1,5}$ -Dissoziation die Aktivierungsenergien von 101 kcal/Mol für ein stabileres und 86 für ein aktiveres MnO_2 errechnet werden. Die thermogravimetrisch ermittelten Anfangstemperaturen der thermischen Dioxiddissoziation sind Gleichgewichtstemperaturen, weil sie mit befriedigender Genauigkeit auf die theoretisch errechnete $\log p_{O_2} - 1/T$ -Gerade fallen. Es gibt $Mn(NO_3)_2$ -Lösungen, die am Thermogramm anormale MnO_2 -Stufen ergeben, infolge gleichzeitiger Bildung von $MnO_{1,5}$. Vorhergehendes Zufügen von $HNO_3 + H_2O_2$ oder NH_4NO_3 heben diese Regelwidrigkeit auf, die Gegenwart von Oxalsäure, Ascorbinsäure oder NH_4OH rufen sie hervor und können die Bildung von MnO_2 völlig verhindern.

LITERATUR

1. REMY, H.: Lehrbuch der anorganischen Chemie. (Akademische Verlagsgesellschaft, Geest & Portig, Leipzig), 1960–61.
2. BRAUER, G.: Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Band II, Seite 1274. (Ferdinand Enke, Stuttgart), 1962.

3. ULLMANN, F.: Enzyklopädie der technischen Chemie, Band VII, Seite 471. (Urban & Schwarzenberg, Genf), 1931.
4. GLEMSER, O., GATTOW, G., MEISIEK, H.: Z. anorg. allg. Chem. **309**, 1 (1961).
5. GATTOW, G., GLEMSER, O.: Z. anorg. allg. Chem. **309**, 20 (1961).
6. GATTOW, G., GLEMSER, O.: Z. anorg. allg. Chem. **309**, 121 (1961).
7. GATTOW, G.: Batterien **15**, 201 (1961).
8. GATTOW, G.: Batterien **16**, 322 (1962).
9. DUVAL, C.: Mikrochem. **35**, 242 (1950), und Inorganic Thermogravimetric Analysis (Elsevier, Amsterdam—Houston—New York—London), 1953.
10. HEGEDŰS, A. J.: Magyar Kém. Lapja **8**, 146 (1953).
11. KATONA, J.: Acta Techn. Hung. **44**, 73 (1963).
12. TRAORÉ, K., BRENET, J. P.: C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **246**, 1541 (1958).
13. HIRSCHWALD, W., KNACKE, O., REINITZER, P.: Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. **10**, 123 (1957).
14. DUSHMAN, S.: Scientific Foundations of Vacuum Techniques. (John Wiley & Sons, New York), 1962.
15. Analytisch bestimmt durch Sondieren des probenfreien aber erhitzten Reaktionsraumes.
16. NERNST, W.: Z. Elektrochem. **23**, 94 (1917).
17. Hergestellt von E. TÓTH, Lehrstuhl für Instrumente und Mechanik, Technische Universität, Budapest.

Thermogravimetric Investigation of the Pyrolysis of Manganese(II) Nitrate

A. J. HEGEDŰS

Summary. The $\Delta g - \Delta t$ curves of the thermal decomposition of manganese(II) nitrate and of the subsequent dissociation of manganese(IV) oxide were established at monotonously increasing temperatures. The former process proved to take place between 70 and 200°C while the latter between 480 and 560 °C. On the basis of thermogravimetric curves established under isothermal conditions it was possible to calculate the Arrhenius straights, and from these, the activation energies in respect to the dissociation $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO}_{1.5}$ which proved to range 101 Cal/mole for a MnO_2 molecule of higher stability while 86 Cal/mole for a MnO_2 of higher activity. The initial temperatures established by thermogravimetry for the thermal dissociation of dioxide are equilibrium temperatures because they lie, at a satisfactory accuracy, on the straight $\log p_{\text{O}_2} - 1/T$ calculated theoretically. There are $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ solutions which gave in the thermograms abnormal MnO_2 steps which are ascribed to the simultaneous formation of $\text{MnO}_{1.5}$. This anomaly can be avoided by the previous addition of nitric acid plus hydrogen peroxide or ammonium nitrate. In the presence of oxalic acid, ascorbic acid or ammonium hydroxide, the MnO_2 step completely disappeared.

Термогравиметрическое исследование пиролиза нитрата марганца(II)

А. Й. ХЕГЕДИУШ

Резюме. Сняты кривые $\Delta g - \Delta t$ термического распада нитрата марганца(II), проходившего при постепенно поднимающейся температуре, и сопровождающей распад диссоциации окиси марганца(IV). Распад проходил в интервале температур 70 и 200° С, а второй процесс — в интервале 480 и 560° С. На основании термогравиметрических снимков, снятых в изотермических условиях, можно было рассчитать прямые Аррениуса, а из них энергию активации диссоциации $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO}_{1.5}$, которые для более стабильного MnO_2 : 101 ккал/моль, а для более активного — 86 ккал/моль. Термогравиметрически определенные начальные температуры термической диокси-диссоциации, являются равновесными температурами, так как с достаточной точностью ложатся на прямую $\log p_{\text{O}_2} - 1/T$, рассчитанную теоретически. Имеются такие растворы $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, которые дают на термограмме ненормальные MnO_2 ступени, что можно отнести к одновременному образованию $\text{MnO}_{1.5}$. Эта незакономерность может быть устранена предварительной подачей смеси азотной кислоты + перекись водорода или нитрата аммония. Ступень MnO_2 можно полностью устранить аскорбиновой кислотой или гидроксидом аммиака.

Dr. András J. HEGEDŰS; Budapest II. Pázsit u. 13.

WIRKUNG DES WECHSELSTROMS AUF DIE KORROSION DES ZINKS IN METHANOLISCHEM MEDIUM

J. DÉVAY und B. LENGYEL jun.

(*Physikalisch-chemischer Lehrstuhl der Universität
für chemische Industrie, Veszprém*)

Eingegangen am 20. Juni 1965

Über die korrodierende Wirkung des Wechselstroms liegen in der Literatur mehrere Angaben vor. Es wurde die Wirkung des Wechselstroms auf die Korrosion von in verschiedenen Elektrolytlösungen und im Boden verlegten Blei [1–10], Eisen und Stahl [7, 9, 11–13] und verschiedenen Metalleitungen [14–16] untersucht. Es wurde in jedem Fall eine geringere oder größere Korrosionswirkung des Wechselstroms festgestellt, wobei diese Wirkung in einzelnen Fällen um so geringer war, je höher die Frequenz des verwendeten Wechselstroms war. Bei der Untersuchung der Elektrodenreaktionen der wässrigen Lösungen von organischen Substanzen wurde von SHIPLEY und ROGERS [17] die Korrosion der Elektroden unter der Wirkung des Wechselstroms beobachtet. Bei der Durchleitung des Wechselstromes durch Eisen- und Bleielektroden sowie durch zwei Bleielektroden verursacht er ebenfalls Korrosion [18]. Bei ungleichmäßiger Verteilung des Wechselstromes wurde auch bei dem kathodischen Schutz von Blei eine Korrosionswirkung beobachtet [19]. Die Literatur über die korrodierende Wirkung des Wechselstroms wurde unlängst von KULMAN zusammengefaßt [20].

Von GELLINGS [21] wurde die korrodierende Wirkung des Wechselstromes theoretisch untersucht. Mit mathematischen Mitteln wurde von ihm nachgewiesen, daß wenn die Geschwindigkeit der auf der Metalloberfläche stattfindenden, durch die Reduktion des Sauerstoffs bedingten kathodischen Reaktion durch die Diffusion und die Geschwindigkeit der anodischen Reaktion durch die Geschwindigkeit des Übertrittsvorganges (Aktivationsvorganges) bestimmt wird, d. h., wenn für die anodische Reaktion die Tafelsche Gleichung gültig ist, und wenn das Potential des korrodierenden Metalls sich in dem dem kathodischen Grenzstrom entsprechenden Bereich befindet, so wird die Geschwindigkeit der Korrosion durch den Wechselstrom nicht verändert. Wenn dagegen beide Elektrodenreaktionen einen Übertrittscharakter aufweisen, so wird die Korrosion durch den Wechselstrom erhöht.

In unseren früheren Korrosionsuntersuchungen [2, 22–26] wurde darüber berichtet, daß das Potential bzw. die Polarisation der nichtlinearen Polarisationskurven aufweisenden Elektroden durch den Wechselstrom ver-

ändert wird. Diese Erscheinung kommt dadurch zustande, daß die unter der Wirkung des Wechselstromes auftretenden periodischen Potentialschwankungen infolge der Nichtlinearität der Polarisationskurve eine verzerrte sinusoidale Form annehmen, und daß daher der zeitliche Mittelwert des Elektrodenpotentials verschoben wird. Auf die Wirkung des Wechselstroms auf das Elektrodenpotential bzw. auf die Geschwindigkeit der Elektrodenreaktionen kann jene Erscheinung zurückgeführt werden, daß bei Verwendung von Wechselstrom die Korrosion der homogenen Quecksilberoberfläche erhöht wird [27].

In den galvanischen Zellen, die in wässrige Elektrolytlösungen tauchende Hg-Zn-, Pt-Zn-, Stahl-Zn- und Pt-Stahlelektroden enthalten, nimmt die Korrosion der Anode unter Einwirkung des Wechselstroms zu [2, 28–31], und durch die ungleichmäßige Verteilung des Wechselstroms wird die Korrosion der Zn- und Stahloberflächen verändert [30–32].

Wie ersichtlich, wurden in den bisherigen Arbeiten vorwiegend solche Systeme untersucht, die wässrige Lösungen enthielten. Obgleich diese Systeme vom Gesichtspunkte der Praxis aus die wichtigsten Systeme darstellen, die Ausdehnung ähnlicher Untersuchungen auf nichtwässrige Lösungen wird durch den Trieb begründet, die hier in Frage stehenden Vorgänge je vollständiger zu erkennen.

In dem vorliegenden Aufsatz wird die Wirkung des Wechselstroms auf die elektrolytische Korrosion von Zink in methanolischem Medium behandelt.

Meßanordnung

Die Messungen wurden an einer galvanischen Zelle vorgenommen, die aus einem Elektrodenpaar aus Zink bzw. Platin bestand, wobei die Elektroden in einer 0,36%igen wasserfreien methanolischen Kaliumchloridlösung untergebracht wurden. Die auf den Betrieb dieser Zelle bezüglichen Messungen wurden in der aus Abb. 1 ersichtlichen Meßanordnung durchgeführt. Die beiden mit E_1 und E_2 bezeichneten Pt- und Zn-Elektroden mit je einer Oberfläche von 1 cm² waren von Blechform und tauchten in ein Glasgefäß, das mit 70 ml der Elektrolytlösung beschickt worden war. Der Stromkreis der galvanischen Zelle wurde durch die Selbstinduktionsspule H_1 (90 Hy) und durch das Galvanometer A_4 — mit einer Empfindlichkeit von $1 \cdot 10^{-5}$ A/Skt. — geschlossen. A_4 diente dabei zur Messung der Intensität (i_{∞}) des von der galvanischen Zelle gelieferten Gleichstroms. Der zu den Messungen verwendete sinusförmige Wechselstrom wurde mit dem elektronischen Generator G_1 erzeugt, und der Strom wurde über das Milliampereometer A_3 , den Widerstand R_1 (2000 Ohm), die Milliampereometer A_1 und A_2 , die Kondensatoren C_1 und C_2 mit je einer Kapazität von 10 μ F, sowie über die Platinnadelelektroden P_1 und P_2 auf die Elektroden E_1 und E_2 geleitet. Durch eine entsprechende Einstellung des Schleifkontaktes des Widerstandes R_1 wurde erreicht, daß die Verteilung des Wechselstroms über die Pt- und Zn-Elektroden bei allen Messungen gleichmäßig (50–50%-ig) war. Die Gesamtintensität des Wechselstroms wurde mit dem Instrument A_3 , der effektive Wert (i_{∞}) der durch die Elektrode E_1 fließenden Intensität mit A_1 und der durch die Elektrode E_2 fließenden Intensität mit dem Instrument A_2 gemessen. Die Selbstinduktionsspule H_1 sowie die Kondensatoren C_1 und C_2 dienten zur Trennung der Stromkreise mit Gleich- und Wechselstrom. Im Laufe der Versuche wurde mit Hilfe des mit dem entsprechenden Siebkreis versehenen Gleichspannungs-Röhrenvoltmeters V_1 auch der zeitliche Mittelwert (\bar{E}) der zwischen den Elektroden E_1 und E_2 auftretenden und durch die Potentialdiffe-

renz der beiden Elektroden, sowie durch den ohmischen Widerstand der Lösung bedingten Klemmenspannung gemessen.

Die Zinkelektrode wurde vor den Messungen mit Schmirgelpapier gereinigt und anschließend in n-HCl 10 Minuten lang geätzt. Die Elektrode wurde zunächst mit destilliertem Wasser und darauf mit Methanol tüchtig gewaschen, und sodann verwendet. Die Platinelektroden wurden vorbereitet, indem sie in konzentrierter Salzsäure 10 Minuten lang bei Siedehitze behandelt und anschließend mit destilliertem Wasser und Methanol gewaschen wurden. Da die Messungen ergaben, daß das Verhalten der galvanischen Zelle auch von der vom Beginn der Messung verstrichenen Zeit abhing, wurden alle Messungen 5 Minuten nach Inbetriebnahme der Elektroden vorgenommen. Jede einzelne Messung wurde mit Elektroden durchgeführt, die aufs neue vorbereitet wurden.

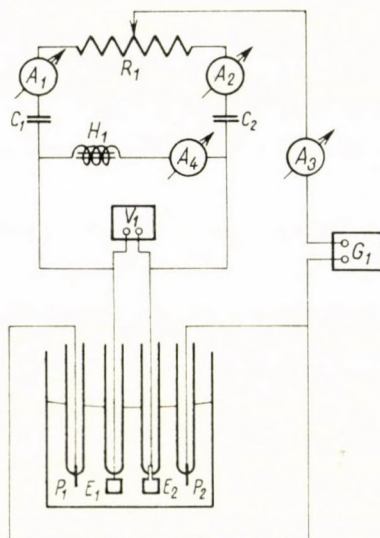


Abb. 1. Vorrichtung zur Untersuchung der Wirkung des Wechselstroms auf den Betrieb der galvanischen Zelle

Messergebnisse

Die ursprüngliche Intensität von $3,7 \cdot 10^{-4}$ A der aus dem Metallpaar Pt—Zn bestehenden galvanischen Zelle wurde durch die Verwendung von Wechselstrom erhöht. Die Wirkung der Wechselströme von verschiedenen Stromdichten und Frequenzen auf die Intensität des Gleichstroms wird in der Abb. 2. veranschaulicht. Es kann festgestellt werden, daß die Korrosion der Zink-Anode von der Stromdichte und der Frequenz des Wechselstroms abhängt. Die für die Korrosion charakteristische Intensität weist bei einer mittleren Frequenz ein Minimum auf, wobei die dem Minimum entsprechende Frequenz mit der Stromdichte des Wechselstroms zunimmt. Auch Abb. 3 stellt die Wirkung dieses letzteren Faktors dar. Aus Abb. 3 ist bei 150 und 200 Hz ersichtlich, daß es eine Stromdichte des Wechselstromes gibt, wo bei gegebener Frequenz die Korrosion minimal ist. Die Stelle dieses Minimums wird bei

Erhöhung der Frequenz gegen höhere i_{\sim} -Werte verschoben. Mutmaßlich verlaufen auch die 75 bzw. 400 Hz entsprechenden Kurven durch ein Minimum, welches Minimum aber in den unausgemessenen Bereich fällt. Die Änderungen der Klemmenspannungen unter gleichen Verhältnissen sind in Abb. 4 und 5 dar-

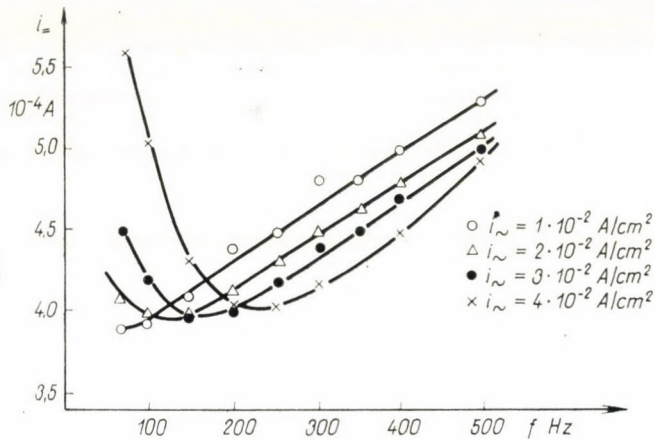


Abb. 2. Wirkung der Frequenz des Wechselstroms bei verschiedenen Stromdichten auf die Intensität des von der Zelle gelieferten Gleichstroms

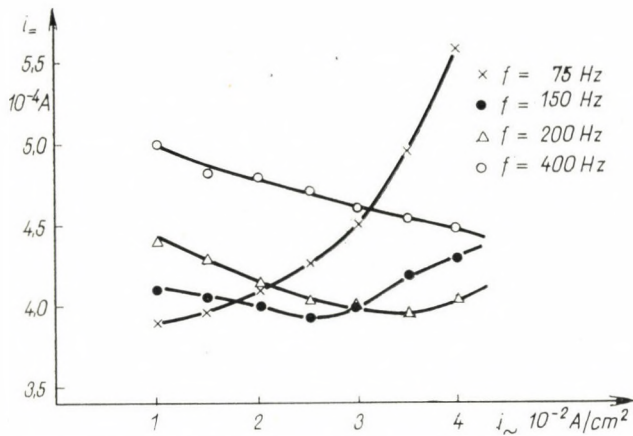


Abb. 3. Wirkung von Wechselströmen verschiedener Frequenz und Stromdichte auf die Intensität des von der galvanischen Zelle gelieferten Gleichstroms

gestellt. Aus diesen Abbildungen können für die Änderungen der Klemmenspannung dem Vorangehenden ähnliche Folgerungen gezogen werden.

Die zeitlichen Änderungen des Korrosions-Gleichstromes bzw. die der Klemmenspannung sind in Abb. 6 und 7 dargestellt. Diese Messungen wurden in der Weise durchgeführt, daß der Wechselstrom von gegebener Frequenz

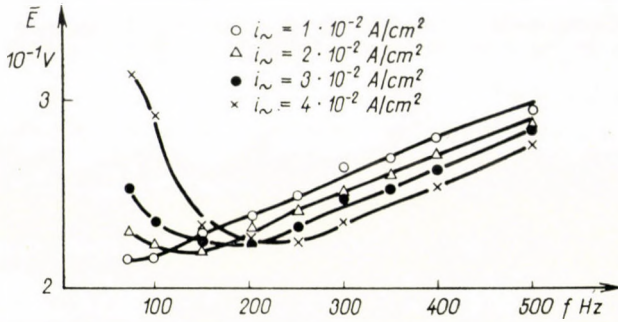


Abb. 4. Wirkung der Frequenz des Wechselstroms auf den zeitlichen Mittelwert der Klemmenspannung der galvanischen Zellen

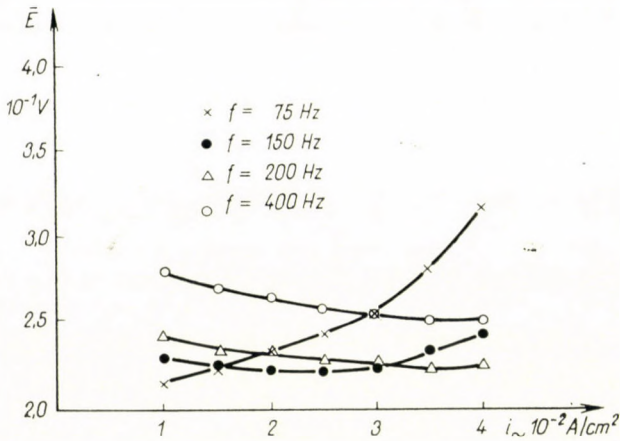


Abb. 5. Wirkung der Stromdichte des Wechselstroms auf den zeitlichen Mittelwert der Klemmenspannung der galvanischen Zelle

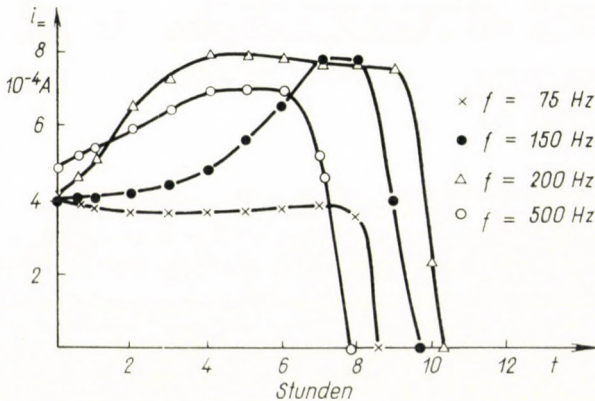


Abb. 6. Zeitliche Änderung der Intensität des von der galvanischen Zelle gelieferten Gleichstroms

und einer Stromdichte von $2 \cdot 10^{-2}$ A/cm² längere Zeit durch das System geleitet wurde, wobei weder die Elektrolytlösung, noch die Elektroden ausgetauscht wurden. Nach den Meßergebnissen nehmen i_{-} und E bei $f = 75$ Hz zu Beginn ab, bei den übrigen gemessenen Frequenzen nehmen sie jedoch zu. Nach Verlauf einer längeren Zeit nimmt die Intensität des Gleichstromes und die Klemmenspannung rapid ab, sie erreichen den Wert Null, und sogar die Zeichen der Elektroden der galvanischen Zelle werden gewechselt, d. h. die Zinkelektrode der Zelle wirkt als Kathode.

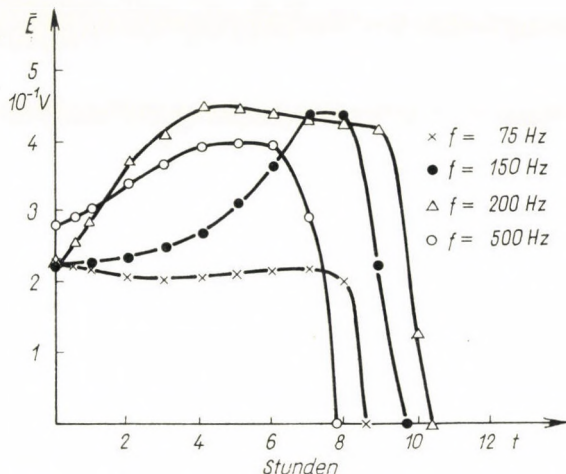


Abb. 7. Änderung des zeitlichen Mittelwerts der Klemmenspannung der galvanischen Zelle im Laufe der Elektrolyse

Es wurden auch Versuche durchgeführt, um zu entscheiden, ob die zeitliche Änderung bzw. der Polwechsel ein Ergebnis der Veränderung der Elektroden oder der der Lösung darstellt. Wurden in die Lösung mit $i_{-} = 0$ bzw. $\bar{E} = 0$ frisch vorbereitete Elektroden angebracht, so konnte beobachtet werden, daß die galvanische Zelle Strom produzierte, wobei die Zinkelektrode als Anode funktionierte, d. h. die Zelle zeigte eine normale Funktion. Die gleiche Erscheinung wurde beobachtet, wenn die dem Zustand $i_{-} = 0$ bzw. $\bar{E} = 0$ entsprechenden Elektroden in frische Lösung verlegt wurden. Hieraus ist ersichtlich, daß die zeitliche Veränderung des Verhaltens der Zelle durch die gleichzeitigen Veränderungen der Elektroden und der Zusammensetzung der Elektrolytlösung hervorgerufen werden. Die Veränderung der Zinkelektrode war übrigens nach einer längeren Elektrolyse augensichtlich, da die Oberfläche der Elektrode eine matte schwammige Struktur annahm.

In der Elektrolytlösung konnte mit der Zunahme der Dauer der Elektrolyse eine zunehmende Alkalinität beobachtet werden. Zur Messung dieser Alkalinität wurde die Elektrolytlösung mit Wasser verdünnt, und die den

Verhältnissen der Abb. 6 und 7 entsprechende, zu den Zuständen von $i_- = 0$ und $\bar{E} = 0$ gehörende Alkalinität mit potentiometrischer Titration gemessen. Die Mengen der in der Elektrolytlösung entstandenen Lauge sind in Tab. I in

Tabelle I

Alkalinität der Lösung, Menge des in Lösung gegangenen Zinks und Wert von Q_0 in einem $i_- = 0$ und $\bar{E} = 0$ entsprechenden Zeitpunkt
 $i_{\sim} = 4 \cdot 10^{-2}$ A/cm²

f Hz	Entstandene Lauge, 10^{-4} Gramm-äquivalent	Q_0 Cb	Zn ²⁺ -Ionen in Lösung gegangen, 10^{-4} Gramm-äquivalent	Lauge und Zn ²⁺ berechnet, 10^{-4} Gramm-äquivalent
75	1,3	11,2	1,5	1,16
150	2,1	21,6	2,3	2,24
200	2,4	25,2	2,5	2,60
350	2,0	20,8	2,0	2,07
500	1,6	17,7	1,8	1,66

Gramm-äquivalenten angeführt. Außerdem wurde auf Grund der Daten der Abb. 6 durch graphische Integration auch die Ladung Q_0 bestimmt, die bis zum Zeitpunkt erzeugt wurde, der den Zuständen von $i_- = 0$ und $\bar{E} = 0$ entsprach. Diese Daten sind ebenfalls in Tab. I angeführt. Es kann festgestellt werden, daß die Menge der entstandenen Lauge und auch die Ladung Q_0 bei mittleren Frequenzen minimal sind.

In der der Abb. 8 entsprechenden Anordnung wurden auch Messungen vorgenommen, um die Wirkung des Wechselstroms auf die Polarisation der Elektroden zu bestimmen. Der Strom aus dem elektronischen Gleichstrom-Generator G_2 wurde bei Einschaltung des Milliampereometers A_2 und von H_1 an die geprüfte Elektrode E_1 und an die Platinblechelektrode P_1 angeschlossen. In dem einen Teil der Versuche stellte die Elektrode E_1 ein Platinblech mit einer Oberfläche von 1 cm², in dem anderen Teil ein Zinkblech mit einer Oberfläche von 1 cm² dar. Der Sinus-Strom aus dem Generator G_1 wurde über A_1 und C_1 sowie über den Widerstand R_1 (8000 Ohm) ebenfalls E_1 und P_1 zugeleitet. Die Gleichstrom- und die Wechselstromquelle waren gleicherweise von hohem inneren Widerstand, so daß die Intensitäten der Ströme durch eine Änderung des Widerstandes bzw. der Impedanz der Stromkreise sowie durch die Polarisation der Elektroden nicht beeinflußt wurden.

Der zeitliche Mittelwert des Potentials der Elektrode E_1 wurde ebenfalls gegen die Ag/AgCl-Elektrode K_1 als Referenz-Elektrode, die in einer 0,36%igen methanolischen KCl-Lösung verlegt wurden, mit Hilfe von V_1 gemessen. Die Verbindung zwischen den beiden Elektroden sicherte die Luggin-Kapillare L_1 , deren Öffnung in der Nähe der Elektrode E_1 angebracht wurde. Hier-

durch konnte der Einfluß jener Spannung auf die Messungen verringert werden, die durch den Strom an dem Widerstand der Lösung zwischen der Öffnung der Kapillare und der Elektrode E_1 erzeugt wird.

Die periodischen Schwankungen des Potentials der Elektrode E_1 wurden mit Hilfe des einen Strahles des zweistrahligen Oszilloskops O_1 durch Photographieren festgehalten. Mit dem zweiten Strahl des Oszilloskops wurde die

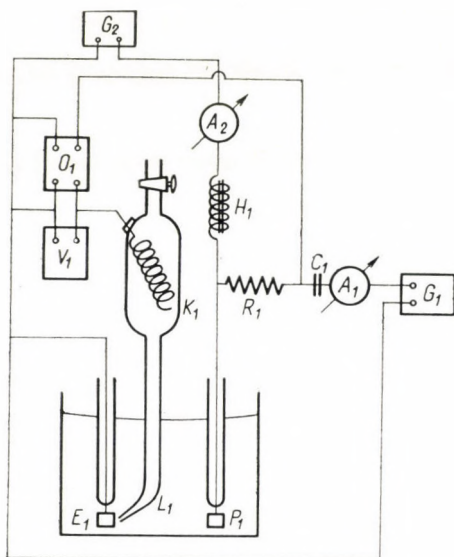


Abb. 8. Vorrichtung zur Untersuchung der Wirkung des Wechselstroms auf die Polarisation der Elektroden

Spannung zwischen der Elektrode E_1 und dem Ende des Widerstandes R_1 abgebildet. Durch den hohen Wert des Widerstandes R_1 wurde es gesichert, daß die letztere Wechselspannung mit dem Sinusstrom praktisch in gleicher Phase war, daher konnten an den Oszillogrammen die periodischen Änderungen des Potentials der Elektrode E_1 und auch die Phasenverhältnisse zwischen den Strömen studiert werden.

Unter Verwendung eines Viereckstromes konnte nach einer früher mitgeteilten Methode [33] auch jene Spannung bestimmt werden, die durch den Strom an dem Anteil der Lösung zwischen der untersuchten Elektrode E und der Öffnung der Bezugs elektrode hervorgerufen wurde. Diese Spannung wurde als vernachlässigbar gefunden.

Die Wirkung des Wechselstromes von der Stromdichte $i_{\sim} = 4 \cdot 10^{-2}$ A/cm² auf die Polarisation der Platin- und Zinkelektroden ist in Abb. 9 dargestellt. In dieser Abbildung wurden die Daten bezüglich der anodischen Polarisation des Zinks und der kathodischen Polarisation des Platins in Abhängig-

keit von dem absoluten Wert der Stromdichte des Gleichstroms dargestellt. In der Abb. 10 ist andererseits die Wirkung eines Wechselkreises von der Frequenz $f = 75$ Hz auf die anodische Polarisation der Zink-Elektrode und

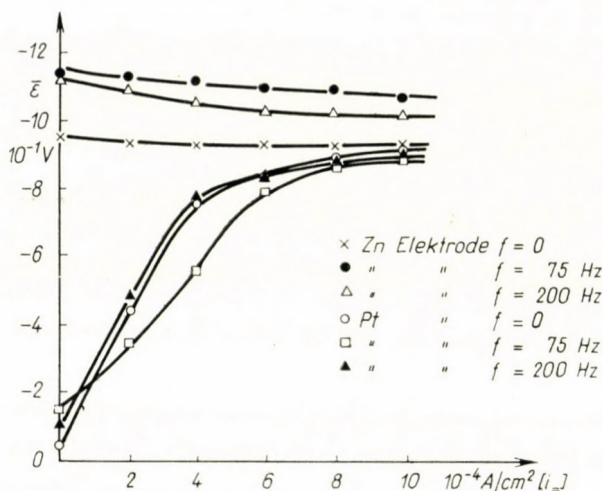


Abb. 9. Wirkung eines Wechselstroms von der Stromdichte von $i_{\sim} = 4,10^{-2} A/cm^2$ auf die Polarisation der Platin- und Zinkelektroden

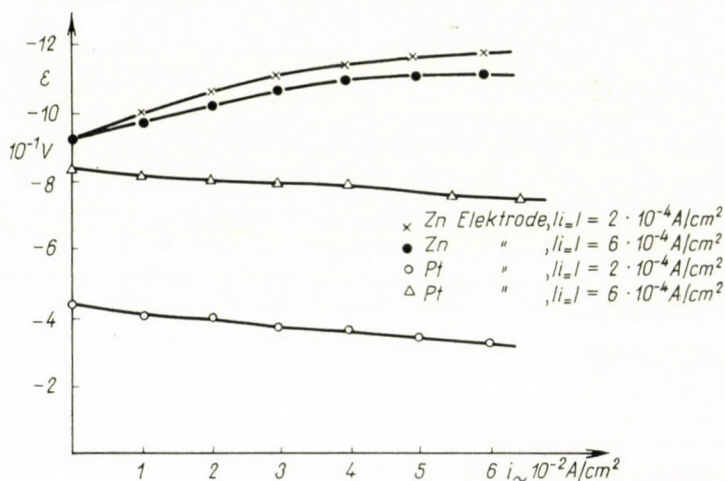


Abb. 10. Wirkung eines Wechselstroms von der Frequenz $f = 75$ Hz auf die Polarisation der Elektroden

die kathodische Polarisation der Platinelektrode dargestellt. Auf Grund der Abbildungen kann es festgestellt werden, daß die Gleichstrom-Polarisationskurven der untersuchten Elektroden (in Abb. 10 gehören diese Polarisationskurven zu $f = 0$ bzw. $i_{\sim} = 0$) durch den Wechselstrom in einem von der

Stromdichte und der Frequenz des Wechselstromes abhängigem Maße verändert werden.

Die unter der Wirkung des Wechselstromes auftretenden periodischen Potentialänderungen der Platin- und Zinkelektroden wurden in der der Abb. 8 entsprechenden Einrichtung durch Photographieren festgehalten. Je ein typisches Beispiel dieser periodischen Änderungen ist aus Abb. 11 und 12 ersichtlich. In jeder Abbildung wurde der Maßstab der Potentialachse, die Richtung der positiveren Potentiale und die Fortschreitungsrichtung der Zeit-

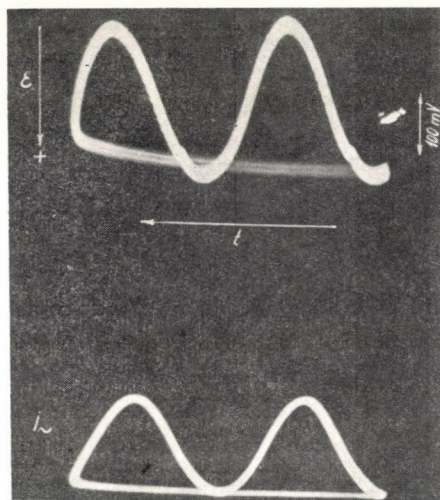


Abb. 11. Periodische Potentialänderungen, die unter der Wirkung des Wechselstroms auf der Platinelektrode auftreten

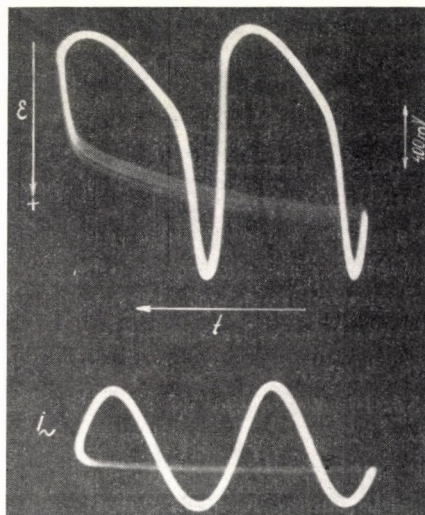


Abb. 12. Periodische Potentialänderungen, die unter der Wirkung des Wechselstroms auf der Zinkelektrode auftreten

achse eingezeichnet. Zum Studium der Phasenverhältnisse enthalten die Abbildungen auch das Bild des die Elektroden speisenden Wechselstromes. An der Platinelektrode (Abb. 11) finden wir bei den positiveren und negativeren Potentialen gleicherweise eine Phasenverschiebung kapazitiven Charakters, d. h. das Elektrodenpotential bleibt im Vergleich zu dem Strom in der Phase zurück. An der Zinkelektrode (Abb. 12) findet sich dagegen auf den positiveren Potentialen praktisch keine Phasendifferenz zwischen dem Potential und dem Strom; beide erreichen ihre Scheitelwerte in dem gleichen Zeitpunkt. Auf den negativeren Potentialen tritt dagegen eine Phasenverschiebung kapazitiven Charakters auf.

In Abb. 13 und 14 wurden die auf den Platin- bzw. Zinkelektroden auftretenden und oszilloskopisch gemessenen periodischen Schwankungen der Elektrodenpotentiale (ΔP) bei verschiedenen Frequenzen und Stromdichten des Wechselstromes dargestellt. Es kann festgestellt werden, daß bei beiden

Elektroden ΔP seinen maximalen Wert erreicht bei je einer mittleren Frequenz, wobei die dem Maximum entsprechende Frequenz mit der Erhöhung von i_{\sim} abnimmt. Werden die Verhalten der beiden Elektroden miteinander ver-

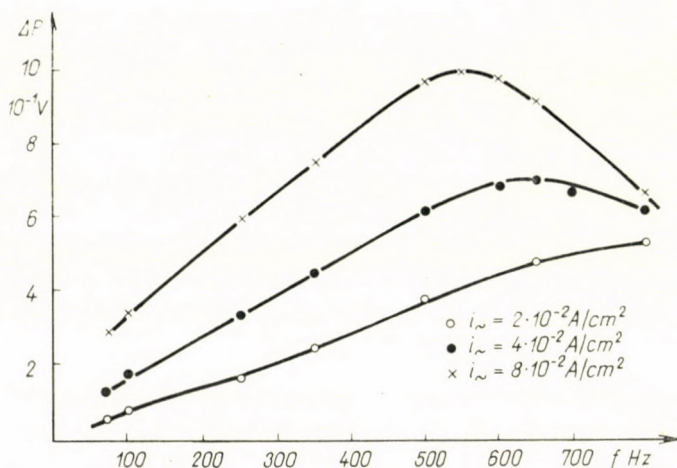


Abb. 13. Größe der periodischen Potentialänderungen, die unter der Wirkung von Wechselströmen verschiedener Frequenz und Stromdichte auf der Platinelektrode auftreten

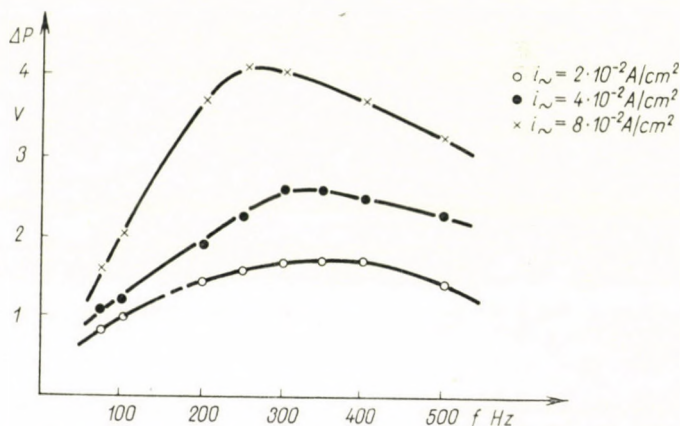


Abb. 14. Größe der periodischen Potentialänderungen, die unter der Wirkung von Wechselströmen verschiedener Frequenz und Stromdichte auf der Zinkelektrode auftreten

glichen, so ist es auffallend, daß an der Zinkelektrode unter gleichen Verhältnissen höhere ΔP -Werte erhalten werden, ferner, daß die dem Maximum von ΔP entsprechende Frequenz für die Zinkelektrode, unter sonst gleichen Bedingungen, niedriger liegt.

Auswertung der Ergebnisse

Aus den durchgeführten Versuchen geht es hervor, daß in der aus dem Metallpaar Platin—Zink und einer 0,36%igen methanolischen KCl-Lösung bestehenden galvanischen Zelle die Korrosion der Zink-Anode durch den Wechselstrom verändert wird. Die Veränderung der Korrosion kann darauf zurückgeführt werden, daß die Polarisation der Elektroden durch den Wechselstrom in einem von der Frequenz und der Stromdichte des Wechselstromes abhängigen Maße beeinflußt wird. Dies geht auch aus Abb. 15 hervor, in

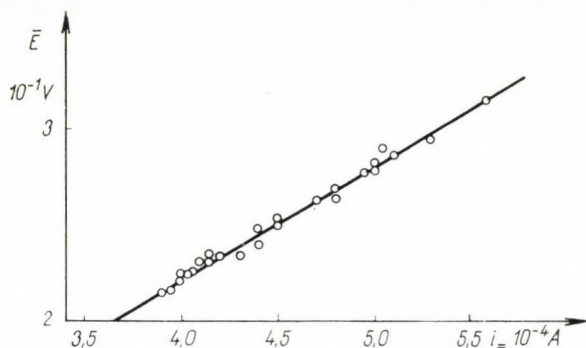


Abb. 15. Anwendung des Ohmschen Gesetzes auf die galvanische Zelle

welcher die zusammenhängenden Werte von i_- und \bar{E} dargestellt wurden. Es kann festgestellt werden, daß das Ohmsche Gesetz gültig ist, und aus dem Neigungswinkel der erhaltenen Geraden der Widerstand des Stromkreises berechnet werden kann (563 Ohm).

Auch die in Abb. 9 und 10 dargestellten Meßergebnisse unterstützen die voranstehende Feststellung. Auf Grund dieser Meßergebnisse wurden nämlich die Potenzialdifferenzen ($\Delta\bar{E}$) zwischen den Platin- und Zinkelektroden für verschiedene i_- -Werte berechnet, bei Verwendung eines Wechselstroms von der Stromdichte $4 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ und der Frequenz $f = 75 \text{ Hz}$ bzw. 200 Hz sowie auch ohne Verwendung von Wechselstrom ($f = 0$). Diese $\Delta\bar{E}$ -Werte wurden in der Abb. 16 dargestellt, und es wurde auch die dem Widerstand des Stromkreises der galvanischen Zelle bzw. dem Ohmschen Gesetz entsprechende Gerade (iR) gezogen. Wie in den in der Korrosionspraxis üblichen Evensen Diagrammen, ergeben die Schnittpunkte dieser Geraden mit den Kurven die Intensität des in der galvanischen Zelle fließenden Stroms. Werden die erhaltenen Ergebnisse mit den Meßergebnissen der Abb. 2 verglichen, so ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung. Auf Grund der Polarisationskurven der Abb. 9 kann auch festgestellt werden, daß der Betrieb der galvanischen Zelle kathodisch gesteuert wird, d. h. die Intensität des gelieferten Gleichstromes durch die Polarisationsverhältnisse der Kathode bedingt wird.

Zur weiteren Analyse der Meßergebnisse wollen wir die auf den Elektroden stattfindenden wahrscheinlichen Bruttovorgänge anschreiben. Der Kathodenvorgang — wie dies auch durch die im Laufe der Elektrolyse eintretende Alkalisierung der Lösung unterstützt wird — besteht wahrscheinlich darin, daß das Lösungsmittel nach der Gleichung:

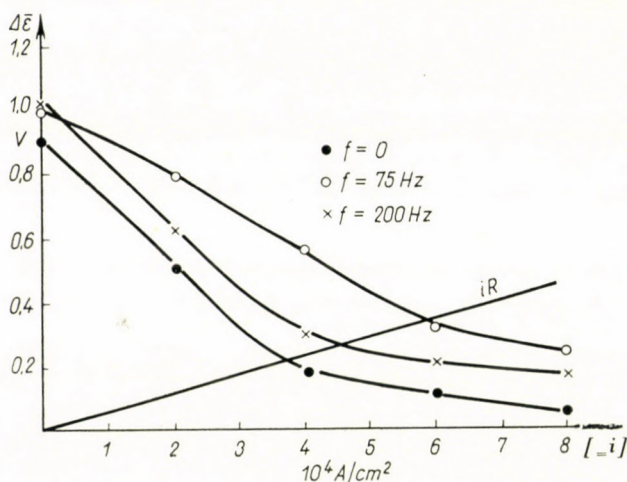


Abb. 16. Potentialdifferenzen zwischen den Platin- und Zinkelektroden ($\Delta \bar{e}$) für verschiedene i_- -Werte bei Verwendung von Wechselströmen mit einer Stromdichte von $4 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ und mit Frequenzen von $f = 75$ bzw. 200 Hz

Autoprotolyse erleidet, wobei die entstandenen CH_3OH_2^+ -Ionen an der Kathode nach der Gleichung:



reduziert werden.

Diese Reaktion ruft eine Alkalisierung der Lösung hervor, geht doch die Reaktion unter Verschwinden von Ionen sauren Charakters vor sich.

In den hierauf folgenden Halbperioden finden wahrscheinlich die Reaktionen:



und



oder eventuell die Reaktion:



statt, die das Sauerwerden und den Rückgang der Alkalinität der Lösung bewirken.

An der Zinkelektrode gehen außerdem auch die folgenden anodischen und kathodischen Reaktionen vor sich:



und



Der Umstand, daß die anodisch in Lösung gegangenen Zn^{2+} -Ionen in den kathodischen Halbperioden wieder zur Ausscheidung gelangen, wird auch dadurch bewiesen, daß die Oberfläche der Zink-Anoden im Laufe einer länger andauernden Elektrolyse augensichtlich verändert wird. Das neu abgeschiedene Zink bildet nämlich eine matte, schwammige Oberfläche.

Da die Beschaffenheit und der Mechanismus der Elektrodenreaktionen im allgemeinen eine Funktion des Elektrodenpotentials darstellt, und da in unserem Fall die periodische Änderung des Elektrodenpotentials ein ziemlich breites Intervall überstreicht, so erscheint es auch als wahrscheinlich, daß auf der Zinkelektrode die Reaktionen (1)–(5) und auf der Platinelektrode die Reaktionen (6)–(7) periodisch verlaufen.

Wenn die Oxydations- und Reduktionsvorgänge der in den Gleichungen (1)–(5) bzw. (6)–(7) beschriebenen Reaktionen während der beiden Halbperioden des Wechselstromes in gleichem Maße stattfinden, dann dürfte die Lösung auch nach einer länger andauernden Elektrolyse nicht alkalisch werden bzw. keine Zn^{2+} -Ionen enthalten. Die Daten der Tab. I sprechen aber nicht hierfür. Da durch die galvanische Zelle auch ein Gleichstrom durchfließt, so haben auf der Platin-Kathode die Reduktions- und auf der Zink-Anode die Oxydationsvorgänge das Übergewicht. In der Tab. I wurde auf Grund des Faradayschen Gesetzes die Alkalität bzw. die Menge des in Lösung gegangenen Zinks berechnet, die der Ladungsmenge des durchfloßenen Gleichstromes entspricht. Es ist ersichtlich, daß die berechneten Daten mit den durch Analyse der Lösung gewonnenen Daten ziemlich gut übereinstimmen. Es kann somit festgestellt werden, daß die Änderungen in der Lösung durch die Gleichstrom-Elektrolyse hervorgerufen werden.

Vom Gesichtspunkte des Wechselstroms aus ist es üblich, das Verhalten der Elektroden mit einer aus Widerständen und Kondensatoren bestehenden Ersatzschaltung zu kennzeichnen. In dieser Ersatzschaltung stellt der Kondensator die Kapazität der Doppelschicht der Elektrode und die parallel geschaltete, aus weiteren Kondensatoren und Widerständen bestehende Kombination den Elektrodenvorgang dar. Die Größe der Elemente der Ersatzschaltung hängt im allgemeinen von dem Elektrodenpotential und in vielen

Fällen von der Frequenz ab. Da in unserem Falle die periodische Änderung des Potentials bedeutend ist, so können jene mathematische Formeln nicht verwendet werden, die für die einzelnen Teilvorgänge der Elektrodenreaktionen und für Potentialänderungen geringer Amplitude (wo die Abhängigkeit der Werte der Schaltungselemente von dem Elektrodenpotential außer Acht gelassen werden konnten) abgeleitet wurden [34]. Diese Erkenntnisse können daher nur qualitativ verwendet werden.

Nach den in den Abb. 13 und 14 mitgeteilten Versuchsergebnissen nimmt ΔP bzw. die ihm proportionale Impedanz der Elektrode in dem Intervall

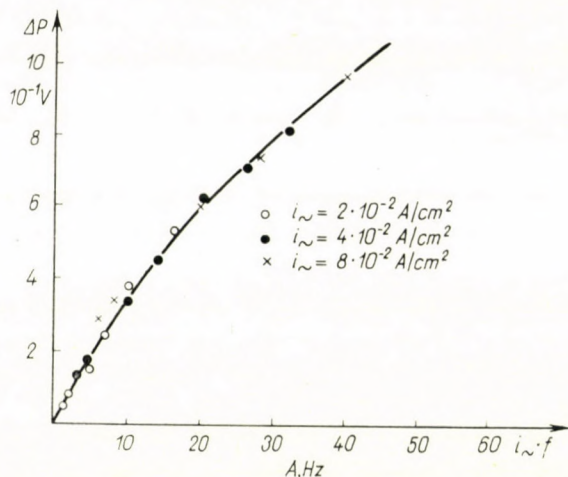


Abb. 17. Angaben der steigenden Abschnitte der Kurven in Abb. 13 in Abhängigkeit von dem Produkt $i_{\sim} \cdot f$

niedrigerer Frequenzen mit der Frequenz zu. Dies weist darauf hin, daß an den Elektroden eine Reaktionspolarisation auftritt. Für den Fall nämlich, daß die Geschwindigkeit des Bruttovorganges durch eine Reaktion bestimmt wird, die der eigentlichen elektrochemischen Reaktion (Aufnahme oder Abgabe von Ladungen) vorangeht oder ihr folgt, nimmt die Stärke der sogenannten Reaktionsschicht, in welcher eine von der Gleichgewichtskonzentration verschiedene Konzentration herrscht, mit der Erhöhung der Frequenz ab [35]. Daher wird je Zeiteinheit weniger depolarisierender Stoff in der Nähe der Elektrode erzeugt bzw. umgesetzt, d. h. die Polarisation nimmt zu.

Die Erhöhung der Frequenz bei einer gegebenen Stromdichte bedeutet eigentlich, daß sich die Stromdichte des dem System aufgezwungenen Wechselstroms in der Zeit rascher ändert. Bei einer gegebenen Frequenz ist hingegen die Änderungsgeschwindigkeit der Stromdichte um so größer, je größer die Stromdichte selbst ist. Die Änderungsgeschwindigkeit der Stromstärke ist also dem Produkt aus Stromstärke und Frequenz proportional. Die Daten der

steigenden Abschnitte der Kurven in den Abb. 13 und 14 sind in Abhängigkeit von dem Produkt $i_{\sim} \cdot f$ in den Abb. 17 und 18 enthalten. Aus diesen Abb. ist es ersichtlich, daß die bei den verschiedenen i_{\sim} und f -Werten gemessenen ΔP -Werte mit guter Näherung auf dieselbe Kurve fallen. Diese Tatsache macht den Auftritt der Reaktionspolarisation wahrscheinlich.

Die in Abb. 13 und 14 dargestellten Kurven weisen in dem Bereich der höheren Frequenzen eine abnehmende Tendenz auf. Dieser Umstand kann wahrscheinlich mit der Rolle der Kapazität der Doppelschicht erklärt werden, deren Wechselstromwiderstand mit Erhöhung der Frequenz selbstredend

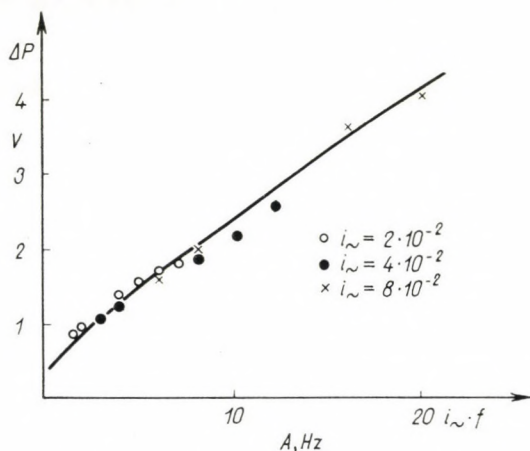


Abb. 18. Angaben der steigenden Abschnitte der Kurven in Abb. 14 in Abhängigkeit von dem Produkt $i_{\sim} \cdot f$

abnimmt. So schließt der Doppelschicht-Kondensator auf höheren Frequenzen die Elektrodenreaktion gleichsam kurz, wobei die resultierende Impedanz der Elektrode abnimmt. Der Umstand, daß diese Verringerung bei geringeren i_{\sim} -Werten auf höheren Frequenzen auftritt als bei größeren i_{\sim} -Werten, kann darauf zurückgeführt werden, daß bei kleinen i_{\sim} -Werten und auf gleicher Frequenz die Änderungsgeschwindigkeit der Stromdichte geringer ist. Demzufolge ist die der Reaktionspolarisation entsprechende Impedanz geringer, daher wird die Gesamtimpedanz der Elektrode — entsprechend der parallelen Schaltung — durch den Wechselstromwiderstand der Doppelschicht weniger beeinflusst. Die Verringerung von ΔP tritt im Falle der Zinkelektrode bereits bei niedrigeren Frequenzen als auf der Platinelektrode ein. Dies ist eine Folge des Umstandes, daß die Impedanz der Zinkelektrode, wie aus den höheren ΔP -Werten ersichtlich, größer ist, daher kommt die kurzschließende Rolle der Doppelschicht bereits auf niedrigeren Frequenzen zur Geltung.

Wenn die Größe der Elemente der Wechselstromersatzschaltung der Elektroden von dem Elektrodenpotential unabhängig ist, so müssen sich

die Impedanz der Elektroden bzw. die ΔP -Werte mit i_{\sim} linear ändern. Dem entgegen ergibt sich der Wert von ΔP geringer als erwartet, wie dies aus Abb. 19 und 20 hervorgeht, die auf Grund der in den Abb. 13 und 14 darge-

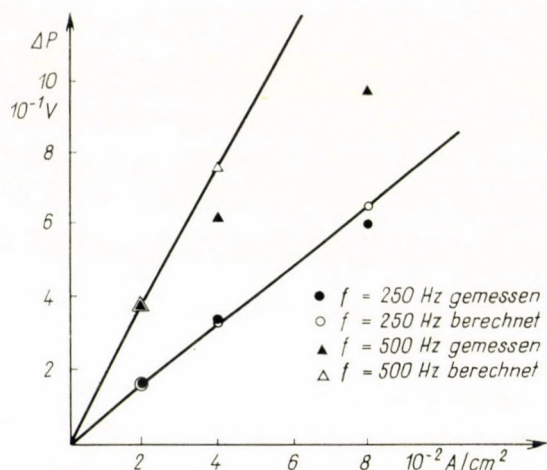


Abb. 19. Die auf der Platinelektrode gemessenen und berechneten periodischen Potentialänderungen, die unter der Wirkung von Wechselströmen verschiedener Frequenz und Stromdichte auftreten

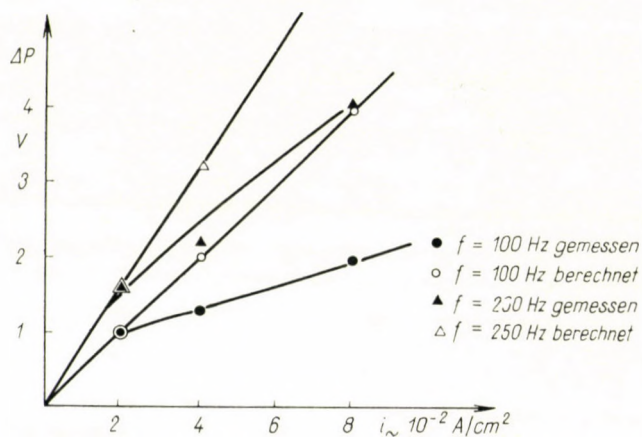


Abb. 20. Die auf der Zinkelektrode gemessenen und berechneten periodischen Potentialänderungen, die unter der Wirkung von Wechselströmen verschiedener Frequenz und Stromdichte auftreten

stellten Meßergebnisse konstruiert wurden (in den Abbildungen sind mit »berechnet« bezeichnet die Punkte, die aus den $i_{\sim} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ entsprechenden Meßergebnissen auf Grund der direkten Proportionalität berechnet wurden). Die Abweichung der berechneten von den gemessenen Werten

ist um so größer, je höher der Wert von ΔP ist. Dies weist darauf hin, daß die Polarisierbarkeit der Elektrode auf extrem positiven oder negativen Potentialen kleiner als auf mittleren Potentialen ist. Die stattfindenden Reaktionen repräsentieren somit nichtlineare Elemente.

Der Umstand, daß die auf den Zinkelektroden erhaltenen ΔP -Werte höher sind als die auf der Platinelektrode beobachteten, weist darauf hin, daß auf der letzteren die Hinderung der Elektrodenreaktion geringer ist. Das Verschwinden der Phasenverschiebung auf der Zinkelektrode auf extrem positiven Potentialen dürfte darauf zurückgeführt werden, daß der Vorgang (6) durch die kein kapazitives Glied enthaltende, also keine Phasenverschiebung verursachende Übertrittspolarisation charakterisiert werden kann, und daß die Reaktion auf diesen Potentialen bereits mit einer Geschwindigkeit vor sich geht, im Vergleich mit welcher die Geschwindigkeiten der übrigen Reaktionen vernachlässigt werden können. Gleichzeitig tritt bei extrem negativen Potentialen auch auf der Zinkelektrode eine Phasenverschiebung auf, d. h. in einem gewissen Potentialintervall finden auf der Zinkelektrode auch die Reaktionen (1)–(5) statt.

Letzten Endes weisen also die Meßergebnisse darauf hin, daß auf den in eine methanolische KCl-Lösung tauchenden Platin- und Zinkelektroden — während des Betriebes einer galvanischen Zelle unter Einwirkung eines Wechselstromes großer Amplitude — irgendein Teilvorgang der Oxydation und Reduktion des Lösungsmittels, außerdem der Lösungsvorgang des Metalls in Form von Ionen auf der Zinkelektrode in einem gewissen Potentialintervall die geschwindigkeitsbestimmenden Vorgänge darstellen.

Wie es bereits bei der Mitteilung der Versuchsergebnisse erwähnt wurde, wird die zeitliche Änderung des von der galvanischen Zelle gelieferten Gleichstromes (Abb. 6) durch die Veränderung der Elektroden und die der Zusammensetzung der Elektrolytlösung gemeinsam hervorgerufen. Die Veränderung der Elektroden gilt in erster Linie für die Zinkelektroden, wo diese Erscheinung augensichtlich ist. Durch die Ausbildung einer schwammigen Struktur der Metalloberfläche wird eine Vergrößerung der wahren Oberfläche der Elektrode und damit eine Verringerung der Stromdichte des durch die Elektrode fließenden Stromes hervorgerufen. Aus den Daten der Abb. 3 ist wiederum ersichtlich, daß bei der Stromdichte von $i_{\sim} = 2 \cdot 10^{-2}$ A/cm² und bei der Frequenz von $f = 75$ Hz, die bei der Messung der zeitlichen Änderung angewandt wurden sind, die Verringerung von $i_{=}$, während bei den angeführten übrigen Frequenzen eine Vergrößerung von $i_{=}$ bei Abnahme von i_{\sim} beobachtet werden kann. Es ist somit wahrscheinlich, daß die zeitliche Änderung von $i_{=}$ im Laufe einer andauernden Elektrolyse zu Beginn vorwiegend durch die Vergrößerung der Oberfläche der Zinkelektrode, d. h. durch die Verringerung der wahren Stromdichte des Wechselstromes verursacht wird. In der späteren Phase erlangt auch die Veränderung der Zusammensetzung der

Lösung eine immer größere Bedeutung (Erhöhung der Alkalität, Inlösungen von Zn^{2+} -Ionen). Hierdurch wird es bedingt, daß der Vorgang (2) auf einem immer negativeren, während der Vorgang (6) auf einem immer positiveren Potential stattfindet, d. h. die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden der Zelle nimmt ab, und durch die Veränderung des Charakters der auf den Elektroden stattfindenden Vorgänge wird sogar die Polarität der Elektroden verändert.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde festgestellt, daß in einer galvanischen Zelle, die aus einem in eine wasserfreie methanolische KCl-Lösung tauchenden Platin-Zink-Metallpaar besteht, die Korrosion der Zn-Anode durch den Wechselstrom — in einem von seiner Frequenz und Intensität abhängigen Maße — verändert wird. Die Intensität des für die Korrosion charakteristischen Gleichstroms weist bei einer mittleren Frequenz ein Minimum auf, wobei die diesem Minimum entsprechende Frequenz mit der Stromdichte des Wechselstromes zunimmt.

Die Amplitude der periodischen Potentialschwankungen, die durch die Wechselströme verschiedener Frequenz und Stromdichte hervorgerufen werden, weist bei je einer Frequenz ein Maximum auf, wobei die dem Maximum entsprechende Frequenz mit Erhöhung der Stromdichte des Wechselstroms abnimmt. Diese Erscheinung weist darauf hin, daß auf den Elektroden eine periodische Oxydation und Reduktion des als Lösungsmittel verwendeten Methanols stattfindet, daß ferner eine chemische Teilreaktion der angeführten Bruttovorgänge langsam verläuft (Reaktionspolarisation).

LITERATUR

1. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., HORÁNYI, GY., VAJASDY, I.: Magyar Kém. Foly. **68**, 373 (1962); Acta Chim. Hung. **37**, 251 (1963).
2. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., SZEGEDI, R. VAJASDY, I.: Magyar Kém. Foly. **67**, 512 (1961); Acta Chim. Hung. **34**, 301 (1962).
3. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., SZEGEDI, R.: Magyar Kém. Foly. **67**, 444 (1961); Acta Chim. Hung. **32**, 355 (1962).
4. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., SZEGEDI, R.: Magyar Kém. Foly. **68**, 190 (1962); Acta Chim. Hung. **32**, 355 (1962).
5. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., SZEGEDI, R.: Magyar Kém. Foly. **67**, 535 (1961); Acta Chim. Hung. **35**, 29 (1963).
6. HAYDEN, J. L. R.: A. I. E. E. Transactions **26**, Part 1 (1907).
7. MCCOLLUM, B., AHLBORN, G. H.: Bureau of Standards Technologic. Papers, No. 72. 1916.
8. SHEPARD, E. R.: Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **39**, 123 (1921).
9. MILLER, K. W.: Report of Underground Systems Comitee, 1926—1927.
10. SEARING, H. R., KIRKE, W. B.: Electrical World, **92**, 231 (1928).
11. SHIPLEY, J. W.: Canadian J. Research **1**, 305 (1929).
12. BENTLEY, R., PRENTICE, T. R.: J. Appl. Chem. **7**, 619 (1957).
13. FUCHS, W., STEINRATH, H., TERNER, H.: Das Gas- und Wasserfach **99**, 26 (1958).
14. BELLASAI, S. J.: Corrosion **12**, 17 (1956).
15. DARATT, J. P.: Gas **30**, 124 (1954).
16. WOODWARD, W. S.: Corrosion **12**, 17 (1956).
17. SHIPLEY, J. W., ROGERS, M. J.: Canadian J. Research **17 B**, 147 (1939).
18. AMY, L., MONNIOS, C.: Rev. Gen. Elec. **66**, 187 (1957).
19. BRUCKNER, W. H., JANSSON, O. G.: Corrosion **15**, 67 (1959).
20. KULMAN, F. E.: Corrosion **17**, 34 (1961).
21. GELLINGS, P. J.: Elektrochimica Acta **7**, 19 (1962).
22. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., VAJASDY, I., HORÁNYI, GY.: Magyar Kém. Foly. **67**, 244 (1961); Acta Chim. Hung. **30**, 29 (1962).
23. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., HORÁNYI, GY., VAJASDY, J., MÉSZÁROS, L.: Magyar Kém. Foly. **67**, 378 (1961); Acta Chim. Hung. **30**, 431 (1962).
24. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., VAJASDY, I., HORÁNYI, GY., MÉSZÁROS, L.: Magyar Kém. Foly. **67**, 446 (1961); Acta Chim. Hung. **32**, 363 (1962).

25. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., VAJASDY, I.: Magyar Kém. Foly. **68**, 185 (1962); Acta Chim. Hung. **37**, 53 (1963).
26. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., HORÁNYI, GY., VAJASDY, I.: Magyar Kém. Foly. **68**, (1962); Acta Chim. Hung. **37**, 251 (1963).
27. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., VAJASDY, I.: Magyar Kém. Foly. **70**, 256 (1964).
28. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., SZEGEDI, R.: Magyar Kém. Foly. **67**, 444 (1961); Acta Chim. Hung. **32**, 355 (1962).
29. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., VAJASDY, I.: Magyar Kém. Foly. **68**, 190 (1962); Acta Chim. Hung. **37**, 65 (1963).
30. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., SZEGEDI, R., GÁLDI, A.: Magyar Kém. Foly. **69**, 296 (1963); Acta Chim. Hung. **38**, 325 (1963).
31. DÉVAY, J., SZEGEDI, R., LÁBODY, I.: Magyar Kém. Foly. **70**, 281 (1964); Acta Chim. Hung. **42**, 191 (1965).
32. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., SZEGEDI, R.: Magyar Kém. Foly. **67**, 535 (1961).
33. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., VAJASDY, I.: Magyar Kém. Foly. **68**, 187 (1962); Acta Chim. Hung. **37**, 65 (1963).
34. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., MÉSZÁROS, L.: Magyar Kém. Foly. **69**, 223 (1963).
35. VETTER, K. J.: Elektrochemische Kinetik. (Springer Verlag) 227. 1961.

Effect of Alternating Current on the Corrosion of Zinc in Methanolic Medium

J. DÉVAY and B. LENGYEL, JR.

Summary. It was found that in a galvanic element consisting of the pair of metals platinum and zinc immersed in a solution of potassium chloride in anhydrous methanol the corrosion of the zinc anode is altered by alternating current to an extent which depends on the intensity and frequency of the current. The intensity of the direct current characteristic of corrosion shows at a moderate frequency a minimum value. The frequency corresponding to that minimum proved to rise with the increase of the current density of the alternating current.

The amplitude of the periodic potential fluctuations caused by alternating currents of various frequency and current density attains a maximum value at a certain moderate frequency. The frequency corresponding to that maximum diminishes with the increase of the current density of the alternating current. This phenomenon points to the fact that on the electrodes the methanol applied as solvent is periodically oxidized and reduced, further, that one of the chemical partial reactions (reaction polarization) of the mentioned overall processes is slow.

Влияние переменного тока на коррозию цинка в среде метанола

Й. ДЕВАЙ и Б. ЛЕНДЬЕЛ (мол.)

Резюме. Установили, что переменный ток, в зависимости от его интенсивности и частоты, изменяет коррозию цинкового анода в гальваническом элементе, состоящем из пары металлов цинк-платина, помещенном в безводный метанольный раствор хлористого калия. Интенсивность прямого тока, характерная для коррозии, показывает, при некоторой средней частоте, минимум, соответствующую которому частота возрастает с увеличением плотности переменного тока.

Амплитуда периодических колебаний потенциалов, вызванных переменным током разной частоты и плотности, является максимальной при одной-одной средней частоте и частота, соответствующая максимуму, уменьшается с увеличением плотности переменного тока. Это явление указывает на то, что на электродах происходит периодическое окисление и восстановление металла, использованного в качестве растворителя, а также на то, что одна частная реакция указанных грунто-процессов, является медленной (реакционная поляризация).

Prof. Dr. József DÉVAY }
Béla LENGYEL, jun. } Veszprém, Universität, Ungarn

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF RADIATION-INDUCED SOLID STATE POLYMERIZATION, IX*

γ -RAY INITIATED POLYMERIZATION OF TRIALLYL CYANURATE
IN THE LIQUID AND SOLID STATE

GY. HARDY and L. NAGY

(Research Institute for the Plastics Industry, Budapest)

Received May 11, 1965

So far two papers have been published on the γ -ray initiated solid state polymerization of triallyl cyanurate (TAC) [1, 2]. KONDO, MATSUMOTO and UCHIDA [1] found that the cyanurate did not become rearranged into isocyanurate in the γ -ray initiated solid state polymerization of TAC. They came to the conclusion that in the solid state the rate of polymerization is independent of the temperature of irradiation, neither has oxygen or 1% of hydroquinone any influence. They concluded from the initial induction period of solid state polymerization, further from the rapid decrease in crystallinity, and from the amorphous structure of the polymer that polymerization takes place in the amorphous phase formed at the beginning of the reaction.

The short preliminary report of WUCKEL and WAGNER [2] confirmed the absence of the isomerization in solid state polymerization.

In our present work we investigated firstly the kinetics of γ -ray initiated solid state polymerization of TAC. We included a study of radiation-induced polymerization in the liquid phase only to the extent as necessitated by the characteristic differences between polymerization in the solid and liquid state.

Experimental

Technical TAC recrystallized three times from petroleum ether was used. Melting point: 26.5°C, $n_D^{30} = 1.5054$. The method of filling of the glass ampoules had been described in an earlier communication [3]. After irradiation, the monomer and the soluble polymer were dissolved in acetone containing 1% of hydroquinone. The soluble polymer was precipitated with petroleum ether. Diphenylpicrylhydrazil (DPPH) was recrystallized from benzene. The molecular weight of the soluble polymer was determined cryoscopically from its benzene solution. The acetone absorption of the insoluble polymer was determined by placing the material on a G3 glass filter into acetone, soaking for 100 hours, drying for 15 minutes and weighing. The sample was then dried in vacuum to constant weight, weighed, and removed from the filter; soaking in acetone and drying by the passage of air were repeated with the empty filter which was finally reweighed. The difference in the weights gave the quantity of absorbed acetone.

Infrared spectra were prepared by Mrs. GY. BARANYI on KBr discs. We wish to take the opportunity here to thank her for her kind cooperation.

* Part VIII: Magyar Kém. Foly. 71, 254 (1965).

Experimental results and discussion

Fig. 1 shows the kinetics of the solid state polymerization of TAC at 25°, 0° and -78°C. This is characterized by a short induction period followed by linear polymerization kinetics. According to KONDO *et al.* [1], in the γ -ray

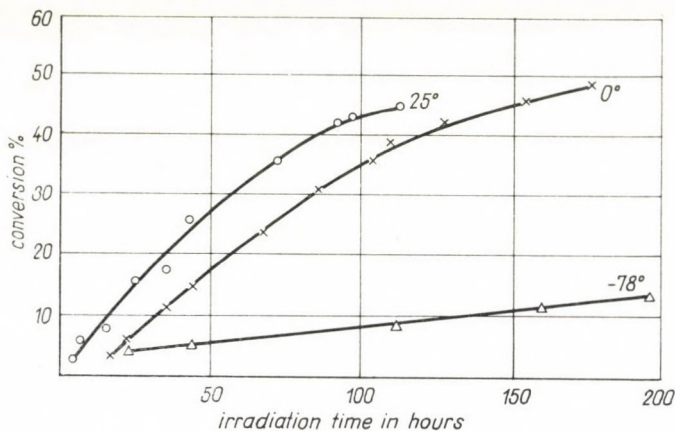


Fig. 1. Kinetics of the radiation-induced solid state polymerization of triallyl cyanurate at 25°, 0° and -78°C. Dose rate 24 100 r/h

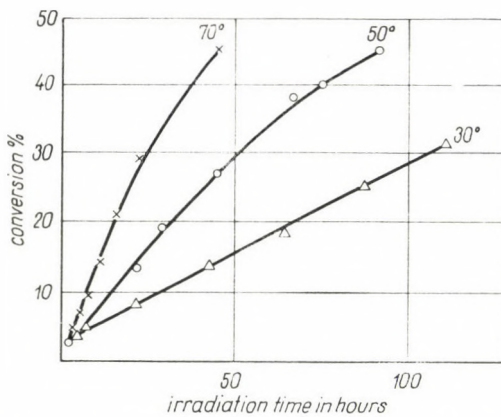


Fig. 2. Kinetics of the radiation-induced polymerization of triallyl cyanurate in the liquid phase at 30°, 50° and 70°C. Dose rate 24 100 r/h

initiated solid state polymerization of TAC the rate of polymerization is independent of the temperature. However, we demonstrated a significant difference in the rate of polymerization depending on the temperature (see Fig. 1), though we carried out our experiments in the same temperature range as KONDO *et al.* Fig. 2 shows the kinetics of liquid phase polymerization

initiated with the same dose rate as used in the solid state polymerization experiments. No induction period similar to that observed in solid state polymerization was found here. In the initial stage the polymerization follows linear kinetics.

The temperature dependence of the rate of γ -ray induced polymerization of TAC in the solid and liquid phases is shown in Fig. 3. There is a break near the melting point on the Arrhenius line. In solid state, the rate of polymerization is considerably higher near the melting point at 25° , than in liquid phase polymerization at 30° . This seems to indicate that the fixed position

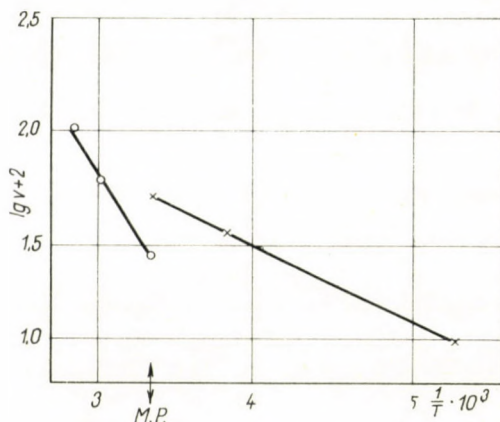


Fig. 3. Temperature-dependence of the rate of the radiation-induced polymerization of triallyl cyanurate in the liquid and solid phases

of the monomer molecules in the crystal lattice creates favourable conditions for the orientation of the growing radicals to polymerize. The value of the energy of activation calculated from the Arrhenius equation for solid state polymerization is 2.42 kcal/mole, and for polymerization in the liquid phase 6.00 kcal/mole. Contrary to the results of KONDO, MATSUMOTO and UCHIDA [1] we measured 2.42 kcal/mole activation energy in the solid phase. In our opinion the reproducibility and accuracy of our measurements may be considered satisfactory, and the difference might perhaps be attributed to the higher accuracy of our measurements or to the different experimental method of the mentioned authors.

In liquid phase polymerization after about 80% conversion has been reached secondary processes are initiated by γ -radiation, which are manifest in the pale yellow discolouration of the polymer.

In the initial stage of the reaction, the products formed either in solid or liquid phase polymerization are soluble in acetone or benzene. The appearance of the soluble polymer changes from a tacky translucent to a solid colour-

less material. At a given point, however, perfect solubility ceases, soluble and insoluble polymers are formed simultaneously, obviously because additional allyl groups of the monomer molecules gradually enter the reaction. Polymerization characteristics have a decisive influence on the ratio of the completely soluble polymer formed. In solid state polymerization, the parameters of the reaction, such as temperature and dose rate, practically do not affect the limits of the formation of completely soluble polymer. In solid state polymerization the polymer is completely soluble until about 15% conversion is reached. In liquid phase polymerization this value becomes higher with increasing

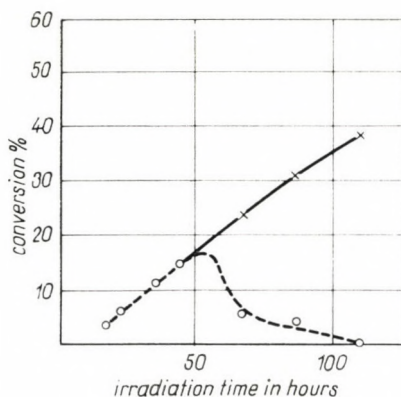


Fig. 4. Amounts of soluble (dotted line) and insoluble (full line) polymers formed in the radiation-induced solid state polymerization of triallyl cyanurate in function of the time, and of the conversion at 0°C, respectively. Dose rate 24 100 r/h

temperature. At 30° the polymer is completely soluble up to about 18% conversion; at 70°, with the same dose rate, this value is about 24–25% conversion.

In solid state polymerization, between 15% and 40% conversion soluble and insoluble polymers are formed side-by-side. Solubility conditions are shown in Fig. 4 where the dotted line gives the quantity of soluble polymer and the full line the quantity of total polymer formed. Beyond 40% conversion the polymer contains no soluble portion.

Fig. 5 shows the polymerization kinetics of TAC at 0° when irradiated with different dose rates. On the basis of these curves, the rate of solid state polymerization is proportional to the 0.6th power of the dose rate.

The molecular weights of the completely soluble polymers obtained either in the solid or in the liquid phase were determined in benzene solution by cryoscopic method. The molecular weights in function of the conversion at different temperatures and dose rates are listed in Table I. It may be seen

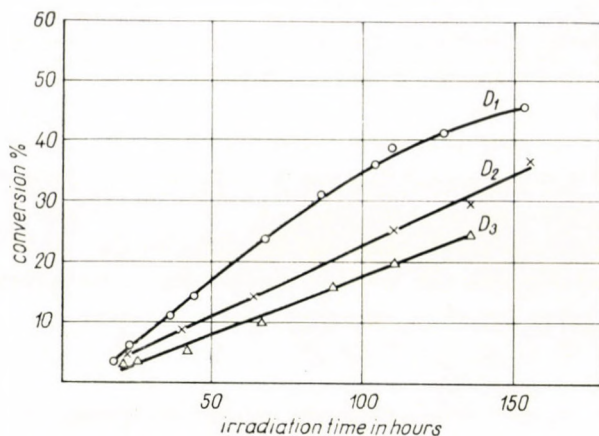


Fig. 5. Kinetics of the radiation-induced solid state polymerization of triallyl cyanurate at 0°C
Dose rates: $D_1 = 24\ 100$ r/h; $D_2 = 15\ 400$ r/h; $D_3 = 10\ 000$ r/h

Table I

Molecular weights of polymers formed in the liquid and solid state polymerization of triallyl cyanurate, in function of the conversion and temperature

Dose rate of irradiation 24 100 r/h

-78°C		0°C		25°C		30°C		50°C		70°C	
Conversion	Molecular weight	Conversion	Molecular weight	Conversion	Molecular weight	Conversion	Molecular weight	Conversion	Molecular weight	Conversion	Molecular weight
4.28	500	3.49	520	5.86	500	7.27	505	5.16	500	6.70	705
5.23	510	5.96	780	7.59	850	7.85	570	13.45	1180	9.23	966
9.08	940	11.20	918	—	—	9.43	560	19.10	1220	14.50	1200
14.32	1120	14.46	1265	—	—	13.74	810	—	—	21.10	1160
—	—	—	—	—	—	18.55	820	—	—	—	—

that in the initial stages of both liquid and solid phase polymerizations the molecular weight of the polymer is very low. The molecular weights found are analogous to those of the products obtained in the radical polymerization of allyl compounds in the liquid phase. It is quite clear from the change of consistency of the polymer with the progress of polymerization that the molecular weight increases as the polymerization proceeds. This observation has been confirmed by our measurements. A change of similar character was observed in the radiation-induced solid state polymerization of allyl palmitate [4] and in other polymerization processes in the solid phase where one of the components acted as a chain transferring agent [5]. With TAC, the lowest and highest degrees of polymerization were 2 and 5, respectively. The kinetics of the postpolymerization of TAC may be seen in Fig. 6. The sample was sub-

jected to a preliminary irradiation at a dose rate of 20 000 r/h at -196° , to receive altogether 185 000 r. In post-polymerization, the conversion limit is reached relatively quickly. Post-polymerization is very slight, hardly exceeding 1%. This might be due to two reasons; it is possible that only a very

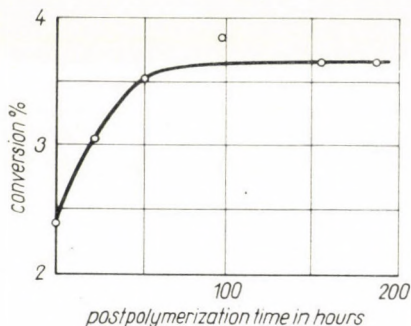


Fig. 6. Kinetics of the post-polymerization of triallyl cyanurate in the solid phase at 0°C . after previous irradiation at -196°C with a dose-rate of 20 000 r/h
Total dose: 185 000 r

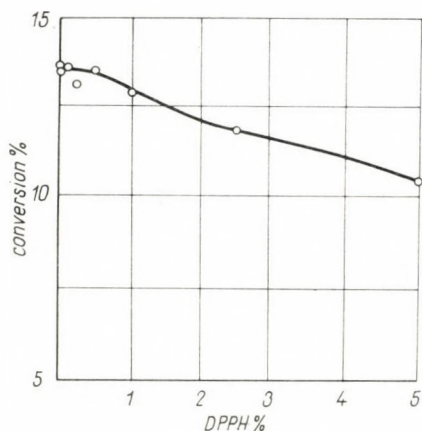


Fig. 7. Conversion of the radiation induced solid state polymerization of triallyl cyanurate at 0°C after an irradiation for 45 hours with 24 100 r/h dose rate, as a function of diphenylpicrylhydrazil concentration

small number of polymerizable radicals has been formed in the system, or the radicals formed may have become stabilized within a very short time by the degradative chain transfer reaction which takes also place in the solid state polymerization of allyl compounds.

The curve in Fig. 7 shows the conversion of the polymer formed by irradiation for 45 hours at 0° as a function of the weight % of DPPH. About 0.5% of DPPH, calculated on the quantity of the monomer, has practically

no effect on the rate of polymerization. At higher concentrations of the inhibiting agent the retarding effect is, however, quite significant.

In solid state polymerization the retarding (inhibiting) action produced by additives may arise as the resultant of several parallel or opposite effects. The molecules of the inhibiting agent may display but a local effect due to their being localized, and may thus act as acceptors only for radicals in their immediate vicinity and having suitable orientation. On the other hand, they may increase the number of defects and irregularities in the crystal lattice of the monomer and thus terminate the polymerization of monomers in the lattice merely by way of a simple physical barrier. If polymerization takes

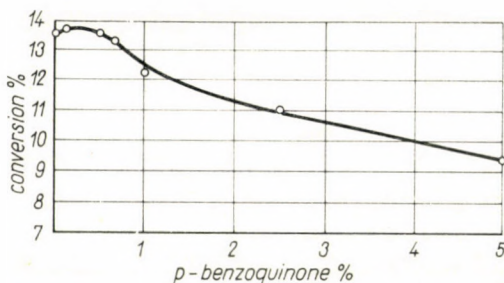


Fig. 8. Conversion of the radiation-induced solid state polymerization of triallyl cyanurate at 0°C after an irradiation for 45 hours with a dose rate of 24 000 r/h, as a function of p-benzoquinone concentration

place on the interface (boundary layers) of the monomer crystals, then any increase in the number of defects in the crystal lattice will increase the mobility of the molecules, that is to say the rate of polymerization. These considerations serve to explain the experimental fact that at very low concentrations of the inhibiting agent hardly any difference can be observed in comparison with the polymerization of the pure monomer.

In respect of the character and the conditions of polymerisation, Fig. 8 is identical with Fig. 7, but in the experiments represented in the former p-benzoquinone was used as the inhibiting agent instead of DPPH. The effect is also the same, though in the samples containing more than 0.5% p-benzoquinone the inhibiting effect is somewhat greater than in samples containing the same quantity of DPPH. This may be explained, at least partly, by the considerable difference in the molecular weights of the inhibiting agents. In the liquid phase, in the presence of 0.1% DPPH or p-benzoquinone, no polymer is formed during the first 24 hours.

A very interesting phenomenon is observed in samples containing DPPH and stored for a longer period in the solid state. Under such circumstances there is a visible change in the colour of DPPH even without irradiation.

When samples containing comparatively small quantities of DPPH had been stored for two weeks, then irradiated for 45 hours at 0° , it was found that this small amount of DPPH increased the rate of polymerization. At about 0.1% of DPPH (Fig. 9) there is maximum conversion, and the rate of polymerization corresponding to that of samples containing no inhibitor is reached again with 0.4–0.5% of DPPH. This effect resulting in a higher rate of polymerization is caused probably by the reaction of DPPH with the monomer molecules

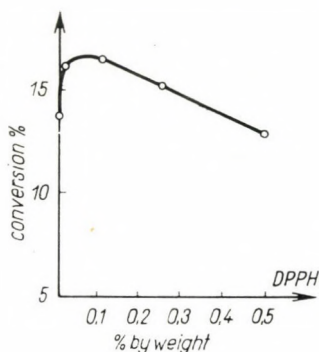


Fig. 9. Conversion of the radiation-induced solid state polymerization of triallyl cyanurate stored for 14 days followed by irradiation at 0°C for 45 hours with a dose rate of 24 100 r/h, as the function of the diphenylpicrylhydrazyl concentration

during storage producing thereby active centres prone to polymerize. At higher concentrations of the inhibitor, the inhibiting effect becomes predominating. It should be noted here that the polymer was formed only after irradiation. Such an effect has not been observed in the presence of *p*-benzoquinone.

When TAC was irradiated in the presence of air, the results were the same as those obtained with samples which had been freed of oxygen.

According to X-ray diffraction studies, the polymer has an amorphous structure. There is a certain difference in the degree of crosslinking in polymers prepared in the solid and liquid phase, respectively. Curve A in Fig. 10 shows the acetone absorption of a polymer prepared in the solid phase, and curve B that of a polymer prepared in the liquid phase, both plotted as functions of the conversion. The acetone absorption of the product prepared by solid state polymerization decreases approximately linearly with the conversion, while the acetone absorption of the polymer obtained in liquid phase remains the same over a wide range of conversions.

The infrared spectra of the polymers have also been studied. Our results agree with those of other authors [1], namely the structure of the polymer corresponds to the composition of poly-TAC, independently of the conditions of irradiation. A comparison of the infrared spectrum of the polymer (Fig. 11 B) with that of the monomer (Fig. 11 A) reveals a decrease in the number

of vinyl groups. At 1656 (ν C=C), 1430 (ρ CH₂), 1293 (ρ CH), 997 (γ CH) and 937 cm⁻¹ (γ CH₂) transmittance decreases as the total dose is increased. The intensities of the bands corresponding to the triazine ring, namely 1570 (ν CN), 1140 (ν C—O) and 823 cm⁻¹ are hardly decreased. Today it can be accepted as proved that TAC—TAIC transisomerization is the result of a therm-

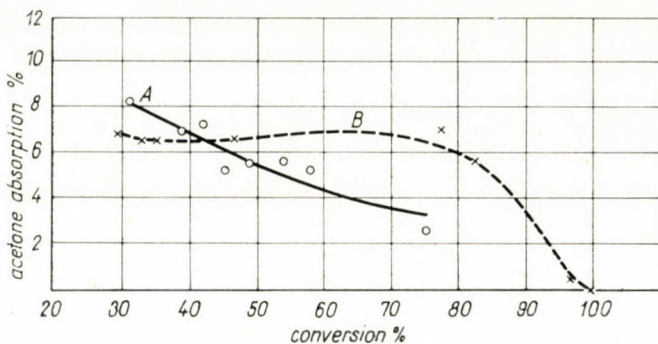


Fig. 10. Acetone absorption of triallyl cyanurate polymers formed in the radiation-induced solid state polymerization at 0°C (A curve) and in the radiation-induced polymerization in the liquid phase at 70°C (Curve B), as functions of conversion

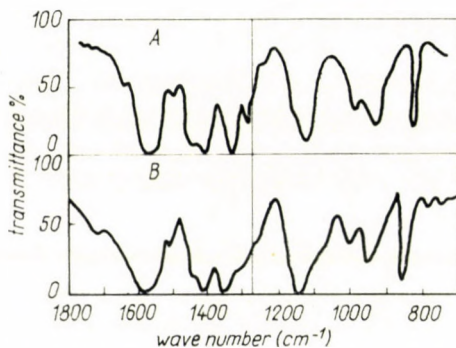


Fig. 11. Infrared spectra of triallyl cyanurate monomer (A) and of poly-(triallyl cyanurate) (B)

al effect and takes place only at relatively high temperatures. On the basis of our experimental results some important statements in the work of KONDO, MATSUMOTO and UCHIDA [1] become disputable. According to these authors the γ -ray initiated solid state polymerization of TAC occurs by ionic mechanism. They support this statement by maintaining that the rate of polymerization is independent of the temperature, further that the presence of 1% of hydroquinone and oxygen has no effect on the rate of polymerization. In contradiction to this we measured a positive activation energy. We have dealt above in detail with the inhibiting action which shows quite clearly that no far-

reaching conclusions must be drawn from the finding that 1% of the inhibitor produces no effect. In fact, hydroquinone is anyway unsuitable for deciding such questions, since it has no inhibiting effect in the absence of air, and when embedded in a solid phase it is practically deprived of any contact with oxygen. The role of oxygen in solid state polymerizations has not been sufficiently elucidated, thus its incidental ineffectiveness cannot be accepted as convincing evidence in favour of the ionic mechanism of the process. Our experiments have produced far more evidence for the radical mechanism of solid state polymerization. These are: decrease of the rate of polymerization in the presence of radical inhibiting agents, and the presence of degradative chain transfer, well known from the radical polymerization of allyl compounds, in the solid state polymerization of TAC.

Radiation-induced polymerization in the liquid phase is unequivocally of radical mechanism.

SUMMARY

The initial stage in the γ -radiation induced polymerization of triallyl cyanurate has kinetically a linear character in both the liquid and the solid states. In the solid state the rate of polymerization increases in the vicinity of the melting point. The activation energy in the liquid phase is 6.00 kcal/mole and in the solid phase 2.42 kcal/mole. Under suitable conditions the presence of diphenylpicrylhydrazyl or p-benzoquinone results in decreased rates of polymerization in the solid state, which is an indication of the radical character of the process. Depending on the conditions of the polymerization, an insoluble cross-linked polymer is formed above a certain conversion either in the liquid or the solid phase. The swelling of this polymer in acetone is characteristically different depending on whether the polymer has been made in the solid or in the liquid phase, and changes with the degree of conversion, too.

REFERENCES

1. KONDO, M., MATSUMOTO, S., UCHIDA, S. I.: *Isotopes and Radiation* **4**, 157 (1961).
2. WUCKEL, L., WAGNER, N.: *Makromol. Chem.* **66**, 212 (1963).
3. HARDY, GY., NYITRAI, K., KOVÁCS, G., FEDOROVA, N.: *Magyar Kém. Foly.* **69**, 437 (1963).
4. HARDY, GY. *et al.*: Lecture at the Chemical Conference of the Hungarian Chemical Society. Szeged, 1963.
5. FADNER, F. A., MORAWETZ, H.: *J. Polymer Sci.* **40**, 475 (1960).

Untersuchungen über strahlenchemische Polymerisation in fester Phase, IX.

Die mit γ -Strahlung initiierte Polymerisation des Triallylcyanurats in flüssiger und fester Phase

GY. HARDY und L. NAGY

Zusammenfassung. Das Anfangsstadium der mit γ -Strahlung initiierten Polymerisation des Triallylcyanurats hat einen linearen Charakter. Die Polymerisationsgeschwindigkeit erhöht sich im Schmelzbereich in der festen Phase. Die Aktivierungsenergie des flüssigen Prozesses beträgt 6,00 Kcal/Mol, dieselbe in fester Phase 2,42 Kcal/Mol. Diphenylpicrylhydrazil und p-Benzochinon verzögern die Polymerisation in fester Phase, die wahrscheinlich einen radikalartigen Mechanismus besitzt. Ein vernetztes Polymer bildet sich auch nach bestimmter Konversion in Abhängigkeit von den Umständen der Polymerisation in flüssiger und fester Phase, deren Quellungsvermögen in Aceton sich charakteristisch ändert.

Исследование в области твердофазной радиационной полимеризации, IX.

Полимеризация триаллилцианурата в жидкой и твердой фазе, инициированная гамма-лучами

ДЬ. ХАРДИ и Л. НАДЬ

Резюме. Начальная стадия жидкофазной и твердофазной полимеризации триаллилцианурата, инициированной гамма-лучами, имеет кинетический линейный характер. В области близкой к точки плавления увеличивается скорость полимеризации в твердой фазе. Энергия активации жидкофазного процесса 6,00 ккал/моль, в твердой фазе — 2,42 ккал/моль. В твердой фазе при соответствующих условиях дифенилпикрилгидразил и парабензохинон замедляют скорость полимеризации, протекающей вероятно по радикальному механизму. В зависимости от условий жидкофазной и твердофазной полимеризации после определенной конверсии одновременно образуется и нерастворимый, пространственно-сшитый полимер. Величина набухаемости такого полимера в ацетоне характерно отличается в зависимости от возникновения из твердой или жидкой фазы, а также изменяется от степени конверсии.

Dr. Gyula HARDY }
Lajos NAGY } Budapest XIV. Hungária körút 114.

WEITERE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE REDUKTION DER SULFOCHLORIDE UND THIOSULFONSÄUREESTER

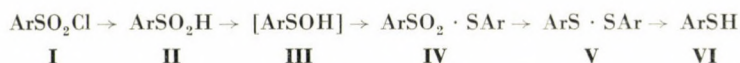
F. KLIVÉNYI*, E. VINKLER und J. LÁZÁR

(Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Medizinischen Universität Szeged, Ungarn)

Eingegangen am 18. Mai 1965

I. Untersuchung der Reduktion aliphatischer und alizyklischer Verbindungen

In früheren Mitteilungen [1, 2] konnten wir den Beweis erbringen, daß die Zink-Säure Reduktion zu Thiophenol (VI) der aromatischen Sulfochloride (I) über die entsprechenden Zwischenprodukte: Sulfinsäure (II), Thiolsulfonsäureester (IV) und Disulfid (V) verläuft.



Auf Grund reaktionskinetischer Überlegungen hielten wir es — in Übereinstimmung mit der Auffassung von HINSBERG [3] — für wahrscheinlich, daß die Sulfinsäure über die Sulfensäure- (III) Stufe in Thiolsulfonat umgewandelt wird. Diese Vermutung konnte durch die Kondensationsreaktion der Anthrachinon-1-sulfensäure mit mehreren aromatischen Sulfinsäuren unterstützt werden [4].

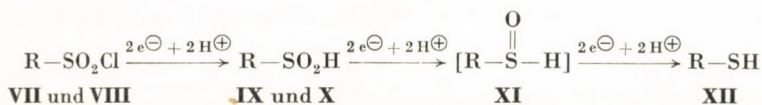
Bei der Reduktion des Cyclohexansulfochlorids (VII) und des n. Butansulfochlorids (VIII) unter vollkommen analogen Bedingungen mit berechneten Mengen Zink und Säure entstehen keine bimolekularen Produkte. Hieraus folgt, daß die Reduktion dieser Verbindungen auf andere Weise vor sich geht, wie die der aromatischen Verbindungen.

Als erster Schritt der Reduktion konnte die Bildung der Cyclohexansulfinsäure (IX) bzw. der n. Butansulfinsäure (X) erwiesen werden.

Diese Verbindungen entstanden nämlich mit 2 Atomen — mit berechneten Mengen Zink und Säure entwickeltem — Wasserstoff pro Mol aus dem Sulfochlorid mit hoher Ausbeute (93 und 87%). Jene Reduktionen, bei denen das zur Bildung des entsprechenden Thiolsulfonats bzw. Disulfids notwendige Zink und Säure angewandt wurde, führten anstatt zu dem erwarteten Produkt, zur Entstehung mehr oder minder großer Mengen Mercaptans (XII). Die Entstehung dieser Verbindung dürfte damit zu erklären sein, daß die als In-

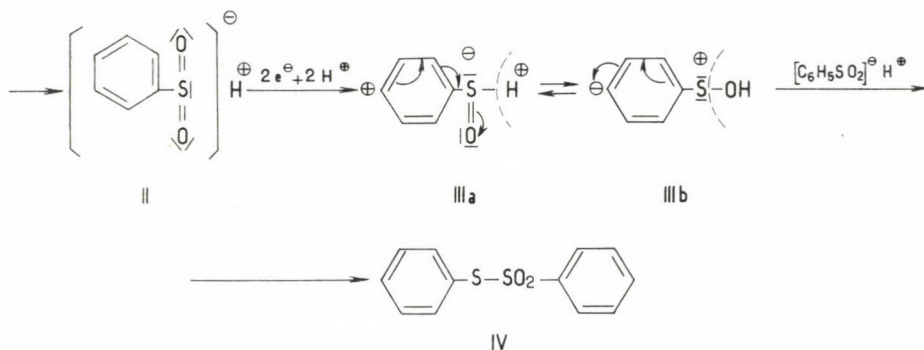
* Die Arbeit stellt einen Teil der Kandidatendissertation von F. KLIVÉNYI dar.

termediäres entstandene zersetzliche Sulfensäure (XI) noch vor der Kondensation mit der Sulfinsäure zu Mercaptan reduziert wird.



Die unterschiedliche Reduktionsweise der beiden Verbindungsgruppen ist — nach unserer Meinung — höchstwahrscheinlich durch das abweichende Verhalten der beiden Sulfensäuren bedingt. Unter Berücksichtigung der elektronenstrukturellen Eigenschaften des aromatischen und alizyklischen Ringes bzw. des gesättigten aliphatischen Kohlenstoffgerüsts scheint der Unterschied gut erklärbar.

Die mittels Reduktion aus der aromatischen Sulfinsäure entstehende Sulfensäure dürfte zuerst mit der Struktur IIIa formulierbar sein. Diese Verbindung würde im tautomären Gleichgewicht mit der Form IIIb sein. Mit einem Proton oder elektrophilen Reaktanten kann die Tautomere IIIb Form unter Abspaltung eines Hydroxylions reagieren. In unserem Falle wird sie durch Reaktion mit dem Proton der Sulfinsäure in Thiosulfonat umgewandelt. In Ermangelung eines solchen Reaktanten treten die beiden tautomären Formen miteinander in Reaktion und unter Austritt von Wasser entsteht Thiolsulfinat $|\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{S}-\text{Ar}|$



Unsere Vermutung wird unterstützt durch die infrarot- und ultraviolettspektroskopischen Untersuchungen von BARLTROP und MORGAN [5] mit aromatischen Sulfensäuren (Anthrachinon-1,4-disulfensäure). Ihres Erachtens ist die wahrscheinlichste reaktive Form der Sulfensäuren das $\text{Ar}-\text{S}-\text{OH}$ -Tautomär. In Anbetracht dessen, daß das nach dem Loslösen des Cyclohexansulfensäure- bzw. n-Butansulfensäureprotons zurückbleibende Anion einer

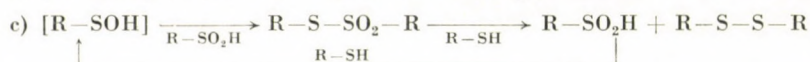
Mesomerie nicht fähig ist, kann eine reaktionsfähige tautomere Form **IIIb** nicht zustandekommen. Somit ist es wahrscheinlich, daß die Ursache für den abweichenden Verlauf im Ausbleiben der Mesomerie des Benzolringes zu suchen ist.

Neben dem Mercaptan konnte aus dem Reaktionsgemisch auch Disulfid (**XVII** und **XVIII**) isoliert werden. In Modellversuchen gelang die Beweisführung, wonach diese Verbindung aus der sich zwischen der Sulfinsäure und Mercaptan abspielenden sog. Schiller—Ottoschen [6] Reaktion stammt und nicht das Ergebnis einer Reduktion ist.



* IX. R = c.Hexan — X. R = n.Butan

Der feinere Verlauf dieser Reaktion ist den uns zur Verfügung stehenden Literaturangaben zufolge nicht näher untersucht worden. In Kenntnis der chemischen Eigenschaften der an der Reaktion beteiligten Verbindungen ist anzunehmen, daß in der einleitenden Stufe die Sulfinsäure vom Mercaptan während der Oxydation zu Disulfid zu Sulfensäure reduziert wird (Gleichung a)). Letztere Verbindung kann im nächsten Schritt mit dem noch vorhandenen Mercaptan in Disulfid umgewandelt werden [7] (Gleichung b)). Vorstellbar ist aber auch, daß die Sulfensäure mit der anwesenden Sulfinsäure (im Falle aromatischer Verbindungen) in Thiolsulfonat übergeht [8] (Gleichung c)), welches vom Mercaptan — während der Sulfinsäure- und Disulfidbildung — zersetzt wird (siehe auch Kapitel II). Die im Laufe dieser Reaktion entstandenen Sulfinsäure reagiert nach der Reaktionsgleichung a) weiter.



Ein Beweis hierfür ist, daß — sofern nur etwas mehr Zinkpulver verwendet wird, als zur Reduktion der Sulfinsäure gerade nötig ist — im Reaktionsgemisch bereits das Mercaptan erscheint, um dann bald zu verschwinden. Bei der Aufarbeitung war neben unveränderter Sulfinsäure nur Disulfid isolierbar. Die Annahme, wonach das Disulfid aus der Oxydation des Mercaptans hervorgegangen sei, konnte an Hand jener Versuche ausgeschlossen werden, in denen das Mercaptan ohne Sulfinsäure unter analogen Versuchsbedingungen nicht in Disulfid umgewandelt wurde.

Wird die Reduktion nicht bei Raumtemperatur, sondern heiß vorgenommen, so wird die Sulfinsäure (**IX** und **XI**) zum Teil nach einem anderen Verlauf

weiter umgewandelt. Neben den schon skizzierten Reduktionsprodukten erscheinen auch Disproportionsprodukte. Entsprechend der Reaktionen von PAULY und OTTO [9], BREDERECK und Mitarbeitern [10] sowie KICE und BOWERS [11] haben wir aus dem Reaktionsgemisch Sulfonsäure (XIX und XX) und Thiosulfonat (XXI und XXII) isoliert.



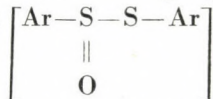
IX und X XIX und XX XXI und XXII

Das Thioisulfonat wird unter Einfluß des naszenten Wasserstoffs zu Sulfinsäure und Mercaptan reduziert. Die Sulfinsäure wird durch die Wiederholung der schon erörterten Disproportion und Reduktion zur Gänze in Sulfonsäure und Mercaptan umgewandelt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die von den alizyklischen und aliphatischen Sulfochloriden ausgehende Mercaptanreduktion — in Abweichung von den aromatischen — nicht über bimolekuläre Produkte, sondern direkt abläuft. Bei der praktischen Durchführung des Prozesses ist zweckmäßig, mit großem Zinküberschuß und bei gelinder Temperatur zu arbeiten. Hierdurch kann einerseits die fast völlige Umwandlung der sich verzögernd reduzierenden Sulfinsäure gesichert, und andererseits der mit der Sulfonsäurebildung eingehende Verlust vermieden werden.

II. Untersuchung der Reduktion aromatischer Verbindungen

In unserer vorhergehenden Mitteilung [1, 12] nahmen wir an, daß die aromatischen Thiolsulfonate pro Mol mit zwei äquivalenten Zink auf den Einfluß von Säure unmittelbar zu Disulfid reduziert werden. Später [13] haben wir auf Grund reaktionskinetischer Überlegungen als unmittelbares Reduktionsprodukt das Thiolsulfinat



Einklang mit unseren im Bereich der Thiolsulfinsäureester angestellten Untersuchungen zu stehen schien [14].

Die inzwischen erschienenen Untersuchungen von GRISKO und GURJANOVA [15] ermöglichten ein näheres Studium der Reduktion der Thiolsulfonate. Diese Autoren haben an Hand von isotopentechnischen Methoden erwiesen, daß zwischen den Disulfiden und Thiolsulfonaten bei Raumtemperatur kein Arylmercaptogruppenaustausch stattfindet. Wenn also die Zink-Säure Reduktion der Thiolsulfonate unter solchen Umständen vorgenommen wird, so lassen sich aus dem entstandenen Produkt Schlüsse auf die weitere Umwandlung der S-S Bindung ableiten. Unsere auf Grund dieser Erfahrung vorgenommenen neueren Untersuchungen haben die Frage der Disulfidreduktion der Thiolsulfonate in ein vollkommen neues Licht gerückt. Die Ergebnisse

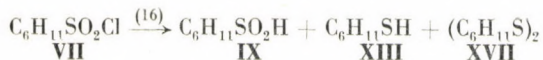
unserer Untersuchungen sind in Tabelle IV zusammengefaßt. Wir stellten fest, daß jedes beliebige aromatische Thiolsulfonat — mit einem äquivalenten Zink und einer äquivalenten Säure bei Raumtemperatur reduziert — die entsprechende Sulfinsäure und Thiophenol liefert. Unser Versuch — welcher aus der Untersuchung der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches in Abhängigkeit von der Zeit und Temperatur bestand — beweist, daß der einleitende Schritt der Reduktion die Öffnung der S—S Bindung ist [Formel-Tabelle, Reaktion (1)]. Den nächsten Schritt verrät das Erscheinen des Disulfids. Es spielt sich die im I. Teil schon erörterte sogenannte Schiller—Ottosche Reaktion [6] ab. Die Untersuchung der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches nach dem Auflösen des Zinks in Abhängigkeit von der Zeit bei Raumtemperatur, läßt eine Verringerung der Sulfinsäure — und Thiophenolmenge, sowie eine Erhöhung der Disulfidmenge feststellen. Gesondert durchgeführte Modellversuche mit Sulfinsäure und Thiophenol haben die gleiche Veränderung gezeigt. Dieser Vorgang verläuft bei Raumtemperatur verzögert und Disulfid wird nur in cca. 14%iger Ausbeute erhalten. Bei dieser Reduktion wird die Reduktion der Sulfinsäure von dem anderen Reduktionsprodukt, dem Thiophenol, während seiner Oxydation zu Disulfid besorgt [Gleichung (2)], [Formel-Tabelle, Reaktion (2)]. Beim Kochen des Reaktionsgemisches wird — wie Modellversuche gezeigt haben — die Schiller—Ottosche Reaktion beschleunigt. Parallel damit setzt nach unseren Befunden die bei Raumtemperatur praktisch nicht zustande kommende Pauly—Otto'sche [7] Sulfinsäure-Disproportion ein (s. I. Teil), die unter Bildung von Thiolsulfonat und Sulfonsäure vor sich geht [Formel-Tabelle, Reaktion (3)]. Die Isolierung des Thiolsulfonats aus dem Reaktionsgemisch gelingt nicht in jedem Falle, was seine weitere Umwandlung andeutet. Die Verfolgung der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches in Abhängigkeit von der Zeit ergab, daß das Thiolsulfonat während der Verringerung der Thiophenolmenge in Disulfid und Sulfinsäure umgewandelt wird. Modellversuche haben gezeigt, daß die Reduktion praktisch nur unter Erwärmung abläuft.

Diese Smiles—Gibson'sche Reaktion [Formel-Tabelle, Reaktion (4)] verbraucht das im Reaktionsgemisch noch vorhandene Thiophenol.

Mit der Wirkung eines äquivalenten Zinks gelang also nicht nur das Studium der Reduktion, sondern es konnte auch die weitere Umwandlung der Reduktionsprodukte verfolgt werden. Ist mehr Zink zugegen, so wandelt dieses die Sulfinsäure über die bereits geschilderten Stufen weiter in Disulfid um.

Die verschiedenen Substituenten der Ausgangsstoffe können in der Geschwindigkeit der Teilvorgänge Abweichungen hervorrufen, verursachen aber im Verhalten der einfachen und gemischten Thiolsulfonate keine prinzipiellen Unterschiede. Somit wird offensichtlich, daß aus den Reduktionsversuchen der einfachen und gemischten Thiolsulfonate kein Aufschluß über die Struktur dieser Verbindungen erhalten werden kann.

Tabelle I — Teil 1



IX, XIII und XVII sind in der Tabelle mit a., b., bzw. c. bezeichnet

Zu reduzierende Substanz g (M)	Äther Wasser ml	Salzsäure, ml %	Zink g (%)	a) Sulfinsäure g (%)	b) Mercaptan g (%) aus Bleimercaptid berechnet	Disulfid g	Identifizierung bzw. Charakterisierung (Rohprodukt)	Analyse	Bemerkung
VII 21,9(0,12)	50 5	20 (35)	8,3 (94,3)	16,6 (93,4)	—	—	n _D ²⁰ : 1,486	a. C ₁₄ H ₂₆ O ₄ S ₂ (322,32) Ber S: 19,8% Gef. S: 20,0%	Auf Sulfinsäure berechnet a. Charakterisiert als γ-Disulfon. Aus Alkohol umkristallisiert farblose Nadeln. Schmp.: 156—157°. (Analogie: P. Allen: J. Org. Chem. 7, 23 (1942))
VII 7,3 (0,04)	10 2	10 (35)	4,16 (94,3)	5,1 (86,1)	0,15 (3,2)	0,2	a. n _D ²⁰ : 1,486 c. n _D ²⁰ : 1,541	b. C ₁₂ H ₂₂ S ₂ Pb (437,51) Ber Pb: 47,3% Gef. Pb: 47,4%	Auf Thiosulfonat berechnet b. Nach Umkristallisieren aus Propanol verascht und als Bleisulfat gemessen.
VII 7,3 (0,04)	10 5	20 (35)	6,9 (94,3)	3,5 (59,1)	0,6 (12,9)	1,0	a. n _D ²⁰ : 1,487 c. n _D ²⁰ : 1,543	a. wie oben c. C ₁₂ H ₂₂ S ₂ (230,3) Ber. S: 27,8% Gef. S: 27,9%	Auf Disulfid berechnet c. Fp _{3mm} : 134—6° n _D ²⁰ : 1,5454
VII 7,3 (0,04)	10 5	25 (35)	8,3 (94,3)	2,7 (45,6)	1,35 (29,0)	1,0	a. n _D ²⁰ : 1,486 c. n _D ²⁰ : 1,546	a. wie oben b. wie oben c. wie oben	Auf Mercaptan berechnet

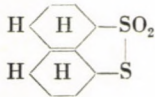
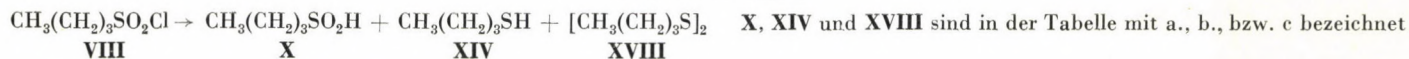
IX 2,9 (0,02)	5 5	5 (35)	0,69 (94,3)	2,1 (unver- ändert)	0,15 (6,5)	0,6	a. n_D^{20} : 1,485 c. n_D^{20} : 1,544	a. wie oben b. wie oben c. wie oben	Auf Thiolsulfonat berechnet
IX 2,9 (0,02)	5 5	10 (35)	2,0 (94,3)	1,7 (''	0,22 (9,5)	0,9	a. n_D^{20} : 1,487 c. n_D^{20} : 1,544	a. wie oben b. wie oben c. wie oben	Auf Disulfid berechnet
IX 2,9 (0,02)	5 5	10 (35)	2,7 (94,3)	1,2 (''	0,15 (6,5)	1,1	a. n_D^{20} : 1,486 c. n_D^{20} : 1,546	a. wie oben b. wie oben c. wie oben	Auf Mercaptan berechnet
 1,3 (0,005)	10 —	3 (35)	0,35 (94,3)	0,33 (45,4)	0,07 (12%)	0,7	a. n_D^{20} : 1,485 c. n_D^{20} : 1,544	a. wie oben b. wie oben c. wie oben	Pro Mol 2 Atome Wasserstoff

Tabelle I — Teil 2



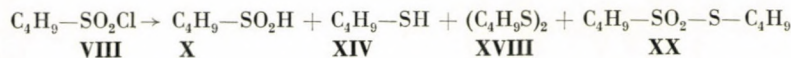
X, XIV und XVIII sind in der Tabelle mit a., b., bzw. c bezeichnet

Zu reduzierende Substanz	Äther, Wasser ml	Salzsäure ml (%)	Zink g (%)	a) Sulfinsäure g (%)	b) Mercaptan g (%) aus Bleimercaptid berechnet	c) Disulfid g	Identifizierung bzw. Charakterisierung (Rohprodukt)	Analyse	Bemerkung
VIII 4,68 (0,03)	20 5	10 (35)	2,1 (94,3)	3,2 (87,4)	—	—	a. n _D ²⁰ : 1,456	a. C ₁₀ H ₂₀ O ₄ S ₂ (270,29) Ber S: 23,7% Gef. S: 24,1%	Auf Sulfinsäure berechnet a. Charakterisiert als γ-Disulfon. Aus Propanol-Benzolgemisch (2 : 1) umkristallisiert, farblose Nadeln. Schmp.: 173—174°
VIII 3,14 (0,02)	5 5	10 (35)	2,1 (94,3)	1,8 (73,7)	—	0,25	a. n _D ²⁰ : 1,466 c. n _D ²⁰ : 1,489	c. C ₈ H ₁₈ S ₂ (178,26) Ber. S: 35,9% Gef. S: 36,0%	Auf Thiolsulfonat berechnet c. Fp _{1mm} : 65°; n _D ²⁰ : 1,4925
VIII 3,14 (0,02)	5 5	10 (35)	3,5 (94,3)	1,31 (53,6)	0,21 (11,9)	0,55	a. n _D ²⁰ : 1,469 c. n _D ²⁰ : 1,493	b. C ₈ H ₁₈ S ₂ Pb (385,48) Ber. Pb: 53,7% Gef. Pb: 53,5%	Auf Disulfid berechnet b. Nach Umkristallisieren aus Alkohol verascht und als Bleisulfat gemessen
VIII 3,14 (0,02)	5 10	20 (35)	4,16 (94,3)	0,56 (22,9)	0,41 (22,5)	0,92	a. n _D ²⁰ : 1,460 c. n _D ²⁰ : 1,493	a. wie oben b. wie oben c. wie oben	Auf Mercaptan berechnet
X 2,44 (0,02)	— 2	5 (35)	0,69 (94,3)	0,88	—	1,05	a. n _D ²⁰ : 1,461 c. n _D ²⁰ : 1,489	a. wie oben c. wie oben	Auf Thiolsulfonat berechnet
X 2,44 (0,02)	— 5	10 (35)	2,08 (94,3)	0,48	0,31 (17,6)	0,88	a. n _D ²⁰ : 1,461 c. n _D ²⁰ : 1,492	a. wie oben b. wie oben c. wie oben	Auf Disulfid berechnet
X 2,44 (0,02)	— 5	10 (35)	2,76 (94,3)	0,17	0,64 (35,8)	0,92	a. n _D ²⁰ : 1,460 c. n _D ²⁰ : 1,490	a. wie oben b. wie oben c. wie oben	Auf Mercaptan berechnet

Tabelle I, Teil 3



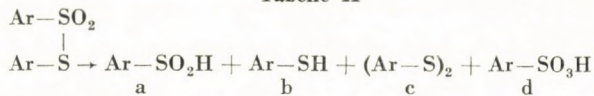
(IX und X, XIII und XIV, XVII und XVIII, XIX. und XX. sind an der Tabelle mit a, b, c, d bzw. e, bezeichnet.)



Zu reduzierende Substanz g (M)	Äther, Wasser, ml	Salzsäure ml (%)	Zink g (%)	a) Sulfinsäure g (%)	b) Mercaptan g (%)	Neutrale Körper		e) Sulfosäure g	Identifizierung bzw. Charakterisierung. (Rohprodukte)	Analyse	Bemerkung
						c Disulfid g	d) Thioolsulfonat g				
VII 7,3 (0,04)	10 2	10 (35)	4,16 (94,3)	0,8	—	0,54	2,46	1,5	a. siehe Tabelle I. c. siehe Tabelle I. d. $Fp_{1\text{ mm}}^0$: 194—5° n_D^{20} : 1,5370	d. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_2$ (262,3) Ber. S: 24,4% Gef. S: 24,5%	Auf Thioolsulfonat berechnet
VII 7,3 (0,04)	10 5	20 (35)	6,9 (94,3)	1,5	—	1,63	2,07	1,3	e. Als S-benzylisothiuroniumsulfat	e. $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}_2$ (330,30) Ber. S: 19,4% Gef. S: 19,1%	Auf Disulfid berechnet. Aus 50%igem, wässereingem. Alkohol umkristallisiert Schmp.: 179—181°
VIII 12,6 (0,08)	20 5	20 (35)	8,2 (94,3)	2,0	—	0,7	2,46	1,6	a. siehe II Tabelle c. siehe II Tabelle d. Fp_3^0 : mm 105° n_D^{20} : 1,4888	d. $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_2$ (210,26) Ber. S: 30,5% Gef. S: 30,4%	Auf Thioolsulfonat berechnet
VIII 12,6 (0,08)	20 10	25 (35)	13,8 (94,3)	1,8	—	1,9	1,86	1,2	a. siehe II Tabelle c. siehe Tabelle II e. Als S-benzylisothiuroniumsulfat	e. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{S}_2\text{N}_2$ (304,28) Ber. S: 21,0% Gef. S: 20,8%	Auf Disulfid berechnet. Aus Äthylacetat umkristallisiert Schmp.: 120—121°

Die Menge von c) und d) wurde teils auf Grund der Pauly—Otto'schen Gleichung berechnet (3. Verfahren), teils als Ergebnis der fraktionierten Destillation im Vakuum erhalten.

Tabelle II



Zu reduzierende Substanz	Substanz menge g (M)	Zusammensetzung des Reaktionsgemisches 2 H	Reaktionsdauer und Wärme Min. + Grad
$\begin{array}{c} \text{p-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2 \\ \\ \text{p-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-S} \end{array}$	1,4 (0,005)	0,35 g Zn(94%) 20 ml Äther, 5 ml Wasser 3 ml HCl (35%) +	60' 25°
Wie oben	wie oben	wie oben	180' 25°
Wie oben	wie oben	wie oben	180' 70°
$\begin{array}{c} \text{p-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{-S} \end{array}$	1,4 (0,005)	wie oben	60' 25°
Wie oben	wie oben	wie oben	180' 25°
Wie oben	wie oben	wie oben	180' 70°
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{H} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{SH} \end{array}$	0,71 (0,005) 1,6 (0,015)	20 ml Äther 5 ml Wasser 3 ml HCl (35%) Stickstoffatmosphäre	180' 25°

Zu ähnlichen Ergebnissen führte auch die Reduktion von:

1. Benzol-Thiolsulfonsäure-Phenylester.
2. Benzol-Thiolsulfonsäure-p-Tolyester.

Isolierte Substanzen	Ausbeute g (%)	Identifizierung Charakterisieren	Bemerkung Analyseug
a. p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂ H b. p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SH c. (p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -S) ₂	a. 0,31 b. 0,38 c. 0,35 (14%)	a. als Eisen III-Sulfinat b. als Bleimercaptid c. Schmp. 44° (Methanol)	b. C ₁₄ H ₁₄ S ₂ Pb (453,45) Ber. Pb: 45,7% Gef. Pb: 45,4% Auf Grund der Schiller-Otto'schen Gleichung berechnete prozentuelle Ausbeute
a. wie oben b. wie oben c. wie oben d. $\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array} \end{array} \right]^{\oplus}$ [p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₃] [⊖]	a. 0,20 b. 0,27 c. 0,44 (17,9) d. 0,20	a. wie oben b. wie oben c. wie oben d. Schmp. 182° (wässriger Alkohol)	d. C ₁₅ H ₁₈ O ₃ S ₂ N ₂ (338,27) Ber. S: 18,9% Gef. S: 18,7%
a. wie oben b. wie oben c. Disulfid und wenig Thiolsulfonfonat d. wie oben	a. 0,18 b. 0,20 c. 0,55 d. 0,90	a. wie oben b. wie oben c. Schmp. 44° Schmp. 76-77° (aus Methanol) d. wie oben	An der Al ₂ O ₃ -Säule mit Petroläther-Benzolgemisch chromatographiert
a. p-Cl-C ₆ H ₄ SO ₂ H b. C ₆ H ₅ -SH c. (C ₆ H ₅ -S) ₂ + + (p-Cl-C ₆ H ₄ -S) ₂ d. —	a. 0,50 b. 0,30 c. 0,45 Gemisch	a. wie oben b. wie oben c. Schmp. 6-61° (aus Methanol) (Schmp. 70° (aus Methanol)	b. C ₁₂ H ₁₀ S ₂ Pb (425,41) Ber.: Pb: 48,7% Gef. Pb.: 48,3% an der Al ₂ O ₃ -Säule in benzoliger Lösung chromatographiert
a. wie oben b. wie oben c. wie oben d. —	a. 0,40 b. 0,20 c. 0,55 Gemisch	a. wie oben b. wie oben c. wie oben	wie oben
a. wie oben b. wie oben c. wie oben d. $\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array} \end{array} \right]^{\oplus}$ [p-Cl-C ₆ H ₄ -SO ₃] [⊖]	a. 0,30 b. 0,15 c. 0,70 Gemisch d. 0,75	a. wie oben b. wie oben c. wie oben	d. C ₁₄ H ₁₄ O ₃ S ₂ N ₂ Cl (358,69) Ber.: S 17,8% Gef.: S 17,8%
a. C ₆ H ₅ SO ₂ H b. C ₆ H ₅ SH c. (C ₆ H ₅ -S) ₂	a. 0,15 b. 0,9 c. 0,5 (22,9)	a. als Eisen-III-Sulfinat b. als Bleimercaptid c. Schmp. 60-61°	Modellversuch auf Grund der Schiller-Otto'schen Reaktion

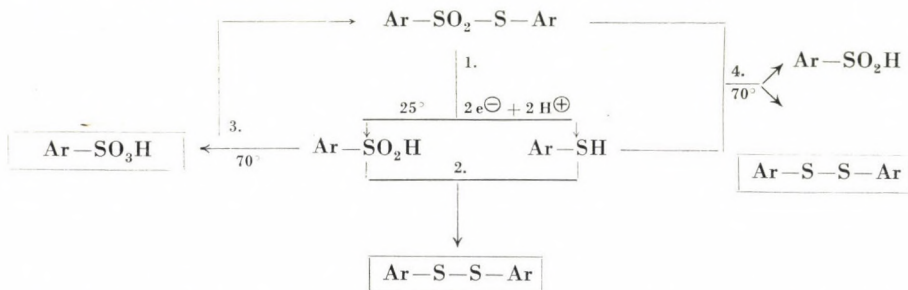
3. p-Toluol-Thiolsulfonsäure-Phenylester.

4. Benzol-Thiolsulfonsäure-o-Tolyester mit 2 Atomen Wasserstoff pro Mol unter analogen Versuchsbedingungen.

Unsere Versuche geben auch eine Erklärung für die alte Laboratoriumserfahrung, wonach die Herstellung des Thiophenols aus Sulfochlorid mit besserer Ausbeute gelingt, wenn die Reaktion kalt angesetzt und nur kurzes Kochen angewandt wird. Andernfalls tritt die Disproportion der Sulfinsäure in den Vordergrund, es entsteht Sulfonsäure, die mit Thiophenol nicht reduzierbar ist.

Formeltabelle zum Teil II

1. $\text{Ar-SO}_2\text{-S-Ar} \xrightarrow{2\text{H}} \text{Ar-SO}_2\text{H} + \text{HSAr}$
2. $\text{ArSO}_2\text{H} + 3 \text{ArSH} \longrightarrow 2 \text{ArSSAr} + 2 \text{H}_2\text{O}$
3. $3 \text{Ar-SO}_2\text{H} \xrightarrow{\text{Wärme}} \text{Ar-SO}_2\text{SAr} + \text{Ar-SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$
4. $\text{Ar-SO}_2\text{-S-Ar} + \text{Ar-SH} \longrightarrow \text{Ar-S-S-Ar} + \text{Ar-SO}_2\text{H}$



Ar=R. Die obigen Prozesse spielen sich sowohl bei den aromatischen, als auch bei den aliphatischen und alicyclischen Verbindungen ab.

Bemerkung

Wenn wir die in unserer vorhergehenden Mitteilung [2] bei den geschilderten Sulfochlorid-Thiolsulfonatreduktionen erhaltenen Reaktionsgemische nach der Auflösung des Zinks nicht erwärmen, so entsteht das Thiolsulfonat — in Abhängigkeit von den Substituenten des aromatischen Ringes (15–40%) — mit geringerer Ausbeute. Hieraus folgt, daß im Falle der beschriebenen Versuche — unter den Umständen des Siedens — auch die Disproportion der nicht reduzierten Sulfinsäure eintritt (Pauly-Ottosche Reaktion), wodurch die Ausbeute erhöht wird.

Die Thiolsulfonat—Disulfidreduktion geht aber auf Grund der vorliegenden neueren Untersuchungen nicht vonstatten, sondern das Disulfid entsteht infolge vorläufiger Lösung der S—S Bindung und ihres neuen Ausbaues. (Siehe Formeltabelle.)

Experimenteller Teil

(Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert.)

1. *Verfahren*: Die in Tabelle I und II angegebene Menge Sulfochlorid bzw. Sulfinsäure wird in der vorgeschriebenen Lösungsmittelmenge gelöst, dann die erwähnte Menge des Salzsäure-Wassergemisches und die bestimmte Menge reduzierenden Zinkpulvers — unter lebhaftem Rühren — in das Reaktionsgemisch eingetragen. Beim Sulfochlorid kann die Salzsäure und Wassermenge gleichzeitig und das Zinkpulver fortlaufend in kleinen Portionen zugegeben werden, während bei der Sulfinsäure das Zinkpulver auf einmal und die Salzsäure-Wasser-

menge tropfenweise der zu reduzierenden Lösung beigemischt wird. Die Einführungsgeschwindigkeit muß so reguliert werden, daß die Reaktion nicht schnell verlaufe und die Temperatur der Lösung 40° nicht überschreite. Nun wird das Reaktionsgemisch bis zur Auflösung des Zinkpulvers weiter gerührt und am Wasserbad bei 40° gehalten.

Bei der Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt und dann der wässrige Teil mit Äther extrahiert. Aus der ätherigen Lösung wird die Sulfinsäure mit überschüssiger 2%iger Ammoniaklösung quantitativ extrahiert, die ammoniakalische Lösung mit der wässrig-salzsäuren Fraktion vereinigt und die noch sauer reagierende Lösung 72 Stunden hindurch mit Äther perfortiert. Der Verdunstungsrückstand der getrockneten ätherischen Lösung ist die *Sulfinsäure*. Die mit Ammoniak extrahierte Ätherlösung wird bei Raumtemperatur mit gesättigter wässriger Bleiazetatlösung einige Minuten heftig geschüttelt. Aus der, das ausgefällte gelbe Bleimercaptid enthaltenden Lösung wird der Äther auf 15–20 ml eingengt, in Eiswasser gekühlt, nach Verlauf einer Stunde das *Bleimercaptid* filtriert, bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet und dann umkristallisiert. Der ätherige Anteil des Filtrats enthält das *Disulfid*.

2. *Verfahren*: Die in Tabelle III angegebene Menge Sulfochlorid wird in der vorgeschriebenen Menge Solvens gelöst, dann die erwähnte Menge des Salzsäure-Wassergemisches, sowie das über einen festgesetzten Reduktionswert verfügende Zinkpulver in kleinen Portionen — unter lebhaftem Rühren — in das Reaktionsgemisch eingetragen, dieses allmählich bis zum Sieden erhitzt und 3 Stunden in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben gekocht. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene ölige Produkt in Äther gelöst und die ätherische Lösung mit 2%iger ammoniakalischer Lösung vollkommen extrahiert. Der Verdunstungsrest der ätherischen Lösung enthält die neutralen Produkte (Thiolsulfonat, Disulfid). Die ammoniakalische Lösung wird mit dem wässrig-salzsäuren Anteil vereint und 72 Stunden hindurch perfortiert. Der Verdampfungsrest der trockenen ätherischen Lösung ist die Sulfinsäure. Die perfortierte wässrig-salzsäure Lösung wird am Wasserbad auf 20 ml eingengt und dann mit Natriumhydroxidlösung neutralisiert. Aus dieser in Gegenwart von Phenolphthalein leicht alkalisch eingestellten Lösung wird die Sulfosäure — unter Köhlen mit schmelzendem Eis — mit einer im Überschuß angewandten konzentrierten wässrigen S-Benzyl-isothiuroniumchloridlösung abgetrennt [17]. Der schnell ausscheidende weiße Niederschlag wird filtriert und umkristallisiert.

Die Menge der Sulfosäure deutet die an der Disproportion beteiligt gewesene Sulfinsäuremenge bzw. das Verhältnis des Disproportionsprozesses neben der Reduktion annähernd an.

3. *Verfahren*: Die Berechnung der in Tabelle III angeführten (c) Disulfid- und (d) Thiolsulfonatmenge geschah nach der Gleichung von Pauly—Otto.**

Reaktion von Cyclohexansulfinsäure mit Cyclohexyl-Mercaptan

(Schiller—Otto'sche Reaktion)

1,48 g (0,01 M) Sulfinsäure und 3,48 g (0,03 M) Mercaptan werden in 10 ml Äther gelöst, nach Zugabe eines Gemisches aus 2 ml Wasser und 10 ml 35%iger Salzsäure 5 Stunden in Stickstoffatmosphäre bei 40° C gerührt; während des Aufarbeitens wird dem Gemisch noch ein wenig Äther beigefügt und mit 30 ml Wasser verdünnt. Im weiteren war der Aufarbeitungsgang analog dem im 1. Verfahren beschriebenen.

Isolierte Substanzen: 0,40 g Sulfinsäure

1,70 g Blei-Mercaptid	}	unveränderte Ausgangssubstanz
(= 0,90 g Mercaptan)		
3,40 g Disulfid		
(auf 73,9% Sulfinsäure berechnet)		
n_D^{25} : 1,544		

** Zum Beispiel im Falle von VII (c) und (d): Aus 3 Mol Cyclohexansulfinsäure Mgew. (444,66) entsteht mit Disproportion 1 Mol Sulfosäure (164,22) und 1 Mol Thiolsulfonat (262,3). Die Menge der isolierten Sulfosäure beträgt 1,54 g, und die ihr entsprechende Sulfinsäure 4,17 g. — Aus 4,17 g Sulfinsäure entstehen 2,46 g Thiolsulfonat. Dies vom Gewicht des Thiolsulfonats und Disulfids abgezogen ergibt die Disulfidmenge.

Disproportionierung der Cyclohexansulfinsäure nach Pauly—Otto

Eine aus 2,2 g Sulfinsäure mit 10 ml Wasser und 10 ml 35%iger Salzsäure bereitete Lösung wird 3 Stunden in einem mit Rückflußkühler versehenem Kolben gekocht, nach dem Erkalten das Gemisch mit wenig Wasser (~ 20 ml) verdünnt und Äther extrahiert. Aus der ätherischen Lösung wird die unveränderte Sulfinsäure nach dem Verfahren 1 isoliert, die nach der Perforierung erhaltene wässrige Lösung mit Alkalilauge neutralisiert, am Dampfbad auf cca. 20 ml eingengt und aus der Lösung — unter Kühlung mit Eiswasser — mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von 0,5 g S-Benzyl-isothiuroniumchlorid die Sulfonsäure abgetrennt.

Isolierte Substanzen: 0,80 g Sulfinsäure (unveränderte Substanz), 0,60 g Cyclohexanthiolsulfosäure-Cyclohexylester (aus der abreagierten Sulfinsäure berechnet), 72,6% n_D^{20} : 1,535, 1,65 g S-Benzylisothiuroniumsulfat, cca. 100%, Schmp. 179—181°.

II

1. *Verfahren*: Die in Tabelle II.1 angegebene Menge Thiolsulfonat wird in der vorgeschriebenen Lösungsmittelmenge gelöst, dann unter Verwendung der vorgeschriebenen Menge Wasser, Salzsäure und Zinkpulver und Einhaltung der entsprechenden Zeit und Temperaturbedingungen die Reduktion auf die in Verfahren 1 des I. Teiles beschriebene Weise vorgenommen.

Bei der Aufarbeitung wird der wässrige Teil mit Äther extrahiert und aus der Ätherigen Lösung die Sulfinsäure mit im Überschuß angewandter 2%iger Ammoniaklösung quantitativ extrahiert, die ammoniakalische Lösung mit dem wässrig-salzsäurem Anteil vermischt und aus der noch sauer reagierenden Lösung die Sulfinsäure mit überschüssigem, kristallinem Eisen-III-Chlorid in Gestalt von Eisen-III-Sulfinat abgeschieden. Nach einigen Stunden langem Stehen wurde der orangefarbene Niederschlag abfiltriert und getrocknet, das Eisen-III-Sulfinat in Wasser suspendiert und mit verdünntem Ammoniak zersetzt, das Eisenhydroxyd aus dem Filtrat abfiltriert und die Sulfinsäure mit tropfenweise zugesetzter kalter konzentrierter Salz-Säure freigesetzt. Die Gemische der kristallinen Sulfinsäuren zeigten mit authentischem Präparat keine Schmelzpunktdepression. (In einigen Fällen wurde zwecks Charakterisierung auch die Umwandlung in α -Disulfon durchgeführt.)

Die mit Ammoniak extrahierte ätherische Lösung wurde mit gesättigter wässriger Bleiazetatlösung einige Minuten lebhaft geschüttelt und das ausgefallte gelbe Bleimercaptid nach einigem Stehen filtriert und getrocknet. Zur Charakterisierung wird nach Umkristallisieren aus Alkohol der Glührest als »Sulfatasche« (Bleisulfat) bestimmt.

Das Bleimercaptidfiltrat wird mit Äther extrahiert. Der Verdampfungsrückstand der ätherigen Lösung enthält das Disulfid und Thiolsulfonat. Diese wurden nötigenfalls auf der Al_2O_3 -Säule mit den angegebenen Lösungsmitteln empirisch chromatographiert. Die Eluate wurden in der Regel nach dem Umkristallisieren aus Methanol auf Grund des Mischschmelzpunktes mit authentischen Präparaten identifiziert. Aus der mit Äther extrahierten wässrigen Lösung wurde die Sulfosäure nach Verfahren 2 im I. Teil getrennt und auf Grund des Schwefelgehaltes charakterisiert.

Bei der Durchführung einiger Versuche war uns Frau Dr. É. Rózsa behilflich.

ZUSAMMENFASSUNG

Von den Verfassern wird der Beweis erbracht, wonach die mit Zink und Säure durchgeführte Reduktion der aliphatischen und alizyklischen Sulfochloride — im Gegensatz zu den aromatischen Verbindungen — nicht über die Intermediärprodukte Thiolsulfonsäureester und Disulfid abläuft. Die bei Raumtemperatur vorgenommene Reduktion führt über Sulfinsäure, und wahrscheinlich über eine Sulfensäurestufe, zu Mercaptan. Der Vorgang ist als Ergebnis der Reaktion zwischen Sulfinsäure und Mercaptan von einer Disulfidbildung begleitet. Bei der Durchführung der Reaktion in der Wärme wird ein Teil der Sulfinsäure in Sulfonsäure und Thiolsulfonsäureester umgewandelt.

Weitere Untersuchung der Zink-Säure Reduktion der aromatischen Sulfochloride führte zu dem Ergebnis, daß die zuerst gebildete Sulfinsäure bei Raumtemperatur wahrscheinlich über die Sulfensäure durch Reagieren mit der unveränderten Sulfinsäure in Thiolsulfonsäureester übergeht. Wird die Reduktion warm durchgeführt, so steigt infolge der Umwandlung der Sulfinsäure in Sulfonsäure und Thiolsulfonsäureester die Menge des Thiolsulfonsäureesters

an. Die Reduktion des Thioisulfonsäureesters bei Raumtemperatur wird durch Spaltung der Schwefel-Schwefelbindung eingeleitet. Die Reaktion der entstandenen Sulfinsäure und des Thiophenols ergibt Disulfid. Wird die Reduktion in der Wärme durchgeführt, so erfolgt Umwandlung der Sulfinsäure in Sulfonsäure und Thioisulfonat. Daneben entstehen infolge der Reaktion von Thiophenol und Thioisulfonsäureester auch Disulfid und Sulfinsäure. Thioisulfonat und Sulfinsäure treten auf die schon geschilderte Weise erneut in Reaktion, bis sie in ihrer ganzen Menge umgewandelt sind.

LITERATUR

1. VINKLER, E., KLIVÉNYI, F.: *Acta Chim. Hung.* **1**, 319 (1951).
2. VINKLER, E., KLIVÉNYI, F.: *Acta Chim. Hung.* **5**, 159 (1954).
3. HINSBERG, O.: *Ber.* **41**, 2838 (1908).
4. VINKLER, E., KLIVÉNYI, F.: *Acta Chim. Hung.* **7**, 307 (1955).
5. BARLTROP, J. A., MORGAN, K. J.: *J. Chem. Soc.* **1956**, 4251.
6. SCHILLER, R., OTTO, R.: *Ber.* **9**, 1588 (1876).
7. Vgl. REID, E.: *Organic Chemistry of Bivalent Sulfur*, I. 264 (1958).
8. Vgl. KLIVÉNYI, F.: *Magyar Kém. Foly.* **64**, 121 (1958).
9. PAULY, C., OTTO, R.: *Ber.* **9**, 1899 (1876); **10**, 2182 (1877).
10. BREDERECK, H. u. Mitarb.: *Angew. Chem.* **70**, 268 (1958).
11. KICE, J. L., BOWERS, K. W.: *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 605 (1962).
12. VINKLER, E., KLIVÉNYI, F.: *Acta Chim. Hung.* **4**, 271 (1954).
13. VINKLER, E., KLIVÉNYI, F., LÁZÁR, J.: Vortrag, gehalten auf der Chemikerkonferenz in Debrecen, Oktober 1961.
14. VINKLER, E., KLIVÉNYI, F.: *Magyar Kém. Foly.* **62**, 48 (1956).
15. GRISKO, N. I., GURJANOVA, E. N.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **122**, 235 (1958).
16. RUMPF, P., SADET, J.: *C.* 12970 (1960).
17. VOGEL, N.: *Text-Book of Practical Organic Chemistry*, edit. III. 554 (1956).

Further Investigations on the Reduction of Sulphochlorides and Thiosulphonates

F. KLIVÉNYI, E. VINKLER and J. LÁZÁR

Summary. It was proved by the authors that the reduction to thiophenol of aliphatic and alicyclic sulphochlorides carried out with zinc and acid, in contrast to aromatic compounds, does not pass through thiosulphonates and disulphides as intermediates. Reduction at room temperature leads through sulphinic acid and probably sulphenic acid as intermediate steps, to mercaptan. The process is accompanied by formation of disulphide which originates from the reaction of sulphinic acid with mercaptan. On carrying out the reduction under heating, a part of sulphinic acid is converted into sulphonic acid and thiosulphonate.

The further investigation of the reduction of aromatic sulphochlorides with zinc and acid showed that the first formed sulphinic acid reacts at room temperature, possibly through sulphenic acid, with unchanged sulphinic acid, and is converted into thiosulphonate. When the reduction is carried out hot, the amount of thiosulphonate increases, due to the conversion of sulphinic acid into sulphonic acid and thiosulphonate.

The reduction of thiosulphonate at room temperature is introduced by the splitting of the sulphur-sulphur bond. The reaction of the formed sulphinic acid with thiophenol leads to disulphide. When reduction is carried out hot, sulphinic acid is converted into sulphonic acid and thiosulphonate. Besides, owing to the reaction of thiophenol with thiosulphonate, also disulphide and sulphenic acid are formed. Thiosulphonate and sulphenic acid again react with each other in the above described way, until they are completely converted.

Дальнейшие исследования в области восстановления сульфохлоридов и эфиров тиолсульфоновой кислоты

Ф. КЛИВЕНИ, Э. ВИНКЛЕР и Я. ЛАЗАР

Резюме. Авторы доказывают, что восстановление алифатических и алициклических сульфохлоридов цинком и кислотой в тиофенол — в отличие от ароматических соединений — проходит не через эфир тиолсульфоновой кислоты и дисульфид, как промежуточные про-

дукты. Проводимое при комнатной температуре восстановление, через сульфоновую кислоту и, вероятно, через ступень сульфеновой кислоты, приводит к меркаптану. Процесс сопровождается образованием дисульфида, который образуется из реакции сульфеновой кислоты и меркаптана. Проводя восстановление при нагревании часть сульфеновой кислоты переходит в сульфоновую кислоту и эфир тиолсульфеновой кислоты.

Дальнейшее исследование цинк-кислотного восстановления ароматических сульфохлоридов привело к тому результату, что первоначально образовавшаяся сульфеновая кислота при комнатной температуре, наверняка, переходит через сульфеновую кислоту. Проводя восстановление при нагревании количество эфира тиолсульфеновой кислоты возрастает, вследствие перехода сульфеновой кислоты в сульфоновую кислоту и эфир тиолсульфеновой кислоты. Проведенное при комнатной температуре восстановление эфира сульфеновой кислоты устанавливает разрыв связи сера-сера. Реакция образовавшейся сульфеновой кислоты и тиофенола приводит к дисульфиду. Проводя восстановление при нагревании сульфеновая кислота переходит в сульфоновую кислоту и тиолсульфонат. Наряду с этим, вследствие реакции тиофенола с эфиром тиолсульфеновой кислоты, образуется дисульфид и сульфеновая кислота. Тиолсульфонат и сульфеновая кислота, уже известным образом, снова вступает в реакцию, то тех пор пока все их количество не перейдет в другие продукты.

Dr. Ferenc KLIVÉNYI
Prof. Dr. Elemér VINKLER
Dr. János LÁZÁR

} Szeged, Eötvös u. 2.

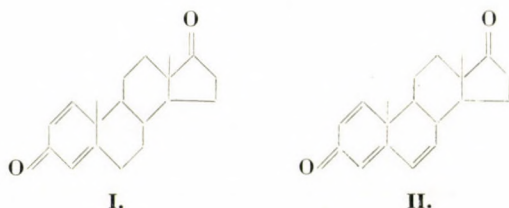
DERIVATOGRAPHIC IDENTIFICATION OF A NEW POLYMORPHOUS MODIFICATION OF ESTRONE

L. ERDEY, G. HEGYALJAI KISS, GY. LIPTAY and K. ERŐSS

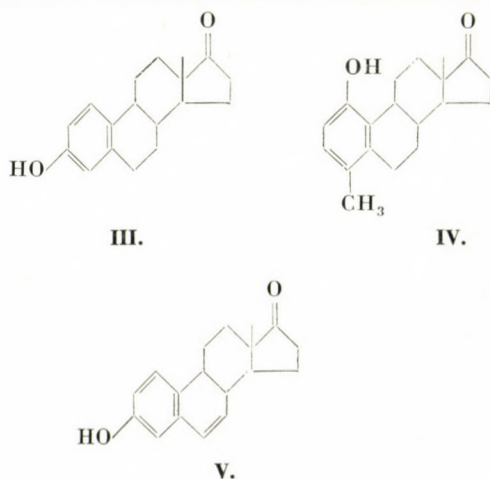
(Institute for General Chemistry, Technical University, Budapest, and Chemical and Pharmaceutical Works Chinoin, Budapest)

Received June 16, 1965

In a previous communication [1] we reported the derivatographic investigation of the pyrolytic elimination of angular methyl groups from the C₁₀ atom of $\Delta^{1,4}$ -androstadiene-3,17-dione (**I**) and of $\Delta^{1,4,6}$ -androstatriene-3,17-dione (**II**).



In other papers investigations have been reported on the thermal properties of the pyrolysis products obtained from **I** and **II** [2, 3], namely estrone (**III**), 1-hydroxy-4-methyl-3-desoxyestrone (**IV**), and 6-dehydroestrone (**V**); also the effect of the temperature of pyrolysis on the mentioned products has been examined.



Our thermoanalytical investigations were carried out with an Orion Gyem 676 Paulik—Paulik—Erdey type derivatograph [4]. In this instrument the weight of the sample (thermogravimetric TG curve), rate of weight change (derivative thermogravimetric curve, DTG), and the enthalpy changes (differential thermoanalytical curve, DTA) were recorded as a function of the temperature, together with the temperature itself.

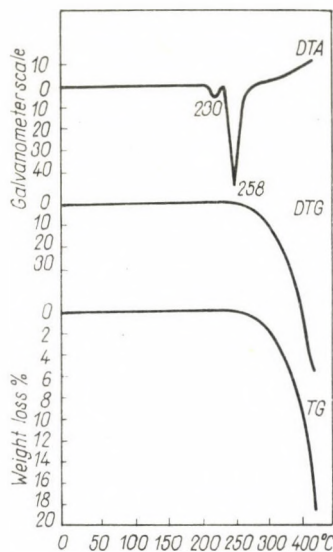


Fig. 1. Derivatogram of estrone

The experiments were carried out both in the presence of air and in an inert gas atmosphere. The sample was weighed into a platinum crucible, and a heating rate of 3° per minute was applied. Sample weights were about 400 mg.

The derivatograms of IV and of V showed the same melting temperatures as in the measurements under microscope on a Kofler block. Above the melting point the compounds decomposed first slightly, later rapidly. In these substances no change was found that could have been identified by thermoanalytical methods.

In the derivatogram of estrone, however, it can be seen (Fig. 1) that before the melting point (258°) there is a characteristic endothermic peak on the DTA curve at about 230° , which is not accompanied by a change of weight. The enthalpy change (measured by the under-peak area) is about the 1/10th of the enthalpy change of melting. It is to be noted that under the microscope we could observe also changes in the crystal surface at 230° .

Such processes which are not connected with weight changes occur in intramolecular transformation, recrystallization and melting. The endothermic

peak, indicated by the derivatogram at 230° , does not originate from a contamination (being caused *e.g.* by the melting point of a foreign substance) because it can be observed in samples of different origin and purity in the same manner, and the process is irreversible. The irreversibility of the process has been proved as follows.

1. After the derivatographic investigation the sample was allowed to cool down and again subjected to derivatographic investigation. In this case only the endothermic peak at 258°C appeared in the derivatogram.

2. The cooling curve of estrone heated slightly above the melting point was also established by derivatography, and only the freezing point corresponding to the melting point could be observed.

3. If the sample was heated up to 250° and then cooled down rapidly, at reexamination there was no peak observable at 230° , only the melting point at 258° could be observed.

From the irreversibility of the process, taking place without weight change, we concluded that a change of crystal structure must have occurred. This we have proved by recrystallization (A), infrared spectroscopy (B), crystal optical measurements (C) and by X-ray diffraction method (D).

Experimental

A) The sample, heated previously to 250° was recrystallized from methanol, and the derivatographic measurement was repeated. Both endothermic peaks shown in Fig. 4 appeared again. The once heated substance can therefore be converted into its original form by resolution and crystallization.

B) To gain further support of our theory, we carried out infrared spectrophotometric measurements, using a Zeiss UR 10 instrument. The potassium bromide disc method was used for preparation of the samples. We examined original estrone (Fig. 2) as well as a sample which had been heated previously to 250° (Fig. 3).

It can be seen from the spectra that they do not agree. The valence vibration of OH groups observable at 3390 cm^{-1} as well as of that of $\text{C}=\text{O}$ at 1732 cm^{-1} in Fig. 2 are shifted in Fig. 3 to 3350 and 1730 cm^{-1} respectively. These shifts indicate the loosening of the hydrogen bond between the mentioned groups, caused by the heating of the substance.

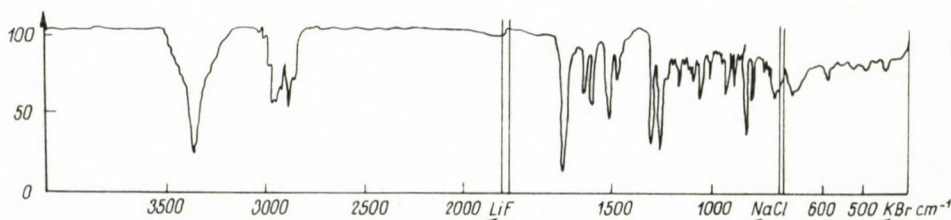


Fig. 2. Infrared absorption spectrum of estrone in KBr disc

The intramolecular character of the hydrogen bond could be proved by infrared spectroscopic examination of a 5% chloroform solution of the estrone samples mentioned above (Figs. 4 and 5). The phenolic OH appears in these spectra at 3610 cm^{-1} , which is characteristic of a normal phenolic OH group free of hydrogen bonding.

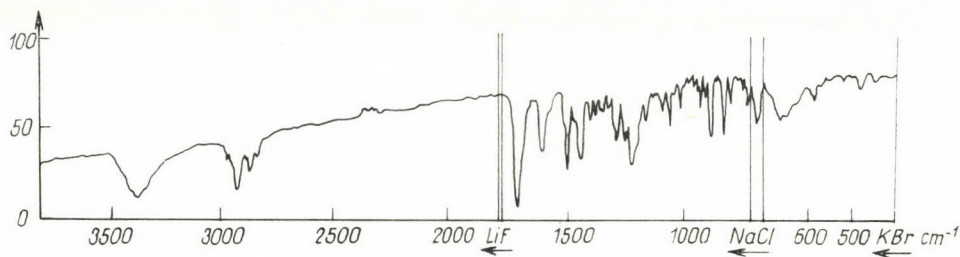


Fig. 3. Infrared absorption spectrum of heated estrone in KBr disc

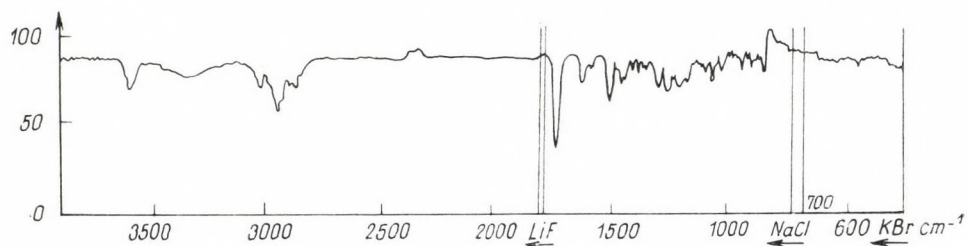


Fig. 4. Infrared absorption spectrum of estrone in CHCl_3 solution

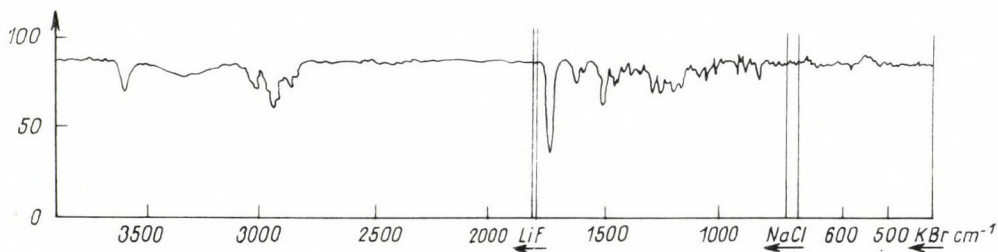


Fig. 5. Infrared absorption spectrum of heated estrone in CHCl_3 solution

There are further differences between the wave numbers of the aromatic nuclear vibrations in Figs. 2 and 3, occurring in the neighbourhood of 1600 cm^{-1} . This can be explained also by the change of the hydrogen bond strength, caused by structural changes. There is no difference at the same time between the vibration wave numbers of the bond occurring at 823 cm^{-1} , which is characteristic of a 1,2,4-trisubstitution, indicating that the aromatic characteristics of the "A" ring as well as the form of substitution has remained unchanged.

The complete identity of the spectra of the two samples obtained in chloroform solution (Figs. 4 and 5) prove that the difference between the two samples is not due to intramolecular changes, but to intermolecular ones.

C) We examined the crystals of original estrone and samples heated previously to 250°. It was found that while estrone had originally an orthorhombic shape, heated estrone crystallized in tetragonal form. Examination under a polarization microscope revealed that both crystal forms showed double refraction and had direct extinctions.

D) X-ray diffraction measurements also showed differences between the crystal structures of the two modifications of estrone. This indicates again that the crystal form changes on heating. The Debye—Scherer lines of the original estrone as well as of a sample heated previously to 250° are shown in Table I.

On the basis of the above evidences we conclude that there exists a polymorphic modification of estrone, unknown up to now, which may be indicated by the endothermal peak of the derivatogram at 250°.

In literature [5], three polymorphous modifications of estrone are mentioned, the melting points of which are 256, 256 and 259°, respectively.

Table I
X-ray diffraction lines of estrone samples

Estrone d_{hkl} Å	Line intensity	Estrone sample heated previously to 250°	
		Å	Line intensity
1. 1.7414	1	2.0184	1
2. 2.1730	1	2.1845	1
3. 2.3662	1	2.2280	1
4. 2.5960	2	2.5681	1
5. 2.7589	1	2.7146	1
6. 2.9528	1	2.9602	1
7. 3.1521	2	3.1606	1
8. 3.5053	2	3.4425	1
9. 3.7210	1	3.6155	1
10. 3.8984	2	3.8589	2
11. 4.2629	1	4.0796	2
12. 4.4640	4	4.3949	4
13. 4.8882	3	4.8252	2
14. 5.1563	3	5.1329	2
15. 5.9473	3	5.4561	1
16.		5.8849	3
17.		6.7742	3

The melting points of the samples examined by us, after the transformation at 230°, proved to range from 259 to 261°.

The estrone samples used in our experiments were recrystallized from methanol, and had m. p. 260—261°. Samples obtained from Chinoïn from Richter and from Schering have been examined and the occurrence of endothermal peaks at 230°C was established with both substances.

SUMMARY

Derivatographic investigations of $\Delta^{1,4}$ -androsteradiene-3,17-dione and of $\Delta^{1,4,6}$ -androsteratriene-3,17-dione and their pyrolytic products have shown that an irreversible process takes place in estrone at 230°. The process takes place without change of weight and it proved to be endothermal. It has been established that this change is a polymorphic transformation, which could also be detected by infrared spectrophotometric, crystal optical and X-ray diffraction methods.

REFERENCES

1. LIPTAY, G., HEGYALJAI KISS, G., ERDEY, L.: *Acta Chim. Hung.* **42**, 379 (1964).
2. HERSHBERG, E. B., RUBIN, M., SCHWENK, E.: *J. Org. Chem.* **15**, 292 (1950);
WOODWARD, R. B., SINGH, T.: *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 494 (1950).
3. KAUFMAN, ST., PATAKI, J., ROSENKRANZ, G., ROMO, J., DJERASSI, C.: *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4531 (1950).
4. PAULIK, F., PAULIK, J., ERDEY, L.: *Z. anal. Chem.* **160**, 241 (1958).
5. KOFLER, A., HAUSCHILD, A.: *Z. physiol. Chem.* **224**, 150 (1934).

Über die derivatographische Identifizierung einer neuen polymorphen Östronmodifikation

L. ERDEY, G. HEGYALJAI KISS, GY. LIPTAY und K. ERÖSS

Zusammenfassung. Die derivatographischen Untersuchungen von $\Delta^{1,4}$ -Androstadien-3,17-dion und $\Delta^{1,4,6}$ -Androstatrien-3,17-dion bzw. von ihren pyrolytischen Produkten bestätigen, daß sich im Östronmolekül bei 230° C ein irreversibler Vorgang abspielt. Dieser Vorgang findet ohne Gewichtsänderung statt, und er ist vom endothermischen Charakter. Es wurde ferner ermittelt, daß diese Veränderung eine polymorphische Umsetzung darstellt, die auch durch infrarotspektrophotometrische, kristalloptische und Röntgendiffraktionsmethoden nachgewiesen werden kann.

Дериватографическая идентификация новой полиморфной модификации эстрона

ЭРДЕЙ Л., Г. ХЕДЬАЛЬЯИ КИШ, ДЬ. ЛИПТАЙ и К. ЭРЁШ

Резюме. Из дериватографических исследований $\Delta^{1,4}$ -андростадиев-3,17-диона и $\Delta^{1,4,6}$ -андростатриена 3,17-диона, а также их продуктов пиролиза, оказалось, что молекула эстрона при 230° C испытывает превращение, которое представляет собой необратимый процесс. Этот процесс проходит до конца без изменения веса и носит эндотермический характер. Установили, что превращение — это полиформная трансформация, которую также можно показать инфракрасной спектроскопией, кристалло-оптическим и рентгенодифракционным методами.

Prof. Dr. László ERDEY
Dr. Géza HEGYALJAI KISS
Dr. György LIPTAY
Klára ERÖSS

Budapest XI. Gellért tér 4.
Budapest IV. Újpest, Tó u. 1—5.
Budapest XI. Gellért tér 4.

CYTOTOXISCHE GRUPPEN ENTHALTENDE SERIN-, SERYL-SERIN- UND POLYSERINDERIVATE [1]

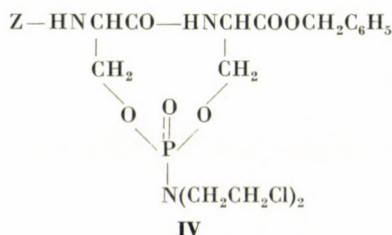
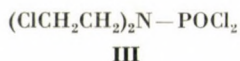
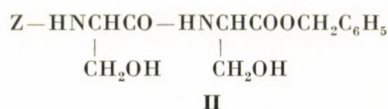
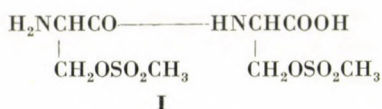
M. SZEKERKE, J. CSÁSZÁR und V. BRUCKNER

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

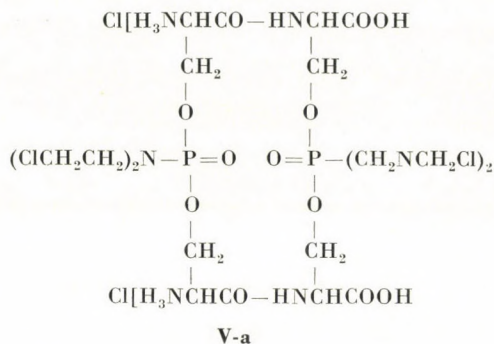
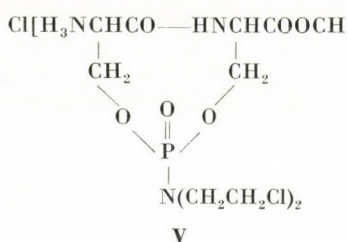
Eingegangen am 8. Juli 1965

Als Fortsetzung unserer Untersuchungen über cytotoxische Gruppen enthaltende Serinderivate [2] haben wir jetzt die Abhängigkeit der biologischen Wirkung von der chemischen Struktur nach folgenden Gesichtspunkten untersucht: 1. gleiche Trägermolekel, verschiedene cytotoxische Gruppen; 2. Einfluß der Konfiguration der Asymmetriezentren der Trägermolekel; 3. Einfluß der Peptidkettenlänge der Trägermolekel.

Bezüglich der ersten Frage sei darauf hingewiesen, daß das (\pm)-O.O'-Dimesyl-seryl-serin (**I**) bereits aufgebaut wurde [2]. Nun haben wir zunächst ein (\pm)-Seryl-serinderivat* hergestellt, das die N.N-Bis-(β -chloräthyl)-phosphorsäureamidgruppe in Esterbindung enthält (**V**). Die Synthese dieser Verbindung schlug folgenden Weg ein: (\pm)-N-Carbobenzoxy-seryl-serinbenzylester (**II**) [2] wurde in Dioxan in Gegenwart von Triäthylamin mit N.N-Bis-(β -chloräthyl)-phosphorsäureamid-dichlorid (**III**) [3] umgesetzt, dann das abgesonderte, ölig anfallende Reaktionsprodukt **IV** in Äthanol nach Zusatz von 1 Mol Salzsäure der Hydrogenolyse unterworfen. Hierbei entstand das (\pm)-O.O'-(N.N-Bis- β -chloräthyl-amido)-phosphoryl-seryl-serin-hydrochlorid (**V**), das aus Äthanol-Äther kristallisiert werden konnte (Schmp. 88°, Zers.).



* Zur Nomenklatur des aus DL-Serinderivaten hergestellten Seryl-serins und seiner Derivate s. die Literaturangabe [2].

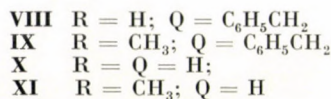
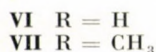
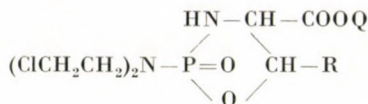
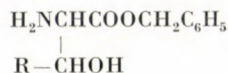


Die Struktur des Produktes **V** ließ sich durch IR-spektroskopische Untersuchungen und Bestimmung des Molekulargewichtes sicherstellen. Das IR-Spektrum wies Banden der Phosphorsäureestergruppe auf, hingegen keine Banden von alkoholischen Hydroxylgruppen. Das Molekulargewicht stimmte mit Struktur **V** überein; die nach dem oben geschilderten Synthesegang gleichfalls mögliche Entstehung eines Produktes der Struktur **V-a** ist somit auszuschließen.

Auf gleiche Weise konnte aus N-Carbobenzoxy-L-seryl-L-serin-benzylester und aus N-Carbobenzoxy-D-seryl-D-serin-benzylester die L-L- bzw. D-D-Form des Seryl-serinderivats **V** hergestellt werden. Die so gewonnenen kristallinen Produkte (Schmp. 96°) waren zur Untersuchung der zweiten Frage (Einfluß der Konfiguration der Asymmetriezentren der Trägermolekel auf die biologische Wirkung) bestimmt.

Da die Derivative **V** verschiedener Konfiguration — im Gegensatz zum (\pm)-O.O'-Dimesyl-seryl-serin (**I**) — im Tierexperiment auf das subcutane Yoshida-Sarcom eine erhebliche wachstumshemmende Wirkung ausübten, wurde auch das einfacher zugängliche N,N-Bis-(β -chloräthyl)-N'.O-(1-carboxy)-äthylen-phosphorsäure-ester-diamid (**X**) aufgebaut, umsomehr, da diese Verbindung ein carboxyliertes Derivat des biologisch wirksamen Norendoxans [4, 5] darstellt. Die Synthese der Verbindung **X** wurde zunächst vom DL-Serin-benzylester (**VI**) ausgehend durchgeführt. Die Umsetzung des Esters **VI** in Dioxan in Gegenwart der berechneten Menge Triäthylamins mit dem Säurechlorid **III** lieferte das ölig anfallende Reaktionsprodukt **VIII**, das durch Hydrogenolyse ein kristallines Endprodukt (**X**) ergab. Die aus Alkohol umkristallisierte Verbindung schmolz bei 161°, in Übereinstimmung mit dem Produkt, das unabhängig von uns auf ähnlichem Weg inzwischen von KNU-NYANTS und Mitarbeitern [6] gleichfalls aufgebaut wurde.

Um den Einfluß der Konfiguration des die Carboxylgruppe tragenden Asymmetriezentrums auf die biologische Wirkung untersuchen zu können, haben wir aus L- bzw. D-Serin-benzylester auch die entsprechenden enantiostereomeren Formen der Verbindung **X** (Schmp. 168°) aufgebaut. Mit der Einführung



der phosphorhaltigen Gruppe wird eigentlich auch ein zusätzliches Asymmetriezentrum eingebaut, weshalb z. B. aus L- bzw. D-Serinbenzylester je zwei diastereomere Verbindungen entstehen könnten. Deshalb war es angezeigt die aus L- bzw. D-Serinbenzylester und aus DL-Serinbenzylester gewonnenen drei Kristallprodukte (X) einer entsprechenden papierchromatographischen Untersuchung zu unterwerfen. Als Lösungsmittel wurde Butanol-Äthanol-Propionsäure-Wasser, weiterhin Pyridin-Wasser und Pyridin-Butanol-Wasser herangezogen; die letzten zwei Gemische haben sich zur papierchromatographischen Trennung von diastereomeren Aminosäure- und Peptidderivaten schon des öfteren als brauchbar erwiesen [7]. Die Sichtbarmachung des Chromatogramms geschah einerseits mit Ninhydrin, andererseits mit Hilfe der Farbreaktion, welche die aus Aminosäureestern auf Einwirkung von Hydroxylamin entstehenden Hydroxamsäurederivate mit Eisen(III)chlorid liefern [8]. Das Chromatogramm aller dreier Kristallprodukte (X) wies nur je einen einzigen Flecken desselben R_F Wertes auf, die Kristallprodukte dürften somit keine Mischungen diastereomerer Verbindungen darstellen. Immerhin betrug die Ausbeute bei ihrer Herstellung nur etwa 50% d. Th., und aus den unmittelbar anfallenden Reaktionsgemischen ließen sich keine anderen Kristallprodukte gewinnen. Es bleibt fraglich, ob eine sterisch gelenkte Synthese verlief, oder ob von den diastereomeren Verbindungspaaren eine Komponente nicht kristallin bzw. sehr zersetzlich ist.

Die Bildung von diastereomeren Verbindungspaaren ist auch bei der Herstellung der Seryl-serinderivate V zu erwarten. Auch das Chromatogramm dieser Kristallprodukte, die aus den stereoisomeren Seryl-serinderivaten II in einer Ausbeute von 75–80% gewonnen werden konnten, zeigte nur einen einzigen Flecken desselben R_F Wertes.

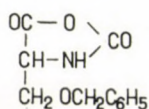
Eine mit dem Serinderivat X analoge Verbindung ließ sich aus DL-Threonin-benzylester (VII) gewinnen, indem dieser Ester zuerst mit dem Säurechlorid III zum cyclischen Phosphorsäure-diamidesterderivat IX umgesetzt, dann dieses der Hydrogenolyse unterworfen wurde. Das so gewonnene (±)-N,N-Bis-(β-chloräthyl)-N'.O(-1-carboxy-2-methyl)-äthylen-phosphorsäureester-diamid (XI) fiel jedoch als Öl an, das nicht kristallisiert werden konnte.

BERGEL und Mitarbeiter [9] haben als erste vorgeschlagen als nicht-zellfremde Trägermolekeln der biologischen Alkylierungsmittel auch Polypeptide

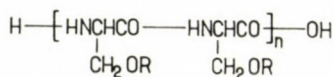
bzw. Proteine heranzuziehen. Dementsprechend haben sie Albumin u. a. mit dem Säurechlorid **III** gekoppelt, das so gewonnene Albuminderivat zeigte jedoch bei der angewandten Dosis keine tumorwachstumshemmende Wirkung. Um den Einfluß der Peptidkettenlänge auf die biologische Wirkung der cytotoxischen Gruppen enthaltenden Seryl-serinderivate untersuchen zu können, haben wir zunächst die N,N-Bis(β -chloräthyl)-phosphamidoestergruppe in Poly-DL-serin, Poly-L-serin und Poly-D-serin eingebaut. Die Synthese der stereoisomeren Polyserine (**XIV**) erfolgte nach dem Verfahren, das OKAWA und TANI [10] zum Aufbau des Poly-DL-serins mit Erfolg angewandt haben. Diese Synthese beruht auf der polymeren Umsetzung des aus O-Benzyl-serin [11] mit Phosgen gewinnbaren O-Benzyl-N-carboxy-serinanhydrids (**XII**) zum Poly-O-benzyl-serin (**XIII**), das sich nachher zum Polyserin (**XIV**) entbenzylieren läßt (s. unten). Das Verfahren ist auch zur Herstellung des Poly-L-serins und Poly-D-serins geeignet, da BOHAK und KATCHALSKI [12] bewiesen haben, daß auf diese Art aus O-Benzyl-L-serin optisch reines Poly-L-serin gewonnen werden kann. Zwecks polymerer Umsetzung des Anhydrids **XII** haben wir verschiedene Verfahren erprobt; am besten bewährte sich die in Chloroformlösung mit Triäthylamin initiierte Umwandlung [10]. Die Struktur der so gewonnenen, stereoisomeren Poly-O-benzyl-serine (**XIII**) bewies u. a. ihr IR-Spektrum. Das Molekulargewicht konnte durch Bestimmung der Viskosität ihrer Dichloroessigsäurelösungen abgeschätzt werden [12, 13, 14]. So ergab sich für das DL-Produkt $M = 17\,500$ (Polymerisationsgrad ~ 100), für das L- bzw. D-Produkt rund $40\,000$ (Polymerisationsgrad ~ 228).

Die Entbenzylierung der Poly-O-benzyl-serine mit wasserfreiem Dioxan-Bromwasserstoff [15] ergab schließlich die stereoisomeren (DL, L und D) Polyserine (**XIV**). Die IR-Spektren der so hergestellten Polyserine zeigten deutlich, daß sie keine Benzylgruppen enthalten, ferner, daß in den isolierten Endprodukten Zeichen einer etwa stattgefundenen $N \rightarrow O$ -Acylwanderung kaum aufzufinden sind. — Da von den stereoisomeren Polyserinen nur das Poly-DL-serin eine entsprechende Löslichkeit besitzt, wurde nur dieses der Molekulargewichtsbestimmung unterworfen. Die Sedimentations- und Diffusionsmethode ergab den Wert von 2600 (Polymerisationsgrad: 30) nebst ungefähr 15% der Substanz ausmachenden heterodispersen Produkte höheren Molekulargewichtes. Ob ein Abbau im Laufe der Entbenzylierung stattgefunden hat, läßt sich mit Sicherheit nicht beurteilen, da die Molekulargewichtsbestimmung des Poly-O-benzyl-DL-serins und des daraus gewonnenen Poly-DL-serins mit Hilfe grundsätzlich verschiedener Methoden durchgeführt worden ist. — Zwecks schneller Orientierung wurde das durchschnittliche Molekulargewicht des Poly-DL-serins auch aus seinem, nach VAN SLYKE bestimmten Aminostickstoffgehalt berechnet. Der so gewonnene Wert ($M = 6000$; Polymerisationsgrad: 70) ist aber — wegen der bei der polymeren Umsetzung der Leuchs'schen Anhydride auftretenden Nebenreaktion, wodurch Aminogruppen N-terminaler

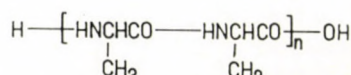
Peptidglieder blockiert werden [16, 17] — höchstwahrscheinlich zu hoch.



XII

XIII R = C₆H₅CH₂

XIV R = H

XV R = CH₃SO₂

XVI

Durch Behandlung der stereoisomeren Polyserine (XIV) mit dem Säurechlorid III in Pyridin-Dioxan ließ sich die cytotoxischen N,N-Bis-(β-chloräthyl)-phosphorsäure-amid-estergruppe in sie einbauen (XVI). Ferner haben wir aus Poly-DL-serin durch Mesylierung in Pyridin auch Poly-O-mesyl-DL-serin (XV) hergestellt. — All diese Produkte konnten aus der Reaktionslösung mit Alkohol ausgefällt werden. Die mit Alkohol, nachher mit Äther gewaschenen Produkte stellen gelbliche, amorphe Pulver dar. Sie sind in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlöslich, weswegen ihr Molekulargewicht nicht bestimmt werden konnte. Mit ihrer vermuteten Struktur stimmten die Werte der Elementaranalyse, sowie die IR-spektroskopischen Daten annehmbar überein.

Sämtliche, in dieser Arbeit beschriebene Serin-, Seryl-serin- und Polyserinderivate mit cytotoxischen Gruppen ließen wir auf ihre biologische Wirkung und Toxizität prüfen. Die grundsätzlichen Untersuchungen dieser Beziehung wurden in I. Pathologisch-anatomischen Institut der Medizinischen Universität Budapest (Direktor: Prof. J. BALÓ) von Dr. B. SZENDE und Dr. K. NÉMETH, einige ergänzende Untersuchungen in Chester Beatty Research Institute London (Direktor: Prof. A. HADDOW) durchgeführt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren aufrichtigsten Dank aussprechen. Über den Erfolg der Tierexperimente wurde bereits a. a. O. eingehend berichtet [18]; hier sollen bloß folgende qualitative Ergebnisse kurz erwähnt werden:

1. Die cyclischen N,N-Bis-(β-chloräthyl)-phosphorsäure-amid-ester, die aus Serin, Seryl-serin und Polyserin verschiedener Konfiguration erhältlich waren, zeigten eine erhebliche tumorwachstumshemmende Wirkung, hingegen erwies sich das O,O'-Dimesylderivat des (±)-Seryl-serins als vollkommen unwirksam und des Poly-O-mesyl-DL-serins als nur schwach wirksam. Eben deshalb wurde von der Herstellung und biologischen Untersuchung optisch aktiver Formen der zwei letztgenannten Verbindungen Abstand genommen.

2. Die Konfiguration der Asymmetriezentren der Trägermolekeln hat einen entschiedenen Einfluß auf die biologische Aktivität, doch sind zur genauen Charakterisierung dieses Zusammenhanges noch eingehendere Tierexperimente erforderlich.

3. Ein eindeutiger Zusammenhang läßt sich zwischen der Peptidkettenlänge des Trägers und der cytostatischen Wirkung feststellen. Ein Vergleich der Wirkung der Seryl-serin- und der Polyserinderivate hat ergeben, daß die letzteren vorteilhaftere Eigenschaften aufweisen, da ihre Toxizität viel geringer und ihr therapeutischer Index viel günstiger ist. Dies läßt darauf schließen, daß makromolekulare Verbindungen als Trägermolekeln cytostatischer Gruppen vorteilhaft angewendet werden könnten. Dies hat man schon früher vermutet, es fehlte jedoch ein experimenteller Beweis.

Die spektroskopischen Untersuchungen und viscosimetrischen Molekulargewichtsbestimmungen wurden in unserem Institut von F. RUFF, die Analysen in unserer mikroanalytischen Abteilung von H. MEDZIHRAJSZKY-SCHWEIGER, J. KAJTÁR und S. KUTASSY, die Sedimentations- und Diffusionsmessungen von P. A. EDWARDS (Pollards Wood Research Station, Institute of Cancer Research; Royal Cancer Hospital, Chalfont St. Giles, Bucks.) durchgeführt, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken.

Beschreibung der Versuche

(±)-O.O'-(N.N-Bis-β-chloräthyl-amido-phosphoryl)-seryl-serin-hydrochlorid (V; (±)-Form)

Eine mit Eis gekühlte, gerührte Lösung von 4,16 g (0,01 Mol) (±)-N-Carbobenzoxyseryl-serin-benzylester (II) [2] in 60 ml trockenem Dioxan wurde mit 2,8 ml (0,02 Mol) Triäthylamin und einer Lösung von 2,59 g (0,01 Mol) N.N-Bis-(β-chloräthyl)-phosphorsäure-amid-dichlorid (III) in trockenem Dioxan versetzt, dann das Gemisch nach einigen Stunden 2 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Das inzwischen ausgeschiedene Triäthylammoniumchlorid wog — der berechneten Menge entsprechend — 2,8 g. Der ölige Rückstand, der nach dem Eindampfen des Filtrats bei Unterdruck (Badtemperatur 40°) zurückblieb, wurde in 100 ml Essigester gelöst, die Lösung zuerst mit 15 ml n Salzsäure, dann mit 15 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und schließlich bei Unterdruck abgedampft. Es blieb ein gelbliches Öl zurück, das sich nicht kristallisieren ließ. Die Elementaranalyse des einige Tage im Vakuumexsiccator über Phosphorpenoxyd und Paraffin aufbewahrten Produktes ergab Werte, die den für Verbindung IV berechneten Werten genügend nahe kommen.

$C_{25}H_{30}N_3O_5P_2Cl_3$ (602,43). Ber. C 49,8; H 5,0; N 6,7; Cl 11,8; P 5,1%. Gef. C 50,3; H 5,6; N 7,0; Cl 11,3; P 4,75%.

Das oben gewonnene, ölige Zwischenprodukt (IV; (±)-Form) wurde in 150 ml absol. Äthanol gelöst und nach Zusatz von 3,6 ml 10%-iger alkoholischer Salzsäure und 0,4 g 10%-iger Pd-Tierkohle hydriert. Die CO_2 -Abgabe war binnen 6–8 Stunden beendet. Nach Eindampfen des Filtrats bei Unterdruck (Badtemperatur 30°) blieb ein Öl zurück, das nach 24 stündigem Trocknen im Vakuumexsiccator über Phosphorpenoxyd mit Äther zerrieben kristallin zerfiel. Das Produkt ließ sich aus einem Gemisch von absol. Äthanol und Äther umkristallisieren, Ausbeute 3,36 g (80% d. Th.), Schmp. 88° (Zers.). Die sehr hygroskopische Substanz ist in Äthanol, Wasser und Eisesessig leicht löslich. Das an Whatman No. 1. Papier mit Butanol-Äthanol-Propionsäure-Wasser (20 : 40 : 4 : 10) bereitete, mit Ninhydrin entwickelte Chromatogramm wies nur einen Flecken auf ($R_F = 0,65$).

$C_{10}H_{18}O_6N_3Cl_3P$ (414,5). Ber. C 29,0; H 4,6; N 10,1; Cl 25,7; P 7,5%. Gef. C 29,3; H 4,9; N 9,8; Cl 25,6; P 7,3%. Molgew. durch Gefrierpunktsbestimmung in Eisesessig: 391.

Das IR-Spektrum zeigt deutlich die Bande der C=O Bindung der Carboxylgruppe (1750 cm^{-1}), der P=O Bindung (1250 cm^{-1}) und der P–N Bindung (960 cm^{-1}). Die Bande bei 1460 cm^{-1} entspricht wahrscheinlich der Deformationsschwingung der HO-Gruppe. Wegen der Hygroskopität der Substanz sind HO- und NH-Banden schwer zu beurteilen.

0.0'-(N.N-Bis- β -chloräthyl-amido)-phosphoryl-L-seryl-L-serin-hydrochlorid (V; L-L-Form)

Es wurden auf oben beschriebene Art 2,08 g (0,005 Mol) N-Carbobenzoxyl-seryl-L-serin-benzylester (II; L-L-Form) [2] mit 1,2 g (0,005 Mol) des Säurechlorids III umgesetzt und das gewonnene ölige Zwischenprodukt IV in salzsaurem Äthanol der Hydrogenolyse unterworfen. Das kristalline Endprodukt V (L-L-Form), das 1,59 g (76% d. Th.) wog, zeigte nach zweimaligem Umkristallisieren den Schmp. 96°. Chromatografische Untersuchung wie bei der (\pm)-Form: ein einziger ninhydrinpositiver Fleck, $R_F = 0,65$. — $[\alpha]_D^{20} = +4,16^\circ$ (c = 2,2; Methanol).

$C_{10}H_{18}O_6N_3Cl_3P$ (414,5). Ber. C 29,0; H 4,6; N 10,1; Cl 25,7; P 7,5%. Gef. C 29,5; H 4,95; N 9,6; Cl 25,2; P 6,9%.

0.0'-(N.N-Bis- β -chloräthyl-amido)-phosphoryl-D-seryl-D-serin-hydrochlorid (V; D-D-Form)

Die Verbindung wurde aus 2,08 g (0,005 Mol) N-Carbobenzoxyl-D-seryl-D-serin-benzylester (II; D-D-Form) [2] auf oben angegebene Weise hergestellt. Ausbeute 75% d. Th. Aus absol. Äthanol-Äther hygroskopische Kristalle vom Schmp. 96°. Chromatographische Untersuchung wie bei der (\pm)-Form: ein einziger ninhydrinpositiver Fleck, $R_F = 0,65$. — $[\alpha]_D^{20} = -4,22^\circ$ (c = 2,2; Methanol).

$C_{10}H_{18}O_6N_3Cl_3P$ (414,5). Ber. C 29,0; H 4,6; N 10,1; Cl 25,7; P 7,5%. Gef. C 28,7; H 5,2; N 9,7; Cl 26,0; P 7,1%.

DL-N.N-Bis-(β -chloräthyl)-N'.0(1-carboxy)-äthylen-phosphorsäure-ester-diamid (X; (\pm)-Form)

Eine gerührte und mit Eis gekühlte Suspension von 2,32 g (0,01 Mol) DL-Serin-benzylester-hydrochlorid (VI—HCl) [19] in 40 ml Dioxan wurde zuerst mit 4,2 ml (0,03 Mol) Triäthylamin, nachher mit einer Lösung von 2,59 g (0,01 Mol) des Säurechlorids III in 10 ml Dioxan portionsweise versetzt. Nach einigen Stunden ließ man das Gemisch bei Raumtemperatur 2 Tage stehen und filtrierte nachher das entstandene Triäthylammoniumchlorid ab; es wog — der berechneten Menge entsprechend — 4,1 g. Der nach Abdampfen des Filtrats (Unterdruck; Badtemperatur 40°) gewonnene ölige Rückstand wurde in 70 ml Essigester gelöst, die Lösung zuerst mit 10 ml n Salzsäure, dann mit 10 ml Wasser gewaschen, hierauf mit Magnesiumsulfat getrocknet und schließlich bei Unterdruck eingedampft. Das Zwischenprodukt VIII((\pm)-Form) blieb als gelbliches Öl zurück, das nicht kristallisiert werden konnte. Es wurde in 100 ml absol. Äthanol gelöst unter Anwendung von 10%-iger Pd-Tierkohle der Hydrogenolyse unterworfen, die in 3 Stunden beendet war. Das nach Eindampfen des Filtrats zurückbleibende Produkt ließ sich aus absol. Äthanol-Äther umkristallisieren. Schmp. 161°. Ausbeute: 1,67 g (57% d. Th.).

$C_8H_{13}O_4N_2Cl_2P$ (291,1). Ber. C 28,9; H 4,5; N 9,6; Cl 24,4; P 10,6%. — Gef. C 29,2; H 4,7; N 9,4; Cl 24,7; P 10,3%.

Mol. gew. durch Gefrierpunktsbestimmung in Eisessig: 292.

Das IR-Spektrum zeigt nur eine sekundäre NH-Bande (3340 cm^{-1}), ein Zeichen dafür, daß die Aminogruppe des Serins reagiert hat. Die Bande bei 3400 cm^{-1} rührt wahrscheinlich von der HO-Gruppe des Carboxyls her. Die für die C=O Bindung der Carboxylgruppe charakteristische Bande erscheint bei 1715 cm^{-1} . Die Bande der P=O Bindung ist wegen des Auftretens von Wasserstoffbrücken auf 1180 cm^{-1} verschoben. Die zwischen 1000—1050 cm^{-1} liegenden Banden sind den P—O—C (Alkyl) Bindungen zuzuordnen.

L-N.N-Bis(β -chloräthyl)-N'.0(1-carboxy)-äthylen-phosphorsäure-ester-diamid (X; L-Form)

Die Verbindung ließ sich auf oben angegebene Weise aus L-Serin-benzylester-hydrochlorid (VI—HCl) [20] herstellen, und aus absol. Äthanol-Äther kristallisieren. Ausbeute 51%; aus dem Reaktionsgemisch konnte kein anderes Kristallprodukt gewonnen werden. Schmp. 168°. — $[\alpha]_D^{20} = +5,5^\circ$ (c = 4; Eisessig).

$C_8H_{13}O_4N_2Cl_2P$ (291,1). Ber. C 28,9; H 4,5; N 9,6; Cl 24,4; P 10,6%. — Gef. C 29,0; H 4,7; N 9,5; Cl 24,2; P 10,4%.

D-N.N-Bis-(β -chloräthyl)-N'.O-(1-carboxy)-äthylen-phosphorsäureester-diamid (X; D-Form)

Die Verbindung wurde auf übliche Art aus D-Serin-benzylester-hydrochlorid (VI—HCl; D-Form) [20] hergestellt und aus absol. Äthanol-Äther umkristallisiert. Ausbeute 49% d. Th. — Schmp. 168°. — $[\alpha]_D^{20} = -5,8^\circ$ (c = 4; Eisessig).

$C_7H_{13}O_4N_2Cl_2P$ (291,1). — Ber. C 28,9; H 4,5; N 9,6; Cl 24,4; P 10,6%. — Gef. C 29,3; H 4,6; N 9,9; Cl 24,3; P 10,1%.

Die chromatographische Untersuchung der Verbindungen DL-X, L-X und D-X wurden an Whatman No. 1 Papier unter Anwendung der Gemische: a) Pyridin-Butanol-Wasser 1 : 1 : 1 und b) Butanol-Äthanol-Propionsäure-Wasser 20 : 10 : 4 : 10 durchgeführt. In einer Versuchsreihe wurden die Flecken mit äthanolischer Ninhydrinlösung sichtbar gemacht, in der anderen nach Behandlung mit salzsaurer Hydroxylaminlösung (zwecks Bildung der entsprechenden Hydroxamsäure) mit einer 10%-igen Lösung von Eisen(III)chlorid in 0,1 n Salzsäure [8], wobei am gelbgefärbten Papier violette Flecken erschienen. Die Chromatogramme aller dreier Verbindungen wiesen nur einen einzigen Flecken mit gleichem R_F -Wert auf: bei Anwendung des Gemisches a), bzw. b) $R_F = 0,92$ bzw. 0,89.

DL-Threonin-benzylester (VII)

Eine frisch bereitete Lösung von 5,7 g DL-Threonin-benzylester-p-toluolsulfonat [21] in eiskalter 0,5 n Natronlauge wurde sofort viermal mit je 50 ml Chloroform ausgeschüttelt, die so gewonnene Chloroformlösung mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und schließlich bei Unterdruck eingedampft. Der zurückgebliebene, ölige Benzylester VII wog 1,72 g (59% d. Th.).

DL-N.N-Bis-(β -chloräthyl)-N'.O-(1-carboxy-2-methyl)-äthylen-phosphorsäureester-diamid (XI)

Eine mit Eis gekülte und gerührte Lösung von 2,1 g des Säurechlorids III in 20 ml Dioxan wurde tropfenweise mit einer Lösung von 1,72 g DL-Threonin-benzylester und 2,3 ml Triäthylamin in 30 ml Dioxan versetzt. Nach 2 tägigem Stehen bei Raumtemperatur wurde das ausgeschiedene Triäthylammoniumchlorid abfiltriert, das Filtrat bei Unterdruck eingedampft (Badtemperatur 40°), der ölige Rückstand (Benzylester IX) in 100 ml absol. Äthanol gelöst und unter Anwendung von 0,2 g 10%-iger Pd-Tierkohle der Hydrogenolyse unterworfen. Die Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoffs war binnen 2,5 Stunden beendet. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung lieferte nach dem Abdampfen des Lösungsmittels bei Unterdruck ein öliges Produkt. Dieses wurde in 20 ml absol. Äthanol aufgenommen, die Lösung mit 60 ml absol. Äther versetzt und nach einstündigem Stehen filtriert. Durch Eindampfen der so gewonnenen, klaren Lösung wurde das zurückbleibende Produkt XII als gelbliches Öl gewonnen, das sich weder kristallisieren noch destillieren ließ. Ausbeute 1,42 g (56,5% d. Th.).

$C_8H_{15}O_4N_2Cl_2P$ (305,1). Ber. C 31,50; H 5,0; N 9,2; Cl 23,2; P 10,15%. — Gef. C 31,40; H 5,6; N 9,8; Cl 22,1; P 9,9%.

O-Benzyl-DL-serin wurde nach dem Verfahren von GRASSMANN und Mitarbeitern [11] aus Acrylsäure-äthylester hergestellt.

O-Benzyl-L-serin und **O-Benzyl-D-serin** wurden durch Resolvierung des O-Benzyl-DL-serins nach der Methode von WÜNSCH und FÜRST [22] gewonnen.

DL-O-Benzyl-N-carboxy-serinanhydrid (DL-XII) ließ sich aus DL-O-Benzyl-serin in Dioxan oder Tetrahydrofuran mit Phosgen herstellen [10, 12].

L-O-Benzyl-N-carboxy-serinanhydrid (L-XII) wurde aus L-O-Benzyl-serin in Tetrahydrofuran mit Phosgen nach der Methode von BOHAK und KATCHALSKI [12] hergestellt.

D-O-Benzyl-N-carboxy-serinanhydrid (D-XII) wurde auf analoge Weise wie der L-Antipode aus D-O-Benzyl-serin bereitet. Ausbeute 50%. Das aus Äther-Petroläther umkristallisierte Produkt schmolz u. Zers. bei 73—74°.

$C_{11}H_{11}O_4N$ (221,2). Ber. C 59,7; H 5,0; N 6,3%; Gef. C 60,3; H 5,4; N 6,1%.

Poly-O-benzyl-DL-serin (DL-XIII)

Die polymere Umsetzung des DL-O-Benzyl-N-carboxy-serinanhydrids (DL-XII) wurde einerseits in warmem Chloroform mit Triäthylamin nach der Angabe von OKAWA und TANI

[10], andererseits in Brombenzol mit Natriumäthylat nach den Verfahren von BOHAK und KATCHALSKI [12] initiiert. Durch Anwendung der letzteren Methode konnte — im Gegensatz zur Literaturangabe — kein wesentlich höherer Polymerisationsgrad erreicht werden. — Die Viskositätsmessung, die im Ubbelohde-Viskosimeter mit einer 0,5%-igen dichloressigsäuren Lösung durchgeführt wurde, ergab den Wert $\eta_{sp}/c = 0,105$. Aus diesen ergibt sich [13, 14] ein Molekulargewicht von 17 500, einem Polymerisationsgrad von 100 entsprechend.

Poly-O-benzyl-L-serin (L—XIII)

Die polymere Umsetzung des L-O-Benzyl-N-carboxy-serinanhydrids (L—XII) wurde nach dem Verfahren von OKAWA und TANI [10] in warmem Chloroform mit Triäthylamin initiiert. Die Isolierung und Reinigung des polymeren Produktes geschah auf die von BOHAK und KATCHALSKI [12] angegebene Art. — $[\alpha]_D^{20} = +27^\circ$ ($c = 1,9$; Dichloressigsäure). Die in 0,5%-iger dichloressigsäurer Lösung gemessene Viskosität ergab den Wert $\eta_{sp}/c = 0,275$. Daraus berechnetes [12, 14] Molekulargewicht: 39 200.

Poly-O-benzyl-D-serin (D—XIII)

Die Herstellung war der des Poly-O-benzyl-L-serins nachgebildet. Aus 5 g D-O-Benzyl-N-carboxy-serinanhydrid (D—XII) wurden 3,8 g des polymeren Produktes gewonnen. Die in der Vakuumpistole bei 60° 12 Stunden getrocknete Substanz zeigte dieselbe Löslichkeit wie dies für die L-Form verzeichnet ist [13]. — $[\alpha]_D^{20} = -26^\circ$ ($c = 1,9$; Dichloressigsäure).

$(C_{10}H_{11}O_2N)_n$ (176,2) $_n$. Ber. C 67,8; H 6,3; N 7,9%. Gef. C 68,1; H 6,6; N 7,8%.

Die in 0,5%-iger dichloressigsäurer Lösung gemessene Viskosität ergab den Wert $\eta_{sp}/c = 0,278$; daraus berechnetes Molekulargewicht: 40 000.

Die IR-Spektren der oben beschriebenen drei polymeren Produkte (DL—XIII; L—XIII; D—XIII) wurden unter Anwendung der KBr-Preßtechnik aufgenommen. Die IR-Spektren der drei Produkte zeigen keine wesentlichen Unterschiede und stimmen mit den von BOHAK und KATCHALSKI [12] für das Poly-O-benzyl-L-serin angegebenen Daten überein. Die Assignation der wichtigeren Banden:

NH Valenzschwingung: DL—XIII 3305 cm^{-1} , L—XIII 3310 cm^{-1} , D—XIII 3290 cm^{-1} ; Amidband I: DL—XIII 1674 cm^{-1} , L—XIII 1648 cm^{-1} , D—XIII 1640 cm^{-1} , L—XIII (Literaturangabe [12]) 1640 cm^{-1} ; Amidband II: DL—XIII 1500—1525 cm^{-1} , L—XIII 1500—1525 cm^{-1} , D—XIII 1500—1530 cm^{-1} , L—XIII (Literaturangabe [12]) 1500—1505 cm^{-1} ; Schwingung der Ätherbindung: DL—XIII 1115 cm^{-1} , L—XIII 1115 cm^{-1} , D—XIII 1110 cm^{-1} . Auf die Ringebene vertikale Deformationsschwingung des monosubstituierten Benzolringes: DL—XIII 696, 739 cm^{-1} , L—XIII 696, 739 cm^{-1} , D—XIII 696, 795 cm^{-1} .

Poly-DL-serin (DL—XIV)

Poly-O-benzyl-DL-serin (DL—XIII) ließ sich durch Einwirkung einer 35%-igen Dioxan-Bromwasserstofflösung entbenzylisieren [10, 15]. Die wäßrige Lösung des erhaltenen Poly-DL-serins wurde gegen destilliertes Wasser 24 Stunden dialysiert, dann durch Gefriertrocknung isoliert und nachher in der Vakuumpistole bei 60° über Phosphorpentoxid 12 Stunden getrocknet. Eine gewogene Probe des so vorbereiteten, schwachgelben Produktes wurde mit 5,5 n Salzsäure hydrolysiert (20 Stunden, 100°) und der Seringehalt des Hydrolysats nach der Methode von FRIESELL und MACKENZIE [23] bestimmt. Die Bestimmung ergab — in Übereinstimmung mit der Angabe von BOHAK und KATCHALSKI [12] — 88% des berechneten Wertes.

Molekulargewichtbestimmung. a) Amino-Stickstoff nach VAN SLYKE: 0,46; daraus ber. Mol. Gew.: 6000 (Polymerisationsgrad: 70). — b) In einer 1%-igen Lösung des Poly-DL-serins in 0,1 n Natriumacetatlösung ($pH = 7,0$; Phosphatpuffer) (Ultrazentrifuge Spinco, Modell E; 60 000 rpm) betrug der Sedimentations- bzw. Diffusionskoeffizient $S_{20, W} = 0,65 \times 10^{-13}$ cgs, bzw. $D_{20, W} = 2,45 \times 10^{-6}$ cgs. Das piknometrisch bestimmte partielle spezifische Volumen betrug $\bar{V} = 0,75$. Aus diesen Daten nach der Svedberg'schen Gleichung, $M = RTS/D(1 - \bar{V}\rho)$ berechnetes Mol. Gew. = 2600 (Polymerisationsgrad: 30). Es ist zu bemerken, daß ungefähr 15% der untersuchten Substanzproben aus heterodispersen Produkten höheren Molekulargewichtes bestanden.

Poly-L-serin (L—XIV) wurde nach der Angabe von BOHAK und KATCHALSKI [12] aus Poly-O-benzyl-L-serin hergestellt.

Poly-D-serin (D—XIV)

Die Herstellung aus Poly-O-benzyl-D-serin war der des Poly-L-serins nachgebildet.
(C₉H₅O₂N)_n (87,08)_n. Ber. C 34,3; H 6,7; N 13,3; Gef. C 33,8; H 6,4; N 12,9%.

Die IR-Spektren der stereoisomeren Polyserine (DL-XIV, L-XIV und D-XIV) wurden durch Anwendung der KBr-Preßtechnik aufgenommen. Die Zuordnung der wichtigsten Banden: NH Valenzschwingung: DL-XIV 3370 cm⁻¹, L-XIV 3370 cm⁻¹, D-XIV 3400 cm⁻¹; Amidband I: DL-XIV 1645–1665 cm⁻¹, L-XIV 1640–1665 cm⁻¹, D-XIV 1656, 1668 cm⁻¹; Amidband II: DL-XIV 1520–1538 cm⁻¹, L-XIV 1525–1538 cm⁻¹, D-XIV 1525–1542 cm⁻¹.

Poly-O-mesyld-L-serin (DL—XV)

Eine mit Eis gekühlte und gerührte Suspension von 1 g Poly-DL-serin (DL-XIV) in 25 ml Pyridin wurde tropfenweise mit 1,5 ml Mesylchlorid [24] versetzt, noch einige Stunden weitergerührt, dann 3 Tage im Eisschrank sich selbst überlassen und schließlich das Gemisch mit 200 ml absol. Äthanol vermengt, wobei ein gelber Niederschlag entstand. Letzterer wurde abgeschleudert und mehrmal durch Aufschlänmen und Abschleudern mit absol. Äthanol, hierauf mit absol. Äther gründlich gewaschen. Das in Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxid getrocknete gelbe, amorphe Pulver war in Wasser nur spärlich löslich, löste sich jedoch in Dimethylformamid. Aus letzterer Lösung konnte es mit Äthanol wieder ausgefällt werden. Ausbeute 1,2 g.

(C₄H₇O₅NS)_n (197,17)_n. Ber. C 26,3; H 4,0; S 17,5; N 7,7%. — Gef. C 26,9; H 4,5; S 16,4; N 7,7%.

Das IR-Spektrum zeigte bei 1750 cm⁻¹ eine Bande mittlerer Intensität, die im IR-Spektrum des Poly-DL-serins nicht anwesend und somit der Esterbindung zuzuordnen ist. Die Assignment der übrigen Banden läßt sich wegen der Kompliziertheit des Spektrums mit Sicherheit nicht angeben.

Poly-O-O'-(N,N-Bis-β-chloräthyl-amido)-phosphoryl-DL-serin DL—XVI

Eine mit Eis gekühlte und gerührte Suspension von 1 g Poly-DL-serin (DL-XIV) in 20 ml wasserfreiem Pyridin wurde portionsweise mit einer Lösung von 2,1 g (theor. Menge + 50%) des Säurechlorids III in 20 ml abs. Dioxan versetzt, das Gemisch noch einige Stunden unter Eiskühlung gerührt, dann 24 Stunden im Eisschrank und schließlich weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach Vermengen des Gemisches mit 200 ml absol. Äthanol fiel das Umsetzungsprodukt als gelber Niederschlag an. Dieser wurde abgeschleudert und im Zentrifugenrohr zweimal mit je 50 ml Äthanol, hierauf mit absol. Äther gewaschen. Das in Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxid 24 Stunden getrocknete Produkt wog 1,8 g. Es ist in Wasser und in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich.

(C₁₀H₁₆O₅N₃Cl₂P)_n (374,15)_n. Ber. C 33,2; H 4,5; N 11,6; Cl 19,6; P 8,6%. — Gef. C 33,1; H 4,4; N 11,3; Cl 19,1; P 8,2%.

Poly-O-O'-(N,N-bis-β-chloräthyl-amido)-phosphoryl-L-serin (L—XVI)

Herstellung aus Poly-L-serin (L-XIV) auf oben angegebene Weise.

(C₁₀H₁₆O₅N₃Cl₂P)_n (374,15)_n. Ber. C 33,2; H 4,5; N 11,6; Cl 19,6; P 8,6%. — Gef. C 32,8; H 5,0; N 11,0; Cl 18,7; P 8,0%.

Poly-O-O'-(N,N-bis-β-chloräthyl-amido)-phosphoryl-D-serin (D—XVI)

Herstellung aus Poly-D-serin (D-XIV) auf oben angegebene Weise.

(C₁₀H₁₆O₅N₃Cl₂P)_n (374,15)_n. Ber. C 33,2; H 4,5; N 11,6; Cl 19,6; P 8,6%. — Gef. C 32,6; H 5,1; N 10,9; Cl 18,6; P 7,8%.

Die IR-Spektren der Produkte DL-XVI, L-XVI und D-XVI, die durch Anwendung der KBr-Preßtechnik aufgenommen wurden, zeigen folgende charakteristische Banden: NH Valenzschwingung: DL-XVI 3300, 3400 cm⁻¹; L-XVI 3300, 3400 cm⁻¹; D-XVI 3300, 3400 cm⁻¹; Amidband I: DL-XVI 1650, 1670 cm⁻¹, L-XVI 1645, 1665 cm⁻¹, D-XVI 1655–1665 cm⁻¹; Amidband II: DL-XVI 1525, 1540 cm⁻¹, L-XVI 1525, 1538 cm⁻¹, D-XVI 1525–1540 cm⁻¹; P = O Bindung: DL-XVI 1250 cm⁻¹, L-XVI 1250 cm⁻¹, D-XVI 1250 cm⁻¹; P–N Bindung: DL-XVI 960 cm⁻¹, L-XVI 960 cm⁻¹, D-XVI 960 cm⁻¹.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Umsetzung von stereoisomeren Serin-benzylestern und N-Carbobenzoxy-seryl-serin-benzylestern mit N.N-Bis-(β -chloräthyl)-phosphorsäureamid-dichlorid (**III**) und danach bewirkte Hydrogenolyse ließen sich cyclische Phosphorsäure-diamid-monoester- (**X**), bzw. Phosphorsäure-monoamid-diesterderivate (**V**) verschiedener Konfiguration herstellen. Verbindungen des letzteren Typs wurden auch aus stereoisomeren Polyserinen durch Umsetzung mit **III** gewonnen (**XVI**). All diese Produkte zeigten eine erhebliche tumorwachstumshemmende Wirkung. Viel schwächer wirksam ist das (durch Mesylierung des Poly-DL-serins gewinnbare) Poly-O-mesyldl-serin (**XV**). Die Untersuchungen haben ferner ergeben, daß die Konfiguration der Asymmetriezentren, weiterhin die Länge der Peptidkette einen entschiedenen Einfluß auf die biologische Wirkung haben.

LITERATUR

1. Vorläufige Mitteilungen: SZEKERKE, M.: *Nature*, London, **199**, 280 (1963); SZEKERKE, M., CSÁSZÁR, J., BRUCKNER, V.: *Chem. and Ind.* **1964**, 1385.
2. BRUCKNER, V., SZEKERKE, M.: *Acta Chim. Hung.* **34**, 93 (1962).
3. FRIEDMAN, O. M., SELIGMAN, A. M.: *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 655 (1954).
4. ARNOLD, H., BOURSEAUX, F.: *Angew. Chem.* **70**, 539 (1958).
5. ARNOLD, H., BOURSEAUX, F., BROCK, N.: *Nature* **181**, 931 (1958); *Naturwiss.* **45**, 64 (1958).
6. KAZ'MINA, N. B., KIL'DISHEVA, O. V., KNUNYANTS, I. K.: *Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. Khim. Nauk*, **1964**, 117.
7. WIELAND, T., BENDE, T.: *Ber.* **98**, 504 (1965); KIHARA, H., IKAWA, M., SNELL, E. R.: *J. Biol. Chem.* **236**, 172 (1961); TASCHNER, E., SOKOLOWSKA, T., BIERNAT, J. F., CHIMIAK, A., WASIELEWSKI, C., RZESZOTARSKA, B.: *Ann.* **663**, 197 (1963); SOKOLOWSKA, T., BIERNAT, J. F.: *J. Chrom.* **13**, 269 (1964); SHAW, K. N. F., FOX, S. W.: *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 3421 (1953).
8. BOTVINYIK, M. M., TROSHKO, E. V., GORSHKOVA, T. A., *Zhurn. Obsh. Khim.* **32**, 1382 (1962).
9. BERGEL, F., STOCK, J. A., WADE, R.: *Biological Approaches to Cancer Chemotherapy* 125. (Academic Press, London) 1961.
10. OKAWA, K., TANI, H.: *J. Chem. Soc. Japan* **75**, 1199 (1954).
11. GRASSMANN, W., WÜNSCH, E., DEUFEL, P., ZWICK, A.: *Chem. Ber.* **91**, 538 (1958).
12. BOHAK, Z., KATCHALSKI, E.: *Biochemistry* **2**, 228 (1963).
13. DOTY, P., BRADBURY, J. H., HOLTZER, A. M.: *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 947 (1956).
14. FASMAN, G. D., BLOUT, E. R.: *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2262 (1960); BLOUT, E. R.: *Polyamino acids, Polypeptides and Proteins*. p. 3. (The Univ. of Wisconsin Press, Madison) 1962; BRADBURY, E. M., ELLIOTT, A., HANBY, W. E.: *J. Mol. Biol.* **5**, 487 (1962).
15. BOHAK, Z., ELLENBOGEN, E.: *Bull. Res. Counc. Israel* **9A**, 119 (1960).
16. KATCHALSKI, E., SELA, M.: *Adv. in Protein Chem.* **XIII**, p. 243. (1958). (Acad. Press, N. Y.)
17. WIELAND, T.: *Angew. Chem.* **63**, 7 (1951); **66**, 507 (1954).
18. SZENDE, B., NÉMETH, K.: *Naturwiss.* **52**, 63 (1965).
19. RILEY, G., TURNBULL, J. H., WILSON, W. J.: *J. Chem. Soc.* **1957**, 1373.
20. LOSSE, G., AUGUSTIN, M.: *Chem. Ber.* **91**, 157 (1958).
21. GUTTMANN, H. R., CHANG, S. F.: *J. Org. Chem.* **27**, 2248 (1962).
22. WÜNSCH, E., FÜRST, G.: *Hoppe Seyler's Ztschr. für Phys. Chem.* **329**, 109 (1962).
23. FRIESELL, R. W., MACKENZIE, C. G.: *Methods Biochem. Anal.* **6**, 63 (1958). (Interscience Publishers, New York-London).
24. JOHNSON, T. B., DOUGLAS, I. B.: *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 2548 (1939).

Serin, Seryl-serin and Polyserin Derivatives Carrying Cytotoxic Groups

M. SZEKERKE, J. CSÁSZÁR and V. BRUCKNER

Summary. Cyclic phosphoric acid diamide monoester (**X**) and phosphoric acid monoamide diester (**V**) derivatives of various configuration can be prepared by the conversion of stereoisomeric serin-benzylates and N-carbobenzoxyseryl-serin-benzylates with N.N.-bis-(β -

chloroethyl)-phosphoric acid amide dichloride (III) and subsequent hydrogenolysis. Compounds of type V can also be prepared (XVI) by conversion of stereoisomeric polyserins with dichloride III. All the mentioned products showed appreciable antitumour properties. The activity of poly-O-mesyl-DL-serin (XV) (prepared by mesylation of poly-DL-serin) proved to be much lower. Further, the investigations proved that the biological activity of the compounds is decisively affected by the configuration of the asymmetry centres and by the length of the peptide chain.

Серин-, серил-серин- и производные полисерина, содержащие цитотоксические группы

М. СЕКЕРКЕ, Й. ЧАСАР и Б. БРУКНЕР

Резюме. Можно синтезировать различные производные циклических диамид-моноэфира фосфорной кислоты (X) и моноамиддиэфира фосфорной кислоты (V) различной конфигурации, путем превращения стереоизомерных эфиров серин-бензила и N-карбобензоксисерил-серин-бензила при реакции с амид-дихлоридом N,N-бис/ β -хлорэтил-/фосфорной кислоты (III) и сопровождающим это превращение гидрогенолизом. Соединения последнего типа могут быть также получены (XVI) путем превращения, происходящего между полисеринами и дихлоридом III. Все упомянутые выше продукты показывают сильное противонарывочное действие. Эффективность поли-O-мезил-DL-серина (XV) (может быть получен путем мезилезолиза поли-DL-серина) гораздо более сабая. Из исследований, далее, выяснилось, что конфигурация центров асимметрии, и кроме того, длина пептидной цепи решающим образом воздействуют на биологическую эффективность.

Dr. Mária SZEKERKE
János CSÁSZÁR
Prof. Viktor BRUCKNER

Budapest VIII. Múzeum körút 4/b.

WIRKUNG DER CHEMISCHEN STRUKTUR AUF DIE VERWENDBARKEIT DES BITUMENS

L. VAJTA und Zs. VAJTA-KRÁLIK

(Institut für Chemische Technologie der Technischen Universität Budapest,
und Institut für Mineralöl-Qualitätskontrolle, Budapest)

Eingegangen am 29. März 1965

In der Beurteilung der Qualitätsvorschriften der verschiedenen Bitumen sind zahlreiche Verfasser bereits der Ansicht, daß die Qualitätsbewertungszahlen (Parameter) in den verschiedenen Ländern ähnlich, jedoch nur auf dem Niveau der konventionellen Untersuchungen stehen, und daher die Anwendbarkeit nicht berücksichtigen, bzw. mit den absoluten physikalischen Meßmethoden nicht in Zusammenhang zu bringen sind.

Falls die Revision der Qualitätsvorschriften der Bitumen, und darunter die der Strassenbitumen vorgenommen wird, muß als Ziel gelten, daß die Qualitätsanforderungen womöglichst am einfachsten zum Ausdruck gebracht, bzw. nur die hinsichtlich der Praxis wichtigen betont werden [1].

Im Interesse dieser Ziele wird die Bewertung folgender wichtigsten Qualitätseigenschafts-Gruppen nötig sein:

Messung der *mechanischen Eigenschaften* d. h. die Klärung der Frage, inwiefern der Bindestoff beim Gebrauch die bei verschiedensten Temperaturen auftretenden, wechselnden mechanischen Einwirkungen, wie Druck-, Scher-, Schub-, Schlagbeanspruchung zu ertragen imstande ist [2, 3, 4, 5, 6, 7].

Adhäsionseigenschaften zwischen Mineralien und Bindemittel.

Widerstand gegen verschiedene Alterungseinwirkungen, wie Temperatur, Licht, Oxydation, Witterungsfaktoren usw. Die Bedeutung dieser Eigenschaftsgruppen beginnt bereits während der verschiedenen Produktionsphasen und erhöht sich im Laufe des Strassenbaues bzw. Benützung der Strassen in beträchtlichem Maße.

Chemische, bzw. kolloidchemische Eigenschaften der Bitumen

Obenangeführte Eigenschaften der Bitumen sind in erster Reihe Folgen der chemischen bzw. der kolloidchemischen Struktur, obwohl den Zusammenhang in manchen Fällen unmittelbar nicht beweisbar war. Obzwar dem Problem der chemischen Struktur mehrere Forscher nur untergeordnete Bedeutung zuschreiben, kann jedoch bei Qualifizierung der Technologie der Bitu-

men bzw. bei der Klärung von Qualitätsfehlern auf die chemischen Mittel zweckmäßig nicht verzichtet werden.

Es bereitet bei den diesbezüglichen Untersuchungen jene Tatsache Schwierigkeiten, daß die verschiedenen Komponenten mit einander in Wechselwirkung stehen und eine kolloidchemische Struktur bilden. Es ist daher die Bestimmung von einzelnen Verbindungen bzw. Verbindungsgruppen nicht ausreichend, es wird auch die Kenntnis der Wechselwirkung in ihrer Struktur benötigt.

Die mit den modernsten Materialuntersuchungseinrichtungen ausgerüstete chemische Wissenschaft befindet sich bei der Untersuchung der Bitumen in einer schweren Lage. Die Ergebnisse der mit großer Genauigkeit durchgeführten chemischen Analysen konnten mit den Eigenschaften der Bindstoffe noch nicht genügend in Zusammenhang gebracht werden. Die Frage der Trennung der Einzelverbindungen wurde noch nicht gelöst, und könnte auch, falls sie gelingen würde, bei den Bewertungen der Bitumen wahrscheinlich noch nicht entsprechend angewandt werden.

Am zweckmäßigsten bewährten sich diejenigen Methoden, mittels welcher die Bitumen in kleinere, chemisch charakteristische funktionelle Gruppen zerlegt und aus dem Verhältnis bzw. Charakter dieser Gruppen auf das Verhalten der Bitumen bei ihrer Verwendung gefolgert werden konnte. Dies sind die sogenannten Gruppenanalyseverfahren.

Die bedeutendsten Gruppenanalysemethoden sind folgende: Methoden von RICHARDSON, MARCUSSON, WILHELMI, PÖLL, MASS, SUIDA und MOTZ, O'DONELL, BESTOUGEFF, das TRAXLER-Verfahren usw. [8, 9, 10 11].

Struktur des Bitumens

Bis jetzt erhielten die verschiedenen Forscher folgendes Bild der Kolloidstruktur der Bitumen:

Die disperse Phase (sog. Mizellen) wird hauptsächlich von den Asphaltene gebildet, es nehmen jedoch darin auch Malthenkomponenten mit Hochmolekulargewicht teil. Weitere freie Teile der Malthene bildet die sog. Intermizellarphase. Die Frage, inwiefern sich die Malthenkomponente mit Hochmolekulargewicht adsorbiert bzw. die Asphaltene peptisiert, wird von mehreren Faktoren, darunter durch die chemische Zusammensetzung und Temperatur im höchsten Maße beeinflusst.

Der Hauptteil der Bitumen besitzt hinsichtlich Kolloidstruktur eine Sol-, Gel- bzw. Übergangstruktur. Die die Verarbeitung beeinflussenden wichtigsten Eigenschaften (wie mechanische und Adhäsionseigenschaften bzw. Widerstand gegen Alterungseinwirkungen) sind in hohem Grade von der Struktur abhängig. Bei der Formulierung der Vorschriften muß im allgemeinen

mit den grundlegenden Gegebenheiten gerechnet werden. Die Bitumenstruktur kann mit Auswahl der technologischen Verfahren mehr oder weniger in die Richtung der Gelstruktur verschoben werden. Der Verschub in die andere Richtung d. h. von der Gelstruktur in die Übergangs-, bzw. Solstruktur kann höchstens nur durch Mischung erreicht werden, wobei sich aber auch sämtliche Eigenschaften in hohem Maße ändern.

Betreffs Untersuchung der Auswirkung einzelner Komponenten auf die chemische Struktur wird auf die diesbezüglichen reichen Literaturangaben hingewiesen [8, 9, 10].

Gruppenanalyseverfahren

Wir versuchten die Ausbildung einer den inländischen Anforderungen entsprechenden Methode, mit deren Hilfe ohne bedeutende Belastung der Laborkapazität ein genügend orientierender Aufschluß über die chemische Struktur zu erhalten ist. Diese Methode ist in ihren Grundlinien mit der von TRAXLER [8, 11] und Mitarbeitern ausgearbeiteten identisch. Ihre Vorteile sind — unseren anfangs gesetzten Zielen gemäß — folgende:

1. Sie ermöglicht die Fraktionierung der bedeutendsten charakteristischen Verbindungsgruppen der Bitumen.

2. Sie ist einfach, da sie in zwei Untersuchungsstufen drei Fraktionen ergibt.

3. Auf Grund der Zerlegung in drei Fraktionen kann die Darstellung der Komponenten im Dreiecknetz erfolgen, und ermöglicht den Vergleich mit den Literaturangaben bekannter Bitumentypen.

4. Mit Bestimmung der Refraktionszahl der Einzelfraktionen kann gewissermaßen auch auf die chemische Struktur der Fraktionen gefolgert werden

5. Falls der Asphaltengehalt bekannt ist, kann mit weiterer Ergänzung der Dispersitätsgradbestimmungen auch das kolloide Verhältnis abgeschätzt werden.

6. Auf Grund der bisherigen Untersuchungen scheinen die Ergebnisse mit den kolloidchemisch-rheologischen und physikalischen Eigenschaften im Zusammenhang zu stehen.

7. Die Methode kann unter gleichen Bedingungen gut reproduziert werden.

Beschreibung der angewandten Methode [8]

Erforderliche Reagenzien: n-Butanol
Aceton p. a.
konz. Schwefelsäure p. a.
1 n äthanolische Natronlauge.

5,0 \pm 0,5 g Bitumen werden mit 100 ml n-Butanol unter Rückflußkühlung 2 Std. gekocht, nach 1tägiger Lagerung durch G-3 Filter filtriert, und dreimal mit 10 ml n-Butanol gewaschen. Im gewogen Kolben wird das Solvens vom Filtrat abdestilliert, bei 140°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, nachher im Exsikkator abgekühlt und gewogen. Die gewogene Substanz enthält die zyklischen und gesättigten Anteile und wird weiter fraktioniert. Vom Glasfilter wird der Niederschlag mit Benzol in den Ausgangskolben gewaschen und mit der dort festgehafteten Substanz vereinigt. Das Solvens wird abdestilliert, und der Rückstand: die in n-Butanol unlösliche, sog. asphaltartige Komponente bei 140°C getrocknet, und nach Abkühlen im Exsikkator gewogen. Der in n-Butanol lösliche Teil wird mit 35 ml/g Aceton am Rückflußkugelhühler gekocht. Die Lösung wird auf -23°C abgekühlt und 2 Std. bei dieser Temperatur gehalten, nachher durch einen auf -23°C abgekühlten Trichter filtriert. Das Waschen wird dreimal mit 10 ml Aceton durchgeführt, dieses vom Filtrat abdestilliert und in der Trockenkammer bei 105°C getrocknet. Der Rückstand wird nach Abkühlen im Exsikkator gewogen. Somit erhält man die sog. zyklische Fraktion. Vom Filterpapier werden die paraffinhaltigen Komponenten mit Hilfe von warmen Benzol gelöst, mit der im Kolben zurückgebliebenen Substanz vereinigt und das Solvens abdestilliert. Der Rückstand wird in der Trockenkammer von 105°C 3 Std. getrocknet, im Exsikkator abgekühlt, und gewogen. Die auf solche Weise bestimmte Gruppe wird die sog. gesättigte (Paraffin) Fraktion ergeben.

Diese gesättigte Fraktion ist noch genügend unrein, deshalb wird sie versuchshalber in Prüfbenzinlösung mit Schwefelsäure weiter gereinigt.

Bestimmung der Refraktionszahl der Fraktionen

Die Bestimmung der Refraktionsindices der asphaltartigen Stoffe wirft zwei Fragen auf. Die erste ist die Messung des Indexes, die bei höherer Temperatur z. B. meist bei 70°C durchgeführt werden muß, da diese Stoffe bei Zimmertemperatur nicht genügend flüssig sind. Das zweite Problem besteht in der dunklen Farbe des Produktes, welches Problem nach TRAXLER [8] durch Verdünnung gelöst werden kann. Falls man aus Bitumen bzw. aus einer Bitumenfraktion und einem helleren Schmieröl Lösungen von verschiedener Konzentration bereitet, so wird man die Erfahrung machen, daß der Zusammenhang der Refraktionszahl bzw. Konzentration linear, und die Refraktionszahl der dunklen Produkte extrapolierbar ist.

Zur Bestätigung vorangeführter Tatsachen wurden die zyklischen und gesättigten Fraktionen von Nagylengyeler Bitumen mit kosmetischem Öl in verschiedenen Verdünnungen hergestellt und die Fraktionszahl der Proben bei 70°C bestimmt. Unsere Bestimmungen wurden in Tabelle I und auf Abb. 1 (S. 395) graphisch zusammengefaßt.

Tabelle I

Bezeichnung	Refraktion bei 70°C
Kosmetisches Vaselineöl	1,4564
29,8% zyklische Fraktion	
70,2% kosmetisches Vaselineöl	1,4815
49,2% zyklische Fraktion + 50,2% kosmetisches Vaselineöl	1,4987
64,8% zyklische Fraktion + 35,2% kosmetisches Vaselineöl	1,5122
Zyklische Fraktion (extrapolierter Wert)	1,5430
Kosmetisches Vaselineöl	1,4564
17,9% gesättigte Fraktion + 82,1% kosmetisches Vaselineöl	1,4665
31,9% gesättigte Fraktion + 68,1% kosmetisches Vaselineöl	1,4750
Gesättigte Fraktion (extrapolierter Wert)	1,5140

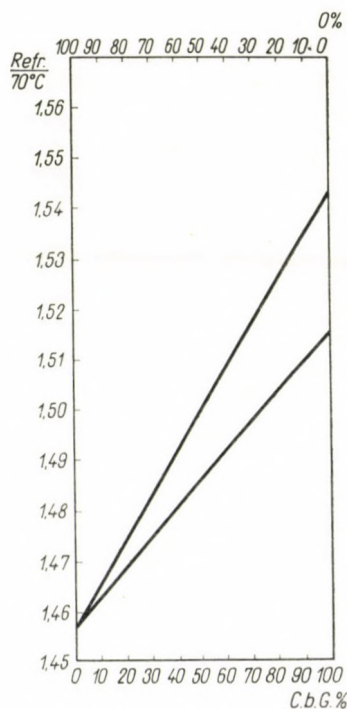


Abb. I. Graphische Bestimmung der Refraktionszahl

Tabelle

Strukturuntersuchung von Nagylengyeler Bitumen mit verschiedenem

Serien-Zahl	Bezeichnung der Muster	Untersuchungsangaben des Musters					
		Erweichungs- punkt, °C	Penetration 0,1 mm, 25°C	Penetrations- index	Paraff. wert, %	Asphalten %	
						mit Äther gefällt	mit Prüf- benzin
	<i>von Pé</i>						
1.	UB-40	39	245	+0,6	2,1	21,7	17,5
2.	UB-45	44	167,5	+0,9	1,9	22,8	18,4
3.	UB-50	48	116	+0,6	2,0	24,0	18,8
4.	UB-60	54	62	+0,4	1,8	25,0	19,8
5.	UB-60	55	57	+0,2	1,8	25,4	20,3
6.	B-25	63,5	28	+0,4	1,5	27,2	21,8
7.	UB-65	67	24,5	+0,7	1,5	28,6	22,6
8.	UB-75	76,5	13	+1,0	1,2	30,2	24,4
	<i>von Zala</i>						
9.	B-300	38	279	+0,9	—	20,8	17,8
10.	B-120	48	105	+0,4	1,9	23,4	19,2
11.	50/55	56	55	+0,3	1,7	25,8	20,5
12.	UB-65	62	37	+0,7	1,6	28,0	21,4
13.	UB-75	75	18	+1,5	1,5	30,0	24,0
14.	80/100	83,5	8	+1,2	1,5	32,0	26,7

Bestimmung des Dispersitätsgrades

Es ist bekannt, daß in Bitumen Komponenten vorhanden sind, die Flokulation hervorrufen, sowie jene, die die Dispersität bzw. das Peptisieren beschleunigen. Nach einem neuem Vorschlag von TRAXLER [11] ist das Verhältnis der beiden Komponentengruppen als Dispersitätsgrad für die Struktur charakteristisch zu betrachten.

Mit Hilfe der zweistufigen Analyse erhält man folgende Angaben: asphaltartig, zyklisch (C), gesättigt (T).

Die asphaltartige Gruppe enthält noch viele Harzkomponenten mit Hochmolekulargewicht (Schwerharz), über deren Menge wir uns orientieren können, falls wir von der Menge des asphaltartigen Stoffes die Asphaltene abziehen (R). Die Asphaltene (A) werden aus diesem Grunde mit normal-Prüfbenzin, mit Hilfe des bekannten Verfahrens bestimmt.

Hinsichtlich Struktur können die Asphaltene als Stoffe betrachtet werden, welche zu disperrierend sind, deren Flokulität von den, hauptsächlich in die gesättigten Gruppe gehörenden Stoffen beschleunigt wird. Die aus der

II

Erweichungspunkt von Pét, bzw. von Zala

Trennung mit Solvens							Asphaltartige Komponente-Asphalten mit Prüfbenzin gefällt %	Dispersitäts-Grad
Gesättigt		mit Säure raff. gesättigt		Zyklisch		Asphaltartig		
%	Refrakt. 70 °C	%	Refrakt. 70 °C	%	70 °C Refrakt.	%		
35,1	—	22,3	1,4904	23,6	1,5513	41,3	23,8	0,90
34,1	—	20,2	1,4935	22,0	1,5528	43,9	25,5	0,90
33,0	—	18,6	1,4963	20,2	1,5567	46,8	28,0	0,93
31,4	1,5225	15,6	1,5030	17,1	1,5670	51,5	31,7	0,96
31,0	—	16,3	1,4985	17,0	1,5618	52,0	31,7	0,95
29,6	1,5264	14,6	1,5020	15,5	1,5665	54,9	33,1	0,97
29,2	—	14,8	1,5012	14,0	1,5661	56,8	34,2	0,93
28,2	—	13,1	1,5025	12,2	1,5707	59,6	34,6	0,89
36,8	1,5095	18,9	1,4950	21,6	1,5501	41,6	23,8	0,83
34,4	1,5122	18,1	1,4960	19,8	1,5582	45,8	26,6	0,87
32,5	1,5142	17,5	1,4992	17,4	1,5569	50,1	29,6	0,89
30,4	1,5177	15,3	1,5043	15,0	1,5590	54,6	32,3	0,91
31,2	1,5203	14,5	1,5082	15,1	1,5671	53,7	30,6	0,83
26,9	1,5226	13,3	1,5122	9,5	1,5773	63,6	36,7	0,88

Differenz erhaltenen harzartigen (R) und die zyklischen Komponenten (C) befördern die Peptisation des Asphaltes. Der Dispersitätsindex wird aus dem Verhältnis der flokulierenden, bzw. dispersierenden Komponenten wie folgt berechnet:

$$\text{Dispersitätsgrad} = \frac{R + C}{A + T}$$

Falls der Wert dieser Verhältniszahl niedrig ist, wird das Bitumen geringer peptisiert sein. In diesem Falle ist das Vorkommen der Gelstruktur wahrscheinlicher. Falls der Dispersitätsgrad ansteigt, wird eher eine Solstruktur entstehen.

Darstellung der Ergebnisse und des Auswertungsverfahrens

Die Darstellung der Ergebnisse ist auf Abb. 2 (S. 398) auf Grund der Daten einiger aus der Literatur bekannten Bitumentypen gezeigt. Die Anbringung dieser Bitumen im Dreiecknetz auf Grund der Komponentenanalyse scheint mit der chemischen Zusammensetzung und mit der Verwendung in der Praxis, bzw.

Tabelle
Strukturuntersuchung von geblasenen

Serien-Zahl	Bezeichnung der Muster	Untersuchungsangaben des Musters					
		Erweichungs- punkt °C	Penetration 0,1 mm, 25°C	Penetrations- index	Paraff. wert %	Asphalten, %	
						mit Äther gefällt	mit Prüf- benzin
1.	75/30 B	76	32	+2,7	2,0	30,5	25,5
2.	85/25 B	84	27	+3,5	2,2	32,3	27,1
3.	85/25 N	85,5	25,5	+3,3	1,9	34,1	28,5
4.	85/25 N	87	29	+4	1,9	35,1	28,7
5.	85/40 B	84	39	+4,3	2,7	32,9	26,4
6.	85/40 N	89	40	+5,0	2,0	34,4	28,9
7.	85/40 B	86	40,5	+4,5	2,5	29,1	27,0
8.	115/15 B	115,5	16	+6,5	1,95	37,3	30,1
9.	85/25 N	85	23,5	+3,2	1,8	34,3	28,5
10.	85/25 B	87	25,5	+3,8	2,1	30,0	26,8
11.	85/25 B	86,5	28	+3,6	2,5	32,7	28,9
12.	85/40 B	81,5	42	+4,0	2,6	30,0	26,0
13.	85/25/9 B	86,5	26	+3,6	2,0	29,9	26,8
14.	85/25/10N	89	25	+3,8	1,8	33,8	28,8
15.	85/25/8 N	88,5	24,5	+3,7	2,0	34,9	28,6

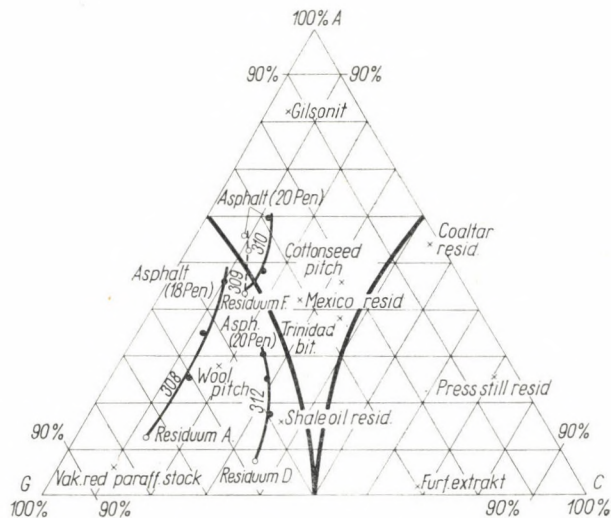


Abb. 2. Literaturangaben der Strukturanalyse

III

Nagylengyeler und von Barabásszegez Bitumen

Trennung mit Solvens							Asphaltartige Komponente-Asphalten mit Prüfbenzin gefällt. %	Dispersitäts-Grad
Gesättigt		mit Säure raff. gesättigt		Zyklisch		Asphaltartig		
%	Refrakt. 70 °C %	%	Refrakt. 70 °C	%	Refrakt. 70 °C	%		
33,3	1,5130	17,7	1,4950	17,9	1,5467	48,8	23,3	0,70
31,6	1,5091	17,2	1,4920	16,2	1,5560	52,2	25,1	0,70
27,5	1,5142	16,2	1,4928	17,6	1,5482	54,9	26,4	0,79
27,6	1,5076	16,7	1,4946	17,8	1,5471	54,6	25,9	0,78
35,1	1,5032	17,4	1,4870	17,4	1,5477	47,5	21,1	0,63
28,8	1,5095	16,4	1,4935	18,3	1,5497	52,8	23,9	0,76
38,3	1,5102	15,7	1,4885	17,3	1,5521	44,4	17,4	0,53
32,0	1,5095	17,0	1,4953	13,0	1,5655	55,0	24,9	0,61
28,7	1,5067	14,2	1,4933	15,5	1,5524	55,8	27,3	0,75
36,6	1,5170	17,1	1,4960	16,4	1,5628	47,0	20,2	0,58
37,1	1,4984	18,0	1,4883	14,7	1,5570	48,2	19,3	0,52
36,4	1,5033	17,9	1,4945	17,1	1,5518	45,5	18,5	0,57
33,9	1,5165	15,2	1,4940	16,8	1,5604	49,3	22,5	0,65
29,0	1,5128	15,7	1,4938	17,0	1,5539	54,0	25,0	0,73
28,9	1,5136	16,3	1,4941	16,9	1,5520	54,2	25,0	0,75

B = Barabásszegez Dest. N = Nagylengyeler Gebl.

im Straßenbau im Zusammenhang zu stehen. Der dargestellte furfurohlhaltige Extrakt ist von typischem aromatischem Charakter und wird in der, die zyklischen Typen charakterisierenden Ecke des Diagramms dargestellt. Der Vakuumrückstand mit gesättigtem Charakter fällt wegen seines Übergewichtes an gesättigten Komponenten in die linke untere Ecke des Diagramms, und das allgemein bekannte Gilsonit, wegen seines hohen Gehaltes an asphaltartigen Verbindungen (wie Asphalten + Schwerharz) in die Ecke der asphaltartigen Komponenten. Die guten Bitumen kommen nach einigen Verfassern in die mittlere Intermediärzone. Da sie keine dominierende Komponente enthalten, können sie auch keine extremen Eigenschaften annehmen, und auch die Bitumenstruktur ist vollständig bzw. enthält sämtliche Komponenten in gleichmäßiger Weise. Hierher gehören auch die bekannten mexikanischen (PANUCO) Bitumen.

An Hand der Abb. 2 wird auf Grund von Literaturangaben die Auswirkung des technologischen Verfahrens geprüft [8]. Es ist hieraus ersichtlich, daß sich die asphaltartigen Verbindungen während des Blasens, neben Verminderung der gesättigten bzw. zyklischen Anteile erhöhen.

Tabelle
Strukturuntersuchung von Bitumen

Serien-Zahl	Bezeichnung der Muster	Untersuchung des Musters					
		Erweichungs- punkt, °C	Penetration 0,1 mm, 25°C	Penetration- index	Paraff. wert, %	Asphalten, %	
						mit Äther gefällt	mit Prüf- benzin
1.	Romaschkino	43	170	+0,4	2,3	9,65	4,35
2.	„	49	57	-0,1	2,1	8,63	3,6
3.	„	53	39	-1,0	2,1	12,7	6,2
4.	Sowjet	50	54,5	-1,0	2,2	9,3	5,1
5.	Matzen	51,5	56	-0,5	u. 1	2,35	0,25
6.	Matzen gebl.	93	7	+1,9	u. 1	24,6	17,0
7.	Tujmáz	52,5	39,5	-1	2,0	8,4	7,0
8.	Holland. Shell	111	29,5	+6,3	1,4	28,8	24,9
9.	Kardoskút	58,5	49	+0,4	6,4	—	16,6

Auch mit natürlicher bzw. synthetischer Alterung melden sich ähnliche Verschiebungen, der Asphaltengehalt steigt und die Zahl der zyklischen bzw. gesättigten Komponenten verringert sich. Wegen Verringerung der zyklischen Anteile wird der Dispersitätsgrad schlechter. In den Bitumen vom Soltyp sind die Verhältnisse dieser Komponenten derart, daß Asphalten gut dispergiert sind.

Zum Beweis der chemischen Charakteristiken der einzelnen Fraktionen haben TRAXLER und Mitarbeiter 3 typische Bitumen und zwar eines mit Gel bzw. eines mit Sol- und eines mit Sol-Gel Übergangsstruktur fraktioniert [8]. Die Fraktionen wurden einer infraroten Analyse unterworfen. In den asphaltartigen Verbindungen wurde eine — den theoretischen Kenntnissen entsprechende — hohe Kohlenstoffatomzahl in Aromatenbindung nachgewiesen. Die höchste Kohlenstoffatomzahl in Aromatenbindung wurde beim Bitumen mit Solstruktur gefunden. Die hauptsächlich gesättigte Kettenverbindungen charakterisierende Gruppennzahl $-\text{CH}_2-$ war verhältnismäßig bei gesättigten Fraktionen am höchsten und ihre Menge nahm in der Sol, Sol-Gel bzw. Gelrichtung ab. Das am Ende der Kette befindliche CH_3 -Radikal wurde bei der gesättigten bzw. zyklischen Fraktion identisch, bei der asphaltartigen Fraktion jedoch geringer gefunden. Diese interessanten Versuche beweisen die gutgetroffene Wahl der Methode bzw. die Tatsache, daß sie zur Trennung der Bitumen in chemisch-charakteristische Gruppen geeignet ist.

IV

verschiedener Abstammung

Trennung mit Solvens							Asphaltartige Komponente-Asphalten mit Prüfbenzin gefällt. %	Dispersitäts-Grad
Gesättigte		mit Säure raff. gesättigte		Zyklische		Asphaltartige		
Komponente								
%	Refrakt. 70 °C	%	Refrakt. 70 °C	%	Refrakt. 70 °C	%		
51	1,5276	19,3	1,4988	17,4	1,5740	31,60	26,25	0,79
52,5	1,5280	18,3	1,5012	16,0	1,5740	31,50	27,9	0,78
42,2	1,5240	17,8	1,5008	16,3	1,5860	41,50	35,3	1,06
43,2	1,5225	19,3	1,5012	14,1	1,5822	42,70	37,8	1,03
40,9	1,5140	18,2	1,4942	16,3	1,5685	42,80	42,46	1,39
30,5	1,5122	16,1	1,4930	12,9	1,5681	56,6	39,6	1,1
45,2	1,5182	13,8	1,5038	15,4	1,5726	39,4	32,4	0,92
36,3	1,4927	14,7	1,4816	20,5	1,5475	43,2	18,3	0,63
40,6	1,4976	18,4	1,4858	11,0	1,5488	48,6	32,0	0,75

Experimenteller Teil

Im Besitze des ausgearbeiteten Verfahrens waren die Hauptziele unserer Versuchsarbeit folgende:

1. Klärung der charakteristischen Gruppenzusammensetzung der Nagylengyeler Bitumen, auf Grund von mehreren Untersuchungen.
2. Vergleich mit den Literaturangaben.
3. Klärung der Wirkung der technologischen Verfahren.
4. Klärung der Struktur von weiteren (nicht aus Nagylengyel stammenden) Bitumen.
5. Bestimmung des Dispersitätsgrades.

Die Versuchungsergebnisse wurden in den Tabellen II—IV in folgender Ordnung zusammengefaßt:

Tab. II. Nagylengyeler Bitumen mit verschiedenem Erweichungspunkt, von Pét bzw. Zala.

Tab. III. Geblasene Bitumen von Nagylengyel, identisch mit der Gebälsequalität von Barabásszeg.

Tab. IV. Bitumen verschiedener Abstammung.

Die wichtigsten bzw. charakterischen Angaben wurden auf Abb. 3 (S. 402) graphisch dargestellt.

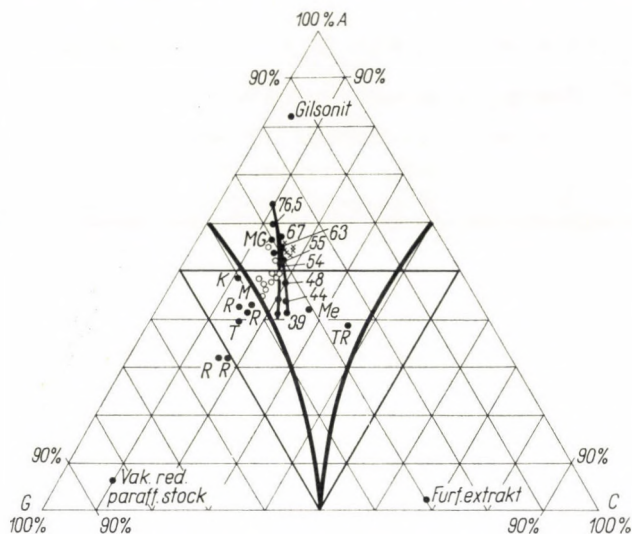


Abb. 3. Versuchangaben der Strukturanalyse

- Nagylengyeler Bitumen vak. resid. × Nagylengyeler Bitumen geblasen. ○ Barabásszegyer Bitumen. ● R Romaskiner Bitumen vak. resid. ● M Matzener Bitumen vak. resid.
- MG Matzener Bitumen geblasen. ● T Tujmazer Bitumen vak. resid. ● K Kardoskuter Bitumen vak. resid. ● ME Mexico Res. ● TR Trinidad

Erfahrungen mit der Methode, und Zusammenhang der Ergebnisse mit den Bitumenqualitäten

Das Verfahren kann im Falle von unbekanntem Bitumen über die zu erwartende Qualität gute Orientierung geben. Es bietet nämlich Gelegenheit zum Vergleich mit anderen, aus der internationalen Bitumenpraxis bekannten Typen, und gibt zugleich tieferen Einblick hinsichtlich Bestimmung der Komponenten mit Hochmolekulargewicht bzw. Asphaltbestimmungen, da es außer Bestimmung der Asphaltene auch jene der asphaltartigen Stoffe mit Harzkomponenten von Hochmolekulargewicht ermöglicht, welche eben bei einigen Bitumen mit niedrigem Asphaltengehalt (Matzener, SU) beträchtlich sind. Wahrscheinlicherweise sind auch diese Verbindungen zum Erhalten einer stabilen Struktur fähig, und wandeln sich beim Blasen leicht in Asphaltene um. Der Asphaltengehalt des Matzener Bitumens steigt z. B. Blasen steil an.

Diese Bitumen unterscheiden sich in ihrem Charakter von den Bitumen mit hohem Asphaltengehalt darin, daß der Umwandlungsprozeß bei letzteren bereits auf natürlichem Weg schon abgelaufen ist.

Die Einzelfractionen lassen sich mit Hilfe des Refraktionsindex charakterisieren. Die Gleichmäßigkeit des Indexes ist für den gleichmäßigen Ablauf der Trennung, sowie für die Selektivität der Methode in gleicher Weise kennzeichnend.

Die Frage der prinzipiellen Auswahl der geblasenen, bzw. Destillationsbitumen wird durch die angewandte Methode verschieden beleuchtet. Es ist

hauptsächlich vom Grundstoff abhängig, welches technologische Verfahren zur Herstellung eines guten Strassenbaubitumens ausgewählt werden soll. Falls infolge des Charakters des Grundstoffes die Struktur, bzw. die rheologischen Eigenschaften des daraus erhaltenen Bitumens nicht entsprechend, z. B. von einem stark negativen Penetrationsindex sind, bzw. asphaltenartige Komponenten enthaltend der gesättigte Teil überwiegend ist, kann das Bitumen wahrscheinlich in geblasener Form günstiger angewandt werden.

Wenn die Zusammenhänge der Strukturverhältnisse bzw. der mechanischen Eigenschaften klar vor uns stehen, besteht die Möglichkeit, auch die Synthese der Bitumen zu versuchen, natürlich nur dort, wo sie nötig erscheint. Im Zusammenhang mit der Mineralöltechnologie gibt es Stoffe, in denen einige Typen mit Hochmolekulargewicht überwiegend sind, z. B. verschiedene Extrakte, in denen hauptsächlich zyklische Komponenten dominieren, oder paraffinhaltige Rohölrückstände mit überwiegenden gesättigten Komponenten. Den größten Teil propanhaltiger Asphalte bilden asphaltartige Komponenten. Mit Hilfe dieser Komponenten kann die Ausbildung einer entsprechenden Rezeptur zur Bitumensynthese ausgearbeitet werden. Bei diesen synthetischen Typen müssen außerdem noch weitere Anhaltspunkte, wie z. B. Kontrolle der Strukturstabilität beachtet werden.

Über die Strukturstabilität gibt die Dispersitätsgradmessung Aufklärung, deren Änderung mit den Änderungen der rheologischen Untersuchungsergebnisse vollkommen parallel zu sein scheint. Mit Verminderung des Dispersitätsgrades vermindert sich auch parallel der Komplexfließgrad, d. h. die Anomalien an Fließerscheinungen erhöhen sich.

TRAXLER [11] und Mitarbeiter fänden, daß die Bitumen mit höherem Dispersitätsgrad weniger verwittern als die mit niedrigem. Auf Grund dieser Feststellung müssen auch beim Strassenbau die aus Vakuumdestillationsrückstand hergestellten Bitumen im Gegensatz zu den geblasenen bevorzugt werden.

Die Trennung in Komponenten bzw. die Berechnung der Angaben wurden auf Grund eines Vergleiches mit dem originellen Traxler-Verfahren bzw. auf Grund folgenden Schemas durchgeführt:

Orig. Traxler-Verfahren	Asphaltentyp		Zyklisch	Gesättigt	
Untersuchungsmethode mit Ergänzung	Asphalten	Schwerharz	zyklisch	Komp. behandelt mit Säure	Paraffin

Charakteristisch ist auch der säurebehandelte paraffinhaltige Teil, der in diesem Fall nicht nur die beim Paraffinwert bestimmbaren festen Paraffine enthält. Es wurde geplant, die Bestimmung des Paraffinwertes dieser Fraktion vorzunehmen.

Auf Abb. 2 wurden die von SCHWEYER [12] zur Trennung der einzelnen Bitumentypen vorgeschlagenen Grenzwerte angegeben. Die Bitumen werden laut dieses Vorschlages in 3 Gruppen geteilt: Solche mit überwiegenden gesättigten Komponenten werden als Naphthentypen, jene mit dominierenden zyklischen Verbindungen als Aromate, und diejenigen in denen zum Teil überwiegend asphaltenartige Verbindungen vorhanden sind, als Intermediärtypen bezeichnet. Im Gegensatz zu diesem Vorschlag geben wir eine Kategorisierung wie auf Abb. 3.

Zur Auswertung der Refraktionsindexangaben sind wir noch nicht im Besitze von Erfahrungen, und die Frage ist auch in der Literatur ziemlich ungeklärt. Aus unseren Angaben ist ersichtlich, daß der Refraktionsindexwert hauptsächlich hinsichtlich der Herkunft der Bitumens charakteristisch ist. Zum Vergleich haben wir in Tab. V einige Angaben, teils aus der diesbezüglichen Literatur, teils aus unseren eigenen Messungen zusammengestellt.

Tabelle V

Bezeichnung des Bitumens	Refraktionszahl d. Fraktion	
	gesättigt	zyklisch
Destillationsbitumen von Florida ..	1,5400	1,5850
Geblasenes Bitumen von Florida ...	1,6210	1,5555
Kaltgeblasenes Bitumen	1,5210	1,5495
Gulf Coast B.	1,4976	1,5496
Romaschkiner B.	1,5240	1,5860
Sowjetisches B.	1,5225	1,5822
Matzener B.	1,5140	1,5685
Kardoskuter B.	1,4976	1,5488
Nagylengyeler Dest. B.	1,5140	1,5570
Nagylengyeler Geblasenes B.	1,5128	1,5539
Barabásszegyer Dest. C.	1,5091	1,5560

Auf Grund der Literaturangaben über Bitumen aus Florida kann darauf gefolgert werden, daß die Höhe der Refraktionszahl ziemlich eine Folge der Technologie ist. Zur Einschätzung des allgemeinen Niveaus der Refraktionszahl kann die Literaturangabe als orientierend angesprochen werden, wonach aus dem, mit Solvenschromatographie bzw. thermischer Diffusion fraktionierten Bitumen bei 35° erhaltenen Fraktionen als niedrigste Refraktionszahl 1,4455, und als höchste 1,5985 zu betrachten ist.

Es kann die Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß die Refraktionszahl, ähnlich dem C—H Verhältnis auch ändert, und daher ebenso charak-

teristisch für die Struktur sei. Gemäß der Voraussetzung, daß der Kern der Struktur aus einem Asphalten mit ähnlichem chemischen Charakter und selbstverständlich aus gleicher Menge besteht, wird die Peptisation bei zyklischen Komponenten mit höherem Refraktionsindex günstiger und bei gesättigten Komponenten von niedrigerem Refraktionsindex ungünstiger sein.

Gruppenanalyse-Untersuchungen des Nagylengyeler Bitumens

Auf Grund der gegebenen Tabellen, sowie Abb. 3 kann festgestellt werden, daß das Nagylengyeler Bitumen, über welches man bereits in aller Welt äußerst günstig urteilt, hinsichtlich seiner Gruppenzusammensetzung auf dieselbe Seite des Dreiecknetzes fällt, wohin laut allgemeiner Ansicht mehrerer Verfasser die besten Bitumenqualitäten gelangen. SCHWEYER [12] betont, daß auch die mexikanischen Bitumen, sowie Asphaltene aus Trinidad in diesem Bereich liegen.

Der Einfluß der technologischen Verfahren kann gewissermaßen mit Hilfe der angeführten Methode verfolgt werden. Falls die aus Vakuumdestillationsrückstand erhaltenen Bitumen bei einem Erweichungspunkt von 38 bzw. 83,5°C verglichen werden, bemerkt man, daß bei Anstieg des Erweichungspunktes die asphaltartige Komponentenmenge zu Lasten der zyklischen bzw. gesättigten Komponenten um etwa 20% zunimmt.

Der Anstieg der asphaltartigen Verbindungen, die im Bereich derselben Erweichungspunkterhöhung liegen, wird während des Blasens verhältnismäßig geringer. Der Dispersitätsgrad wird demgemäß infolge Erhöhung des Erweichungspunktes bei der Vakuumdestillation praktisch gleichmäßig. Das Dispersitätsmaß nimmt während des Blasens ziemlich ab, was sinngemäß außer der Erhöhung des Gelcharakters auch in den rheologischen Eigenschaften hervortritt.

Der Charakter der Komponente bzw. die Refraktionszahl der Fraktion weisen auf keinen bedeutenden Unterschied zwischen dem Vakuumdestillationsrückstand bzw. den geblasenen Produkten hin. Eine weitere Überraschung bestand darin, daß sich die destillierten Proben aus Barabásszeg während der Versuche wie die meisten geblasenen Muster verhalten: Ihr Dispersitätsgrad und die als Schwerharz berechnete Differenz war nämlich bei diesen Proben am geringsten. Die Menge der paraffinhaltigen Fraktionen, welche sich auf die Dispersität ungünstig auswirken, war höher als die der geblasener Nagylengyeler Bitumen. Die auf die Dispersität verbessernd wirkende zyklische Fraktionsmenge zeigte jedoch einen geringeren Wert. Dieser Charakter tritt in den ungünstigeren Stabilitätsdaten der Proben aus Barabásszeg in interessanter Weise hervor.

Gruppenanalyse-Untersuchungen weiterer Bitumensorten

In der Reihe der untersuchten Bitumensorten ist es interessant die hinsichtlich der zukünftigen Bitumenproduktion in Betracht kommende Romaschkiner Probe zu analysieren. Die zwei älteren Proben mit niedrigeren Erweichungspunkten können in die naphthenhaltige, die neueren Proben jedoch mit höheren Erweichungspunkten in die intermediäre Bitumengruppe eingereiht werden.

Die Probe mit höherem Erweichungspunkt, sowie das aus dem Rohöl aus der Rohrleitung »Freundschaft« gewonnene Bitumen war von hoher Dispersität und erhielt mehrere asphaltartige Komponenten. Das Tujmaser Bitumen fiel hinsichtlich Komponentenmenge zwischen die zwei Romaschkiner Typen. Die Refraktionszahlen waren bei sämtlichen vier sowjetischen Proben geringer. Der Dispersitätsgrad entsprach dem Mengenverhältnis der Fraktionen.

Der Asphaltengehalt der Matzener Bitumen ist ziemlich gering, er zeigt jedoch beim Blasen einen bedeutenden Anstieg. Ähnlicherweise erhöht sich auch die Menge an asphaltartige Komponenten. Es ist interessant zu bemerken, daß obzwar die als Differenz erhaltene Menge an Schwerharz während der bisherigen Untersuchungen beim Matzener Bitumen am höchsten stand, änderte sich diese beim Blasen kaum, und der Refraktionsindex der Fraktionen blieb auch unverändert. Den höchsten Dispersitätsgrad der bisher untersuchten Bitumen haben wir beim Matzener Vakuumdestillationsrückstand beobachtet. Auch das Bitumen von Kardoskút wurde geprüft. Es war infolge seiner außerordentlich niedrigen Refraktionszahl der Komponenten hervorragend.

Die Laboratoriumsergebnisse wurden im Institut für Mineralöl-Qualitätskontrolle, Budapest, erhalten, weshalb wir den Mitarbeitern für ihre wertvolle Mitwirkung hier unseren Dank ausdrücken.

Die Verwendbarkeit des Bitumens als Funktion der chemischen Struktur

Zur Bewertung des Bitumens hat man seine mechanischen und Adhäsionseigenschaften, sowie seine Wetterbeständigkeit eingehend zu beachten, die in erster Linie mit den chemischen bzw. kolloid-chemischen Eigenheiten innig verbunden sind. Im Bitumen kommt die weitgehende Wechselwirkung der Komponenten zur Geltung, deshalb sind jene Analysenmethoden am verwendbarsten, mit deren Hilfe die Bitumen in eine geringere Anzahl chemisch charakterisierbarer Gruppen zerlegt und klassifiziert werden können. Im Laufe der Forschungen der Verfasser hat sich die gruppenanalytische Methode nach TRAXLER bestens bewährt, weil man an Hand derselben aus den ergänzend bestimmten Refraktionszahlen der Fraktionen auf deren chemischen Charakter, auf den Dispersionsgrad und auf die zu erwartende Wechselwirkung folgern kann.

Die Ergebnisse stehen mit den rheologischen und physikalischen Eigenschaften im Zusammenhang. Dieser Methode nach besitzen z. B. die im Strassenbau bewährten Bitumen aus Mexiko und Nagylengyel eine einander ähnliche rheologische Gruppenzusammensetzung.

Auf Grund der Erfahrungen der Verfasser hat sich die erwähnte Methode bei der Bitumenbewertung als recht brauchbar erwiesen und bekräftigt die guten Eigenschaften des Nagylengyeler Bitumens.

LITERATUR

1. KROM, C. J., DORMON, I. M.: VI. World. Petrol. Cong. Proceedings. Sec. VI. 145.
2. FREUND, M., VAJTA, S.: Magyar Kém. Folyóirat **61**, 277 (1955).
3. VAJTA, L.: A Veszprémi Vegyipari Egyetem Közleményei **2**, 219 (1958).
4. VAJTA, L., VAJTA, S.: Bitumen, Teere und Verwandte Stoffe **10**, 396 (1959).
5. VAJTA, L., VAJTA, S.: Chem. Technik **12**, 419 (1960).
6. VAJTA, L., VAJTA, S.: Acta Chim. Hung. **31**, 244 (1962).
7. VAJTA, L., VAJTA, S., SIMON, M.: Wissenschaftliche Zeitschrift der Hochschule für Bauwesen, Leipzig, Heft 1. 105—111 (1961).
8. TRAXLER, R. N.: Asphalt, Its Composition, Properties and Uses, (New York), 1961.
9. PFEIFFER, J. PH.: The Properties of Asphaltic Bitumen (New York) 1950.
10. BARTH, E. J.: Asphalt Science and Technology, (New York), 1962.
11. TRAXLER, R. N.: Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists **30**, 359 (1961).
12. SCHWEYER, H. E.: Bitumen, Teere, Asphalte, Peche, **12**, 104 (1961).

Relationships between the Chemical Structure and Usefulness of Bitumens

L. VAJTA and ZS. VAJTA-KRÁLIK

Summary. In order to evaluate the applicability of bitumens, their mechanical, adhesive and weathering properties must be known.

These properties depend mainly on chemical and colloid-chemical factors. In the bitumens the interaction of the components is considerable; this is the reason why methods of analysis which classify bitumens into a small number of chemically well-defined groups are most serviceable.

In the present researches the group-analytical method of TRAXLER was found the best for its simpleness; furthermore, if the refractive indices of the fractions are also considered, the chemical character of bitumens may be estimated. The degree of dispersion affords information concerning colloidal interactions of the components.

The practical results are in agreement with the rheological and physical properties. *E. g.* the rheological characteristics of the bitumens from Mexico and Nagylengyel (Hungary) are similar, and both materials are equally useful in road construction.

The experiments proved that the described method of analysis is suitable for the evaluation of the applicability of bitumens, and they confirmed the advantageous properties of the Nagylengyel bitumen.

Влияние химической структуры на используемость битумов

Л. ВАЙТА и Ж. ВАЙТА-КРАЛИК

Резюме. При оценке битумов необходимо знать их механические и адгезионные свойства, а также стойкость к погоде. Эти характеристики зависят, в первую очередь, от химических и коллоидно-химических свойств битумов. Взаимодействие компонентов в битумах играет важную роль, поэтому те аналитические методы являются наиболее пригодными, с помощью которых битумы можно разделить на несколько, характеризуемых химически, групп и таким образом их классифицировать. Авторы в ходе исследований нашли

наиболее применимым групповой аналитический метод Тракслера, потому что с помощью этого метода — принимая во внимание дополнительно определенные показатели преломления фракций — можно сделать заключения относительно химического характера битумов, а из степени дисперсности — о ожидаемых взаимодействиях между компонентами.

Полученные результаты согласуются с реологическими и физическими свойствами. Согласно упомянутому методу, например, оправдавшие себя в дорожном строительстве мексиканский и надьлендский битумы показывают подобные друг другу реологические составы.

На основе опыта авторов, описанный способ оказался пригодным для оценки используемости битумов и еще раз подтвердил хорошие свойства надьлендского битума.

Prof. Dr. László VAJTA; Budapest XI. Budafoki út 8.

Frau Dr. Zsófia VAJTA-KRÁLIK; Budapest VIII. József körút 6.

HERMANN SCHILDKNECHT: *Zonenschmelzen*.

Verlag Chemie G.m.b.H. Weinheim/Bergstr. 1964.

Monographien zu »Angewandte Chemie« und »Chemie Ingenieur Technik«
Nr. 75.

Das Zonenschmelzen (zone melting) ist ein Herstellungsverfahren im Laboratoriumsmaßstab von geringer Mengen sehr reiner kristalliner Substanzen, von Mikromengen bis zu einigen Kilogrammen. Das Verfahren ist insofern eine Weiterentwicklung der fraktionierten Kristallisation, als es durch mehrstufiges (sich wiederholendes) Schmelzen und Erstarren der festen Substanz die in die Kristalle eingeschlossenen Verunreinigungen in eine Richtung verdrängt und sammelt werden.

Das Buch enthält drei Hauptteile. Im ersten Teil werden die physikalisch-chemischen Gleichgewichtsgrundlagen und die kinetischen Zusammenhänge des Zonenschmelzens besprochen. Die klassischen Zusammenhänge des Gleichgewichts werden übersichtlich zusammengefaßt und jeder einzeln behandelte Fall wird vom Gesichtspunkt der Anwendung für das Zonenschmelzen sofort diskutiert. Die Theorie des Zonenschmelzenverfahrens wird mit den verwandten Diffusionsgrundoperationen verbunden und es werden auch die neuesten Ergebnisse des Verfahrens erörtert, uzw. in einer für die praktische Anwendung geeigneten vereinfachten Form. Dadurch wird dem Leser manches Kopfzerbrechen erspart, andererseits wird für die Aufarbeitung der überaus umfassenden Literatur ein Stützpunkt geboten.

Im zweiten Teil werden — nach Vollständigkeit trachtend — die Methoden und die Apparate des Zonenschmelzens, durch Aufzählen sämtlicher, dem augenblicklichen Entwicklungsgrad entsprechenden apparativen und knifflischen Feinheiten und Modifikationen besprochen. Dadurch wird den zukünftigen Anwendern der Methode eine unschätzbare Handbuchhilfe geboten.

Im dritten — speziellen — Teil werden alle anorganischen (hauptsächlich Metalle) und organischen Stoffe aufgezählt, die bisher für große Reinheit beanspruchende technische oder wissenschaftliche Zwecke durch Zonenschmelzen erfolgreich und hergestellt wurden. Auch dieser Teil enthält viele sehr nützliche und charakteristische technische Daten und methodische Feinheiten. Er ist ein ausgezeichneter Propagator des Zonenschmelzens und zugleich eine Hilfe in Form eines Handbuches. Es wird verständlich, weshalb und in welcher Weise das durch den technischen Fortschritt geschaffene Zonenschmelzen, dessen physikalisch-chemische und apparativ-technische Grundlagen schon lange bekannt sind, ein in weitem Kreise anwendbares Hilfsmittel für die moderne chemisch-industrielle Metalltechnologie und für die Reinigung organischer, sowie biochemischer Körper mit empfindlichen Eigenschaften geworden ist.

G.Y. SÁRKÁNY

BRODA-SCHÖNFELD: *Die technischen Anwendungen der Radioaktivität*.

Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1962. 3. Ausgabe.
I. Band, 372 Seiten

Die mannigfaltigen Möglichkeiten, die sich in den letzten Jahren für die technische Anwendung der radioaktiven Isotope ergaben, sind allgemein bekannt. Trotzdem finden die neuen Methoden in der täglichen Praxis der Industrie, der Landwirtschaft, des Bergbaus usw. nicht in dem Maße Anwendung, wie es die damit verbundenen technischen Vorteile und die günstigen wirtschaftlichen Folgen rechtfertigen. Der Grund dafür besteht nicht immer in den Schwierigkeiten der Schaffung erforderlicher Bedingungen (Apparate, Strahlungsschutzverhältnisse), sondern vielleicht viel eher darin, daß das Anwendungsprinzip, oder die Mög-

lichkeit und die Vorteile der Anwendungen nicht genügend bekannt sind. Die Mitteilungen über Verfahren mit Anwendungen von Isotopen sind in den verschiedensten Zeitschriften vereinzelt erschienen und daher für die Fachleute der Industrie schwer zugänglich. Die Monographie des weltweit anerkannten Gelehrten der Radioaktivität, Professors BRODA, und seines Mitarbeiters füllt also eine Lücke dadurch aus, daß sie auf Grund der Aufarbeitung von mehreren Tausend Veröffentlichungen für jeden Industriezweig das die breitesten Kreise berührende Anwendungsgebiet der Atomenergie erschließt. Im ersten Band werden die auf dem Nachweis der Radioaktivität beruhenden Methoden besprochen, während der zweite die technischen Anwendungen der großen Strahlenquellen zusammenfaßt.

Die ersten Kapitel geben eine allgemeine Übersicht über die Anwendungsmethoden radioaktiver Stoffe und über die grundlegenden Gesetze der Radioaktivität. Sie machen den Leser mit der Meßtechnik der Radioaktivität, mit den Methoden der Herstellung radioaktiver Stoffe, sowie mit den Grundprinzipien der Isotopen-Indikationsmethode bekannt. Es gelang den Verfassern, komplizierte Zusammenhänge in einer recht anschaulichen Art, unter Vermeidung mathematischer Ableitungen, aber dennoch mit wissenschaftlicher Genauigkeit auszudrücken und dadurch auch dem in der Atomphysik nicht bewanderten Fachmann für die technische Anwendung der Isotope eine gut zu befolgende Einführung zu liefern.

Das erste der Kapitel, welche die Anwendungsarten behandeln, enthält die radio-metrischen Methoden der analytischen Chemie. Nach einer allgemeinen Übersicht behandelt dieser Abschnitt die Analyse der natürlichen radioaktiven Elemente, dann die Indikatoren-analyse die mit radioaktiven Reagenzien durchgeführten Bestimmungen und die Verdünnungs-analyse. In größtem Umfang werden, ihrer Bedeutung entsprechend, das Prinzip und die verschiedenen Arten der Aktivierungsanalyse, und schließlich die auf den Strahlungs-absorption fußenden Methoden behandelt.

Im nächsten Kapitel sind die Anwendungen im Bergbau, inbegriffen die Ölgewinnung, behandelt. Der Leser lernt über die verschiedenen Methoden der radioaktiven Bohrlochunter-suchung, durch Beispiele illustriert, über ihre Mittel und Vorteile, ebenso wie über die Anwen-dungsmöglichkeiten in der Koksindustrie und in der Ölleitungskontrolle.

Auf den Anwendungsgebieten der Hütten-, Maschinen- und Elektroindustrie stützen sich die Verfasser auf mehr als dreihundert Literaturhinweise. Sie lenken in vielen Fällen die Aufmerksamkeit auf die Anwendung solcher Methoden, die bisher nur bei Laboratoriums-forschungen angewendet wurden, deren Einführung aber in den Produktionsbetrieben ebenso gut möglich ist.

Besonders reichhaltig ist das zusammenfassende Material des Buches, das die Anwen-dungen in der chemischen Industrie berührt. Ein Abschnitt gibt eine Übersicht über die Anwen-dung der Isotopen-Indikationsmethoden zur Lösung chemischer Probleme wie: Bestimmung physikalisch-chemischer Konstanten, Aufklärung von Reaktionsmechanismen und von Fragen der chemischen Operations- und Verfahrenslehre. Das andere Kapitel behandelt die bisher verwirklichten konkreten Anwendungen, nach chemischen Industriezweigen gruppiert.

Die Landwirtschaft als einen Zweig der angewandten Biochemie und Physiologie betrachtend, sammeln die Verfasser die Möglichkeiten der Anwendung radioaktiver Isotope auf diesem wichtigen Gebiet. Aus dem umfangreichen Literaturmaterial werden vor allem die Beispiele bezüglich praktischer Probleme hervorgehoben.

Das sich mit der Wasserwirtschaft beschäftigende Kapitel führt den Leser in die Her-stellungs- und Meßmethoden der mit Isotopen markierten Wasserpräparate ein, dann sind die Methoden angeführt, welche zur Untersuchung der natürlichen Wässer, der Strömungs bzw. Bewegungsverhältnisse von Sedimenten und des Wassergehaltes des Bodens dienen.

Den Abschluß des Buches bilden die wichtigsten Kenntnisse und Vorschriften des Strahlungsschutzes und praktische Ratschläge. Im Anhang finden sich Tabellen, welche die vom Gesichtspunkt der praktischen Anwendung wichtigsten Isotopendaten, systematisch eingereiht, ferner die Zahlenwerte und Umrechnungsfaktoren der wichtigsten Einheiten enthalten. Die Orientierung erleichtert ein ausführliches Sachregister.

I. KISS

J. C. P. SCHWARZ, ed.: *Physical Methods in Organic Chemistry*.
Oliver and Boyd, Edinburgh, 1964. 350 + XI.

Nowadays more and more problems emerge in organic chemical research the solution of which is cumbersome by means of the classical methods if at all possible, therefore physical methods are of utmost importance. Hence experimental organic chemists must get acquainted with the theoretical backgrounds of these methods and with the scope and limitations of the

individual techniques, to be able to apply them in their work. This getting acquainted is facilitated by the book under review, as it supplies enjoyable and at the same time useful reading with the selection of its subject matter and with the interesting interpretation of the individual methods from the organic chemist's point of view. The book deals with those methods which are the most important to an experimental chemist and neglects processes of less importance in this field. The introductory first chapter is a practical summary of the scope of various physical methods, and conveys information about some data of necessary methods. The second chapter reviews some basic conceptions used alike in ultraviolet, visible and infrared spectroscopy and gives a survey of their application. The following two chapters deal respectively with infrared and Raman, and with ultraviolet and visible spectroscopy in detail, accompanied with a number of practical examples. The fifth, sixth, and seventh chapters treat nuclear magnetic resonance spectroscopy, optical rotatory power and optical rotatory dispersion, and some basic methods for the determination of molecular weight, respectively. The subsequent chapter deals with diffraction methods, the last but one chapter with mass spectrometry in brief, and the tenth with the possibility of dipole moment measurements.

The book was intended to practical purposes and therefore the theoretical backgrounds of individual methods are only briefly given and the applicability of methods and the explanation of evaluation of experimental results are rightly emphasized. The chapter of infrared spectroscopy is a characteristic example of this method. Here through a series of systematically selected examples, the reader is made acquainted with the forms how the most important functional groups appear in spectra, simultaneously with a number of techniques more or less important to the beginner (e.g. wave number calibration, appearance of water in the spectrum, and so on).

GY. DEÁK

P. F. G. PRAILL: *Acylation Reactions. Their Applications and Mechanisms*. Pergamon Press, London 1963. VIII + 162 pp.

Acylation reactions belong among the longest applied, and most thoroughly studied, processes. It was not the intention of the author to deal with the subject matter fully, but rather "to indicate their scope, and some of their applications in the fields of research that have held attention for the past decade or so". In accordance with this goal, first of all no preparative problems are treated, but acylation processes are discussed from a physical organic chemical point of view, and the most important procedures or methods are only briefly referred to. The book is organized in seven chapters, the first dealing with some physical organic chemical fundamental conceptions, the second reviewing the acylating agents and their most important features, followed by a treatment of O-acylation, N-acylation, C-acylation (in two chapters), and biological acylation, respectively. In connection with the theoretical problems arising with acylation reactions a number of related physical organic chemical questions are briefly reviewed, thus, for instance, among others, solvent effect and the Grunwald-Winstein Y-, and Kasower Z values, acidity and the Hammett acidity constant, the relationship between the latter and reaction rate, the linear free energy relationship, the Hammett equation, and the selectivity relationship, introduced by H. C. BROWN. The references at the end of each chapter enhance the usefulness of the book.

PRAILL's book makes profitable and delightful reading and is telling news even to those who are familiar with modern organic chemistry.

GY. DEÁK

Friedel-Crafts and Related Reactions. Ed. by G. A. OLAH. Vol. II: *Alkylation and Related Reactions*, Part I and II.

Interscience Publishers, a Division of John Wiley and Sons, New York—London—Sydney 1964. XXIX + 1362 pp.

This is the second volume of a four-volume project and deals with alkylation and related reactions, in two parts. In the first part the following topics are treated: Alkylation of aromatics with Alkenes and Alkanes (by S. H. PATINKIN and B. S. FRIEDMAN), Alkylation of Aromatics with Dienes and Substituted Alkenes (by R. KONCOS and B. S. FRIEDMAN),

Alkylation of Aromatics with Alkynes (by V. FRANZEN), Alkylation of Aromatics with Haloalkanes (by F. A. DRAHOWZAL), Alkylation of Aromatics with Alcohols and Ethers (by A. SCHRIESHEIM), Alkylation of Aromatics with Aldehydes and Ketones (by J. E. HOFMANN and A. SCHRIESHEIM), and Alkylation of Aromatics with Esters of Inorganic Acids and Alkyl Arenesulfonates (by F. A. DRAHOWZAL). The second part involves Haloalkylations (by G. A. OLAH and W. S. TOLGYESI), Cycloalkylations of Aromatics (by L. ROSS and C. BARCLAY), Dehydrogenation Condensation of Aromatics, Scholl and Related Reactions (by A. T. BALABAN and C. D. NENITZESCU), Isomerization of Aromatic Hydrocarbons (by D. A. MCCAULAY), Alkylation of Saturated Hydrocarbons (by L. SCHMERLING), Condensation of Haloalkanes with Alkenes and Haloalkenes (by L. SCHMERLING), Alkylation of Alkenes with Carbonyl Compounds, Prins Reaction (by C. W. ROBERTS), Isomerization of Saturated Hydrocarbons (by H. PINES and N. E. HOFFMAN), Hydrogen Exchange in Aromatic Compounds (by V. GOLD), and Polymerization (by D. C. PEPPER), respectively.

The material generally covers the period up to 1961, with occasional references as late as 1962, also there are references to earlier reviews, a meritorious achievement, since no systemization of the material of publications and patents in this field, significant also from a technical point of view, has been yet attempted. As Volume I of the series presented the theoretical problems of Friedel-Crafts reactions in detail, the present volume emphasizes practical applications. A rapid retrieval information is facilitated also by tabular presentation of experimental results.

G. Y. DEÁK

NORMAN APPLEZWEIG: *Steroid Drugs*. Vol. II. *Index of Biologically Active Steroids*.

Holden-Day, Inc., San Francisco, London, Amsterdam 1964.

It was in 1962 that the book "Steroid Drugs" of APPLEZWEIG (McGraw-Hill, New York) appeared, reviewing steroids up to, and including, 1960. The recent book, Volume II, presents the patents and publications in this field, dated 1961 and 1962. The structural formulas of about 1600 chemically new, biologically active steroid derivatives are given, together with a comprehensible tabular presentation of their chemical type and biological effect. According to biological effects, they are classified as androgens, estrogens, progestogens, corticoids, mineral corticoids, antihormones, diuretics, anticancers, drugs acting on the circulatory system, on fat metabolism, on the central nervous system, anabolics, and others. The structural formulas are always accompanied by the name of the principal producer, or research institute, which was the first in synthesizing the product, by the exact reference to patent or a first communication. The introductory part deals with the nomenclature of steroid derivatives in comprehensible form, giving, together with the names used throughout the book, the I.U.P.A.C. names, and the names still used in literature, though not preferred. The best known trivial names, structural formulas, I.U.P.A.C. names, and the I.U.P.A.C. nomenclature of 15 steroid compounds of basic importance are also presented here. The commercially accessible compounds are listed in tables at the end of the book.

The importance of steroid drugs is enormous even today, both in therapeutics and as presenting the production values of the pharmaceutical industry, in addition, their significance tends over to increase yet, at the same time, we know almost nothing about the relationship between chemical structure and biological activity.

The book is indispensable to chemists, physicians, and biologists working in the research field of steroid pharmaceuticals.

P. BITE

CH. KERÉKES: *Atlas and Tables for Emission Spectrographic Analysis of Rare Earth Elements*. Edited by L. LÁNG.

The Publishing House of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest, 1964.

The spectroscopic analysis of rare earth elements provides a hard task for spectroscopists since the spectra of these elements are rich in lines. One can become expert through long experience only, and through the investigation of spectra of highly pure rare earth ele-

ments. This is why the Atlas and Tables of KEREKES facilitate the work of spectroscopists, helping them to get their bearings more easily in the spectra of these elements. The Atlas contains spectra taken in the region from 5600 to 2600 Å, and magnified for practical purposes. Therefore, through the possibility of a direct comparison of a spectrum obtained and properly magnified, with one given in the Atlas, anybody can get information regarding the rare earth element content of the sample analysed.

The material is very felicitously presented in the Tables. This seems to have been condensed too well. Let us unfold it a bit, e.g.

Side by side with the most characteristic spectrum lines of any rare earth element and of scandium and yttrium, are shown those lines of the other rare earth elements and of scandium and yttrium which might interfere with a given line of the rare earth element under investigation. This work and the annexed information printed in four languages will certainly become an important tool of spectroscopic researches on rare earth elements.

E. PUNGOR

H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI, D. H. WILLIAMS; all of Stanford University, Stanford, California: *Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry*. Volume II. *Steroids, Terpenoids, Sugars and Miscellaneous Classes*.

Holden-Day, Inc. San Francisco, 1964. X + 306 pp., Figs. and Tables. 19.5 × 26 cm, \$ 10.50.

The book, together with the volume I, published earlier is a continuation of "Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds" by the same authors, also published in 1964. There the primary intention was to demonstrate to organic chemists the evaluation of mass spectra of relatively simple organic compounds in molecular structural respect and through this to present mass spectrometry as a total method in solving structural problems.

All the three volumes rely mainly upon the so-called mechanistic method, and upon deuterium indication, in the interpretation of basic fragmentations and rearrangements.

This work presents the actual state, the outcome of a recent, vigorous and continuing development of mass spectrometry for more complicated, polycyclic organic compounds mainly of natural origin.

At the same time both volumes produce evidence that the relatively simple rules dealt with in Vol. I of this work hold in the case of highly complicated molecules too. There also appear the limitations of the methods as applied to the structure determinations of such substances.

The various steroids are dealt with in six chapters, the terpenoids in three chapters, the long-chain compounds, α -amino acids and peptides, carbohydrates, polycyclic microbial metabolites, and oxygen heterocyclics in one separate chapter each. A great number of hitherto unpublished results are presented.

The conclusions to be found at the end of the individual chapters (main topics), containing general statements, are of great value. In accordance with the intention of the authors, the book gives no survey of measuring techniques. There are other excellent monographs covering this subject. Some compounds are accompanied with references to the necessary special experimental conditions. Occasionally the conclusions of examinations combined with some other method (NMR, IR spectroscopy, gas chromatography) can be found.

Each chapter contains detailed references, covering mainly the period between 1960 and the middle of 1964.

The calculation table, being the work of J. LEDERBERG, favourably completes the work. This table facilitates the determination of empirical formulae from exact mass number data obtainable with high-resolution mass spectrometers, and these formulae are frequently indispensable for the thorough interpretation of mass spectra.

The book has been printed in legible standard letters, the figures are clear, and the indexes are also well readable. It is a pity that the right hand margin is missing, this is, perhaps explainable with the short publishing period.

The present volume, together with volume I published earlier are indispensable compendia to those who intend to learn, or to apply in their work, mass spectrometry of natural organic compounds of increasing practical importance.

I. TAMÁS

N. S. BHACCA and D. H. WILLIAMS: *Application of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry*, Illustration from the Steroid Field.

Holden-Day, Inc., San Francisco, London, Amsterdam, 1964. 198 pp.

Those who know the excellent and comprehensive monograph of NAKANISHI on infrared spectroscopy, widely read also in this country, as one of the volumes of the Holden-Day series covering physical methods applied in chemistry, will take in hand with greatest expectation this newest member of the series. And it will by no means cause disappointment.

Nuclear magnetic resonance spectroscopy has recently grown to one of the most useful physical methods of organic chemistry. Hence there is an ever increasing demand for books with the aid of which one can gain the basic knowledge necessary for the evaluation of such spectra.

The same object is furthered also by this recent book, which prefers the thorough examination of some examples to the detailed representation of the whole subject which is an undertaking obviously impossible to accomplish within a book of this size. The examples are selected largely but not exclusively from the field of steroids, since their rigid, polycyclic ring system offers an ideal basis for the evaluation of effects of separate factors.

The theoretical backgrounds are briefly surveyed, but only to the extent required to understand practical applications.

Following to the introductory part (10 pages), separate chapters deal with methyl resonance (27 pp.), methylene, methyne and olefinic proton resonance (58 pp.), remote spin-spin interaction (coupling) (23 pp.), determination of configuration and conformation (21 pp.), and solvent effect (22 pp.), respectively. Finally the last, eighth chapter summarizes different problems not involved by the above headwords (7 pp.).

All these are presented briefly, comprehensively, illustrated with excellent figures and provided with numerous references to the literature, rendering the work a highly enjoyable, illuminating, and advisable reading to every organic chemist.

Only one shortcoming of small significance interferes — in the present reviewer's opinion — with the advantageous picture. Namely, the book gives the individual signals exclusively with their " δ " values, the only usage of which is indicated as a brief note in the first chapter of the book. Taking into consideration, however, that a significant part of publications appearing in literature express NMR signals as " τ " values, it would have been reasonable to make at least the definition of the latter.

CS. SZÁNTAY

NICHOLAS D. CHERONIS and T. S. MA: *Organic Functional Group Analysis by Micro and Semimicro Methods*.

Interscience Publishers, a Division of John Wiley and Sons, Inc., New York, 1964. XXV + 696.

This book is a result of the fruitful cooperation for twelve years, of the two known personalities of organic analysis and microtechnique, professor N. D. CHERONIS, who has lately found his death under tragic circumstances, and professor T. S. MA. Starting with the fact of need, the authors provide a comprehensible representation of organic semimicro and micro functional group analysis in modern chemical view and in delightful treatment.

The book is organized in three parts. The first one (Principles and Techniques) gives a determination of the scope of organic analysis and then classifies it according to methodological and methodical points of view. It deals with the applicability of various methods, with the chemical basis of determination of functional groups, with different types of reactions, and with the interaction between the molecular structure carrying the functional group and the reaction chosen. Finally it treats technical questions and tools, with special attention to micro methods.

The second part (A Critical Survey of the Analytical Methods for Functional Group Determination) gives a detailed critical résumé of functional group analysis. The possibility of the determination of almost hundred functional groups is discussed, divided in five main groups, i.e. oxygen, nitrogen, sulfur, multiple bonds, and other functional groups, in clear-cut conceptions, and really comprehensively. Each chapter involves the chemical and physical methods applicable to the quantitative determination of the group. The chapters include

extensive bibliography to facilitate a more thorough study of the actual details of any problem. Micro methods have been given special attention also here.

In the third part (Experimental Procedures) the authors provide the practical description of quantitative determination of 52 functional groups in general formulation, together with a list of necessary devices, reagents, instructions, and notes. The determinations are arranged into two chapters, the first one dealing with those which may be accomplished by means of the usual laboratory equipments, and the second one with those which require special apparatus.

The book is useful both to beginners and advanced experts, to research chemists and organic analysts. It guides in choosing the suitable analytical method, and in the selection of the possibility which leads to an adequate result, also in the acquisition and application of the necessary techniques. The book has the particular value that the procedure belonging to various classes were not only critically considered, but actually tried out and modified by the research teams of professor N. D. CHERONIS and T. S. MA, and in a number of cases replaced by their own improved procedures. The research chemist who has made the subject matter of this book his own will turn to the analyst with realistic and many-sided requirements, but he will also gain a more complete picture concerning the evaluation of results. The analyst — asserting his own views — may himself decide in respect of which procedure to choose, and the general exposition of the examples does not burden him with the reevaluation of a given analogy. Owing to this the book may successfully be used in the teaching of advanced undergraduates: being acquainted with the principle of a determination method, the undergraduate can be expected to show some independence in the performance of a practical exercise.

After the thorough examination of N. D. CHERONIS' and T. S. MA's book one may conclude that due to its structure, the amount of information included, its critical treatment, and chemical aspect, this work is an outstanding composition in the field of organic functional group determination.



Printed in Hungary

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója

Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor

A kézirat nyomdába érkezett: 1965. IX. 14. — Terjedelem: 9,25(A/5) fv, 46 ábra

65.61298 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 with 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 один том. 4 тома публикуются в год.

Предназначенные для публикации рукописи следует направлять по адресу:

Acta Chimica
Budapest 502, Postafiók 24.

По этому же адресу направлять всякую корреспонденцию для редакции.

Подписная цена «*Acta Chimica*» — 110 форинтов за том. Заказы принимает предприятие по внешней торговле книг и газет «Kultúra» (Budapest I. Fő utca 32. Текущий счет № 43-790-057-181) или его заграничные представительства и уполномоченные.

INDEX

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

- HEGEDŰS, A. J.: Thermogravimetrische Untersuchung der Mangan(II)nitrat-Pyrolyse 311
PHYSIKALISCHE CHEMIE — PHYSICAL CHEMISTRY — ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
- DÉVAY, J. und LENGYEL, B. jun.: Wirkung des Wechselstroms auf die Korrosion des Zinks in methanolischem Medium 325
ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY — ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
- HARDY, Gy. and NAGY, L.: Investigations in the Field of Radiation-induced Solid State Polymerization, IX. γ -Ray Initiated Polymerization in Triallyl Cyanurate in the Liquid and Solid State 345
- KLIVÉNYI, F., VINKLER, E. und LÁZÁR, J.: Weitere Untersuchungen über die Reduktion der Sulfochloride und Thioisulfonsäureester 357
- ERDEY, L., HEGYALJAI KISS, G., LIPTAY, G. and ERŐSS, K.: Derivatographic Identification of a New Polymorphous Modification of Estrone 373
- SZEKERKE, M., CSÁSZÁR, J. und BRUCKNER, V.: Cytotoxische Gruppen enthaltende Serin-, Seryl-serin- und Polyserinderivate 379
CHEMISCHE TECHNOLOGIE — CHEMICAL TECHNOLOGY — ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
- VAJTA, L. und VAJTA, S.: Wirkung der chemischen Struktur auf die Verwendbarkeit des Bitumens 391
- Buchbesprechungen — Book Reviews — Рецензии книг 409

22. XII. 1965